Étude cinétique aux basses sursaturations et modèle thermodynamique de la précipitation oxalique de l'uranium IV

Alexandra Gutiérrez Chavida

▶ **To cite this version:**

Alexandra Gutiérrez Chavida. Étude cinétique aux basses sursaturations et modèle thermodynamique de la précipitation oxalique de l'uranium IV. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0306 . tel-03596897

HAL Id: tel-03596897

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03596897

Submitted on 4 Mar 2022

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Étude cinétique aux basses sursaturations et modèle thermodynamique de la précipitation oxalique de l'uranium IV

THÈSE

Présentée et soutenue le 10 décembre 2015

Pour l'obtention du

Titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Domaine : Génie des Procédés et des Produits

École Doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

par

Alexandra GUTIÉRREZ CHAVIDA

Ingénieure Chimiste de l'École des Ingénieries Industrielles
de l'Université de Valladolid (Espagne)

Thèse soutenue devant le jury :

Rapporteurs :	D. MANGIN	Professeur Université de Lyon
	S. GRANDJEAN	Chercheur, CEA Marcoule
Examinateurs :	H. MUHR	Directeur de Recherche CNRS, LRGP – Nancy
	M. BERTRAND	Co-Directrice, Chercheur, CEA Marcoule
	S. BOLADO	Professeur Université de Valladolid (Espagne)
	J. NOS	AREVA NC
Invités :	E. PLASARI	Professeur Université de Lorraine, LRGP – Nancy

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)

Si la sursaturation est la force motrice de la précipitation, *la volonté est la force motrice de la vie*. Et la vie nous conduit à travers un chemin qui parfois nous semble bizarre, difficile, surprenant… mais tout a une raison d'être. Le courage apparaît. Un nouveau projet n'est pas toujours très facile.

Mon expérience en France, initialement planifiée pour juste quelques mois, s'est prolongée jusqu'à presque 4 ans, date de finalisation de ce manuscrit et de présentation de ce travail. Sur le chemin de mon aventure internationale, j'ai eu la chance de trouver une grande opportunité, et oui, j'aime les défis :

Je voudrais remercier, tout d'abord, à la direction de la thèse, Monsieur Hervé MUHR et le Professeur Edouard PLASARI. Vous m'avez confié ce projet de thèse sans beaucoup me connaître, ce qui a été un honneur pour moi. Edouard, votre amour et enthousiasme pour la science est admirable, un exemple qui amène à rejeter la phrase célèbre « *il faut travailler pour vivre et non vivre pour travailler* », et la convertir plutôt en « *le travail est une partie de la vie* ».

Il est indubitable que l'expérience est le contribuable majoritaire au forgeage de la personnalité. Mais sur le parcours, nous pouvons trouver des référents qui nous montrent ce que nous voulons être et ce que nous ne voulons pas être. Rien n'est regrettable :

Je tiens à remercier très vivement la co-directrice de la thèse, Madame Murielle BERTRAND, ANDRIEU-BERTRAND, si je peux me permettre. C'est un grand honneur d'avoir eu l'opportunité de faire ta connaissance. C'est un réel plaisir de travailler avec une femme manager, chef, pour moi leader et mentor, référente d'intégrité et de professionnalisme. Merci pour ton écoute, ta patience, tes conseils très avisés, ton courage et ton « bon courage » journalier, ainsi que ta confiance. Je n'aurai jamais assez de mots en français, même pas en espagnol, pour te remercier de tout ce que tu mérites. Très sincèrement, GRACIAS.

Revenant au forgeage de la personnalité :

J'adresse aussi mes remerciements à Jean-Philippe GAILLARD, pour avoir contribué à l'augmentation de la valeur de l'exposant « g » de mon équation de croissance personnelle. Rappelle-toi, mon « g » est toujours positif par rapport à la *force motrice*, et personne ne peut le manipuler.

Messieurs Denis MANGIN et Stéphane GRANDJEAN, vous avez accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je vous en remercie, de même que pour votre participation au Jury. Vos nombreuses remarques et suggestions ont contribué à améliorer la qualité de ce mémoire et je vous en suis très reconnaissante.

Je voudrais remercier Madame Silvia BOLADO RODRIGUEZ pour sa rapide disposition à participer au Jury de ma thèse. Je suis très ravie d'y avoir une professeure de l'Université de Valladolid (Espagne), notamment du *Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente*.

Je remercie Monsieur Jean-Philippe DANCAUSSE et Madame Catherine EYSSERIC.

Je vous remercie Madame Marie-Christine CHARBONNEL pour votre professionnalisme et le soutien apporté pendant la 3ème année de thèse.

Une fois atteinte la ligne d'arrivée, je me rappelle de tout ce temps au sein du CEA, de toutes les expériences vécues, de toutes les personnes rencontrées :

Alexandra GUTIÉRREZ CHAVIDA

Merci au déjà disparu LMPR (le point de départ au CEA) ; le LILA (pour tous les conseils reçus sur la chimie des actinides) ; le LPCP maintenant LDPS (pour son accueil initial en tant qu'intruse, puis comme membre de votre équipe) ; le LGCI (Thierry DAVIN et Laurent SALEMI pour le soutien en instrumentation et en produits chimiques) ; le LCAR (merci Bénédicte ARAB-CHAPELET pour ton soutien en cristallographie et pour avoir formé une équipe de travail très performante capable de réaliser des expériences « bonus » *in extremis* : Virginie et Arnaud, un grand merci) ; le LCC (un énorme merci pour toi, Gauthier) ; le LMAC (Emmanuelle BRACKX, merci pour votre collaboration et la rapidité des analyses) ; et je ne peux pas oublier ni le Service Commercial (pour leur professionnalisme dans la réussite à obtenir toutes les commandes « just-in-time »), ni les personnes qui luttent pour assurer de bonnes conditions de travail et qui luttent aussi pour la justice (merci à mon ange gardien).

Parce que tout détail a été très signifiant pour moi, je n'oublie pas de remercier Xavier HERES pour son rôle dans l'épisode de la batterie et Béatrice CAMES pour son écoute.

Un grand merci à Isabelle BRETON. C'est un plaisir d'apprendre une langue étrangère avec une professeure si motivante et enthousiaste que toi. Merci, thanks, grazie, gracias.

Parce que toute première expérience est gravée dans la mémoire, surtout quand c'est une initiation à ce que je veux être dans un futur proche, Maxime FAGARD et Anthony GRAVINESE, je vous remercie pour votre participation à ma thèse lors de vos sujets de stage. J'espère que l'expérience a été très formatrice pour vous du côté scientifique de la même manière que pour moi en tant que *manager*.

Je ne peux pas oublier mes collègues du « repas espagnol » et du « repas anglais ». Nous avons partagé beaucoup de culture cette dernière année, une richesse qui ne s'obtient qu'en échangeant de vive voix. Merci pour votre compagnie.

Ces remerciements ne peuvent pas s'achever sans des phrases adressées à mes parents et Julio. Vous avez été les pompes de haute capacité et précision qui m'ont apporté l'énergie nécessaire pour atteindre tous mes objectifs. Peu importe la distance, nous construirons des tuyaux plus longs, vous ne « cavitez » jamais. Merci pour votre soutien dès Valladolid, pour me faire sentir toujours très proche de ma chère España.

Jamais, jamais nous ne devons oublier nos origines. Elles nous marquent dans l'enfance, l'adolescence et la maturité. L'expérience rassure sur ce que nous sommes, corrige nos erreurs ou, autrement dit, nous fait progresser. Les cinq principes d'un art martial que j'ai beaucoup apprécié, le *karaté*, m'ont guidée dès l'enfance, de même qu'ils m'ont aidée à achever ce travail. Je voudrais les partager avec vous : *Travaille pour perfectionner ton caractère ; Aie de la fidélité en cherchant la vraie voie ; Cultive un esprit d'effort et de persévérance ; Agis toujours de bonnes manières ; Retiens le comportement violent et incontrôlé.*

Et pour clore ce préambule, je voudrais écrire ici un message pour les étudiants en thèse qui seraient amenés à consulter ce mémoire :

« *Peu importe la difficulté qui doit être confrontée, le chemin n'est jamais facile, ce qui le rend plus excitant. Vous avez eu le courage d'aborder une nouvelle aventure. Ne l'abandonnez jamais. Elle vous appartient* ».

Non, je ne regrette rien… … et mon aventure continue…

Alexandra GUTIÉRREZ CHAVIDA

RESUME

La précipitation est largement utilisée dans la chimie, l'hydrométallurgie, l'industrie pharmaceutique, le nucléaire ou de nombreuses autres activités industrielles. Les réactions de précipitation sont très sensibles à de nombreux paramètres de fonctionnement, tels que les concentrations de réactifs, la température, la sursaturation, l'hydrodynamique ou l'intensité du mélange. Ces paramètres jouent un rôle majeur pour contrôler la qualité physique du précipité.

Dans l'industrie nucléaire, la précipitation est une opération très répandue, que ce soient dans l'extraction de l'uranium à partir de minerais d'uranium, dans le retraitement du combustible nucléaire irradié ou pour la gestion des effluents radioactifs. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. Seules quelques références bibliographiques liées à la précipitation de l'oxalate d'uranium tétravalent sont disponibles dans la littérature, elles concernent les fortes sursaturations (jusqu'à 2000).

La présente étude a permis de proposer un modèle thermodynamique et des lois des cinétiques de précipitation à basse sursaturation à partir d'acquisitions expérimentales. De nouvelles mesures de solubilité de l'oxalate d'uranium à différentes acidités et différents excès oxaliques ont conduit à l'identification des constantes de complexation et du produit de solubilité. Les sursaturations sont calculées à partir des concentrations des ions libres. La comparaison avec l'approche basée sur les ions constitutifs montre que les deux concepts conduisent à des valeurs de sursaturations équivalentes.

En ce qui concerne l'identification des cinétiques, de nombreux essais de précipitation de l'oxalate d'uranium IV en continu ont permis d'analyser l'influence des paramètres opératoires à la fois sur le rendement et les distributions de taille de particules. Les paramètres cinétiques sont obtenus par résolution du bilan de population selon la méthode des moments. Les lois de nucléation et d'agglomération sont exprimées à partir de la croissance cristalline. Le mécanisme de nucléation est de type secondaire et dépend de la puissance dissipée ainsi que de la concentration des cristaux. Quant au noyau d'agglomération, il a été identifié de type orthocinétique.

ABSTRACT

Precipitation is widely used in chemical, hydrometallurgy, pharmaceuticals, nuclear or many other industrial activities. Precipitation reactions are very sensitive to many operating parameters, such as reagent concentrations, temperature, supersaturation, hydrodynamics or mixing intensity. These parameters play a major role in controlling the precipitate quality.

In the nuclear industry, precipitation is a common operation, either in uranium extraction from uranium ore, nuclear fuel reprocessing or radioactive waste management. In this study we are interested in uranium IV oxalate precipitation. Only a few references related to the precipitation of tetravalent uranium oxalate are available in the literature, they concern the strong supersaturations (up to 2000).

This study proposes a thermodynamic model and precipitation kinetics at low supersaturations on the basis of experimental acquisitions. New measures of uranium IV oxalate solubility at different acidities and oxalic excess led to the identification of the complexation constants and the solubility product. The supersaturation is calculated from free ions concentrations. The comparison with a constituent ions approach shows that the two concepts lead to equivalent supersaturation values.

Regarding the identification of kinetics, many uranium IV oxalate precipitation continuous tests allowed the analysis of the influence of the operating parameters on efficiency and particle size distribution. Kinetic parameters are obtained by solving the population balance equation by the method of moments. Nucleation kinetics and agglomeration kernel are expressed from crystal growth kinetics. The nucleation mechanism corresponds to a secondary type and depends on the power dissipation and crystal concentration. As for the agglomeration kernel, it is identified of orthokinetic type.

SOMMAIRE

Résumé

Symbols

Introduction

Chapitre 1 BIBLIOGRAPHIE

1.1. Contexte de l'étude ... 3
1.1.1. Contexte industriel. Le Procédé PUREX ... 3
1.1.2. L'étape de précipitation oxalique ... 5
1.1.3. Historique et continuation des travaux de recherche ... 6

1.2. Propriétés des principaux constituants du système ... 7
1.2.1. L'Actinide. L'Uranium ... 7
1.2.1.1. Les isotopes de l'Uranium ... 7
1.2.1.2. Les états d'oxydation de l'Uranium ... 7
1.2.1.3. Grandeurs thermodynamiques de l'Uranium ... 9
1.2.1.4. La complexation de l'Uranium ... 9
1.2.1.5. Propriétés spectrophotométriques de l'Uranium ... 9
1.2.1.6. Aspects de sécurité de l'Uranium ... 10
1.2.2. L'agent complexant. L'Acide Oxalique ... 10
1.2.3. Le milieu acide. L'Acide Nitrique ... 11
1.2.4. L'agent stabilisant. L'hydrazine ... 12

1.3. Notions générales de la Précipitation ... 13
1.3.1. La Précipitation en solution ... 13
1.3.2. Paramètres de la précipitation ... 13
1.3.2.1. Solubilité ... 14
1.3.2.2. Sursaturation ... 15
1.3.2.3. Représentation graphique de la précipitation ... 15
1.3.2.4. Aspects thermodynamiques ... 16
1.3.3. Mécanismes de Précipitation ... 23
1.3.3.1. Nucléation ... 24
1.3.3.2. Croissance cristalline ... 30
1.3.3.3. Agglomération ... 37
1.3.3.4. Autres mécanismes ... 38
1.3.4. Le Précipitateur ... 39
1.3.4.1. Bilans de matière et d'énergie ... 39
1.3.4.2. Le mélange au sein du précipitateur ... 40
1.3.4.3. Types de précipitateur ... 42
1.3.4.4. Taux de cisaillement ... 46

1.4. La Précipitation Oxalique : Application à l'actinide Uranium 47
1.4.1. Propriétés moléculaires et cristallographiques des oxalates d'U^{IV} 47
1.4.1.1. La molécule d'$U(C_2O_4)_2$ 49
1.4.1.2. Cristallographie de l'$U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ 49
1.4.2. Cinétiques de précipitation de l'oxalate d'U^{IV} 50
1.4.2.1. Nucléation 50
1.4.2.2. Croissance cristalline 51
1.4.2.3. Agglomération 51
1.4.2.4. Brisure 52
1.4.3. Solubilité des oxalates d'U^{IV} 52
1.4.4. Equilibres lors de la précipitation des oxalates d'U^{IV} 55
1.4.4.1. Equilibres de complexation et précipitation 55
1.4.4.2. Réactions particulières de l'Uranium 63
1.4.4.3. Equilibres de dissociation 64
1.4.4.4. Equilibres de l'hydrazine 67
1.4.4.5. Décomposition de l'$H_2C_2O_4$ par l'HNO_3 68

Chapitre 2 THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION

2.1 Thermodynamique de la précipitation. Partie expérimentale

2.1.1. Protocole et conditions expérimentales 2
2.1.2. Résultats 3
2.1.2.1. Mise au point du protocole. Etudes préliminaires 3
A. Evolution de la concentration d'uranium IV 3
B. Influence du matériel 4
C. Influence de l'atmosphère 5
D. Influence du vieillissement de la poudre 5
E. Conclusion 7
2.1.2.2. Répétabilité 8
2.1.2.3. Influence de l'excès oxalique 8
2.1.2.4. Influence de l'acidité 9
2.1.2.5. Influence de la concentration d'hydrazine 10
2.1.2.6. Comparaison avec la littérature 11
A. Influence de l'excès oxalique 11
B. Influence de l'acidité 12
2.1.3. Conclusion du chapitre 13

2.2 Thermodynamique de la précipitation. Partie modélisation

2.2.1. Force motrice de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV 2
2.2.2. Spéciation et Solubilité 4
2.2.2.1. Modèle de solubilité 4
A. Equilibres en solution 4
B. Bilans de matière 6

C. Influence de l'uranium VI 7
D. Ajustement des paramètres du modèle 10
2.2.2.2. Modèle de spéciation 12
2.2.2.3. Discussion sur le concept d'ions constitutifs 13
2.2.3. Expression de la sursaturation 14
2.2.3.1. Influence de l'uranium VI 14
2.2.3.2. Comparaison des deux approches 17
2.2.3.3. Equation générale de calcul de S_A et S_B 19
2.2.3.4. Simplification de S_A et de S_B 23
2.2.4 Conclusion du chapitre 25

Chapitre 3 ETUDE DES CINÉTIQUES DE PRECIPITATION

3.1 Etude des cinétiques de précipitation. Partie expérimentale

3.1.1 Dispositif et mode opératoire 2
3.1.1.1 Protocole expérimental 2
A. Réactifs 2
B. Réacteurs 3
C. Paramètres de précipitation et conditions chimiques 5
D. Mode opératoire 7
3.1.1.2 Analyses 8
A. Phase liquide 9
B. Phase solide 12
3.1.2 Résultats 15
3.1.2.1. Etude préliminaire. Suivi en continu des essais de précipitation 15
A. Atteinte du régime permanent 15
B. Caractérisation de la phase solide 17
C. Etude de la brisure 19
3.1.2.1. Répétabilité des essais 20
3.1.2.2. Influence de la position de l'alimentation 21
A. Cas du RPA 21
B. Cas du REV 25
3.1.2.3. Influence de la vitesse d'agitation 31
3.1.2.4. Influence du temps de passage 34
3.1.2.5. Influence du Type de réacteur 36
3.1.2.6. Influence de l'effet d'échelle 39
3.1.2.7. Influence de la concentration d'uranium (VI) 42
3.1.2.8. Influence de l'acidité 45
A. Cas du RPA 45
B. Cas du REV 48
3.1.2.9. Influence de l'excès oxalique 49
3.1.2.10. Influence de la concentration d'uranium d'alimentation 52
3.1.3 Conclusion générale sur la première partie du chapitre 53

3.2 Etude des cinétiques de précipitation. Partie modélisation

3.2.1. Traitement mathématique des résultats expérimentaux 2
3.2.1.1 Démarche 2
3.2.1.2 Expression du noyau d'agglomération 3
3.2.2. Résultats 4
3.2.2.1. Choix du noyau d'agglomération 4
3.2.2.2. Loi de Nucléation Secondaire 5
A. Nucléation Primaire et Secondaire 5
B. Loi de nucléation secondaire 7
3.2.2.3. Discussion sur la Loi de Croissance Cristalline 8
3.2.2.4. Noyau d'Agglomération 10
3.2.3. Conclusions du chapitre 12

Chapitre 4 CONCLUSION GLOBALE

ANNEXES

I. Résolution mathématique pour la Thermdynamique

II. Réactifs

III. Techniques de mesure. Phase liquide (supplément)

IV. Techniques de mesure. Phase solide

V. Tableau de résultats

VI. Notions de cristallographie

VII. Outils de calcul

VIII. Mécanisme orthocinétique d'agglomération. Equation générale et système

SYMBOLES

Symbole	Unité	Définition
ΔG_K, ΔG_S, ΔG_F	J/mol	énergie libre de fixation des faces « hkl » d'un cristal
ΔG_S	J/mol	énergie libre de surface
ΔG_V	kcal/mol	énergie libre de volume
$\Delta_{dis,HNO3}G°_m$	J/mol	variation d'énergie libre de Gibbs pour l'équilibre de dissociation d'HNO_3
$\Delta H_{f,i}$	kcal/mol	enthalpie de fusion du soluté i
$\Delta H_{r,i}$	kcal/mol	enthalpie de réaction du soluté i
$\Delta S_{f,i}$	cal/K/mol	entropie de fusion du soluté i
a_i	-	activité de l'espèce « i »
	m^2	aire surfacique du cristal
A	$m^{-3}\cdot s^{-1}$	constante de la vitesse de nucléation
	-	constante lors de la définition de la théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline
A_{TC}	m^2	surface de transmission de chaleur
a, b, c	Å	longueurs caractéristiques des systèmes cristallins
A_1, A_2	-	constantes du système lors du modèle bidimensionnel pour la croissance cristalline
A_i, DO_i	-	absorbance, ou densité optique de l'espèce « i » en solution
A_P	m^2	aire d'une face du cristal
B	m^2	surface du cristal lors de la définition de la théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline
b	m	largeur d'une contre-pâle
c	mol/m^3	concentration molal de l'espèce « i » en solution
c*	mol/m^3	concentration d'équilibre ou solubilité lors de la définition de la théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline
C_c	mmol/kg	concentration des cristaux
C_i	mol/L	concentration molaire de l'espèce i
$C_{i,éq}$	mol/L	concentration molaire de l'espèce i à l'équilibre
C_P	J/mol/°C	capacité calorifique
D	m	diamètre de l'agitateur
d	m	distance inter-réticulaire
E	eV	énergie d'un photon
E_a	J/mol	énergie d'activation
F_{A0}, F_{AS}	mol/s	débit molaire d'alimentation et de sortie de l'espèce A
F_r	-	nombre de Froude
G	J/mol	énergie libre de Gibbs
	m/s	vitesse linéaire de croissance cristalline
g	-	coefficient cinétique (Théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline)
	m/s^2	force de gravité
G_{B+S}	m/s	vitesse de croissance cristalline lors du modèle bidimensionnel « Birth & Spread »
G_{BCF}	m/s	vitesse de croissance cristalline lors du modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF)
h	J·s	constante de Planck ($6{,}63\cdot10^{-34}$ J·s)
	m	hauteur du mobile d'agitation
H	m	hauteur du réacteur jusqu'au débordement

h, k, l	-	indices de Miller en cristallographie
I	mol/L	force ionique
K	-	constante thermodynamique d'équilibre
k_1	-	constante d'agitation pour $Re_a < 10$
k_B	J/K	constante de Boltzmann ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ $J \cdot K^{-1}$)
k_d	m/s	coefficient de transfert de matière par diffusion (Théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline)
K_G	m/s	coefficient global de transfert de matière (Théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline)
k_g, $k_{g,0}$	$m^4/mol/s$	coefficient global de transfert de matière lors du modèle de Burton, Cabrera et Frank pour la croissance cristalline
K_i, K_w	-	constante de dissociation d'un électrolyte, de l'eau
k_r	m/s	coefficient de transfert de matière par réaction lors de la définition de la Théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline
K_{PS}	$mol^{(m+n)} \cdot L^{-(m+n)}$	produit de solubilité d'une espèce
k_S	-	constante cinétique de nucléation
L, λ	m	taille d'une particule - taille caractéristique du cristal/agrégat
l	m	parcours optique de la cuve lors de la définition de la Loi de Lambert-Beer
m		flux massique vers une face cristalline
$\dot{m}_T$	g/s	débit massique
Mm	g/mol	masse molaire
M_c	g/mol	masse molaire molaire de cristal/agrégat
N	rpm, s^{-1}	vitesse d'agitation
N_i	mole	nombre de moles
NC	-	nombre de coordination d'un élément chimique
N_P	-	nombre de puissance d'agitation
n_i	-	nombre de moles de l'espèce «i»
n_r	-	ordre partiel de la réaction d'intégration (Théorie de diffusion-réaction pour la croissance cristalline)
P	$g \cdot m^2/s^3$	puissance d'agitation
	MPa	pression
Q	mL/min	débit d'entrée au sein du réacteur
r	m	rayon de la particule
r_A	mol/s/L	vitesse de réaction
R	mol/L	rapport de la concentration d'ion oxalate et la concentration d'actinide
	J/mol/K	constante de gaz parfaits (8,3145 J/mol/K)
Re_a	-	Reynolds d'agitation
r_{crit}	m	rayon de particule critique
R_N	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	vitesse de nucléation
$R_{N,hétérogène}$	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	vitesse de nucléation hétérogène
$R_{N,homogène}$	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	vitesse de nucléation homogène
S	-	rapport de sursaturation
s	mol/L	sursaturation absolue
S	-	entropie du système
T	°C, K	température
	m	largeur du réacteur
	%	transmittance
T_f	°C, K	température de fusion
t	s	temps
t_g	s	temps de croissance des nucléi
t_m	s	temps de micromélange des alimentations

t_n	s	temps de formation des nucléi stables
t_r	s	temps de relaxation des nucléis nécessaire pour aboutir à l'état de quasi-équilibre
t_{ZVF}	s	temps de mélange dans la ZVF
U	$J \cdot {}^oC/s$	coefficient global de transmission de chaleur
ν	s^{-1}	fréquence de la lumière
v	m^3	volume du nucléi
V	L	volume du réacteur
v_{hkl}	m/s	vitesse d'avancement linéaire d'une face d'orientation « hkl ».
V_i	mL	volume de l'espèce «i»
V_K, V_S, V_F	m/s	vitesses de croissance des faces « hkl » d'un cristal
w	g/L	concentration du soluté sous forme anhydre
x	-	fraction molaire du soluté
X_A	-	taux de conversion de l'espèce A
Z_- , Z_+	-	charge anionique et cationique, respectivement
z_i, α , β	-	valence de l'ion « i »
α, ß, γ	o	angles caractéristiques des systèmes cristallins
α_{BCF}, β_{BCF}	-	constantes relatives à la température et la grandeur du pas des dislocations vitesse de croissance cristalline lors du modèle Burton, Cabrera et Frank (BCF)
ß	-	type cisaillement lors de la définition du mécanisme d'agglomération
$ß_{m,n}$	-	constante thermodynamique de complexation pour «m» ions actinide et «n» ions complexant
$ß_n$	-	constante thermodynamique de complexation pour «n» ions complexant
γ_i	-	coefficient d'activité ionique de l'espèce « i »
$\gamma_{\pm A_mB_n}^{m+n}$	-	coefficient d'activité moyen d'un électrolyte A_mB_n
$\gamma_{\pm,Stœ}^{m+n}$	-	coefficient d'activité « stœchiométrique » moyen d'un électrolyte
$\bar{\dot{\gamma}}$	s^{-1}	taux de cisaillement
λ	nm	longueur d'onde d'un faisceau de lumière taille de particule (définition de la vitesse d'agglomération)
Γ_{SL}	N/m^2	tension superficielle cristal-solution
ε	$W \cdot kg^{-1}$	taux de dissipation d'énergie
	L/mol/cm	coefficient d'extinction molaire
ε_{app}	L/mol/cm	coefficients d'extinction molaire apparent
ε_{corr}	L/mol/cm	coefficient de corrélation
ε_i	L/mol/cm	coefficients d'extinction molaire de l'espèce «i»
θ	o	angle de contact ou de mouillage
	o	angle d'incidence des rayons X
μ_i	J/mol	potentiel chimique de l'espèce « i »
μ_{io}	J/mol	potentiel standard chimique de l'espèce « i »
μ	m/g	viscosité dynamique
v	m^2/s	viscosité cinématique
v_i^s	m^3	volume molaire du solide
ρ	kg/m^3	masse volumique
σ	-	sursaturation relative
τ	s	temps de séjour moyen d'une particule au sein du réacteur
Φ	-	facteur géométrique correctif de la variation d'énergie libre totale

Granulométrie

φ_L	-	facteur de forme des dimensions de la particule
φ_S	-	facteur de forme surfacique
φ_V	-	facteur de forme volumique
$\varphi_{sphéricité}$	-	facteur de sphéricité
d	m	diamètre de particule
f	m	longueur focale du granulomètre
I	A	intensité d'onde
n	-	indices de réfraction complexe
a	-	partie réelle de l'indice de réfraction standard,
b	-	partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe
S	m^2	surface interfaciale
V	m^3	volume de phase dispersée
N	-	nombre de particules/gouttelettes
Q	-	distribution granulométrique cumulative
q	-	distribution granulométrique différentielle
r	-	ordre d'identification du paramètre caractéristique granulométrique, représentant nombre (0), longueur (1), aire (2) et volume ou masse (3)
D_{max}	m	diamètre de la sphère ayant le diamètre maximum de la particule
D_{min}	m	diamètre de la sphère ayant le diamètre minimum de la particule
D_{sed}	m	diamètre de la sphère ayant la même vitesse de sédimentation que la particule
D_m	m	diamètre de la sphère ayant la même masse que la particule
D_v	m	diamètre de la sphère de volume équivalent à la particule
D_s	m	diamètre de la sphère ayant la même surface que la particule
D_{tamis}	m	diamètre de la sphère passant dans l'ouverture de la maille de tamis
dv(10)	-	taille pour laquelle 10% en volume de l'échantillon à une taille inférieure à cette dimension
dv(50)	-	taille pour laquelle 50% en volume de l'échantillon à une taille inférieure à cette dimension. Cette valeur est également connue sous le nom de MMD (*Mass Median Diameter*)
dv(90)	-	taille pour laquelle 90% en volume de l'échantillon à une taille inférieure à cette dimension
dv(86)	-	taille pour laquelle 86% en volume de l'échantillon à une taille inférieure à cette dimension
dv(14)	-	taille pour laquelle 14% en volume de l'échantillon à une taille inférieure à cette dimension
ρ	g/cm^3	masse volumique des particules
T	-	coefficient d'extinction
L	m	épaisseur éclairée
b	-	longueur du faisceau éclairant les particules lors de la définition de concentration volumique en granulométrie
V_i	%	pourcentage dans la classe « i » lors de la définition de concentration volumique en granulométrie
Q_i	-	coefficient d'extinction dans la classe « i » lors de la définition de concentration volumique en granulométrie
d_i	m	diamètre moyen de la classe « i » lors de la définition de concentration volumique en granulométrie
D[0,1]	m	diamètre moyen en nombre

D[4,3]	m	diamètre moyen en volume, "Diamètre de Brouker ou de Herdan"
D[3,2]	m	diamètre moyen en surface, "diamètre de Sauter"
span	-	largueur de la distribution
span2 , CV	-	coefficient de variation ou covariance
c	%vol	concentration volumique en particules solides
Obscuration	%	quantité de lumière perdue lors de l'introduction de l'échantillon
Uniformité	-	mesure de l'écart absolu à partir de la médiane
S.S.A.	m^2/g	aire de surface spécifique (*Specific Surface Area*) surface totale des particules rapportée au poids total

ABREVIATIONS

AREVA NC	anciennement COGEMA, Nuclear Cycle
ATR-FTIR	*Attenuance Transmission Reflectance Fourier-Transfer Infrared Spectrométrie*
BCF	Burton, Cabrera et Franck
BET	méthode Brunauer-Emmet-Teller pour l'analyse SSA
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CHON	*Carbone Hydrogen Oxygen Nitrogen*
CI (*IC*)	Chromatographie Ionique (*Ion Chromatographie*)
CMR	Cancérigène, Mutagène et Toxique pour la Reproduction
CNT	*Classical Nucleation Theory*
COGEMA	COmpagnie GÉnérale des Matières Atomiques
COT ou TOC	Carbone Organique Total (*Total Organic Carbon*)
CSTR	*Continuous Stirred Tank Reactor*
CT ou TC	Carbone Total (*Total Carbon*)
DMAB	diméthylamino-4-benzaldéhyde
DRX (XRD)	Diffraction des Rayons X (*X-Ray Diffraction*)
DTP (PSD)	Distribution de Taille de Particules (*Particle Size Distribution*)
EMO	Eaux Mères Oxaliques
FBRM	*Focused Bean Reflectance Measurement*
ICP	*Inductively Coupled Plasma*
ICP-AES/OES	*Inductively Coupled Plasma by Atomic Emission Spectroscopy / Optical Emissior Spectrometry*
ICP-RIE	*Inductively Coupled Plasma by Reactive-Ion Etching*
ICP-MS	*Inductively Coupled Plasma by Mass Spectrometry*
LIPAS	Spectroscopie photoacoustique induite par laser
MEB (*SEM*)	Microscopie Electronique à Balayage (*Scanning Electron Microscopy*)
MIMAS	*Micronization MASter blend*
MMD	*Mass Median Diameter*
MOX	oxyde mixte d'uranium et plutonium (*Mixed OXide*)
MSMPR	*Mixed Suspension Mixed Product Removal*
NDIR	*Non-Dispersive Infrared*
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PS	polystyrène
Pu	Plutonium
PUREX	*Plutonium Uranium Refining by Extraction*
REP	Réacteurs à Eau Pressurisée
REV	Réacteur à Effet Vortex
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
S.S.A.	*Specific Surface Area*
SOP	*Standard Operating Procedure*
TBP	TriButylPhosphate
U	Uranium
UNIREP	*UNIted REProcessors*
UOX	*Uranium Oxyde*
UV-Vis	Ultraviolet Visible
ZVL	Zone de Vortex Libre
ZVF	Zone de Vortex Forcé

INTRODUCTION

Le procédé industriel de retraitement du combustible nucléaire irradié, selon le schéma PUREX, comprend des étapes de précipitation oxalique, filtration et calcination afin de convertir le plutonium en poudre d'oxyde. Cette dernière, obtenue après calcination, doit respecter des spécifications très strictes du fait de son recyclage dans le combustible MOX. Il a été démontré que l'étape de précipitation oxalique joue un rôle important sur les propriétés finales de l'oxyde de plutonium, sachant que les réactions de précipitation sont particulièrement sensibles à de nombreux paramètres (concentrations des réactifs, sursaturation, hydrodynamique, intensité de mélange, température…).

Les études précédentes [Andrieu-Bertrand 1999] [Lalleman 2012] ont permis d'identifier les mécanismes prépondérants et de proposer des lois cinétiques dans un large domaine de fonctionnement. La combinaison d'essais en réacteur fermé et d'un traitement mathématique simple des données expérimentales a permis d'obtenir les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline [Bertrand 2004]. Le noyau d'agglomération et les effets hydrodynamiques ont été étudiés au sein d'un Réacteur Parfaitement Agité (RPA) en régime continu par Lalleman [Lalleman 2012] [Lalleman et al. 2013]. Toutes ces études cinétiques ont été mises en œuvre dans des conditions de sursaturations élevées, allant jusqu'à 2000. Toutefois, le cas des très faibles sursaturations n'a pas été abordé. Le domaine d'étude demande par conséquent à être investigué vers les plus faibles rapports de sursaturation pour lesquels un mécanisme de nucléation de type secondaire est attendu avec éventuellement une loi de croissance cristalline en spirale caractérisée par un d'ordre 2 vis-à-vis de la sursaturation. L'objectif de la thèse est donc de développer des méthodes et des techniques adaptées à la fois aux faibles sursaturations et à la manipulation d'actinides.

Dans la littérature, très peu d'études aux basses sursaturations sont décrites. La nucléation étant un phénomène chimique mais aussi physique et mécanique, sa détermination reste particulièrement délicate.

Les difficultés de l'étude sont liées à la faible quantité de matière formée aux très basses sursaturations et à l'exploitation numérique des résultats car tous les phénomènes ont lieu simultanément et doivent être considérés.

Le mémoire s'articule autour de deux chapitres :

- Un premier chapitre s'intéresse aux aspects thermodynamiques. En effet, dans les études précédentes, la sursaturation est calculée selon une approche basée sur les ions constitutifs. Nous avons cherché à comparer cette approche avec celle basée sur les ions libres.

- Le deuxième chapitre décrit la campagne d'essais expérimentaux réalisés en régime continu dans un réacteur parfaitement agité et REV. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de nombreux paramètres, à la fois sur la phase liquide et la phase solide. A partir des données expérimentales, les cinétiques de nucléation, croissance et agglomération sont étudiées.

1. BIBLIOGRAPHIE

1.1. Contexte de l'étude 15
1.1.1. Contexte industriel. Le Procédé PUREX 15
1.1.2. L'étape de précipitation oxalique 17
1.1.3. Historique et continuation des travaux de recherche 18
1.2. Propriétés des principaux constituants du système 19
1.2.1. L'Actinide. L'Uranium 19
1.2.1.1. Les isotopes de l'Uranium 19
1.2.1.2. Les états d'oxydation de l'Uranium 19
1.2.1.3. Grandeurs thermodynamiques de l'Uranium 21
1.2.1.4. La complexation de l'Uranium 21
1.2.1.5. Propriétés spectrophotométriques de l'Uranium 21
1.2.1.6. Aspects de sécurité de l'Uranium 22
1.2.2. L'agent complexant. L'Acide Oxalique 22
1.2.3. Le milieu acide. L'Acide Nitrique 23
1.2.4. L'agent stabilisant. L'hydrazine 24
1.3. Notions générales de la Précipitation 24
1.3.1. La Précipitation en solution 24
1.3.2. Paramètres de la précipitation 25
1.3.2.1. Solubilité 25
1.3.2.2. Sursaturation 26
1.3.2.3. Représentation graphique de la précipitation 27
1.3.2.4. Aspects thermodynamiques 28
1.3.3. Mécanismes de Précipitation 35
1.3.3.1. Nucléation 35
1.3.3.2. Croissance cristalline 42
1.3.3.3. Agglomération 48
1.3.3.4. Autres mécanismes 49
1.3.4. Le Précipitateur 50
1.3.4.1. Bilans de matière et d'énergie 51
1.3.4.2. Le mélange au sein du précipitateur 52
1.3.4.3. Types de précipitateur 53
1.3.4.4. Taux de cisaillement 57
1.4. La Précipitation Oxalique : Application à l'actinide Uranium 58
1.4.1. Propriétés moléculaires et cristallographiques des oxalates d'U^{IV} 58
1.4.1.1. La molécule d'$U(C_2O_4)_2$ 60

1.4.1.2. Cristallographie de l'$U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ 61
1.4.2. Cinétiques de précipitation de l'oxalate d'U^{IV} 61
1.4.2.1. Nucléation 61
1.4.2.2. Croissance cristalline 62
1.4.2.3. Agglomération 63
1.4.2.4. Brisure 63
1.4.3. Solubilité des oxalates d'U^{IV} 63
1.4.4. Equilibres lors de la précipitation des oxalates d'U^{IV} 66
1.4.4.1. Equilibres de complexation et précipitation 66
1.4.4.2. Réactions particulières de l'Uranium 74
1.4.4.3. Equilibres de dissociation 75
1.4.4.4. Equilibres de l'hydrazine 78
1.4.4.5. Décomposition de l'$H_2C_2O_4$ par l'HNO_3 79

1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE

1.1.1. CONTEXTE INDUSTRIEL. LE PROCEDE PUREX

EDF exploite un parc de centrales nucléaires depuis 1978. Ce parc est composé de Réacteurs à Eau sous Pression (REP), d'une puissance de 900 à 1450 MWe, dont une partie fonctionne avec du combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium). La fabrication de ce combustible, dans le contexte pionnier du retraitement du combustible nucléaire, a été mise en œuvre industriellement par COGEMA, puis AREVA, dans les ateliers ATPu de Cadarache puis dans l'usine Melox à Marcoule.

Le combustible, au cours de son séjour dans le cœur du réacteur, souffre d'importantes modifications de composition et d'état physique sous les effets de l'irradiation par les neutrons et d'un appauvrissement en matière fissile. Après une certaine durée de vie, un renouvellement est nécessaire pour ne pas compromettre les performances du réacteur. Ce combustible irradié contient encore de la matière fissile susceptible d'être récupérée.

En amont de la fabrication du MOX, le plutonium extrait des combustibles irradiés est converti en dioxyde, PuO_2, par un procédé d'hydrométallurgie. L'uranium appauvri, sous-produit du procédé d'enrichissement, sert à préparer l'oxyde d'uranium, tandis que l'oxyde de plutonium provient du retraitement des combustibles UOX (Uranium Oxyde).

Le procédé PUREX –Plutonium-Uranium Refining by Extraction– sert de base à toutes les opérations industrielles du retraitement. Mis au point aux Etats-Unis dès 1954 (Savannah, Handford), il est exploité actuellement dans les usines UP2-800 et UP3 de La Hague. PUREX permet de récupérer, avec des rendements les plus élevés possibles, l'uranium et le plutonium, éléments valorisables, et de les séparer des autres éléments présents dans le combustible irradié : les déchets ultimes [Alexandre et al. 1994]. Dans le cadre des opérations de retraitement, les exigences de l'industrie moderne, comme l'économie de matières premières, la réduction du volume des déchets et la récupération de la matière valorisable, sont prises en compte.

Le principe du procédé PUREX repose sur la séparation des différents constituants par extraction liquide-liquide en employant le TriButylPhosphate (TBP) dilué dans un hydrocarbure aliphatique, inerte, comme agent extractant. Les étapes du procédé (c.f. *Figure 1.1*) sont les suivantes :

1. Tête de procédé : cisaillage des crayons de combustible permettant sa dissolution à chaud en milieu nitrique concentré,
2. Cycles d'extraction liquide-liquide : opérations de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium et des produits de fission présents dans la solution nitrique,
3. L'élaboration des produits finaux : le nitrate d'uranyle et le dioxyde de plutonium, au cours des opérations de précipitation par voie oxalique, filtration, rinçage, séchage et calcination,
4. Le traitement des effluents et des déchets.

La première étape de conversion du nitrate de plutonium soluble consiste en la précipitation du nitrate de plutonium IV purifié par l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) sous forme d'oxalate de plutonium IV, en

milieu nitrique. L'oxalate est ensuite décomposé thermiquement au cours d'une calcination à 450°C. Finalement, le PuO_2 pulvérulent est ensuite mélangé à de l'UO_2, lors de plusieurs étapes du procédé MIMAS –MIcronization MASter blend– :

1. Les poudres UO_2 et PuO_2 sont broyées simultanément dans un broyeur à boulets, afin d'obtenir un mélange intime et très fin d'une teneur en plutonium de 25-30%,
2. le mélange est dilué dans une matrice UO_2,
3. puis pastille par pressage sous pression (entre 300 et 600 MPa),
4. et fritté sous atmosphère réductrice et à haute température (1700°C).

Pour éviter le risque de points chauds dans le combustible lors de son emploi dans le réacteur et obtenir une bonne solubilité du combustible irradié dans l'acide nitrique chaud lors du retraitement, l'homogénéité de répartition entre l'uranium et le plutonium est contrôlée [Bailly et al. 1996].

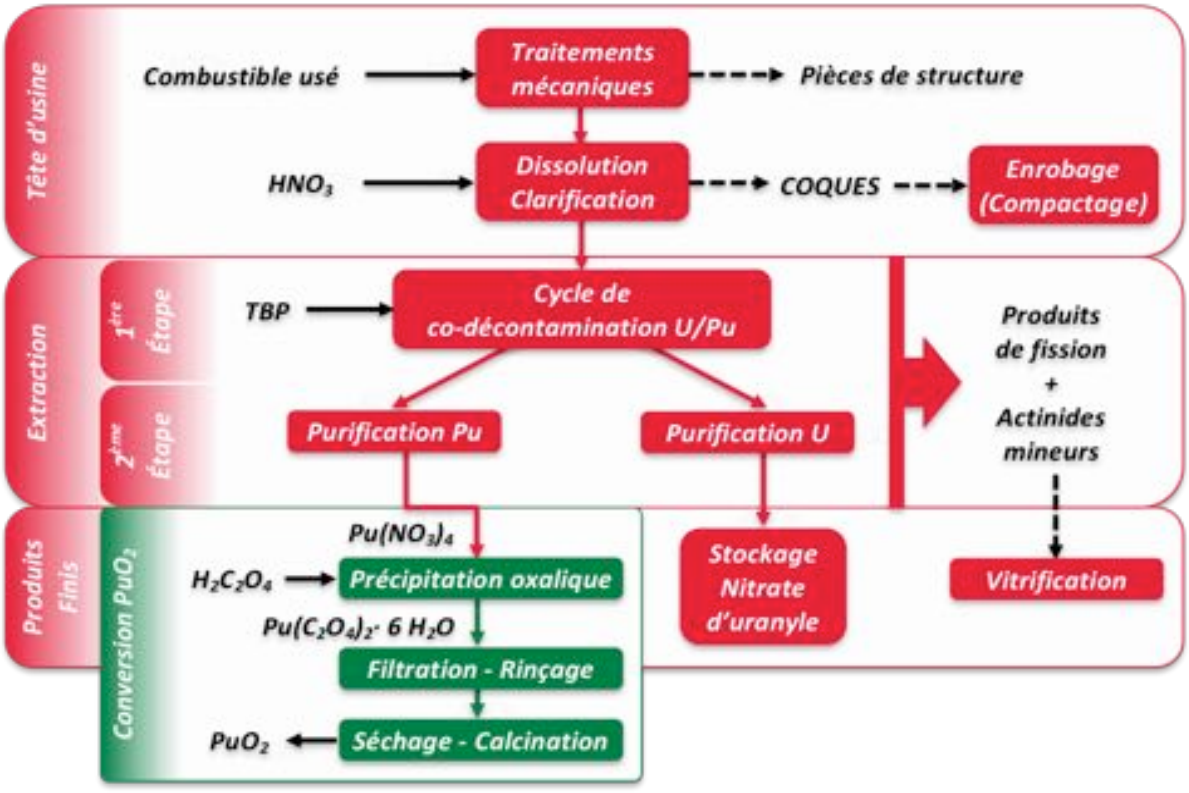


Figure 1.1 – *Schéma du procédé PUREX pour le retraitement des combustibles nucléaires irradiés et détails de l'obtention du PuO_2 par la précipitation oxalique.*

Les réactions qui représentent l'extraction (c.f. *Equations 1.1 et 1.2*), la précipitation oxalique (c.f. *Equation 1.3*) et la calcination (c.f. *Equation 1.4*) sont décrites ci-dessous :

$$UO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2\ TBP \longleftrightarrow UO_2(NO_3)_2\ ,\ 2\ TBP \quad (1.1)$$

$$Pu^{4+} + 4\ NO_3^- + 2\ TBP \longleftrightarrow Pu(NO_3)_4\ ,\ 2\ TBP \quad (1.2)$$

$$Pu(NO_3)_4 + 2\ H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{H_2O} Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O \downarrow + 4\ HNO_3 \quad (1.3)$$

$$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O \downarrow \xrightarrow{450\ °C} PuO_2 + 6\ H_2O + 2\ CO_2 + 2\ CO \quad (1.4)$$

À l'échelle industrielle, la production doit ajuster les propriétés des produits finis, l'uranium et le plutonium, à des spécifications définies pour la France par les normes (UNIted REProcessors) [CEA 2008] :

- sous forme de nitrate, la somme des activités des produits de fission doit être inférieure à $0{,}18 \cdot 10^5$ Bq/gU et $0{,}37 \cdot 10^5$ Bq/gPu, la somme des activités alpha inférieure à 250 Bq/gU et la teneur en émetteurs alpha inférieure à 5000 ppm (<1000 ppm pour l'Américium) pour le Pu,
- sous forme de dioxyde, le PuO_2 pulvérulent doit être homogène, en respectant des restrictions de taille de particules (<44 µm pour le 95% et <80 µm pour le 100%), surface spécifique (6-24 m^2/g), morphologie et pureté ; les impuretés chimiques sont limitées à 6000 ppm dans l'oxyde ; la teneur en Pu doit être >86% en masse sur tout échantillon brut, et >87,7% sur tout échantillon calciné pendant 4h à 950°C.

En cas de non-respect de ces spécifications, il peut y avoir des complications lors de la manipulation de la poudre, e.g. colmatage, contamination et dépôt, par présence de fines, et inhomogénéité du combustible MOX formé, par présence de grosses particules.

1.1.2. L'ETAPE DE PRECIPITATION OXALIQUE

En fin de retraitement du combustible nucléaire irradié, l'opération de précipitation oxalique est une méthode de choix parmi les procédés de conversion existants : sol-gel, dénitration directe, précipitation ammoniacale, carbonate, peroxyde et à l'oxyme, pour assurer l'immobilisation des actinides par transfert quantitatif d'une phase aqueuse purifiée vers un composé solide. Avec ce procédé clé, le traitement hydrométallurgique du combustible usé et son recyclage sont finalisés. Son développement prend en compte la connaissance précise des structures oxalates précipitées et la très faible solubilité des oxalates d'actinides en milieu acide.

La précipitation à l'échelle industrielle se fait en mode continu dans un Réacteur à Effet Vortex (REV) où le mélange est obtenu par rotation d'un barreau magnétique. Le procédé est basé sur la mise en contact des solutions d'entrée de nitrate de plutonium IV et d'acide oxalique.

1.1.3. HISTORIQUE ET CONTINUATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Certains travaux ont été lancés depuis le début des années 90 avec le but d'étudier les lois cinétiques et les effets hydrodynamiques au sein du précipitateur, comme :

- les écoulements dans le REV, plus spécifiquement, l'identification des deux zones d'écoulement appelées Vortex Forcé (VF) et Vortex Libre (VL), les problèmes d'embourbement et de ségrégation des particules, ainsi que le micromélange [Eysseric 1994],
- les cinétiques de nucléation et croissance cristalline des oxalates de néodyme III, uranium IV et plutonium IV [Andrieu-Bertrand 1999],
- l'étude à l'échelle du laboratoire et semi-pilote [Sommer de Gélicourt 2004], en fournissant des données granulométriques et morphologiques, ainsi qu'une modélisation du bilan de population et de l'hydrodynamique du REV avec le logiciel commercial Fluent,
- les aspects thermodynamiques de la précipitation [Costenoble 2009],
- les écoulements au sein du précipitateur, par simulation des grandes échelles, en collaboration avec le CEA Grenoble [Lamarque et al. 2010],
- les cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline des oxalates d'actinides mixtes [Parmentier 2012],
- les cinétiques d'agglomération des oxalates de néodyme III et uranium IV [Lalleman 2012].

1.2. PROPRIETES DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU SYSTEME

1.2.1. L'ACTINIDE. L'URANIUM

Il est bien connu que la manipulation des actinides est contraignante du fait de leur radioactivité. Pour optimiser les expériences, il est nécessaire de connaître leurs propriétés. L'uranium IV et le plutonium IV ont des propriétés spécifiques, comme par exemple, oxydo-réductrices, qui sont importantes particulièrement en milieu nitrique, très fréquent dans l'industrie nucléaire.

Dans le contexte de cette étude, les oxalates d'uranium IV possèdent des propriétés physiques et chimiques proches de celles de l'oxalate de plutonium IV. C'est la raison pour laquelle l'étude de l'uranium IV est abordée, comme simulant du comportement du plutonium IV lors de la précipitation oxalique.

Dans les paragraphes suivants, une description générale de l'uranium et du plutonium est abordée. Les réactions et équilibres sont détaillées plus loin (*Paragraphe 1.4.4*).

L'uranium est un élément chimique radioactif de la série des actinides, de numéro atomique 92, et de symbole U. La configuration électronique des atomes d'U est $5f^3\ 6d^1\ 7s^2$.

1.2.1.1. LES ISOTOPES DE L'URANIUM

26 isotopes de l'uranium ont été identifiés. Concernant l'uranium naturel, les ^{235}U, ^{236}U et le ^{238}U sont les seuls présents. Le *Tableau 1.1* résume leurs propriétés :

Tableau 1.1- *Isotopie et activité alpha spécifique pour un uranium naturel.*

Isotopes d'uranium naturel	Pourcentage isotopique	Activité alpha	
		Par Isotope	*Globale*
	%	*Bq/g*	
^{235}U	0,7	$7,99 \cdot 10^4$	
^{236}U	0,0	$2,39E \cdot 10^6$	$1,28 \cdot 10^4$
^{238}U	99,3	$1,24 \cdot 10^4$	

1.2.1.2. LES ETATS D'OXYDATION DE L'URANIUM

L'uranium peut se trouver en solution aqueuse aux états d'oxydation 3+, 4+, 5+ et 6+, écrits couramment comme U^{III}, U^{IV}, U^{V} et U^{VI}. En conditions ambiantes en milieu acide, seulement l'uranium VI est stable. L'uranium IV a besoin d'un agent stabilisateur pour éviter son oxydation en uranium VI, comme par exemple, l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$.

Le *Tableau 1.2* résume les caractéristiques de chaque espèce :

Tableau 1.2- *Les différents états d'oxydation de l'uranium en solution acide.*

Valence	Forme ionique	Propriété
III	U^{3+}	très réducteur
IV	U^{4+}	facilement oxydable
V	UO_2^+	très instable
VI	UO_2^{2+}	très stable

Les états d'oxydation les plus importants à prendre en compte lors cette étude sont +4 et +6.

Le plus courant, l'uranium VI, appelé uranyle UO_2^{2+} en raison de la structure qu'il prend en solution, est considérablement plus soluble que l'uranium IV. L'ion uranyle est un groupe linéaire avec de faibles distances interatomiques U-O dans la plupart des composés [Leroy 1967]. Les oxygène uranyles sont chimiquement inactifs, et l'interaction ion-ligand se fait par la sphère de coordination interne de l'uranyle.

Le montre le *Tableau 1.5*, l'uranium en milieu nitrique est plus stable au degré d'oxydation VI. Compte tenu que l'uranium IV est l'espèce d'intérêt pour la précipitation oxalique, la présence de ions hydrazinium $N_2H_5^+$ est essentielle pour stabiliser le degré d'oxydation IV et éviter la ré-oxydation partielle de l'uranium IV par l'action de l'acide nitreux (c.f. *Équation 1.5)*. Même si cet agent anti-nitreux est présent, une faible teneur d'uranium VI en solution est inévitable. Toutefois, elle ne devrait pas perturber la cristallisation de l'uranium IV, en considérant que la solubilité de l'oxalate d'uranium VI est bien plus grande que celle d'uranium IV.

$$U^{4+} + 2\,HNO_2 \longleftrightarrow 2\,NO + UO_2^{2+} + 2\,H^+ \qquad (1.5)$$

L'uranium IV peut s'obtenir en solution aqueuse acide par :

- réduction électrochimique de l'UO_2^{2+} sur nappe de mercure,
- réduction chimique à l'aide de l'hydroxyméthane sulfinate de sodium ($HOCH_2SO_2Na$), plus couramment connu sous le nom « rongalite »), un réducteur puissant,
- réduction catalytique par H_2 sur platine supporté par de la silice.

L'uranium III est un ion thermodynamiquement instable dans l'eau, où il subit l'oxydation en uranium IV par l'oxygène, et encore plus rapidement en présence d'eau, selon l'*Équation 1.6* :

$$U^{3+} + H_2O \longleftrightarrow U^{4+} + \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (1.6)$$

Le phénomène de dismutation est important pour l'uranium V, sous forme UO_2^+ en solution (c.f. *Équation 1.7*), ion qui est stable à un pH d'environ 2,5 :

$$2\,UO_2^+ + 4\,H^+ \longleftrightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2\,H_2O \qquad (1.7)$$

En solution aqueuse, les potentiels redox normaux apparents associés aux différents ions uranium sont présentés sur la *Figure 1.2* :

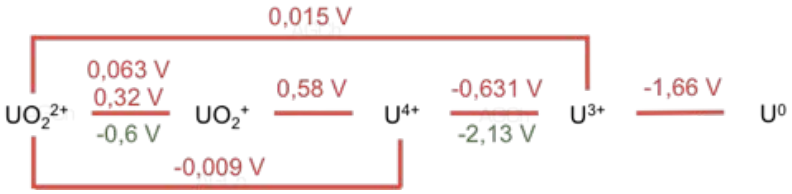


Figure 1.2 *- Potentiels formels d'oxydo-réduction de l'uranium (potentiel de référence = potentiel de l'électrode normal à hydrogène), à 25°C en solution acide (rouge) et en solution alcaline (vert) [Champion 1986].*

Pour compléter l'information, le potentiel entre l'uranium III et l'ion O^{2-} est de -1,70 en milieu acide et -2,14 en milieu alcalin.

1.2.1.3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE L'URANIUM

Les grandeurs thermodynamiques standard en solution aqueuse à 20°C de l'uranium sont regroupées dans le *Tableau 1.3* [Madic 1996] :

Tableau 1.3*- Données thermodynamiques standard des ions uranium en solution aqueuse à 20°C [Madic 1996].*

Forme ionique	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$
	kcal/mol	*kcal/mol*	*cal/K/mol*
U^{3+}	116,9 ± 0,9	114,9 ± 1,1	41,8 ± 2
U^{4+}	141,3 ± 0,8	126,9 ± 0,5	99 ± 5
UO_2^+	246,8 ± 1,4	231,5 ± 1,3	6 ± 2
UO_2^{2+}	243,5 ± 0,4	227,7 ± 0,5	23,2 ± 0,9

1.2.1.4. LA COMPLEXATION DE L'URANIUM

L'uranium présente une aptitude à la complexation qui augmente lorsque la densité surfacique de charge de l'ion est plus élevée, selon $U^{IV} > U^{III} \approx UO_2^{2+} > UO_2^+$, ceci est également vérifié pour la plupart des actinides en solution sous la forme de cations aqua et oxo.

Dans le *Paragraphe 1.4.4.1*, certains équilibres de réaction avec l'uranium IV sont détaillés, dont ceux de complexation avec NO_3^- et $C_2O_4^{2-}$.

1.2.1.5. PROPRIETES SPECTROPHOTOMETRIQUES DE L'URANIUM

Les ions U^{III}, U^{IV} et UO_2^{2+} prennent une coloration caractéristique en solution, et peuvent être analysés par spectrophotométrie, à la différence de l'uranium V en raison de son instabilité. Le spectre UV-Vis est très compliqué à déterminer. Les pics caractéristiques de l'uranium à certains états d'oxydation en solution aqueuse et les coefficients d'extinction molaire «ε» correspondant sont rassemblés dans le *Tableau 1.4* [*Madic 1996*].

***Tableau 1.4**- Pics caractéristiques et coefficients d'extinction molaire «ε» correspondant aux ions uranium [Madic 1996], et sa coloration [Champion 1986].*

Valence	Forme ionique	Pic caractéristique *nm*	ε *L/mol/cm*	Coloration
III	U^{3+}	521	131	rouge - violet
IV	U^{4+}	648	56,1	vert
VI	UO_2^{2+}	416	7,8	jaune

1.2.1.6. ASPECTS DE SECURITE DE L'URANIUM

L'uranium est très couramment utilisé comme simulant du plutonium à certains degrés d'oxydation, comme c'est le cas du tétravalent, du fait de sa manipulation moins contraignante. Néanmoins, il est important de prendre également des précautions lors sa manipulation, e.g. le travail sous sorbonne.

1.2.2. L'AGENT COMPLEXANT. L'ACIDE OXALIQUE

L'acide oxalique, $H_2C_2O_4$, est un diacide faible comportant deux fonctions carboxyliques « –COOH » (respectant le principe CHON). Sa forme déprotonée, le ligand oxalate de formule $C_2O_4^{2-}$, est un chélate bidentate. Selon la *Figure 1.3*, les liaisons entre les atomes d'oxygène et l'ion métallique peuvent s'établir à partir de :

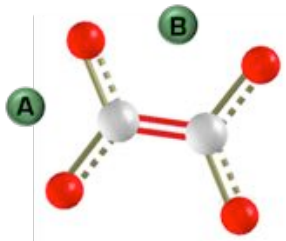


***Figure 1.3**- Ion oxalate et détail des liaisons des cations: « A » à partir de la fonction carboxylate, « B » entre deux oxygène de groupes carboxylate différents.*

- «A» : la fonction carboxylate.
- «B»: entre deux O^{2-} des différents groupes -COOH.

Plusieurs études ont fourni les valeurs des deux constantes d'acidité de l'acide oxalique, ainsi que l'influence de la température et de la force ionique du milieu (c.f. *Paragraphe 1.4.4.3*).

Depuis longtemps, l'acide oxalique est utilisé pour la complexation et la précipitation de nombreux cations, étant donné la solubilité extrêmement faible en milieu aqueux des sels d'oxalate, en particulier celle des terres rares et des actinides. Concrètement, ces sels d'oxalate simple, avec $M_n(C_2O_4)_n/2{\cdot}yH_2O$ comme formule moléculaire, sont généralement formés et précipités à partir d'un mélange de M^{n+} et $C_2O_4^{2-}$. Le milieu normalement utilisé est un milieu acide, de sorte que l'hydrolyse des cations puisse être évitée. La structure des oxalates formés dépend :

- du cation M^{n+},
- des conditions de synthèse,
- de la stœchiométrie,
- du mode de coordination du ligand oxalate,
- du degré d'hydratation.

Au *Paragraphe 1.4.4.1*, les équilibres de complexation et de précipitation des actinides d'uranium IV et de plutonium IV par l'ion oxalate sont détaillés, ainsi que les propriétés cristallographiques des sels (c.f. *Paragraphe 1.4.1*) et leur solubilité (c.f. *Paragraphe 1.4.3*).

1.2.3. LE MILIEU ACIDE. L'ACIDE NITRIQUE

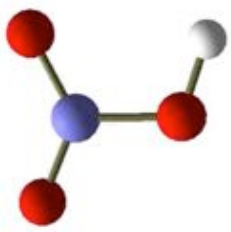


Figure 1.4- *Molécule d'acide nitrique.*

La molécule d'acide nitrique répond à la formule HNO_3. Sa structure est représentée sur la *Figure 1.4*. L'acide nitrique pur est incolore comme l'eau, mais la présence d'oxyde lors sa décomposition par la lumière (c.f. *Équation 1.8*) lui donne une coloration jaune. Pour cette raison, les solutions d'HNO_3 doivent se conserver dans un flacon opaque.

$$2\ HNO_3 + h\nu \longleftrightarrow 2\ H_2O + 4\ NO_2 + O_2 \qquad (1.8)$$

, avec « $E = h\nu$ », « E » étant l'énergie d'un photon, « h » la constante de Planck et « ν » la fréquence de la lumière.

L'acide nitrique concentré est le plus couramment commercialisé à une teneur comprise entre 65 et 70% et une densité de 1,40 g/cm^3. Il est soluble dans l'eau en toute proportion, il est l'un des acides le plus fort, après l'acide perchlorique $HClO_4$ et l'acide sulfurique H_2SO_4.

Le degré d'oxydation de l'azote dans l'HNO_3 est +5, ceci correspondant à l'espèce azotée de plus fort degré, en lui conférant une forte aptitude oxydante [García Pérez 1996]. Les principales formes azotées sont rassemblées sur la *Figure 1.5*, le diagramme simplifié de Latimer [Bard et al. 1985] :

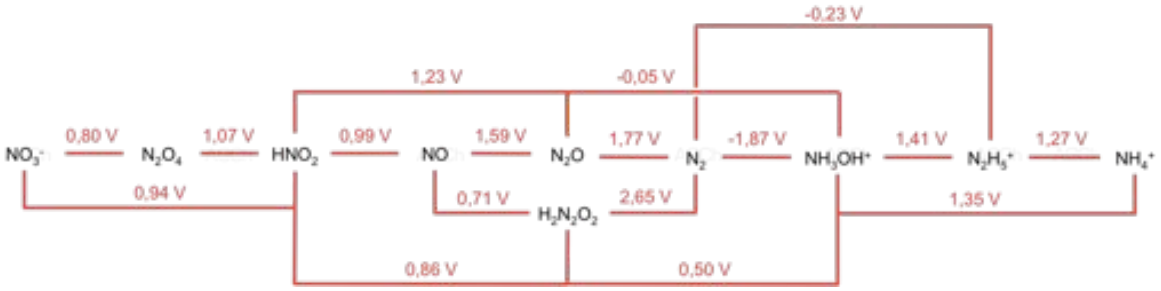


Figure 1.5 *- Diagramme de Latimer de l'azote en milieu acide [Bard et al. 1985].*

L'acide nitreux HNO_2, est instable. C'est un oxydant catalytique qui se décompose et se régénère avec l'acide nitrique selon l'*Équation 1.9* :

$$3\ HNO_2 \longleftrightarrow HNO_3 + H_2O + 2\ NO \qquad (1.9)$$

En connaissant ces propriétés oxydantes, un certain nombre de réactions chimiques sont induites en milieu nitrique. Les états d'oxydation de l'actinide considéré, c'est-à-dire, l'uranium qui est présent dans ce milieu, est regroupé dans le *Tableau 1.5* [Maurice 1983]. L'uranium est présent à l'état +4 et +6, le plus stable est l'uranium VI.

Tableau 1.5 *- Etats d'oxydation stables de l'uranium en milieu nitrique [Maurice 1983].*

	III	IV	V	VI
U	-	□	-	+

1.2.4. L'AGENT STABILISANT. L'HYDRAZINE

Pour stabiliser l'uranium à son état d'oxydation tétravalent, l'addition d'une molécule anti-nitreuse, e.g. l'hydrazine (N_2H_4), ou plus couramment sous la forme d'un nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5^+NO_3^-$) (c.f. *Figure 1.6*), est indispensable. L'HNO_2 réagit préférentiellement et rapidement avec les ions hydrazinium $N_2H_5^+$. N'étant pas renouvelé, la boucle catalytique de l'acide nitreux est donc interrompue. La concentration d'hydrazine diminue avec le temps, raison pour laquelle une surveillance et un réajustement peuvent être nécessaires.

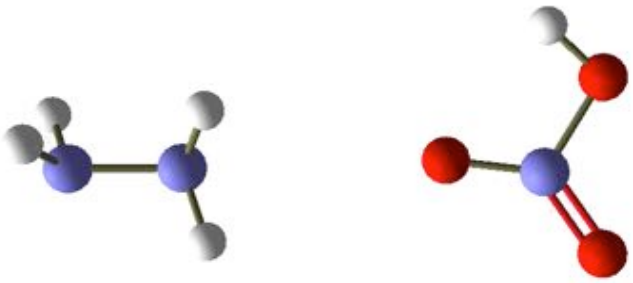


Figure 1.6 *- Représentation du nitrate d'hydrazinium.*

Dû à son caractère CMR (Cancérigène, Mutagène et Toxique pour la Reproduction), les nouvelles directives européennes visent à limiter et finalement interdire l'utilisation du nitrate d'hydrazinium. Des recherches ont débuté pour trouver des substituants de l'hydrazine qui puissent présenter des propriétés similaires d'agent anti-nitreux, au moins aussi performantes. Pour l'instant, plusieurs familles de composés ont été identifiées (dérivées de l'hydrazine, dérivées de l'azote, de l'hydroxylamine, oximes, composés à fonction amine, acides hydroxamiques,…). Cependant, le $N_2H_5^+NO_3^-$ est encore utilisé aujourd'hui.

L'hydrazine est présente dans le diagramme de Latimer (c.f. *Figure 1.5*) pour les espèces azotées, l'azote étant à un degré d'oxydation -2. Les équilibres liés à l'hydrazine sont présentés au *Paragraphe 1.4.4.4*.

1.3. NOTIONS GENERALES DE LA PRECIPITATION

L'étude de la précipitation oxalique nécessite la connaissance et la compréhension des différents processus entrant en jeu lors de la cristallisation. Ce paragraphe présente quelques aspects théoriques liés à ce phénomène.

1.3.1. LA PRECIPITATION EN SOLUTION

La cristallisation est l'une des opérations unitaires du génie chimie parmi les plus connues et les plus utilisées pour l'obtention de matière à l'état solide. Elle a été très longtemps considérée comme un art plus que comme une science.

Les exigences de qualité des produits à l'échelle industrielle, la demande et les nouvelles techniques d'analyse ont permis l'optimisation de cette opération. Les solides obtenus par cristallisation ont des propriétés chimiques et physiques bien précises, e.g. la pureté, la morphologie, les caractéristiques cristallographiques. La transformation de la matière de l'état liquide à l'état solide peut être effectuée de plusieurs façons. Dans cette étude, la technique prise en compte est la cristallisation en solution, décrite comme la conséquence d'un déséquilibre de la matière se trouvant à l'état liquide et sa recherche d'un état d'équilibre par un passage à un état solide. Ce phénomène complexe peut s'effectuer par changement de température ou par réaction chimique entre deux espèces solubles dans le solvant, entraînant une concentration supérieure à la concentration à l'état d'équilibre (voir la courbe de solubilité montrée dans la *Figure 1.7*). Le résultat est l'isolation d'un produit sous forme de cristaux de structure organisée et régulière.

La précipitation combine la chimie, la physique, ainsi que l'hydrodynamique. Les réactions chimiques de précipitation sont très rapides et sensibles aux effets de mélange. Dans cet aspect réside la plus grande différence entre précipitation et cristallisation : la maîtrise du changement d'état. Un précipité est un produit, pas ou peu soluble, formé par interaction chimique de plusieurs espèces solubles dans un même solvant, tandis que la cristallisation est un changement d'état avec apparition d'un solide de structure organisée et périodique à grande distance, appelé cristal.

Tant la précipitation que la cristallisation sont des opérations complexes dépendant de paramètres chimiques, la solubilité et la sursaturation, et de processus physiques, notamment les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération. L'obtention de solides de caractéristiques définies est tributaire de la connaissance et du contrôle des différents paramètres de la réaction.

1.3.2. PARAMETRES DE LA PRECIPITATION

Le mélange où la précipitation se déroule, c'est-à-dite, la solution, a comme constituants :

- Solvant : le composant présent en plus grande quantité dans une solution, dans lequel les autres espèces chimiques peuvent être dissoutes.
- Soluté : le composant, ou les composants, d'une solution présents en plus petite quantité et dissous dans le solvant. Dans le cas présent, le soluté est l'oxalate d'uranium IV.

Le *solvant* et le *soluté* interagissent dans le milieu jusqu'à arriver à l'équilibre thermodynamique. Pour mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu, deux grandeurs fondamentales de la précipitation sont utilisées : la *solubilité* et la *sursaturation*.

1.3.2.1. SOLUBILITE

La *solubilité* est la faculté d'une substance à passer en solution, à température et pression fixées. Elle représente la quantité maximale de solide de composition et de structure établie qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de solvant. Autrement expliqué, la solubilité est l'équilibre

thermodynamique entre une solution de concentration de soluté et une phase solide de même nature que le soluté. Sous cette condition, la solution est dite saturée.

Plus concrètement, la *solubilité* peut être exprimée par deux définitions différentes :

- Solubilité propre : aussi appelée intrinsèque, indique la quantité d'une molécule présente en solution sous sa forme moléculaire.
- Solubilité apparente : ou conditionnelle, dénombre la quantité d'une molécule en solution sous toutes ses formes chimiques.

Tenant compte de la chimie de procédés, la *solubilité apparente* est la plus couramment employée.

La solubilité est une fonction sensible de la température [Mersmann et al. 2002], directement proportionnelle pour la plupart des cas, et de la présence d'autres espèces en solution. La solubilité peut être également dépendante du pH.

Les impuretés insolubles influencent les équilibres de solubilité, ainsi que la structure du solide, par adsorption ou chimisorption sur les nucléi ou hétéronucléi, par réaction chimique ou par formation de complexes en solution, entre autres.

La solubilité d'un produit dans un solvant peut être mesurée expérimentalement par différentes techniques, e.g: la turbidimétrie [Raphael et Rohani 1996] [Mocosa-Santillán 1999], la conductivité [Wang 2000], l'ATR-FTIR (Attenuance Transmission Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectrometry) [Lewiner 2001] ou le FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) [Chianese et Kramer 2012].

Cette grandeur est très importante dans le cadre de la précipitation, car elle décrit l'état d'équilibre thermodynamique et est nécessaire pour déterminer la sursaturation.

La solubilité peut être exprimée par un paramètre appelé produit de solubilité. Dans le *Paragraphe 1.3.6.1*, les aspects thermodynamiques concernant la solubilité sont traités.

1.3.2.2. SURSATURATION

La saturation est la concentration à partir de laquelle une substance ne peut plus se dissoudre dans un solvant. Une solution saturée est en équilibre thermodynamique avec la phase solide. Ce point dépend de la température et de la nature du solvant et du solide.

L'état de sursaturation est requis pour toutes les opérations de précipitation. Une solution peut être sursaturée en appliquant une différence de température (par refroidissement ou par évaporation du solvant), par l'ajout d'un autre composant (qui peut avoir comme effet la diminution de la solubilité du composant d'intérêt) et également, par réaction entre deux espèces chimiques.

Cet écart à la solubilité est la force motrice de la précipitation. Les vitesses des différents processus dépendent d'elle, de la même façon qu'elle conditionne la pureté, la morphologie, le nombre et la taille des cristaux.

La sursaturation peut être exprimée par le rapport de sursaturation «S», la sursaturation absolue «σ» et la sursaturation relative «s». Dans le *Paragraphe 1.3.2.4*, «S», «σ» et «s» seront définis par rapport à différents paramètres.

1.3.2.3. REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA PRECIPITATION

La représentation graphique la plus caractéristique de la solubilité et de la sursaturation est montrée par le diagramme d'Ostwald-Miers sur la *Figure 1.7*.

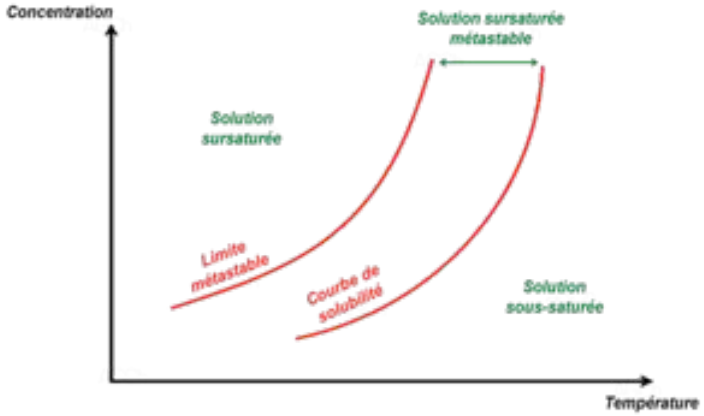


Figure 1.7 – *Diagramme d'Ostwald-Miers. Courbe de solubilité d'un composant en fonction de la température, et limites des différentes zones de sursaturation et sous-saturation.*

Ce graphique, qui représente l'évolution de la concentration du soluté en fonction de la température, comprend :

- La **courbe de solubilité** : aussi appelée, courbe d'équilibre ou saturation, définit l'équilibre entre le soluté et le solvant (la limite de solubilité), et donc les conditions où la solution est à l'équilibre thermodynamique.

- La **courbe de sursaturation critique** : ou limite métastable. Sa position n'est pas unique et est fonction du système. Elle dépend d'autres facteurs comme la vitesse de refroidissement, le degré d'agitation et la présence d'impuretés. Par contre, cette courbe peut être définie et reproductible pour un système spécifique, en représentant la sursaturation maximale à laquelle le système peut aboutir sauf qu'il n'y ait précipitation.

Ces courbes divisent le graphique concentration vs. température en trois régions:

- **Région insaturée** : à droite de la courbe de solubilité, où la solution est sous-saturée.
- **Région sursaturée** : à gauche de la courbe de sursaturation critique, où la solution est sursaturée, et une abondante nucléation a lieu spontanément.
- **Région métastable** : située entre les deux courbes, où la solution est métastable sursaturée, et où la formation spontanée de nouveaux nucléi est très peu probable, dans un intervalle de temps raisonnable, et où ceux déjà présents croissent. Son étendue dépend des paramètres

du milieu, tels que la température, l'agitation et la présence d'impuretés [Kim et Mersmann 2001 ; Kubota 2008 ; Mersmann et Bartosh 1998].

1.3.2.4. ASPECTS THERMODYNAMIQUES

A. THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

En tenant compte de la définition de la sursaturation comme l'expression du déséquilibre chimique et de la précipitation comme retour à l'état d'équilibre de la matière, dans une solution ou dans un système gazeux, la précipitation d'un composé obéit aux lois de la thermodynamique et à des cinétiques imposées.

Pour mieux comprendre les concepts de solubilité et de sursaturation, il est important de bien comprendre comment les ions interagissent. La plupart des réactions de précipitation sont produites par simple ou double réaction de replacement. Quand deux réactifs ioniques sont dissociés et liés avec l'anion ou le cation respectif de l'autre réactif, une réaction de double replacement intervient. Cette réaction est classifiée de précipitation quand l'équation chimique se déroule dans une solution aqueuse et que l'un des produits formés est insoluble.

Ce mécanisme peut être exprimé d'une façon très simple par l'équation ionique nette. Prenant en compte une équation de précipitation de double replacement :

$$AC\,(aq) + BD\,(aq) \longleftrightarrow CD\,(aq) + AB\downarrow\,(s) \qquad (1.10)$$

, l'équation ionique nette, en considérant les électrolytes $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta-}$ qui précipitent en A_mB_n, correspond à l'expression suivante :

$$m\,A^{\alpha+} + n\,B^{\beta-} \longleftrightarrow p\,A_mB_n \qquad (1.11)$$

, dont la constante cinétique d'équilibre est :

$$K = \frac{[A_mB_n]^p}{[A^{\alpha+}]^m \cdot [B^{\beta-}]^n} \qquad (1.12)$$

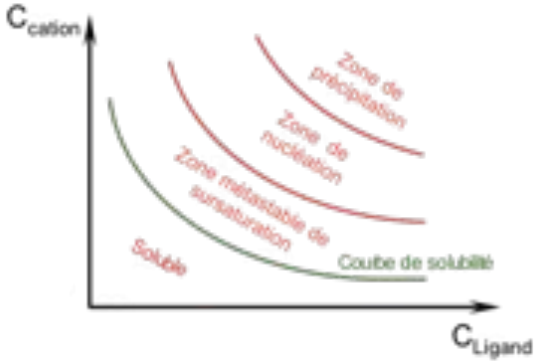


Figure 1.8 – *Schéma des différents mécanismes de précipitation en fonction des concentrations du ligand et du cation.*

Les conditions où une solution est sursaturée et où la cristallisation a lieu sont données par la thermodynamique. Expérimentalement, même si les conditions thermodynamiques sont favorables (zone meta-stable), le phénomène ne se produit pas. La *Figure 1.8* montre les domaines où différents phénomènes ont lieu pour une solution sursaturée, en fonction des concentrations du ligand et du cation. Lorsque la sursaturation augmente, la nucléation est possible spontanément (zone de nucléation). La zone de sursaturation est subdivisée en [Tamain 2011]:

- Zone de précipitation : formation de microcristallites.
- Zone de nucléation : zone où peuvent apparaître puis croître les germes cristallins.
- Zone métastable : solution sursaturée qui peut rester ainsi sans cristalliser. Sa largeur influence en intensité la nucléation : lorsqu'elle est plus grande, plus de nucléi seront créés.

A contrario, de la solubilité qui est fixée par l'équilibre thermodynamique, la limite entre la zone métastable et la zone de nucléation, elle-même, est de nature cinétique et indéfinie. La thermodynamique définit les conditions où un soluté cristallise, et la cinétique indique le temps nécessaire pour arriver à l'état d'équilibre aux conditions de travail.

D'autre part, les mécanismes interfaciaux et les aspects hydrodynamiques, séparément de la thermodynamique, doivent être considérés pour l'étude de la précipitation.

Les aspects thermodynamiques de la réaction de précipitation, ainsi que les expressions de la solubilité et de la sursaturation, seront traités sur les paragraphes suivants.

B. COMPOSITION D'UNE SOLUTION

Une composition peut être décrite par différents paramètres, l'objectif étant d'exprimer la solubilité et la sursaturation, de manière cohérente.

En prenant en compte les différentes grandeurs expérimentales masse molaire «Mm» et concentration molaire «C», les relations de base sont [Mullin 2001] :

- Fraction molaire du soluté

$$x = \frac{\left(\frac{C_1}{\frac{Mm_{anh}}{Mm_1}}\right) \cdot Mm_{eau}}{Mm_{anh} - \left(\frac{C_1}{\frac{Mm_{anh}}{Mm_1}}\right) \cdot (Mm_1 - Mm_{anh} - Mm_{eau})} \quad (1.13)$$

- Concentration du soluté sous forme anhydre (w)

$$w = \frac{C_1}{Mm_1} \cdot Mm_{anh} \quad (1.14)$$

- Molalité (m)

$$m = \frac{Mm_{eau} \cdot C_1}{Mm_{eau} \cdot C_2 + Mm_1} \quad (1.15)$$

Pour les utilisations industrielles et pour ce travail, les unités les plus aisées à utiliser sont la masse de soluté par litre de solution, même si parfois le nombre de moles de soluté par litre de solution est utilisé.

C. POTENTIEL CHIMIQUE ET ACTIVITE CHIMIQUE

Le potentiel chimique «μ_i» d'un constituant physicochimique «i» dans un système réactionnel correspond à l'énergie libre de Gibbs «G» par quantité de matière exprimée en termes molaires, et en supposant que les autres variables du système restent constantes : pression «P», température «T» et la quantité d'autres constituants :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \tag{1.16}$$

L'énergie totale libre du système est la somme des contributions de toutes les espèces à température et pression données :

$$G\,(T,P) = \sum_i \mu_i \cdot n_i \tag{1.17}$$

, correspondant à l'Identité d'Euler.

Ce paramètre gouverne les échanges entre phases et les transformations chimiques d'une espèce.

Mathématiquement, le potentiel chimique peut être défini par l'activité chimique «a_i» de l'espèce «i» en solution, selon l'*Équation 1.18* [Mullin 1977] [Söhnel 1978] :

$$\mu_i\,(T, P, a_i) = \mu^o{}_i\,(T) + RT \cdot Ln(a_i) \tag{1.18}$$

, avec le potentiel standard «$\mu^o{}_i$» et «R» la constante de gaz parfaits (8,3145 J/mol/K).

L'activité chimique « a_i » exprime la part active d'une espèce en solution, ou plus précisément, la contribution de la concentration d'une espèce chimique sur l'énergie libre du système. Au sein d'une solution idéale, l'environnement n'influence pas les éléments qui la composent. L'activité chimique est égale à la concentration de l'espèce chimique «C_i». Mais, pour la plupart des cas, c'est-à-dire pour les solutions réelles, les ions affectent et sont affectés par les autres ions présents dans le milieu réactionnel. Ceci est la raison pour laquelle l'activité chimique doit être corrigée par un facteur qui rend compte du caractère non idéal du mélange. Ce facteur, appelé coefficient d'activité ionique «γ_i», est compris entre «0» et «1», étant proche de «1» lorsque la solution est proche d'une solution idéale. Donc, l'activité chimique s'exprime par l'*Équation 1.19* [Babor et Ibarz 1975] :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \tag{1.19}$$

Considérant l'électrolyte «A_mB_n», formé par les ions libres «$A^{\alpha+}$» et «$B^{\beta-}$», l'expression de l'activité globale de l'électrolyte est obtenue par les contributions de chacun des ions :

$$(a_{A^{\alpha+}})^m \cdot (a_{B^{\beta-}})^n = (\gamma_{A^{\alpha+}} \cdot C_{A^{\alpha+}})^m \cdot (\gamma_{B^{\beta-}} \cdot C_{B^{\beta-}})^n = a_{A_mB_n} \tag{1.20}$$

Quand la solution est multicomposante, l'expression des coefficients d'activité ioniques de chaque espèce est extrêmement compliquée à obtenir expérimentalement. La considération d'un coefficient d'activité moyen «$\gamma^{m+n}_{\pm A_mB_n}$» aide à résoudre ce problème. Selon l'*Équation 1.21*, l'activité globale de l'électrolyte devient :

$$\gamma_{\pm A_mB_n}^{m+n} = \left(\gamma_{A^{\alpha+}}\right)^m \cdot \left(\gamma_{B^{\beta-}}\right)^n \quad (1.21)$$

$$\left(a_{A^{\alpha+}}\right)^m \cdot \left(a_{B^{\beta-}}\right)^n = \gamma_{\pm A_mB_n}^{m+n} \cdot \left(C_{A^{\alpha+}}\right)^m \cdot \left(C_{B^{\beta-}}\right)^n \quad (1.22)$$

En solution, les électrolytes souffrent d'un certain degré de dissociation :

Quand ils se séparent totalement en ions, sans rester sous une forme moléculaire en solution, ils sont appelés électrolytes forts ($\gamma_i/\gamma_{i,éq} \rightarrow 1$).

Quand il y a encore des ions présents, dont une quantité substantielle sous forme moléculaire, les électrolytes sont appelés faibles ($\gamma_i/\gamma_{i,éq} \rightarrow 0$).

Donc, si «A_mB_n» est un électrolyte fort, les concentrations des ions libres «$A^{\alpha+}$» et «$B^{ß-}$» sont directement égales à ses concentrations respectives, pondérées par les coefficients stœchiométriques «m» et «n». Mais quand la dissociation est partielle, des complexes intermédiaires apparaissent dans la solution, dont la nature et la composition deviennent très complexes.

Afin d'accéder aux coefficients d'activités des électrolytes d'intérêt, la notion d'ions constitutifs est introduite. Un coefficient d'activité « stœchiométrique » moyen est défini en considérant que «C_A» et «C_B» sont les concentrations des ions constitutifs, pondérées par les coefficients stœchiométriques correspondants, qui représentent la somme de toutes les espèces en solution contenant respectivement les ions «A» et «B».

$$\gamma_{\pm,Stœ}^{m+n} = \left(\gamma_{A^{\alpha+}}^m \cdot \gamma_{B^{\beta-}}^n\right) \quad (1.23)$$

, et qui peut être obtenu expérimentalement.

Finalement, en tenant en compte des considérations précédentes, l'activité globale de l'électrolyte « A_mB_n » devient [Lalleman 2012] :

$$a_{A_mB_n} = (a_A)^m \cdot (a_B)^n = \left(\gamma_A \cdot C_A\right)^m \cdot \left(\gamma_B \cdot C_B\right)^n = \gamma_{\pm,Stœ}^{m+n} \cdot C_A^m \cdot C_B^n \quad (1.24)$$

, qui sera ultérieurement utilisée pour calculer la sursaturation.

En retournant au potentiel chimique et en tenant compte de la définition d'activité chimique, l'*Équation 1.18* devient :

$$\mu_i\left(T, P, \gamma_i, C_i\right) = \mu^o{}_i\,(T) + RT \cdot Ln\left(\gamma_i \cdot C_i\right) \quad (1.25)$$

La différence de potentiel chimique «Δμ» de l'espèce en solution entre deux états d'équilibre est la force motrice de la précipitation. En considérant les *Équations 1.19 et 1.24*, «Δμ» peut s'écrire en fonction des activités chimiques. Avec «a_i» et «μ_i» et «$a_{i,éq}$» et «$\mu_{i,éq}$» les activités chimiques et les potentiels chimiques à l'état solide et à l'équilibre :

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i,éq} \quad \Rightarrow \quad \mu_i - \Delta\mu_i = \mu_{i,éq} \quad (1.26)$$

$$\mu_i - \Delta\mu_i = \mu^o{}_{i,éq} + RT \cdot Ln\left(\gamma_{i,éq} \cdot C_{i,éq}\right) \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \left[\mu^o{}_{i,éq} + RT \cdot Ln\left(\gamma_{i,éq} \cdot C_{i,éq}\right)\right] \quad (1.27)$$

$$\Delta\mu_i = \left[\mu^o{}_i + RT \cdot Ln(\gamma_i \cdot C_i)\right] - \left[\mu^o{}_{i,éq} + RT \cdot Ln\left(\gamma_{i,éq} \cdot C_{i,éq}\right)\right] \quad (1.28)$$

$$\Delta\mu_i = RT \cdot Ln\left(\frac{\gamma_i \cdot C_i}{\gamma_{i,éq} \cdot C_{i,éq}}\right) = RT \cdot Ln\left(\frac{a_i}{a_{i,éq}}\right) \quad (1.29)$$

, en supposant «$\mu^o{}_i(T) = \mu^o{}_{i,éq}(T)$».

Indirectement, l'activité chimique fait intervenir le calcul de forces ioniques : le coefficient d'activité d'une espèce est fonction des concentrations des autres espèces en solution, donc son calcul prend en compte les concentrations et l'influence des autres espèces. La Théorie de Debye-Hückel pour une solution fortement diluée ($\gamma_i/\gamma_{i,éq} \rightarrow 1$) décrit cette relation entre le coefficient d'activité moyen de l'espèce considérée et les activités des «N» espèces, qui n'est valable que pour «$I < 10^{-2}$ mol/L » :

$$\log \gamma_i = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot I^{1/2} \quad (1.30)$$

, en tenant compte que «A» est la constante de Debye-Hückel, fonction de la température, «Z^+» et «Z^-» sont les charges cationiques et anioniques, et «I» est la force ionique exprimée par l'expression suivante [Mullin 2001]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} C_i \cdot z_i^2 \quad (1.31)$$

, avec « z_i » la valence de l'ion « i ».

Un autre paramètre qui peut être considéré pour exprimer l'écart à l'équilibre thermodynamique lors de la précipitation est l'*entropie du système* «S». La *variation d'entropie*, due aux transferts de matière entre la phase solide et liquide, à une température «T» à pression constante est donnée par la *relation de Gibbs-Duhem* simplifiée [Solimando 1990] [Garside et al. 1990] :

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \left(\mu_{i,Liquide} - \mu_{i,Solide}\right) \cdot dn_i \quad (1.32)$$

Le transfert de matière entre phases dépend du *nombre de particules* «dn_i» de type «i» présents dans le système :

- De la phase liquide vers la phase solide si «$dn > 0$».
- De la phase solide vers la phase liquide si «$dn < 0$».

Pour un système fermé irréversible et spontané, la *deuxième loi de la thermodynamique* impose que le système évolue vers l'équilibre de façon à ce que l'entropie augmente, c'est à dire «$dS > 0$».

D. EXPRESSION DES EQUILIBRES, DE LA SOLUBILITE ET DE LA SURSATURATION

D.1. EXPRESSION DES EQUILIBRES

En chimie de base, les constantes d'équilibre sont dépendantes des concentrations des espèces qui interviennent dans la réaction. Plus précisément, elles doivent être représentées par les activités des espèces. En tenant compte de l'*Équilibre 1.11*, de l'*Équation 1.12* et de la définition de l'activité, la constante thermodynamique d'équilibre peut s'exprimer comme :

$$K = \frac{\left(a_{A_mB_n}\right)^p}{\left(a_{A^{\alpha+}}\right)^m \cdot \left(a_{B^{\beta-}}\right)^n} = \frac{\left(\gamma_{A_mB_n}\right)^p}{\left(\gamma_{A^{\alpha+}}\right)^m \cdot \left(\gamma_{B^{\beta-}}\right)^n} \cdot \frac{[A_mB_n]^p}{[A^{\alpha+}]^m \cdot [B^{\beta-}]^n} \quad (1.33)$$

En terme de notation, «K» est réservée pour les constantes thermodynamiques des réactions simples, tandis que «ß» illustre les constantes d'équilibre de complexation.

D.2. EXPRESSION DE LA SOLUBILITE

Le *produit de solubilité* «K_{PS}» est défini pour classer les composés en fonction de cette propriété. Plus il est faible, plus la substance est insoluble.

La formule qui définit K_S est :

$$K_{PS} = a^m_{A^{\alpha+}_{eq}} \cdot a^n_{B^{\beta-}_{eq}} \quad (1.34)$$

, avec $a_{A^{\alpha+}_{eq}}$ et $a_{B^{\beta-}_{eq}}$ les activités des espèces $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta-}$ à l'équilibre.

La solubilité d'un composant dans un solvant peut être exprimée par [Reid et al. 1987] [Reid et Sherwood 1958] :

$$\text{Ln } \gamma_i x_i = -\frac{\Delta H_f}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (1.35)$$

Elle dépend de l'enthalpie de fusion du composé «$\Delta H_{f,i}$» et de sa température de fusion «T_f».

D.3. EXPRESSION DE LA SURSATURATION

Sur la base des concepts de concentration molaire «C», d'activité chimique «a», de coefficient d'activité «γ» et de produit de solubilité «K_{PS}» de la solution réactionnelle à l'état ou non d'équilibre, les expressions de la sursaturation à une température donnée sont :

- Rapport de sursaturation

$$S = \frac{C}{C_{éq}} \quad (1.36)$$

$$S = \left(\frac{a^m_{A^{\alpha+}} \cdot a^n_{B^{\beta-}}}{K_{PS}}\right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.37)$$

$$S = \gamma_{\pm,Stœ} \cdot \left(\frac{C_A^m \cdot C_B^n}{K_{PS}} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.38)$$

- Sursaturation relative

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{éq}} \quad (1.39)$$

$$\sigma = \left(\frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{PS}} \right)^{\frac{1}{m+n}} - 1 \quad (1.40)$$

$$\sigma = \left(\frac{\gamma_{\pm,Stœ} \cdot (C_A^m \cdot C_B^n)^{\frac{1}{m+n}} \cdot K_S^{\frac{1}{m+n}}}{K_{PS}^{\frac{1}{m+n}}} \right) = \gamma_{\pm,Stœ} \cdot \left(\frac{C_A^m \cdot C_B^n}{K_{PS}} \right)^{\frac{1}{m+n}} - 1 = S - 1 \quad (1.41)$$

- Sursaturation absolue

$$s = \Delta C = C - C_{éq} \quad (1.42)$$

$$s = \left(a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n \right)^{\frac{1}{m+n}} - K_{PS}^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.43)$$

$$s = \gamma_{\pm,Stœ} \cdot (C_A^m \cdot C_B^n)^{\frac{1}{m+n}} - K_{PS}^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.44)$$

Lorsque la solubilité est atteinte, la solution est saturée (S=1). Quand une solution a une concentration de soluté qui dépasse la valeur de la solubilité, elle est sursaturée (S>1), cette condition est nécessaire pour la formation des cristaux ; dans le cas contraire, elle est sous-saturée (S<1).

La *sursaturation relative* «σ», dans un cristallisoir industriel, prend des valeurs comprises entre 10^{-4} et 10^6 et parfois plus élevées [Mersmann et al. 2002].

La *sursaturation* peut être définie par la différence de potentiel chimique du solide en solution et sous sa forme cristalline. Quand le potentiel chimique du soluté en solution est supérieur à celui du solide précipité, le phénomène de précipitation a lieu [Bennema et Hurle 1993].

D'après l'*Équation 1.29*, la **différence de potentiel chimique** «Δμ» intervient indirectement sur l'expression adimensionnelle de la sursaturation [Mullin 2001] :

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \ln\left(\frac{\gamma_i \cdot C_i}{\gamma_{i,éq} \cdot C_{i,éq}} \right) = \ln\left(\frac{a_i}{a_{i,éq}} \right) = \ln(S) \quad (1.45)$$

Dans le cas de solutions très diluées, la *différence de potentiel chimique* «Δμ» peut être exprimée par l'*Équation 1.46*, [Mullin 2001] :

$$\Delta\mu = \mu_{sursaturée} - \mu_{saturée} = k_B \cdot T \cdot \ln(S) \quad (1.46)$$

et dépend du *rapport de sursaturation* «S».

À partir de l'*Équation 1.32*, relative à l'*entropie* «S» du système, la différence «$\mu_{i,Liquide} - \mu_{i,Solide}$» est considérée comme l'expression de la *sursaturation*.

- Si «$\mu_{i,Liquide} - \mu_{i,Solide} > 0 \Rightarrow dn_i > 0$», la précipitation a lieu.
- Si «$\mu_{i,Liquide} - \mu_{i,Solide} < 0 \Rightarrow dn_i < 0$ », le précipité sera solubilisé.

1.3.3. MECANISMES DE PRECIPITATION

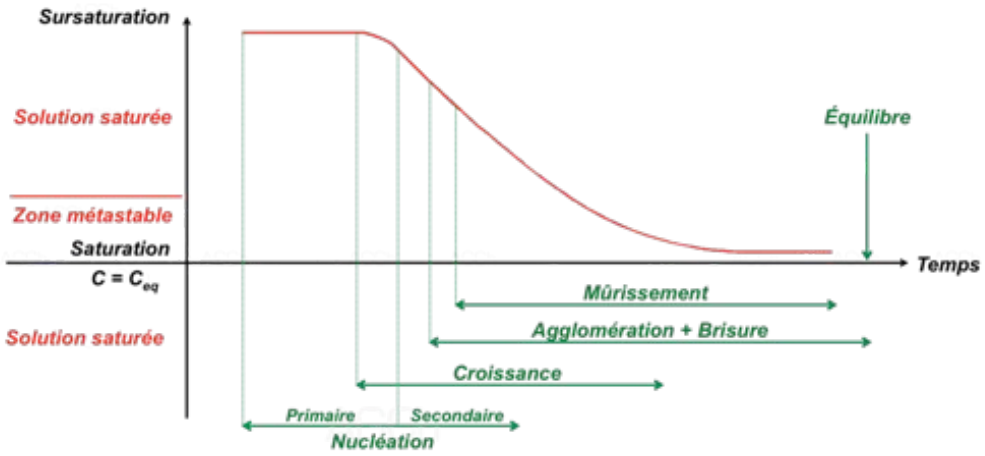


Figure 1.9 – *Schéma général des mécanismes de précipitation en fonction de la sursaturation.*

D'une manière générale, la *Figure 1.9* montre les mécanismes de la précipitation, dépendant de la valeur de la sursaturation. Ils peuvent se produire consécutivement ou simultanément.

Les étapes élémentaires de la précipitation sont montrées sur la *Figure 1.10* :

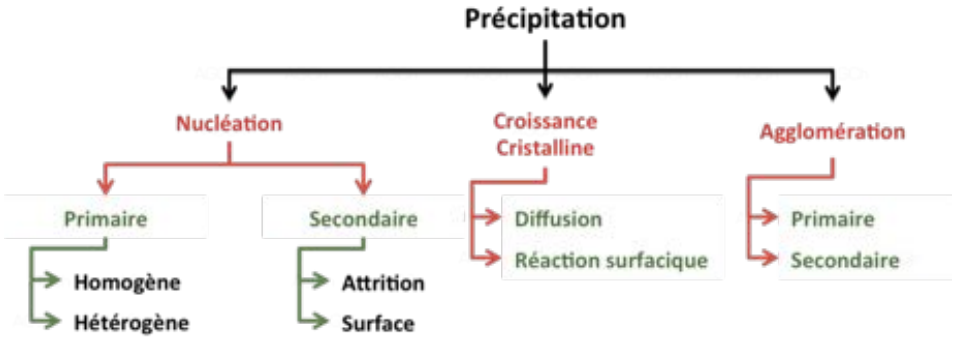


Figure 1.10 – *Schéma résumant les processus de précipitation, pris en compte dans le cadre de la thèse.*

1.3.3.1. NUCLEATION

La nucléation, aussi appelée germination, constitue le déclenchement de la précipitation dans une solution sursaturée. Cette étape correspond à la naissance des plus petits cristaux, nucléi ou germes, thermodynamiquement stables. Ce phénomène peut être induit par agitation, choc mécanique,

friction et pression extrême [Berkeley 1912] [Young 1911], et influencé par des champs électriques ou magnétiques, décharges électriques, lumière ultraviolette, rayons X et gamma, et irradiation sonique ou ultrasonique [Khamskii 1969].

Différents processus d'initialisation de la nucléation ont été proposés. La théorie classique (CNT) [Zeldovich 1943] [Frenkel 1939] [Becker et Döring 1935] [Volmer et Weber 1926], la plus acceptée, considère le mécanisme par regroupement de molécules de soluté et la formation d'agrégats par collision bimoléculaire, constituant des nucléi instables : formation et dissolution très rapide. Avec une augmentation de la sursaturation, ils deviennent plus grands et structurés, dépassant la taille critique «r_c», et forment un nucléi stable, qui présente les propriétés d'une phase solide. L'agrégation et la dissociation de molécules sont donc les processus qui, par concurrence, provoquent la formation des nucléi.

A. MECANISMES DE NUCLEATION

Il est possible de distinguer deux types différents de nucléation. Chacun s'impose dans un domaine précis de sursaturation :

A.1. NUCLEATION PRIMAIRE

Ce type de nucléation se caractérise par l'apparition spontanée des nucléi dans une solution mère aux sursaturations élevées. En fonction de son origine, le mécanisme peut être homogène ou hétérogène :

- Nucléation primaire homogène, si les nucléi apparaissent spontanément au sein de la solution mère. Le processus est rapide en comparaison au mélange des réactifs ; donc, les réactifs doivent être rapidement mélangés afin d'obtenir une sursaturation spatialement homogène.

- Nucléation primaire hétérogène, si les nucléi proviennent de la présence d'impuretés [Klein et al. 1990] ou du contact avec une interface solide (parois du réacteur, agitateur, contre-pales,…). Ce phénomène est très souvent rencontré dans l'industrie.

A.2. NUCLEATION SECONDAIRE

Ces mécanismes secondaires sont attribués à la présence de cristaux formés précédemment par nucléation primaire ou ajoutés à la solution. Ceux-ci sont classés différemment selon les auteurs. Par exemple, les travaux de [Strickland-Constable 1968] décrivent plusieurs mécanismes différents : mécanisme initial (poussières de cristaux), mécanisme aiguille (arrachement des ex-croissances fragiles), mécanisme polycristallin (fragmentation de cristaux fragiles) et mécanisme de collisions (interaction des cristaux entre eux ou avec des parties de précipitateur).

Ce mécanisme se produit même à faibles sursaturations, mais peut être négligé aux sursaturations élevées. Plusieurs phénomènes de nucléation secondaire ont été étudiés dans la littérature [Rousseau et al. 2003] [Rawlings et al. 1993] [Ottens et Jong 1973], mais les plus communément considérés sont :

- Nucléation secondaire d'attrition : les nucléi sont formés par collisions, notamment décomposées en cristal-cristal, cristal-paroi ou cristal-agitateur.

- Nucléation secondaire de surface : les dendrites et les agrégats de molécules sont détachés et cassés par cisaillement. En fonction de leur taille par rapport à la taille critique, ces nucléi peuvent croitre ou se dissoudre.

B. ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Les processus de nucléation primaire et secondaire ont lieu par le franchissement d'une barrière énergétique.

B.1. NUCLEATION PRIMAIRE HOMOGENE

L'énergie nécessaire pour la création d'une entité cristalline d'après le bilan de la relation de Gibbs et Volmer, est définie par la variation de l'énergie libre du système «ΔG» :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \qquad (1.47)$$

Au regard du schéma explicatif montré par la *Figure 1.11*, ces énergies ont pour définition:

- *Variation de l'énergie libre de surface* «ΔG_S» : excès d'énergie libre liée à la formation d'une interface liquide-solide. Elle est la différence entre l'intérieur de la particule et sa surface.
- *Variation de l'énergie de volume* «ΔG_V» : gagnée dans la formation des « clusters » nécessaires à la formation du nucléi. Elle est l'excès entre une particule de taille importante (r=∞) et le soluté en solution dans une solution saturée [Mullin 2001].

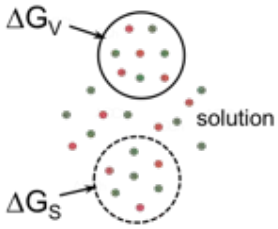


Figure 1.11 – *Schéma des énergies libres nécessaires à la nucléation homogène.*

$$\Delta G_S = \varphi_S \, r^2 \, \Gamma_{SL} = \underbrace{4 \pi r^2}_{\text{sphères}} \Gamma_{SL} > 0 \qquad (1.48)$$

$$\Delta G_V = \varphi_V \, r^3 \, \overline{\Delta G_V} = \underbrace{\frac{4}{3} \pi r^3}_{\text{sphères}} \overline{\Delta G_V} < 0 \qquad (1.49)$$

, avec «r» le rayon de la particule, «φ_V» le facteur de forme volumique, «φ_S» le facteur de forme surfacique, «Γ_{SL}» la tension superficielle cristal-solution, et «$\overline{\Delta G_V}$» la variation d'énergie de transformation par unité de volume :

$$\overline{\Delta G_V} = \frac{k_B \, T}{v_i^s} \cdot \text{Ln}\,(S) < 0 \qquad (1.50)$$

, dépendant du rapport de sursaturation «S», de la température «T», de la constante de Boltzmann «k_B» ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K) et du volume molaire du solide «v_i^s».

La solution tend vers l'équilibre thermodynamique en libérant sous forme solide l'excédent de soluté qu'elle contient (c.f. *Figure 1.12*):

- Si «S < 1 ⇒ ΔG > 0», pas de solide formé.
- Si «S > 1 ⇒ ΔG > 0 ⇒ $\Delta G_{max} = \Delta G_{crit.}$», la variation d'enthalpie libre passe par un maximum, critique où de formation, correspondant à des nucléi de rayon égal au rayon critique.

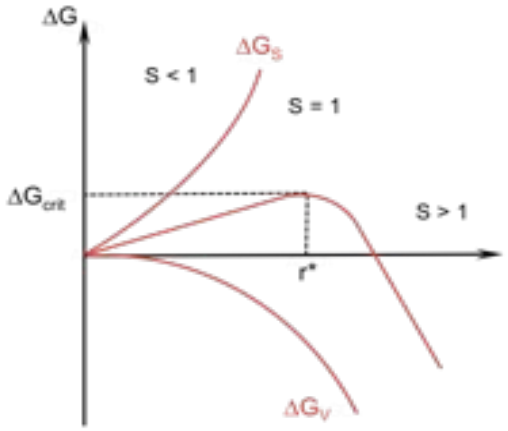


Figure 1.12 – *Énergie totale de formation et rayon critique lors de la nucléation homogène [Haussonne 2005].*

«ΔG_{crit}» est l'énergie minimum nécessaire pour obtenir les nucléi stables de taille minimale «r_{crit}».

- Quand «$r > r_{crit}$», ils sont aptes à la croissance cristalline (c.f. *Paragraphe 1.3.7.2*).
- Quand «$r < r_{crit}$», les particules se redissolvent dans la solution avant d'avoir pu atteindre le stade de la croissance.

Si les particules sont de forme sphérique, les équations de «r_{crit}» et de «ΔG_{crit}» s'écrivent :

$$\Delta G_{crit} = \frac{32\ \Gamma_{SL}^{3}\ v_i^{s2}}{[k_B\ T\ Ln\ (S)]^2} \qquad (1.51)$$

$$r_{crit} = \frac{4\ \Gamma_{SL}\ v_i^{s}}{k_B\ T\ Ln\ (S)} \qquad (1.52)$$

B.2. NUCLEATION PRIMAIRE HETEROGENE

Pour la nucléation primaire hétérogène, la variation d'énergie libre totale «$\Delta G'_{crit}$» est inférieure à celle du mécanisme primaire homogène, mais proportionnelle :

$$\Delta G'_{crit} = \Delta G_{crit} \cdot \Phi' \qquad (1.53)$$

, avec un facteur géométrique correctif «Φ», correspondant à l'angle de contact ou de mouillage «θ» entre le nucléi et la surface, c.f. *Figure 1.13* [Mersmann 1996].

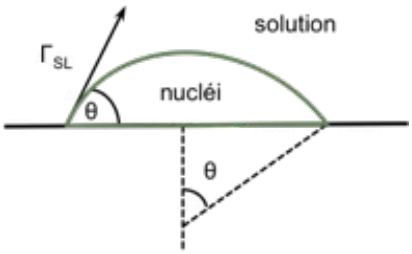


Figure 1.13 – *Tension interfaciale et angle de contact intervenant lors de la nucléation primaire hétérogène.*

$$\Phi' = \frac{(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)}{4} \qquad \text{avec} \qquad 0 < \Phi' < 1 \qquad (1.54)$$

«$\Delta G'_{crit}$» dépend de la tension surfacique «Γ_{SL}», d'après la formulation obtenue par Volmer en 1939 [Kashchiev 2000] :

$$\Delta G_{hetérogène} = \left(\left(-\frac{\pi r^3}{3} \left|\overline{\Delta G_V}\right| + \pi r^2 \Gamma_{SL} \right) \cdot (2-3\cos\theta + \cos^3\theta) \right) \quad (1.55)$$

C. ASPECTS CINETIQUES

C.1. NUCLEATION PRIMAIRE

La vitesse de nucléation «R_N» peut être exprimée mathématiquement par une expression de type Arrhenius. «R_N» montre l'efficacité du processus de nucléation, selon Volmer : le nombre de particules élémentaires stables formées par unité de temps et de volume de suspension à une certaine température [Mersmann 1996] [Jancic et Grootscholen 1984].

$$R_N = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{k_B T} \right) = A \cdot \exp\left(-\frac{32\, \Gamma_{SL}^3\, v_i^{s2}}{(k_B T)^3 \cdot [\mathrm{Ln}\,(S)]^2} \right) \quad (1.56)$$

, avec une constante pré-exponentielle « A ».

C.2. NUCLEATION SECONDAIRE

La vitesse de nucléation secondaire «R_N» a été établie pour différents systèmes lors de nombreuses études [Mathis-Lilley et Berglund 1985] [Garside et al. 1979] [Garside et Larson 1978] [Denk et Botsaris 1972]. Comme énoncé précédemment, ce mécanisme est influencé par plusieurs paramètres. Sur la base des travaux précédents et de l'intérêt de déterminer précisément les paramètres qui font varier le mécanisme, l'expression la plus générale est :

$$R_N = k_S \cdot \varepsilon^q \cdot \sigma^b \cdot C_C^m \quad (1.57)$$

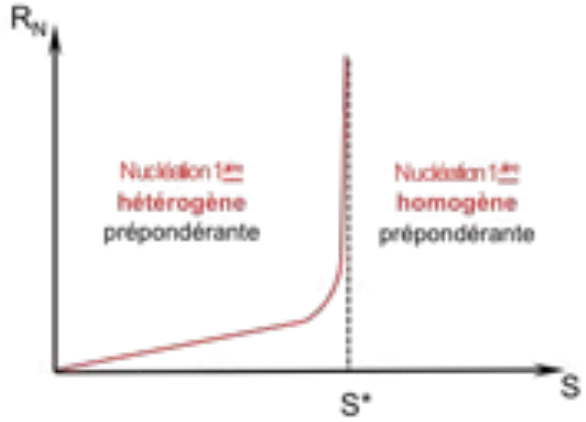


Figure 1.14 – *Domaine de prédominance de la nucléation primaire.*

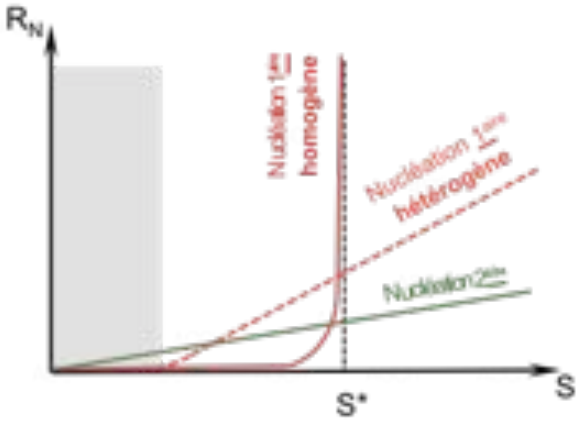


Figure 1.15 – *Domaine de prédominance des nucléations primaire et secondaire.*

, avec la sursaturation relative «σ» comme la force motrice du système, «k_S» la constante cinétique (dépendant de la thermodynamique : la température, les impuretés et la présence d'autres espèces

chimiques en solution), «C_C» la concentration de cristaux présents dans la suspension, «ε» l'énergie transmise par l'agitateur par unité de masse de suspension, et les exposants «q, b, m», qui varient avec la nature des cristaux et les conditions hydrodynamiques.

Même si précédemment les vitesses de nucléation «R_N» ont été exprimées pour différentes sursaturation, son évolution peut être détaillée d'une façon générale en fonction du rapport de sursaturation «S», pour aboutir à une meilleure compréhension du domaine de prédominance de chaque mécanisme.

La *Figure 1.14* compare les ordres de grandeur des deux mécanismes de nucléation primaire. La nucléation primaire homogène prédomine aux sursaturations élevées, tandis que l'hétérogène domine en dessous d'une certaine valeur maximale de «S», où une asymptote est présente. Entre «S=0» et cette valeur maximale, «R_N» augmente linéairement.

Les *Figures 1.15 et 1.16* comparent tous les types de nucléation. Il est remarquable que les deux mécanismes primaire hétérogène et secondaire, évoluent linéairement, en comparaison avec la nucléation primaire homogène (asymptote à «S*»), qui prédomine aux sursaturations élevées. Ainsi,

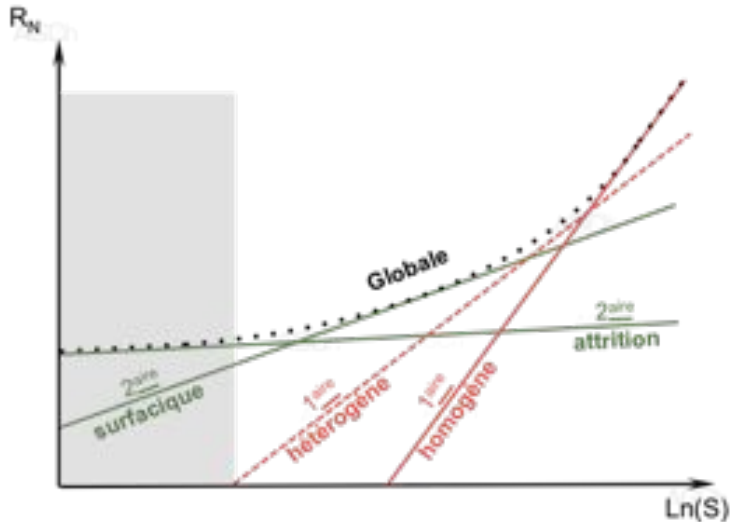


Figure 1.16 – *Variation de la vitesse globale de nucléation (pointillés), les vitesses primaire (rouge) et secondaire (vert) en fonction du logarithme népérien de la sursaturation.*

la nucléation secondaire domine aux très faibles sursaturations (c.f. zone ombrée de la *Figure 1.15*).

D'autres études ont illustré avec plus de détails la zone «1 < S < S*». La *Figure 1.16* représente les vitesses de nucléation primaire (homogène et hétérogène) et secondaire (surfacique et d'attrition) par des lignes droites de différentes pentes. La vitesse globale est obtenue et représentée par la courbe pointillée. Également détaillée sur la *Figure 1.16*, la nucléation secondaire prédomine aux très faibles sursaturations (voir zone ombrée).

D. TEMPS D'INDUCTION ET TEMPS DE LATENCE

Le temps d'induction est l'intervalle entre le mélange des solutions réactionnelles et l'apparition des cristaux ; ainsi, en simplifiant, il représente le temps nécessaire pour la formation de nucléi de taille

critique. Cette période peut durer entre quelques microsecondes et plusieurs jours, en fonction de la sursaturation, du niveau d'agitation, de la présence d'impuretés, de la viscosité, etc… [Mullin 2001].

La théorie classique de la nucléation primaire prend en compte des conditions idéales d'état d'équilibre et prédit que la nucléation est immédiate lorsque la sursaturation apparait. L'existence du temps d'induction dans un système sursaturé contredit cette théorie, raison pour laquelle cette durée a dû être définie par la somme de différentes étapes (c.f. *Figure 1.17*) :

- **Temps de relaxation** «t_r», nécessaire pour aboutir à l'état de quasi-équilibre, dépendant très fortement de la viscosité et de la diffusivité.
- **Temps de formation** des nucléi stables «t_n», dépendant de la sursaturation, qui influence la taille des nucléi critiques [Söhnel et Mullin 1988].
- **Temps de croissance** de nucléi jusqu'à une taille détectable «t_g», dépendant de la taille des nucléi et de la vitesse de croissance.

$$t_{induction} = t_r + t_n + t_g \tag{1.58}$$

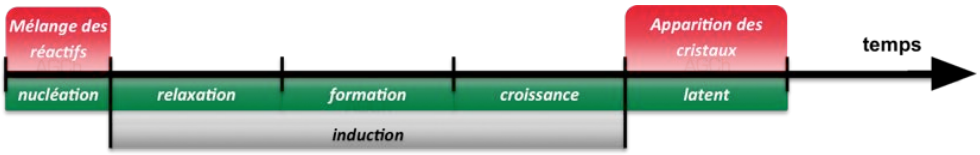


Figure 1.17 – *Représentation des temps lors de l'évolution de la nucléation.*

Une autre étape différenciée de la période d'induction est la **période de latence**, surtout au sein des systèmes à faible sursaturation. Le temps de latence est défini comme le moment où les premiers cristaux sont identifiables visuellement : un changement significatif du système est observé (e.g. une très fort nucléation).

Nielsen décrit une approche empirique du phénomène de nucléation en exprimant le temps d'induction en fonction de la concentration initiale «C» de la solution sursaturée [Nielsen 1964] :

$$t_{induction} = k \cdot C^{(1-p)} \tag{1.59}$$

, avec « k » une constante et « p » le nombre de molécules dans un nucléi critique.

Avec les études de Söhnel et Mullin, le temps d'induction et le rapport de sursaturation «S» sont reliés [Söhnel et Mullin 1978-b]. Il faut rappeler que le mécanisme limitant est toujours le plus lent. Ils considèrent trois possibilités :

- **tn >> tg** : la nucléation est le phénomène limitant, faisant en sorte que «$t_{induction}$» est inversement proportionnel à la cinétique de nucléation, et la relation entre «Ln($t_{induction}$)» et «1/ [Ln (S)]^2» est linéaire :

$$t_{induction} = A_{induction} \cdot \exp\left(\frac{B}{[Ln(S)]^2}\right) \tag{1.60}$$

, «B» étant le paramètre cinétique de la nucléation primaire.

- **tn << tg** : la croissance contrôle le processus. «Ln($t_{induction}$)» est linéairement dépendant de :
  - «1/ [Ln (S)]», pour un mécanisme de croissance mono ou polynucléaire.
  - «1/ [Ln (S-1)]», pour un mécanisme de croissance en spirale.
- **tn ≈ tg** : la nucléation et la croissance sont du même ordre de grandeur. Dans le cas où la croissance est contrôlée par la diffusion, il est possible d'écrire une relation linéaire entre «Ln($t_{induction}$)» et «1/ [Ln (S)]^2».

La présence d'impuretés solubles peut affecter le temps d'induction, mais aucune tendance générale ne ressort de la littérature, (certaines études montrent une augmentation du temps d'induction avec la présence d'ions Fe^{+3} et Cr^{+3} comme impuretés au sein des solutions aqueuses de sels inorganiques, alors que d'autres n'indiquent aucune variation [Mullin 2001]).

1.3.3.2. CROISSANCE CRISTALLINE

Dans une solution sursaturée où un nombre suffisant de nucléi stables de taille égale ou supérieure à la taille critique «L_{crit}» est présent, la croissance de ces nucléi conduit à des cristaux visibles.

Un cristal est limité par un ensemble de faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal, en constituant sa morphologie.

La croissance cristalline est un processus dynamique caractérisé par l'empilement à la surface du cristal de nouvelles entités présentes dans la solution, e.g. atomes, molécules, ions, molécules hydratées, qui se logent dans des sites préférentiels. Le nombre d'unités qui s'attachent au cristal est supérieur au nombre qui s'en détachent. Lorsque l'équilibre est atteint, la croissance cristalline s'arrête.

La croissance d'un cristal est la cinétique la plus lente due au fait que seulement les faces augmentent leur taille [Veesler et al. 2002]. Le contrôle de ce phénomène demande une grande précision expérimentale. Par exemple, dans le cas de la formation de monocristaux, les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline ont lieu simultanément. Les vitesses «G» et «R_N» dépendent de la sursaturation à une puissance «x» [Tamain 2011] [Andrieu-Bertrand 1999] [De Jong 1984] :

- Nucléation primaire : $3 < x < 100$
- Nucléation secondaire : $0,5 < x < 3$
- Croissance cristalline : $1 < x < 3$

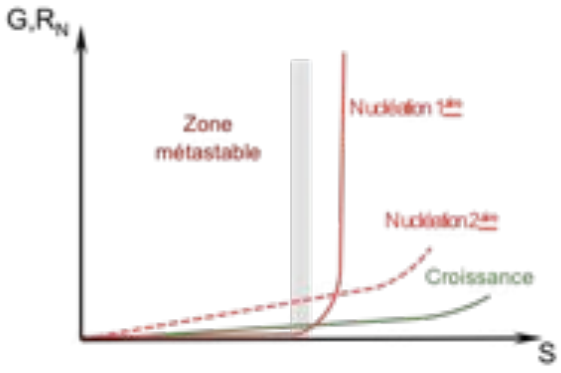


Figure 1.18 – *Schéma comparatif des vitesses de nucléation et croissance cristalline en fonction de la sursaturation [Andrieu-Bertrand 1999].*

La *Figure1.18* représente l'évolution de ces vitesses en fonction du rapport de sursaturation «S». Si la croissance doit être prépondérante sur la nucléation primaire ($G > R_{N,primaire}$) il est nécessaire de travailler dans une zone de sursaturation très étroite (c.f. zone grisée).

Un grand nombre de théories ont été développées pour expliquer la croissance cristalline [Genck 2003] [Dirksen et Ring 1991]. Une des études les plus importantes propose un modèle de vitesse de croissance, nommé «Loi ΔL», selon laquelle «G» est indépendant de la taille des particules.

Globalement, le phénomène de croissance est contrôlé par la diffusion des molécules à travers la couche limite et par l'intégration des molécules à la surface du cristal.

La vitesse de croissance cristalline peut être exprimée de manière générale par :

- «v_{hkl}» : vitesse d'avancement linéaire d'une face d'orientation «hkl».
- «G» : vitesse globale de croissance.

$$m = \frac{1}{A_P} \cdot \frac{dM_C}{dt} = \frac{6\,\phi_V}{\phi_S}\rho_C \cdot \frac{dM_C}{dt} = \frac{6\,\phi_V}{\phi_S}\rho_C \cdot \bar{v} = \frac{3\,\phi_V}{\phi_S}\rho_C \cdot G \qquad (1.61)$$

, ou plus simplement :

$$G = \frac{dL}{dt} \qquad (1.62)$$

, avec «m» le *flux massique vers une face cristalline*, «A_P» l'*aire d'une face*, «ρ_C la *masse volumique du cristal*, «$\bar{v}$» la *vitesse de croissance linéaire moyenne du cristal*, «M_C» la *masse molaire de cristal/agrégat*, «L» la *taille caractéristique de cristal*.

A. THEORIE DES ENERGIES DE SURFACE

Gibbs (1878) a suggéré que l'énergie libre totale d'un cristal en équilibre avec le milieu qui l'entoure à une température, une pression et à volume constant, doit être minimale. Les faces cristallines des cristaux ont une certaine énergie de surface et une capacité à croître, qui sont inversement proportionnelles à la densité des faces cristallines [Mullin 2001]. Celles ayant des densités réticulaires basses vont croître plus rapidement que celles avec des densités réticulaires plus importantes. La vitesse de croissance d'une face est mesurée par la vitesse d'avancement du solide à la surface.

Si un cristal augmente sa taille au sein d'une solution sursaturée, en tenant compte du volume, ses faces vont se développer de façon à ce que l'énergie libre de surface du cristal soit minimale : le cristal a une forme finale d'équilibre. La forme extérieure ou faciès (forme de croissance) est la conséquence des vitesses relatives de croissance des faces.

L'énergie minimale, en constituant la relation de base de cette théorie, est calculée à partir de l'*Équation 1.63* [Tiller 1990] :

$$\min\left(\sum_{i}^{N} a_i \cdot g_i\right) \tag{1.63}$$

, avec «a_i» l'aire surfacique et «g_i» l'énergie libre de surface par unité de surface, pour la face «i», et pour «N» faces.

En regardant cette expression, l'effet de la sursaturation sur le mécanisme de croissance cristalline n'est pas mis en jeu dans cette théorie.

B. THEORIE DE LA COUCHE D'ABSORPTION

B.1. THEORIE DE KOSSEL-STRANSKI-VOLMER (KSV)

Le premier modèle de cette théorie a été développé par Kossel et Stranski (1934) [Kossel 1934]. Les faces qui forment la morphologie du cristal présentent des rugosités (terrasses, marches, crans ou, plus correctement, monocouches de hauteur monoatomique) qui constituent des sites de formation [Mullin 2001].

Ultérieurement, [Volmer 1939] explique, avec la théorie de la couche d'absorption, la croissance d'un cristal, comme un processus discontinu d'absorption de matériau couche par couche.

La théorie KSV [Vere 1987] explique la croissance des cristaux parfaits par l'obligatoire nucléation en surface d'une nouvelle couche. De même que pour le mécanisme de nucléation pure, la sursaturation doit dépasser un certain seuil. Les unités (atomes, ions, molécules) sont intégrées dans les sites actifs du cristal. Les forces attractives sont les plus fortes. Le processus finit quand une surface est complète.

Fondamentalement, cette théorie de Gibbs-Volmer est purement basée sur la thermodynamique. Les unités cristallines migrent vers la surface par le mécanisme de diffusion surfacique, et à l'interface, une couche d'absorption est formée par ces unités avant leur intégration, tout en étant en équilibre dynamique avec la solution. Chaque site de formation a une énergie de fixation, correspondant à celle qui doit être apportée sur chaque site de façon à ce que les unités puissent se fixer.

$$\Delta G = a \cdot \Gamma_{SL} + v \cdot \Delta G_V \tag{1.64}$$

, avec «a» l'aire surfacique et «v» le volume du nucléi, et «Γ_{SL}» la tension surfacique.

B.2. THEORIE DE CHAINES DE LIAISON PERIODIQUES

[Hartman et Perdock 1955] [Hartman 1973] ont développé l'idée de cristal de Kossel. Ces chaînes sont construites de liaisons fortes entre particules cristallisantes –atomes, ions, molécules ou groupes de molécules–. La *Figure 1.19* et le *Tableau 1.6* montrent les caractéristiques du modèle de cristal de Kossel qui détaille les différentes faces impliquées lors de la croissance des cristaux parfaits.

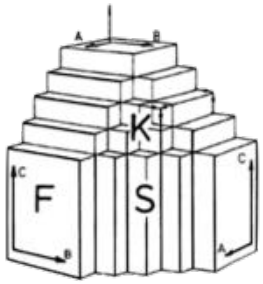


Figure 1.19 – *Schéma du modèle de cristal de Kossel qui montre les différents sites de croissance d'un cristal hypothétique.*

Tableau 1.6 – *Faces du modèle de cristal de Kossel.*

Symbole	Face à	Énergie de fixation	Vitesse de croissance
K (Kinks)	coin	ΔG_K	V_K
S (Stepped)	marches	ΔG_S	V_S
F (Flat)	plans	ΔG_F	V_F

Les énergies libres de fixation reliées à chaque face ont des valeurs différentes et, par conséquent, les vitesses de croissance associées suivent la même tendance :

$$|\Delta G_K| > |\Delta G_S| > |\Delta G_F| \quad \Rightarrow \quad V_K > V_S > V_F \tag{1.65}$$

Les faces planes ont une vitesse de croissance plus lente que les coins et les marches. Ces dernières, avec une vitesse de croissance plus importante, finiront par disparaître au profit des faces planes.

B.3. MODELE BIDIMENSIONNEL

Ce modèle explique le développement des nucléi à la surface du cristal par trois types de croissance [Dirksen et Ring 1991].

- Croissance mononucléi : le développement est couche par couche, initié dans un nucléi à la surface qui croît jusqu'à ce que toute la surface soit recouverte. À ce moment, un autre nucléi peut alors se développer.
- Croissance polynucléi : consiste en un mécanisme similaire à la croissance par mononucléi, mais simultanément par plusieurs nucléi.
- Croissance « Birth and Spread » : aussi appelé modèle de nucléation et étalement «B+S», plusieurs nucléi se développent simultanément et couvrent la surface, et, en même temps d'autres nucléi se développent sur la surface qui n'est pas encore recouverte. Ce modèle relie la vitesse de croissance à la sursaturation :

$$G_{B+S} = A_1 \cdot s^{5/6} \exp\left(\frac{A_2}{s}\right) \tag{1.66}$$

, avec «A_1, A_2» les constantes du système qui tiennent compte de la tension interfaciale et de la température [Mersmann 1995].

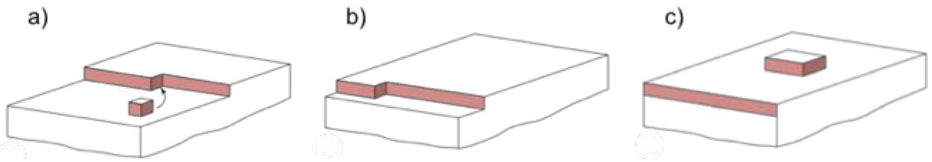


Figure 1.20 – *Représentation schématique de l'évolution de la couche : incorporation d'unités de croissance (a), avancement presque au bord du cristal (b) et formation du nucléi bidimensionnel (c).*

B.4. THEORIE DE BURTON-CABRERA-FRANK (BCF)

L'un des principaux inconvénients des premières théories de nucléation est le suivant : une fois que le bord plié «kinked» a reçu les unités suffisantes pour le déplacer vers le bord du cristal, il ne peut plus fonctionner comme un site de nucléation à basse énergie. La génération d'un nouveau bord pour lequel la sursaturation requise est typiquement de l'ordre du 50%. La théorie BCF (1951), appelée aussi de transition rugueuse, a montré comment les points de dislocations avec des composants de vis au niveau des surfaces de cristal émergentes agissent en tant que générateurs continus de surface offrant la possibilité d'une croissance continue à des sursaturations beaucoup plus faibles [Vere 1987].

Le deuxième concept important abordé par BCF est que le bord et la densité du pli, à savoir la rugosité de la surface, d'un plan cristallographique particulier, dépendent des forces de liaison entre les atomes interatomiques de surface et leurs voisins.

Avec le modèle BCF, les écarts des valeurs mesurées dans le cas d'une cinétique de croissance par le modèle bidimensionnel peuvent être expliqués [Boistelle et Aistier 1988] [Mersmann 1995], en tenant compte des dislocations présentes dans les cristaux réels.

La relation cinétique, dépendante de la sursaturation, est décrite par l'*Équation 1.67* :

$$G_{BCF} = \alpha_{BCF} \cdot s^2 \tanh\left(\frac{\beta_{BCF}}{s}\right) \qquad (1.67)$$

, avec «G_{BCF}» la vitesse de croissance, «α_{BCF}, β_{BCF}» les constantes relatives à la température et à la grandeur du pas des dislocations et «s» la sursaturation absolue.

Cette expression peut être simplifiée selon la valeur de « s » :

- Quand $s\downarrow \Rightarrow \frac{\beta}{s}\uparrow \Rightarrow \tanh\left(\frac{\beta}{s}\right) \approx 1 \Rightarrow G = \alpha s^2$ (1.68)
- Quand $s\uparrow \Rightarrow \frac{\beta}{s}\downarrow \Rightarrow \tanh\left(\frac{\beta}{s}\right) \approx \frac{\beta}{s} \Rightarrow G = \alpha \beta s$ (1.69)

L'imperfection des cristaux réels est reconnue dans l'étude des propriétés mécaniques des solides, par l'observation de leur résistance à la rupture – qui peut être cent fois plus faible que celle d'un cristal parfait. À la vue de la *Figure 1.21*, les dislocations peuvent résulter d'une opération de cisaillement (a) ; les cellules successives jalonnent (b) les marches d'un escalier hélicoïdal (c) le long

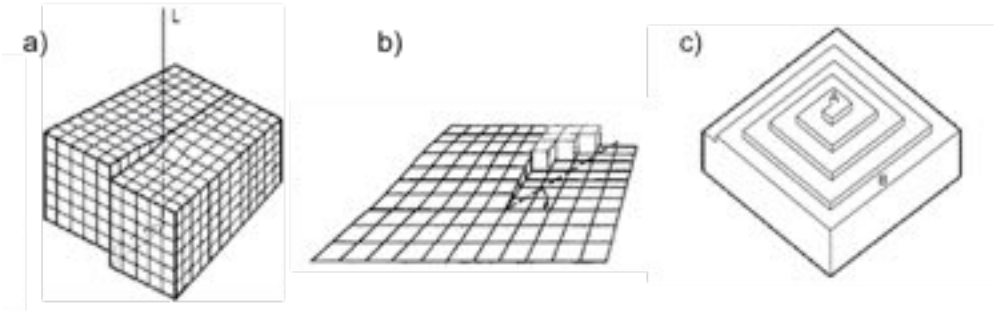


Figure 1.21 – *Schéma des mécanismes de croissance de type BCF : a) l'étape de surface produite par une dislocation vis émergente, b) surface de croissance montrant des sites de nucléation (traits pointillés), c) nucléation de l'étape d'enroulement dans la couche supérieure.*

duquel la croissance se produit. Après qu'une couche soit complètement déposée, la surface présente la même dislocation qu'au départ.

Plusieurs études des effets des dislocations ont montré qu'il est possible d'observer la croissance autour d'une dislocation [Jones 2000] [Ristic et al. 1997].

C. THEORIES DE DIFFUSION-REACTION

Berthoud et Valeton (1929) proposent que la croissance cristalline en solution sursaturée soit un processus qui résulte de la somme de deux étapes [Mersmann 1995] régies par des forces motrices différentes. La croissance est limitée par l'un de ces deux mécanismes en fonction du flux, de la sursaturation et de la nature des composants du système.

De nombreux phénomènes observés durant la croissance (e.g. l'effet des impuretés sur certaines faces, les vitesses différentes des faces cristallines) peuvent s'exprimer par cette théorie, conduisant à une modélisation plus fiable de la croissance cristalline [Harpinski 1985]. Les deux étapes sont :

- Étape de diffusion : ou transport des unités de croissance (atomes, ions, molécules), par diffusion du cœur de la solution à la surface du cristal. L'*Équation 1.70*, dérivée de la Loi de Fick exprime ce mécanisme [Clifford 1997] [Mersmann 1995] [Mullin 1992] [Jancic et Grootscholen 1984] :

$$\frac{dn}{dt} = k_d\, A \cdot (c - c_i) \qquad \text{ou} \qquad R_G = k_d \cdot (c - c_i) \tag{1.70}$$

, avec « dn/dt » la variation du nombre de moles par unité de temps, «R_G» le flux massique, «k_d» le coefficient de transfert de matière par diffusion, «c_i» la concentration à l'interface de la couche de diffusion et «c» la concentration dans le cœur de la solution, et «A» la surface du cristal.

- Étape de réaction : ou d''intégration ou transfert de l'unité de croissance à la surface d'un cristal par réaction. L'*Équation 1.71* décrit le phénomène [Clifford 1997] [Sobczak 1990] :

$$\frac{dn}{dt} = k_r\, B \cdot \left(c_i - c^*\right)^{n_r} \qquad \text{ou} \qquad R_G = k_r \cdot \left(c_i - c^*\right)^{n_r} \tag{1.71}$$

, avec «k_r» le coefficient de transfert de matière par réaction, «c*» la concentration d'équilibre ou la solubilité, «B» la surface du cristal, et «n_r» l'ordre partiel de la réaction d'intégration.

La *Figure 1.22* décrit, de manière simplifiée, les forces motrices mises en jeu lors de la croissance cristalline par diffusion et réaction.

La concentration à l'interface «c_i» est difficile à mesurer expérimentalement. Une relation simplifiée, plus couramment utilisée est donc exprimée par l'*Équation 1.72*. Elle permet de combiner les deux étapes, et une force

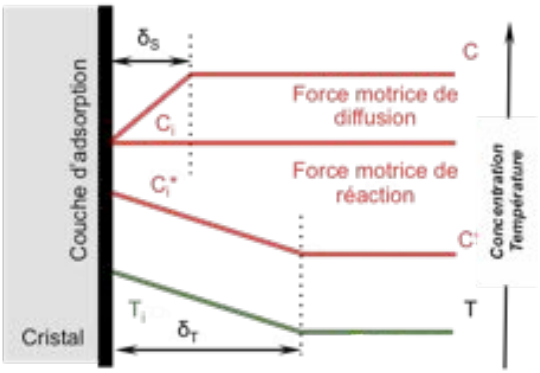


Figure 1.22 – *Schéma simplifié des différentes forces motrices concernées dans les mécanismes de diffusion et de réaction.*

motrice globale est considérée [Clifford 1987] [Harpinski 1985] :

$$\frac{dn}{dt} = K_G\, A \cdot \left(c - c^*\right)^g \qquad \text{ou} \qquad \frac{dR_G}{dt} = K_G \cdot \left(c - c^*\right)^g \tag{1.72}$$

, avec «K_G» le coefficient global de transfert de matière, «A» la surface du cristal, et «g» l'ordre global de croissance. «c – c*» est le gradient de concentration total, qui comprend le terme correspondant à l'étape de diffusion «$c - c_i$» et celui correspondant à la réaction «$c_i - c^*$».

La cinétique de croissance cristalline dépend très fortement de la valeur du coefficient «g». Dans le cas où :

$$g = 1 \;\Rightarrow\; \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \tag{1.73}$$

$$k_r \gg k_d \;\Rightarrow\; \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} \;\Rightarrow\; K_G = k_d \tag{1.74}$$

$$k_r \ll k_d \;\Rightarrow\; \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_r} \;\Rightarrow\; K_G = k_r \tag{1.75}$$

Que «g = 1» ou non, lorsque la réaction d'intégration est très rapide, le contrôle de la cinétique de croissance cristalline est limité par la diffusion ; à l'opposé, si la diffusion est très rapide, le contrôle de la cinétique de croissance cristalline est dû à la réaction d'intégration.

En pratique, «G» est reliée à la sursaturation (force motrice de la précipitation). Ainsi, la loi générale exprimée par l'*Équation 1.76* peut représenter les deux mécanismes possibles de croissance par diffusion et intégration :

$$G = K_G \cdot s^g \tag{1.76}$$

, avec différentes valeurs de «g» dépendant du mécanisme :

- «g = 1» pour un mécanisme BCF à sursaturations élevées.
- «g = 2» pour un mécanisme BCF à sursaturations faibles.
- «g > 2» pour un mécanisme B + S.

1.3.3.3. AGGLOMERATION

L'agglomération est un phénomène important pour l'augmentation de la taille des précipités. Ce phénomène a lieu à partir de la cémentation de plusieurs particules élémentaires [Gahn et Mersmann 1997] formées précédemment par nucléation, jusqu'à obtenir un ensemble homogène et cohérent qui se comporte comme une particule unique. Cette tendance est plus forte dans les systèmes à faible solubilité, même si elle peut se produire aux sursaturations moyennes. L'agglomération a lieu en parallèle de la nucléation et de la croissance, raison qui fait que ce mécanisme est difficile à étudier.

Le phénomène d'agglomération ne peut pas être négligé, du fait de son influence sur le dimensionnement d'unités de précipitation et à l'impact qu'il a sur la distribution de taille de particules (DTP) pour la plupart des procédés de précipitation.

Les facteurs principaux qui influencent l'agglomération sont [Jones 2002] : la sursaturation, la densité de la suspension, la taille des particules, l'agitation, la force ionique et la présence d'impuretés.

L'agglomération peut être classifiée en :

A. AGGLOMERATION PRIMAIRE

L'agglomération primaire se produit en provenance de monocristaux de taille inférieure à 1 µm. Ce phénomène s'explique par les mécanismes [Klein et al. 1990] :

- Croissance parallèle : par nucléation spontanée sur les faces en croissance ou nucléation primaire simultanée de plusieurs nucléi au même endroit.
- Croissance dendritique : croissance anormale de cristaux sous forme de dendrites.
- « Twinning » : Collage des cristaux par rapprochement des deux couches de diffusion.

Les types d'interactions qui interviennent dans ces mécanismes sont :

- Forces de Van der Waals.
- Forces d'interaction entre couches adsorbées à la surface des particules.
- Forces coulombiennes.

B. AGGLOMERATION SECONDAIRE

Ce type d'agglomération se produit à cause de la présence et du mouvement de plusieurs particules de taille plus importante, dans une suspension. Les mécanismes concernés sont [Jones 2002]:

- Agrégation péricinétique : par mouvement Brownien des petites particules (<1µm).
- Agrégation orthocinétique : par forces de cisaillement pour des particules (>1µm) en suspension selon les conditions d'agitation [Klein et al. 1990] [Puel et al. 2005].

1.3.3.4. AUTRES MECANISMES

A. BRISURE

La brisure, également appelée attrition, est un phénomène mécanique où les cristaux vont se fracturer en plusieurs morceaux sous l'effet du cisaillement au sein de la solution ou par l'effet des chocs entre particules, conduisant à une diminution de la taille des cristaux. Ainsi, ce mécanisme est à la base de la nucléation secondaire de contact (c.f. *Paragraphe 1.3.7.1*).

La vitesse d'agitation, la turbulence et les propriétés du matériau cristallisé, e.g. la dureté du matériau sous des conditions dynamiques, influencent la brisure.

La qualité du produit final dépend fortement de la brisure qui modifie la granulométrie des cristaux, c'est-à-dire, la surface et la distribution de tailles [Gahn et Mersmann 1995] [Mazzarotta 1992]. Cependant en précipitation, si les cristaux ont une taille suffisamment petite, la brisure peut être négligée.

Si la brisure n'a pas lieu et que des sursaturations élevées sont atteintes dans le réacteur, la nucléation secondaire par attrition peut être négligée.

B. MURISSEMENT D'OSTWALD

Le mûrissement d'Ostwald est actif au sein d'une solution proche de l'équilibre. Ce phénomène correspond à la croissance préférentielle de gros cristaux par la contribution des petits (r<1µm) présents en solution, plus solubles, qui subissent une redissolution.

1.3.4. LE PRECIPITATEUR

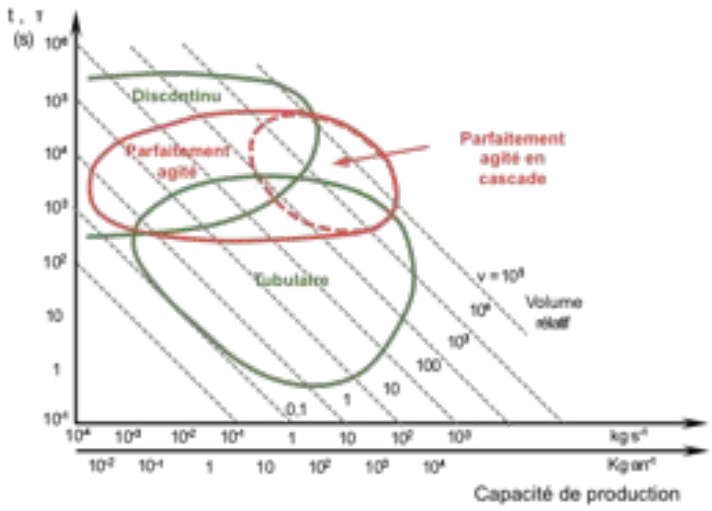


Figure 1.23 - *Domaines d'utilisation des divers types de réacteurs [Santamaría et al. 2002].*

Parmi tous les types de réacteurs, celui le plus couramment employé pour la précipitation oxalique est le réacteur parfaitement agité. A partir de la définition du temps de passage «τ» :

$$\tau = \frac{V}{Q} \qquad (1.77)$$

, dépendant du volume du réacteur «V» et du débit d'entrée «Q», la *Figure 1.23* illustre les domaines d'utilisation des différents types de réacteurs par rapport au temps «t» et à la capacité de production.

Ce type de réacteur peut fonctionner en batch (sans entrées ni sorties), semi-continu (avec entrée/s) et continu (avec entrée/s et sortie/s).

Le réacteur est équipé de différents appareillages pour permettre le chauffage ou le refroidissement comme un serpentin, un condenseur ou une double enveloppe, la dernière solution étant la plus utilisée en raison de sa simplicité.

1.3.4.1. BILANS DE MATIERE ET D'ENERGIE

A. BILAN DE MATIERE

Du fait de conditions de mélange parfaites, le volume de réaction est complètement uniforme en composition et température, des bilans de matière et d'énergie peuvent être formulés pour l'ensemble du réacteur. Le bilan de matière est [Santamaría et al. 2002]:

$$(\text{Entrée}) - (\text{Sortie}) + (\text{Génération}) - (\text{Disparition}) = (\text{Accumulation}) \tag{1.78}$$

$$F_{A_0} - F_{A_S} + 0 - (-r_A)\cdot V = \frac{dN_A}{dt} \tag{1.79}$$

et en état stationnaire :

$$F_{A_0} - F_{A_S} = (-r_A)\cdot V \tag{1.80}$$

« A » étant le réactif limitant, «F_{A0}» et «F_{AS}» les débits molaires d'alimentation et de sortie, «N_A» le nombre de moles, «$-r_A$» la vitesse de réaction et «V» le volume du réacteur.

En prenant en compte la définition du taux de conversion et son application à un réacteur continu :

$$X_{A_S} = \frac{N_{A_0} - N_{A_S}}{N_{A_0}} = \frac{F_{A_0} - F_{A_S}}{F_{A_0}} \quad \Rightarrow \quad F_{A_S} = F_{A_0}\cdot\left(1 - X_{A_S}\right) \tag{1.81}$$

L'*Equation 1.80* peut s'exprimer comme :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S}}{(-r_A)_S} \tag{1.82}$$

, avec «$X_{A,S}$» le taux de conversion d'A.

B. BILAN D'ENERGIE

De la même manière que pour le bilan de matière, un bilan d'énergie peut être écrit pour l'ensemble du réacteur. Dans ce cas, les termes à prendre en compte sont [Santamaría et al. 2002] :

$$(\text{Entrée - Sortie}) \pm (\text{Génération}) \pm (\text{Transmission}) = (\text{Accumulation}) \tag{1.83}$$

$$\dot{m}_T\cdot C_P\cdot(T_E - T_S) + (-\Delta H_r)\cdot(-r_A)_S\cdot V + U\cdot A_{TC}\cdot(T_{mf} - T_S) = M\cdot C_P\cdot\frac{dT_S}{dt} \tag{1.84}$$

avec «C_P» la capacité calorifique, les températures de sortie «T_S», d'entrée «T_E» et du milieu chauffant «T_{mf}», l'enthalpie de réaction «$-\Delta H_r$», le coefficient global de transmission de chaleur «U», la surface de transmission de chaleur «A_{TC}», tout en supposant que le débit massique d'entrée «$\dot{m}_T$» est égal à celui de sortie.

En état stationnaire :

$$\dot{m}_T \cdot C_P \cdot (T_E - T_S) + (-\Delta H_r) \cdot (-r_A)_S \cdot V + U \cdot A_{TC} \cdot (T_{mf} - T_S) = 0 \quad (1.85)$$

correspondant au cas d'un réacteur parfaitement mélangé, opérant aux conditions non-isothermiques ni adiabatiques. Le calcul de la température de sortie en fonction de la température d'entrée, des paramètres de la réaction et de transmission de chaleur s'écrit :

$$T_S = \frac{(U \cdot A_{TC} \cdot T_{mf} + \dot{m}_T \cdot C_P \cdot T_E)}{U \cdot A_{TC} + \dot{m}_T \cdot C_P} + \frac{(-\Delta H_r) \cdot F_{A_0} \cdot (X_{A_S} - X_{A_E})}{U \cdot A_{TC} + \dot{m}_T \cdot C_P} \quad (1.86)$$

1.3.4.2. LE MELANGE AU SEIN DU PRECIPITATEUR

Le mélange est le processus physique par lequel les non-uniformités sont réduites en éliminant, entre autres, les gradients de concentrations et de températures. Ce concept est très important du fait qu'il pilote le comportement du réacteur.

Les larges boucles de circulation de liquide, qui peuvent avoir lieu au sein d'un réacteur agité, mènent à une pauvre performance. Le mélange effectif n'est abouti que si le fluide qui circule par l'effet du mobile d'agitation balaye complètement le réacteur en un temps restreint. De plus, la vitesse du fluide qui sort du mobile doit être suffisante pour distribuer la matière dans toutes les zones du réacteur. Le mélange est très limité lorsque le régime n'est pas turbulent. L'obtention d'un écoulement turbulent est donc une cible à privilégier pour que l'agitation soit effective.

La qualité de l'agitation peut être décrite sur la base de trois phénomènes physiques qui sont la convection, la dispersion et la diffusion.

A. REGIME DE MELANGE

La puissance d'agitation dépend de la vitesse d'agitation, du diamètre, de la géométrie du mobile d'agitation, et des propriétés du fluide (e.g. densité et viscosité). Les relations entre ces paramètres sont couramment exprimées par le nombre de Reynolds d'agitation «Re_a» et le nombre de puissance «N_P» :

- Le nombre de **Reynolds** caractérise le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité. Il permet de déterminer si l'écoulement est laminaire ou turbulent. L'expression de ce nombre adimensionnel est :

$$Re_a = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu} \quad (1.87)$$

, avec la *masse volumique de la solution* «ρ», la *vitesse de rotation* «N», le *diamètre de l'agitateur* «D» et la *viscosité dynamique de la solution* «μ».

- Le **nombre de puissance** correspond au coefficient de trainée de l'agitateur dans le fluide et permet de déterminer l'expression de la puissance consommée.

Trois régimes d'écoulement sont connus :

- **Régime laminaire** : ce régime correspond aux «Re_a<10» pour beaucoup d'agitateurs. Pour d'autres qui ont une petite clairance de pales (e.g. ancre et ruban hélicoïdal) ce régime persiste jusqu'à «Re_a=100», ou plus. L'énergie dissipée dépend de la viscosité du fluide mais pas de sa masse volumique. Le nombre de puissance et le nombre de Reynolds sont inversement proportionnels :

$$N_P \propto \frac{1}{Re_a} \tag{1.88}$$

$$P = k_1 \cdot \mu \cdot N^2 \cdot D^3 \tag{1.89}$$

- **Régime turbulent** : le nombre de puissance, et donc la puissance «P», ne dépendent pas du Reynolds (c.f. *Équation1.90*). L'énergie dissipée ne dépend pas de la viscosité du fluide mais de sa masse volumique.

$$P = N_P \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \tag{1.90}$$

- **Régime de transition**: situé entre le régime laminaire et le turbulent, la puissance est influencée à la fois par la densité et la viscosité. L'écoulement et la gamme de valeurs du «Re_a» dépendent de la géométrie du système.

Les valeurs des constantes «k_1» pour le régime laminaire, et de «N_P» pour le régime turbulent, sont résumées dans le *Tableau 1.8* pour différents types d'agitateurs.

Les *Équations 1.89 et 1.90* montrent une forte dépendance de la puissance consommée avec le diamètre de l'agitateur et, dans une moindre mesure, avec la vitesse d'agitation. De petites variations de la taille de l'agitateur ont donc un effet important sur la puissance consommée. En régime turbulent :

- Quand D↑ de 10% ⇒ P ↑ de 60% (1.91)
- Quand N↑ de 10% ⇒ P ↑ de 30% (1.92)

Un autre nombre caractéristique adimensionnel, appelé *nombre de Froude* «Fr», permet de caractériser le rapport entre les forces d'inertie et les forces de gravité, et de prédire la formation d'un vortex lorsque ses valeurs sont élevées :

$$F_r = \frac{N^2 \cdot D}{g} \tag{1.93}$$

dépendant de l'accélération «g».

1.3.4.3. TYPES DE PRECIPITATEUR

Deux types de réacteur sont couramment employés lors de l'étude de la précipitation oxalique : le Réacteur Parfaitement Agité (RPA) et le Réacteur à Effet Vortex (REV).

Les *Figures 1.24 et 1.25* illustrent schématiquement les deux réacteurs, et définissent les dimensions caractéristiques. Le *Tableau 1.7* donne les proportions pour le RPA:

Tableau 1.7 - *Relations des dimensions caractéristiques du réacteur RPA.*

	RPA
D/T	0,333
H/T	1,000
h/D	0,333
b/T	0,100

Les principales différences entre un REV et un RPA sont que le Réacteur à Effet Vortex n'a pas de chicanes et que l'agitation est assurée par un barreau magnétique.

A. REACTEUR A EFFET VORTEX (REV)

Du fait des contraintes liées au milieu nucléaire (e.g. la criticité), des réacteurs spécifiques sont utilisés industriellement. Le Réacteur à Effet Vortex (REV) est un des dispositifs concernés, utilisé lors de la précipitation oxalique du Pu^{IV}. Sa configuration simple limite le phénomène d'entartrage ; un barreau magnétique sert de système d'agitation, isolant le système électrique de la mise en rotation, et simplifiant la maintenance.

A.1. ZONES DU REV

Deux zones de macromélange sont identifiées (c.f. *Figure 1.24*) [Eysseric 1994] :

- **ZVF** (Zone de Vortex Forcé) : zone centrale, non homogène, de faible volume.
- **ZVL** (Zone de Vortex Libre) : zone concentrique homogène.

caractérisées par un faible échange de matière entre elles, d'où une sursaturation hétérogène dans le REV. Le Reynolds d'agitation du REV est dépendant du rayon de la zone centrale.

Lorsque des gradients de concentrations élevés sont désirés, les réactifs doivent être introduits au sein de la ZVF, où les sursaturations déclenchent une nucléation primaire homogène forte. Après la formation des nucléi en ZVF («S» élevée), ils croissent dans la ZVL («S» faible).

Le REV a la propriété de limiter l'entartrage car la ZVF agit par un confinement des particules.

Puisqu'au sein du REV les concentrations sont hétérogènes, des zones de stœchiométries différentes sont mises en évidence.

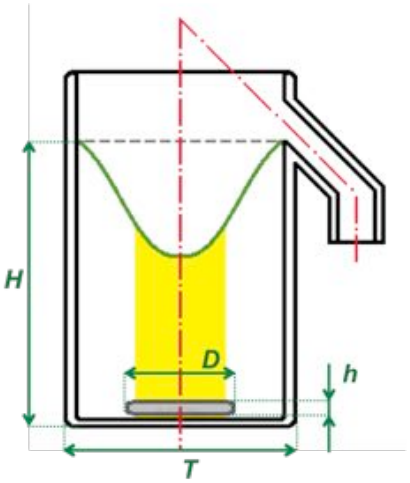


Figure 1.24 – *Schéma du Réacteur à Effet Vortex (REV), illustrant la zone de vortex forcé (jaune) différenciée du vortex libre.*

A.2. MODELISATION DU REV

Le REV a été représenté par un modèle simple d'échange entre les deux zones avec un débit de recirculation en série : ZVF → ZVL au voisinage de l'agitateur et ZVL → ZVF au niveau de l'interface. Les écoulements, au sein de la ZVF, ont été représentés par différents modèles [Eysseric 1994] :

- **simple** : la ZVF est un volume parfaitement mélangé unique recirculant sur le volume de la ZVL. Il conduit à la meilleure représentation de la distribution des temps de séjour mais ignore les variations axiales et radiales,
- **avec une discrétisation axiale de la ZVF** : la ZVF est représentée par 4 mélangeurs en cascade,
- **avec une discrétisation axiale et radiale de la ZVF** : conduisant à de nombreux paramètres pour tenter de représenter toutes les hétérogénéités et qualitativement les phénomènes, mais les paramètres sont moins maîtrisés.

A.3. TEMPS CARACTERISTIQUES AU SEIN DU REV

Des tests de micromélange, réalisés par Eysseric, ont mis en évidence de fortes différences de temps caractéristiques dans le REV, en identifiant :

- τ : temps de passage (15-20 min).
- t_{ZVF} : temps de mélange dans la ZVF (40-70 s).
- t_m : temps de micromélange des alimentations (1-10 s).

B. REACTEUR PARFAITEMENT AGITE

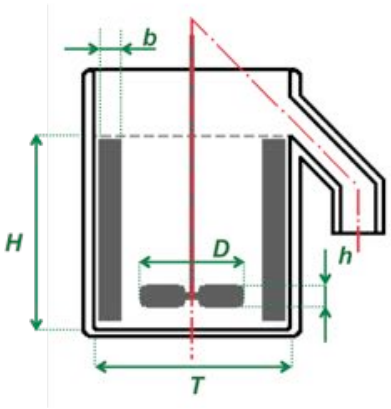


Figure 1.25 – *Schéma du Réacteur Parfaitement Agité (RPA).*

Le RPA en régime continu (Continuous Stirrer Tank Reactor, CSTR), aussi appelé réacteur ouvert uniforme en régime permanent (RPAC) dans la littérature, est constitué par un cuve agitée mécaniquement par un mobile d'agitation fixe. Les principales hypothèses de ce modèle sont :

- Mélange homogène au niveau moléculaire.
- Température homogène en tous points.
- Volume et masse volumique constants dans le temps.
- Égalité entre les concentrations et les températures du flux de sortie et celles dans le réacteur.

Les réactifs, entrant dans le réacteur sont rapidement homogénéisés avec la masse réactionnelle, le temps de mélange étant petit par rapport au temps de séjour moyen «τ». La composition dans le réacteur est la même que celle du courant de sortie quand l'agitation est suffisamment efficace. Ce type de réacteur fonctionne en régime stationnaire après la phase de démarrage [Fauduet 2012].

«τ» peut être mesuré expérimentalement par utilisation d'un traceur, un produit chimiquement inerte, qui sera ultérieurement détecté à la sortie par mesure de sa concentration.

Ces techniques expérimentales sont transposables au REV. Pour la modélisation du RPA, une discrétisation de zones n'est pas nécessaire.

B.1. TYPES D'AGITATEUR POUR LE RPA

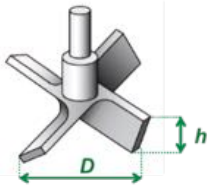


Figure 1.26- *Turbine 4-pales-45°.*

Généralement, les liquides sont agités au sein d'un réacteur cylindrique. La performance d'agitation dans un réacteur agité est dépendante de plusieurs facteurs, notamment du mobile d'agitation, monté sur un arbre ou axe et entrainé par un moteur électrique. Quelques types de mobiles d'agitation sont présentés :

- **Hélices** : elles sont utilisées avec des vitesses d'agitation entre 400 et 1750 rpm, pour les liquides de faible viscosité (<3000 cP). L'écoulement au sein d'un réacteur chicané est axial.

- **Pales** : utilisé pour des vitesses d'agitation d'entre 20 et 200 rpm. Sa longueur totale est d'environ 60-80% du diamètre du réacteur ; sa largeur de 1/6 à 1/10 de sa longueur. L'installation de chicanes améliore le mélange.

- **Turbines** : elles sont utilisées aux vitesses importantes pour des liquides dans une large gamme de viscosités (< 10^6 cP). Leur diamètre est d'environ 30-50% du diamètre du réacteur. La turbine la plus couramment employée pour la dispersion de solides (suspensions), est la turbine à 4 pales inclinées à 45° (c.f. *Figure 1.26*), qui permet une dispersion axiale et radiale.

- **Ruban hélicoïdal** : pour des solutions très visqueuses ($5\cdot10^5$–$25\cdot10^6$ cP) et à faibles «N».

Le *Tableau 1.8* montre les valeurs des constantes «k_1» et «N_P» pour certains types de turbines :

Tableau 1.8 - *Constants pour des Équations 1.89 et 1.90.*

Type d'agitateur	Re_a	
	1	10^5
	k_1	N_P
Turbine Rushton	70	5 - 6
Pales	35	2
Helice marine	40	0,35
Ancre	420	0,35
Ruban hélicoïdal	1000	0,35

Le mobile d'agitation n'est pas le seul responsable de la turbulence au sein du réacteur agité. Souvent, l'influence de la contre-agitation est négligée. L'utilisation de chicanes ou de contre-pales aide à l'approche des performances hydrodynamiques maximales (c.f. *Figure 1.28*). La *Figure 1.27* représente l'effet des contre-pâles sur la courbe «N_P vs. Re» :

- en **régime laminaire,** il n'y a pas de différence, puis lors de la transition, la séparation des courbes commence à être plus marquée,

- en **régime turbulent**, un nombre de puissance plus élevé est obtenu lors de l'utilisation d'accessoires. La *Figure 1.29* illustre l'écoulement axial obtenu dans un RPA, équipé d'une turbine à 4-pales-45° et de 4 chicanes.

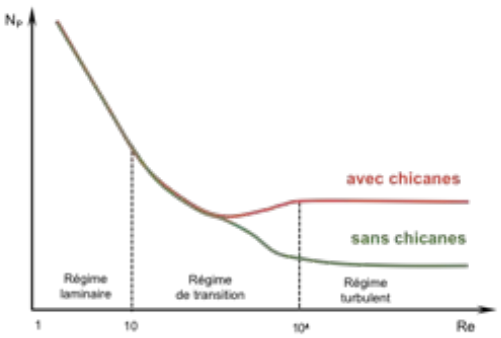


Figure 1.27 - *Influence de l'utilisation des chicanes sur la puissance d'agitation aux différents régimes de mélange.*

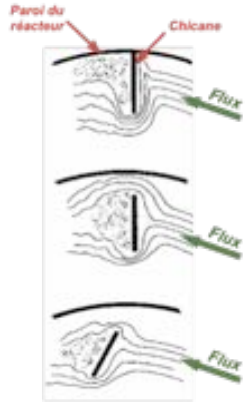


Figure 1.28 - *Influence de la chicane.*

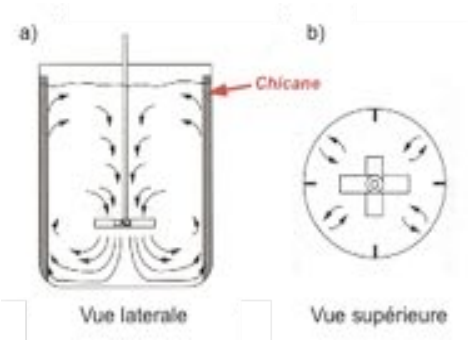


Figure 1.29 - *Schéma de flux produit par une turbine à 4-pales-45^o au sein d'un RPA avec chicanes.*

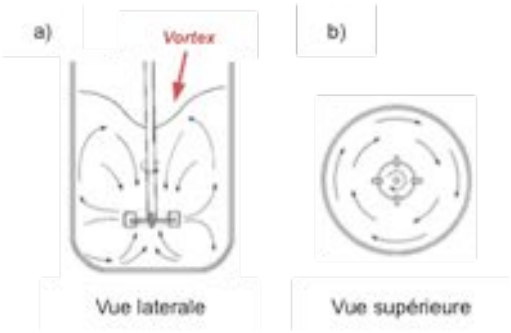


Figure 1.30 - *Schéma de flux produit par une turbine à 4-pales-90^o au sein d'un RPA sans chicanes [McCabe et al. 1991].*

De plus, la formation d'un vortex est évitée par l'installation de chicanes (c.f. *Figure 1.29*. L'absence de chicanes montre le vortex (c.f. *Figure 1.30*).

1.3.4.4. TAUX DE CISAILLEMENT

La théorie des collisions est dépendante de l'hydrodynamique du réacteur (e.g. lors de la définition de la vitesse d'agglomération par [Lalleman 2012]). Même si une distribution du taux de cisaillement est présente dans le réacteur, un taux de cisaillement moyen est généralement utilisé et calculé à partir du taux de dissipation de l'énergie :

$$\bar{\dot{\gamma}} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}} \tag{1.94}$$

avec «ν» la viscosité cinématique et «ε» la puissance moyenne dissipée.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_P \cdot N^3 \cdot D^5}{V} \tag{1.95}$$

avec «N_P» le nombre de puissance, «N» la vitesse d'agitation, «V» le volume de liquide et le diamètre du mobile d'agitation «D».

Selon la documentation obtenue par le fournisseur de turbines MIXEL (France) [Lalleman 2012] et d'autres références [Dietemann 2012], aux valeurs du nombre de «$Re_a > 10^4$» (régime turbulent), le nombre de puissance de la turbine 4-pales-45° «$N_{P,RPA}$» est constant et calculé par l'expression :

$$Re_a = \frac{\rho_{susp} \cdot N_{RPA} \cdot D_{RPA}^{\ 2}}{\mu_{susp}} \qquad (1.96)$$

dépendant de la masse volumique «ρ_{susp}» et de la viscosité dynamique «μ_{susp}» de la suspension ($\mu = 10^{-3}$ kg/m/s). « $N_{P,RPA}$ » est lié à la puissance dissipée «P_{diss}» dans la suspension selon l'*Équation 1.97* :

$$N_{P,RPA} = \frac{P_{diss}}{\rho_{susp} \cdot N_{RPA}^{\ 3} \cdot D_{RPA}^{\ 5}} \qquad (1.97)$$

«$N_{P,RPA}$» peut être déterminé expérimentalement, «ρ_{susp}» étant calculée selon :

$$\rho_{susp} = \frac{1}{\frac{1 - w_{solide}}{\rho_{EMO}} + \frac{w_{solide}}{\rho_{solide}}} \qquad (1.98)$$

«w_{solide}» étant la fraction massique de solide dans la suspension, et «ρ_{EMO}» la masse volumique des eaux mères oxaliques (EMO) [Dietemann 2012].

Toutes ces considérations ont été définies pour le RPA, elles peuvent aussi être étendues au REV.

1.4. LA PRECIPITATION OXALIQUE : APPLICATION A L'ACTINIDE URANIUM

1.4.1. PROPRIETES MOLECULAIRES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXALATES D'U^{IV}

Le système actinide-oxalate est d'une très grande diversité structurale, conséquence des propriétés liées à la nature même des éléments qui forment la phase solide. Les structures cristallines dépendent de :

- la nature, du degré d'oxydation et de la flexibilité de la sphère de coordination des cations métalliques (nombre de coordination variant de 8 à 10),
- du mode de coordination du ligand oxalate,
- de la présence ou non de cations monochargés,
- des conditions de la synthèse (acidité, concentration,…).

Les oxalates peuvent être simples ou mixtes. Les oxalates simples sont constitués de ligands $C_2O_4^{2-}$ et d'un type d'actinide à un seul degré d'oxydation, ici U^{IV} ou Pu^{IV} dans le procédé industriel.

Les études mises en œuvre par [Tamain 2011] ont fourni les structures d'une large gamme de monocristaux d'oxalate d'actinide, en utilisant la Diffraction de Rayons X (DRX) comme technique de mesure. En prenant en compte les notions de cristallographie indiquées dans l'*Annexe VI*, les *Figures 1.31 et 1.32* sont deux exemples de systèmes cristallins :

- La *Figure 1.31* illustre la structure 2D monoclinique des oxalates d'actinides tétravalents dihydratés. Celle-ci a été identifiée par [Clavier et al. 2010] pour le Thorium IV. La possibilité de l'appliquer également pour le Pu^{IV} et l'U^{IV}, isomorphes, a pu être presque confirmée par [Bressat et al. 1963] et Jenkins et al. 1965], qui les ont isolés sans que leur structure ne soit pas complètement élucidée. Les feuillets sont bâtis à partir d'ions actinide en coordinence 10 connectés par : quatre ions $C_2O_4^{2-}$ pontant et deux atomes d'oxygène de deux molécules H_2O, en complétant la sphère de coordination [Tamain 2011].

- La *Figure 1.32* illustre la structure 2D des oxalates d'actinide tétravalents hexahydratés. Celle-ci a été identifiée par [Duviebourg-Garela et al. 2008] pour l'U^{IV}. L'actinide est en coordinence 8 : quatre ligands $C_2O_4^{2-}$ pontant forment le polyèdre de structure 2D sous forme de feuillets.

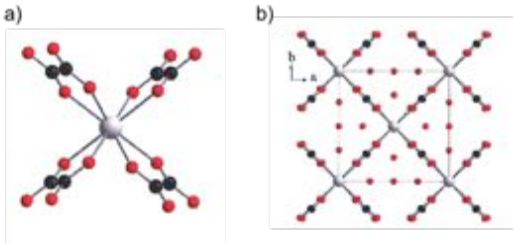


***Figure 1.31**- Structure de l'oxalate simple d'actinide tétravalent hexahydraté, élucidée par DRX sur monocristaux, en 2D avec un nombre de coordination 8 [Tamain 2011] [Duviebourg-Garela et al. 2008].*

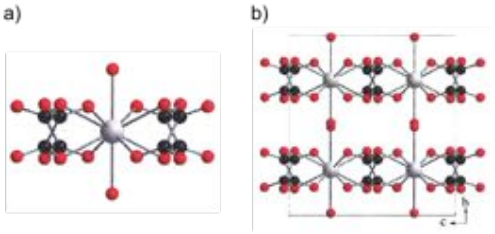


***Figure 1.32** - Structure de l'oxalate simple d'actinide tétravalent dihydraté, élucidée par DRX sur monocristaux, en 2D avec un nombre de coordination 10 [Tamain 2011] [Clavier et al. 2010].*

D'autres systèmes ont été mis en évidence sans confirmer une caractérisation structurale complète, comme le monohydrate pour l'uranium [Bressat et al. 1963]. Une espèce un peu différente a été synthétisée par [Duvieubourg-Garela et al. 2008], de formule $U(C_2O_4)_2{\cdot}H_2O{\cdot}C_2NH_7$, monohydrate solvaté, où l'actinide est en coordinence 9 : quatre ligands $C_2O_4^{2-}$ pontant et d'un H_2O, tandis que les molécules d'amine sont situées dans les espaces inter-feuillets.

Les précipités d'oxalate d'uranium IV les plus référencés dans la littérature sont ceux hexahydratés, tous deux cristallisant dans le système triclinique.

Les espèces monohydratées, dihydratées et hexahydratées ont été identifiées dans des études précédentes :

- **$M(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$** : en milieu 1-3 mol/L d'acidité, par ajout stœchiométrique d'$H_2C_2O_4$ par rapport à l'actinide tétravalent, c'est-à-dire, 2 moles d'acide oxalique par mole d'actinide IV, en ajoutant l'uranium sous la forme $M(NO_3)_4$, et dans la gamme de 25 à 40°C [Zhiganov et al. 1994] [Gel'man et al. 1962].

- **$M(C_2O_4)_2{\cdot}2H_2O$** : dans le cas du Pu^{IV}, en milieu 7 mol/L d'acide, par ajout d'$H_2C_2O_4$ avec 10% d'excès et en faisant varier la température dans la plage de 50 et 75°C.

- **$M(C_2O_4)_2{\cdot}H_2O$** : pour l'U^{IV}, par thermogravimétrie sous vide en palier isotherme à 70°C, en se transformant rapidement en l'espèce dihydratée [Bressat et al. 1963].

Dans le cas de l'oxalate d'actinide hexahydraté, Jenkins et Cleveland ont postulé qu'après la mise en contact de ces cristaux avec l'acétone et séchage à l'air, il se décompose en formant l'espèce dihydratée [Jenkins et al. 1965].

Les valeurs des paramètres de maille de l'oxalate d'U^{IV} sont montrés dans le *Tableaux 1.10*, similaires à ceux du Pu^{IV}, en cristallisant tous les deux dans le système triclinique. Selon [Bressat et al. 1963], la relation d'isomorphisme est due à l'analogie entre les formules chimiques et les rayons ioniques.

Selon [Moskvin et Gel'man 1958-a] et [Grinberg et Pertzhak 1963], les composés d'actinides IV complexés par les oxalates ont un comportement d'acide fort, l'équilibre de dissociation des cristaux étant représenté par le schéma présenté dans les *Équations 1.99 et 1.100*:

$$3\ M(C_2O_4)_2 \cdot n\ H_2O \xleftrightarrow{70\%} \left[M(C_2O_4)_2 \cdot (n\text{-}1)\ H_2O \cdot OH\right]^{+} + 2\ C_2O_4^{2-} + H^{+} \qquad (1.99)$$

$$3\ M(C_2O_4)_2 \cdot n\ H_2O \xleftrightarrow{30\%} \left[M(C_2O_4)_2 \cdot n\ H_2O\right]^{2+} + 2\ C_2O_4^{2-} \qquad (1.100)$$

Le pH d'une solution aqueuse saturée en cristaux d'oxalate d'U^{IV} hexahydraté le pH est de 4,3 [Moskvin et Gel'man 1958-a].

1.4.1.1. LA MOLECULE D'$U(C_2O_4)_2$

Une possible structure de l'$U(C_2O_4)_2$ en solution a été proposée [Golovnya et Bolotova 1964] [Krishnamurty et Harris 1960], à partir des deux endroits possibles pour effectuer des liaisons par l'ion oxalate (c.f. *Paragraphe 1.2.2*). Dans cette structure, les groupes oxalate sont liés à l'atome central selon la *Figure 1.33*.

Des études de [Graddon 1956] pour le polyèdre du complexe $Zr(C_2O_4)_2$ et de [Spirlet et al. 1986] pour le $Ba_2U(C_2O_4)_4{\cdot}8H_2O$ ont fourni les valeurs des distances et des angles à l'échelle moléculaire, du même ordre de grandeur pour l'atome d'uranium lié avec l'oxalate (c.f. *Tableau 1.9*).

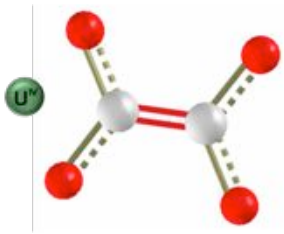


***Figure 1.33**- Structure moléculaire de l'oxalate de d'U^{IV}, $U(C_2O_4)_2$ [Golovnya et Bolotova 1964] [Krishnamurty et Harris 1960].*

***Tableau 1.9** – Résultats des études de Spirlet et Graddon pour les paramètres moléculaires d'oxalates de structure similaire à celle de l'oxalate d'uranium IV [Spirlet et al. 1986] [Graddon 1956]. Les distances et les angles sont respectivement en Angstrong (Å) et en degré.*

Réf.	Molécule	Cation d'étude	Rayon Ionique Å	NC_{cation}	Liaisons		Angles	
					U - H_2O	U – $C_2O_4^{2-}$	O-M-O	C-C-O
[Graddon 1956]	$Zr(C_2O_4)_2$	Zr^{IV}	0,79	8	-	8	70,5°	118°
[Spirlet et al. 1986]	$Ba_2U(C_2O_4)_4{\cdot}8H_2O$	U^{IV}	0,97	9	1ere sphère coordination	8	66,5 ± 0,5°	116 ± 5°

1.4.1.2. CRISTALLOGRAPHIE DE L'$U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$

L'oxalate d'uranium IV peut cristalliser en trois espèces hydratées [Pascal 1970] :

Tableau 1.10 *– Les oxalates d'uranium IV qui peuvent précipiter et les systèmes cristallins correspondants, et les paramètres de maille [Bagnall et al. 1983] [Pascal 1970]. Les distances et les angles sont respectivement Armstrong (Å) et en degré.*

Forme ionique	Système	Arêtes			Angles		
		a	b	c	α	β	γ
$U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$	orthorhombique	9,36	10,8	8,46	90	90	90
$U(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$	orthorhombique	10,47	9,43	8,49	90	90	90
$U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	triclinique	6,39	6,39	7,88	91,64	91,64	89,45

L'espèce hexahydratée, de couleur vert foncé [Marchi 1950] et de densité d'environ 2,6 g/cm^3 [Bagnall et al. 1983], appartient à la famille du système cristallin triclinique, a contrario orthorombique pour les autres (c.f. *Tableau 1.10*).

L'$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ est peu soluble dans l'eau. L'oxyde noirâtre U_3O_8 de masse volumique 8,39 g/cm^3 [Pannetier 1980] s'obtient après sa calcination sous air.

1.4.2. CINETIQUES DE PRECIPITATION DE L'OXALATE D'U^{IV}

1.4.2.1. NUCLEATION

A. NUCLEATION PRIMAIRE

La très faible solubilité des oxalates, dont les valeurs présentées dans la littérature sont résumées au *Paragraphe 1.4.3*, fait que les sursaturations atteintes lors de la mise en contact des réactifs sont, en général, très élevées. Comme précédemment indiqué dans les fondements de la précipitation (c.f. *Paragraphe 1.3.3*), aux fortes sursaturations, la nucléation primaire est le mécanisme prédominant, et conduit à un grand nombre de nucléi.

Les cinétiques de nucléation primaire homogène et hétérogène des oxalates d'uranium IV et plutonium IV ont été déterminées par [Andrieu-Bertrand 1999]. Les expressions sont dépendantes du rapport de sursaturation «S» et de la température «T» pour l'U^{IV}.

Les *Équations 1.101 et 1.102* illustrent les expressions proposées pour les vitesses de nucléation primaire homogène «$R_{N,hom}$» et hétérogène «$R_{N,hét}$» :

$$S > 210 \qquad R_{N,hom} = 4 \cdot 10^{51} \cdot \exp\left(-\frac{\overbrace{182,3}^{E_a} \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{90,9}{(\mathrm{Ln}\,S)^2}\right) \qquad (1.101)$$

$$S < 210 \qquad R_{N,hét} = 3\cdot10^{36}\cdot \exp\left(-\frac{\overbrace{102,2}^{E_a}\cdot10^3}{RT}\right)\cdot \exp\left(-\frac{31,9}{(Ln\ S)^2}\right) \qquad (1.102)$$

, pour des conditions opérationnelles stœchiométriques et non-stœchiométriques initiales, dépendantes des énergies internes « E_a », avec un rapport stœchiométrique « R_S » défini et des concentrations détaillés dans le *Tableau 1.11*.

Tableau 1.11 *– Domaine de validité des lois de nucléation primaire proposées par [Andrieu-Bertrand 1999] pour l'oxalate d'U^{IV}.*

S	$\in$	$[60-4000]$
T	$\in$	$[20-50]$ °C
C_{HNO_3}	$\in$	$[0,5-2]$ N
$C_{N_2H_5NO_3}$	$\in$	$[0,02-0,1]$ N
$R_S = \frac{[Ox]}{2\cdot[U^{IV}]}$	$\in$	$[1/3-3]$

En reconnaissant que les ions uranium IV ne sont pas stables en milieu nitrique du fait de la présence d'ions NO_2^-, l'agent antinitreux utilisé comme stabilisant est le nitrate d'hydrazinium : $N_2H_5^+$ et $N_2H_6^{2+}$ en milieu acide.

B. NUCLEATION SECONDAIRE

Les mécanismes de nucléation primaire ont été parfaitement définis par [Andrieu-Bertrand 1999]. Pour pouvoir maîtriser le mécanisme de nucléation secondaire, un niveau de sursaturation plus faible doit être étudié (c.f. *Figure 1.16* du *Paragraphe 1.3.7.1*). Compte tenu de la faible solubilité des oxalates d'actinides IV, cette cible est très difficile à réaliser.

Lors du développement de cette thèse, il est envisagé de pouvoir arriver à proposer des mécanismes de nucléation secondaire pour l'oxalate d'uranium IV.

1.4.2.2. CROISSANCE CRISTALLINE

[Andrieu-Bertrand 1999] montre que le mécanisme de croissance des oxalates d'uranium IV et de plutonium IV est de type BCF qui, pour rappel, est représenté par l'*Équation 1.103* :

$$G = k_g \cdot s \qquad \text{où} \qquad k_g = k_{g,0}\exp\left(-\frac{E_a}{R\,T}\right) \qquad (1.103)$$

, avec «$k_{g,0}$» en $m^4/mol/s$ et «E_a» en kJ/mol.

Tableau 1.12 *- Domaine de validité de la loi de croissance cristalline proposée par [Andrieu-Bertrand 1999] pour l'oxalate d'U^{IV}.*

S	$\in$	$[4-18]$
T	$\in$	$[20-55]$ °C
C_{HNO_3}	$\in$	$[0,5-2]$ N
$C_{N_2H_5NO_3}$	$\in$	$[0,05-0,1]$ N
$R_S = \frac{[Ox]}{2\cdot[U^{IV}]}$	$\in$	$[1/3-3]$

Les lois obtenues (c.f. *Équations 1.104*) dépendent de la sursaturation absolue à l'ordre 1, des énergies d'activation «E_a» et de la température «T». Le *Tableau 1.12* résume les conditions opératoires pour lesquelles la loi relative à l'U^{IV} est valable.

$$G = 6,5\cdot10^{-4}\cdot \exp\left(-\frac{\overbrace{29}^{E_a}}{R\,T}\right)\cdot s \qquad (1.104)$$

1.4.2.3. AGGLOMERATION

Les mécanismes d'agglomération des oxalates simples d'uranium IV et plutonium IV ont été étudiés par [Lalleman 2012]. L'auteur propose l'*Équation 1.105* comme expression de la vitesse d'agglomération pour l'uranium IV :

$$\beta = 1{,}21 \cdot 10^{3} \cdot I^{-0{,}81} \cdot (S-1) \cdot \exp\left(-\frac{23{,}6 \cdot 10^{3}}{RT}\right) \cdot \frac{\bar{\dot{\gamma}}}{6} (L+\lambda)^{3} \qquad (1.105)$$

«ß» est de type cisaillement (proportionnel à la somme au cube des tailles de particules «L» et «λ») et directement proportionnel au taux de cisaillement, fonction de la force ionique «I» et du rapport de sursaturation «S». Le *Tableau 1.13* définit les conditions opératoires pour lesquelles l'expression proposée est valable.

Tableau 1.13 *- Conditions de validité de la loi d'agglomération proposée par [Lalleman 2012] pour les oxalates d'U^{IV}.*

S	ϵ	[13 – 148]	
I	ϵ	[600 – 2097]	$mol \cdot m^{-3}$
T	ϵ	[20 – 55]	°C
$\bar{\dot{\gamma}}$	ϵ	[124 – 642]	s^{-1}
C_{HNO_3}	ϵ	[0,5 – 2]	N
$C_{N_2H_5NO_3}$	=	0,1	N
Excès oxalique	ϵ	[0 – 0,05]	$mol \cdot L^{-1}$

1.4.2.4. BRISURE

Des études sur la précipitation oxalique d'uranium IV en REV ont été réalisées et ont démontré que la brisure est un mécanisme de précipitation qui peut être négligé [Sommer de Gélicourt 2004].

1.4.3. SOLUBILITE DES OXALATES D'U^{IV}

L'écriture de la réaction de précipitation n'est pas le seul aspect à prendre en compte au moment de définir la solubilité. Toutes les espèces présentes sous toutes les formes chimiques possibles, ainsi que l'ensemble des équilibres notamment en solution sont nécessaires pour comprendre et modéliser la solubilité.

[Charrin 2000] a contribué à la caractérisation de l'écart à l'idéalité des solutions concentrées du mélange $U(NO_3)_4/HNO_3/N_2H_5NO_3/H_2O$, en fournissant une base de données binaires. D'autres auteurs comme [Andrieu-Bertrand 1999] ont fourni des valeurs de solubilité.

Le nombre d'études liées à la solubilité des oxalates d'uranium IV demeure relativement faible.

Les premières données de solubilité de cet oxalate, aux concentrations de $C_2O_4^{2-}$ stœchiométriques, ont été fournies par les études de [Grinberg et Petrzhak 1956], obtenues par dissolution de cristaux

d'$U(C_2O_4)_2$ dans l'acide nitrique seul à 25°C. Grinberg détermine la concentration d'uranium en solution par calcul stœchiométrique en mesurant l'acide oxalique des aliquotes prélevées tout au long des 6-8 heures d'essai. La technique utilisée est le titrage volumétrique par le permanganate de potassium en milieu sulfurique. Ses résultats de solubilité sont résumés dans le *Tableau 1.14*.

Dans un travail postérieur, Grinberg fournit des études de solubilité en utilisant le comptage α pour effectuer les mesures et en faisant varier la concentration d'acide oxalique [Grinberg et Petrzhak 1963]. La *Figure 1.34* montre que la solubilité augmente avec la concentration de l'acide, fait que Grinberg explique par la formation de complexes oxalates solubles.

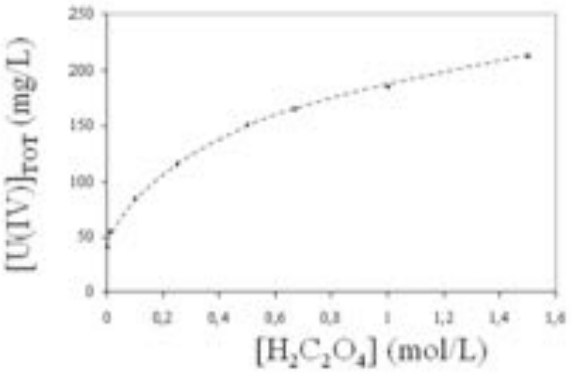


Figure 1.34- *Évolution de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV en fonction de la concentration d'acide oxalique à 25°C [Grinberg et Petrzhak 1963].*

Plus tard, Zakharova fournit des études de solubilité par dissolution de la poudre d'$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_20$ en milieu HCl (en réduisant les risques d'oxydation de l'U^{IV} en U^{VI}), mesure également par comptage α avec des résultats comparables à Grinberg pour l'HNO_3 [Zakharova et Moskvin 1960].

- Initialement, l'auteur met en œuvre la variation de l'HCl entre 0 et 3 mol/L après 4-6 heures d'attente de l'équilibre (c.f. *Figure 1.35*) et suppose que les espèces oxalates possibles en solution sont $U(C_2O_4)_2^0$, $U(C_2O_4)^{2+}$ et U^{4+}.
- Dans une deuxième étude, Zakharova maintient la concentration d'HCl constante à 0,5 mol/L et fait varier la concentration d'ion oxalate par l'ajout de $(NH_4)_2(C_2O_4)$ (c.f. *Figure 1.36*). Dans ce cas, il considère que les espèces oxalates en solution sont $U(C_2O_4)_2^0$, $U(C_2O_4)_3^{2-}$ et $U(C_2O_4)_4^{4-}$.

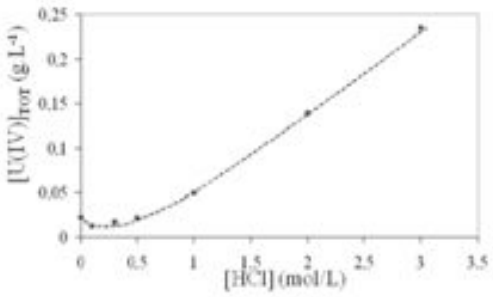


Figure 1.35 *- Évolution de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique à température non précisée [Zakharova et Moskvin 1960].*

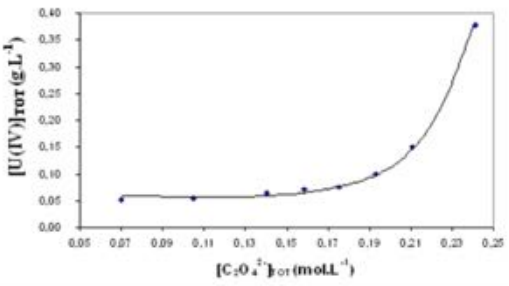


Figure 1.36 *- Évolution de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV en fonction de la concentration d'ion oxalate pour une force ionique de 0,5 mol/L à température non précisée [Zakharova et Moskvin 1960].*

Finalement, les constantes d'équilibre de Zakharova sont ajustées avec les coefficients d'activité des espèces sur la base du modèle empirique de Davies [Davies 1938] (c.f. *Tableau 1.15*).

La littérature ne référencie pas la formation d'un complexe «n>4» pour l'uranium IV. Par contre, [Ermakov et al. 1959] évoque cette possibilité pour le plutonium IV, due à la similarité de la chimie de complexation des deux cations tétravalents.

[Madic 1996] étudie les variations de la solubilité de l'uranium IV en fonction de la concentration d'acide nitrique, avec une teneur d'ion oxalate total fixée à 0,4 mol/L (c.f. *Figure 1.37*). La valeur minimale de la solubilité obtenue est d'environ 9,5 mg/L d'uranium IV pour une concentration d'acide nitrique de 2,3 mol/L. Pour des faibles acidités, les espèces trouvées sont $U(C_2O_4)_3^{2-}$ et $U(C_2O_4)_4^{4-}$, tandis que $U(C_2O_4)^{2+}$ et U^{4+} sont prépondérants pour des acidités plus élevées.

Ultérieurement, [Andrieu-Bertrand 1999] réalise des essais en faisant varier la concentration d'acide nitrique, d'ion hydrazinium et la température, à concentrations oxaliques stœchiométriques. Expérimentalement, ces études sont menées par la mise en suspension de la poudre d'oxalate d'uranium IV dans différentes solutions d'acide nitrique et d'hydrazine. Les fioles en plastique contenant les solutions sont laissées sous agitation pendant 7 jours à température ambiante ou dans un bain thermostaté pour l'étude en température. Finalement, les solutions sont filtrées sur une membrane de 0,22 µm et analysées par fluorescence X.

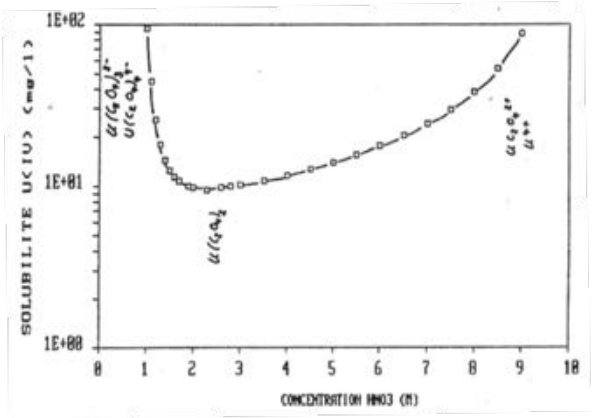


Figure 1.37 *- Évolution de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV en fonction de la concentration d'acide nitrique pour une teneur en ion oxalate de 0,4 mol/L [Madic 1996].*

Le *Tableau 1.14* montre que la solubilité de l'oxalate d'uranium IV augmente avec l'acidité et la température, mais n'est pratiquement pas influencée par la concentration d'hydrazine. Les valeurs trouvées par [Andrieu-Bertrand 1999] sont plus faibles que celles de Grinberg, pour lesquelles la teneur en hydrazine est inconnue.

Tableau 1.14 *– Données de solubilité de l'oxalate d'uranium IV en milieu nitrique en fonction de la concentration d'acide nitrique, de l'ion hydrazinium et de la température [Andrieu-Bertrand 1999] [Grinberg et Petrzhak 1956].*

Paramètre d'influence	Réf.	Acidité	$[N_2H_5^+]$	T	C_U
		mol/L	*mol/L*	*°C*	*mg/L*
Acidité	[Andrieu-Bertrand 1999]	2	0,1	20	(15,0 ± 1,0)
		1,7	0,1	20	(14,9 ± 1,0)
		1,5	0,1	20	(13,4 ± 1,0)
		1	0,1	20	(9,3 ± 0,7)
		0,5	0,1	20	(6,3 ± 0,5)
	[Grinberg et Petrzhak 1956]	1,5	-	25	64,3
		1	-	25	42,8
		1	-	25	45,2
		0,5	-	25	26,8
		0,25	-	25	17,6
		0	-	25	23,7
$[N_2H_5^+]$	[Andrieu-Bertrand 1999]	1	0,5	20	(7,6 ± 0,5)
		1	0,1	20	(9,3 ± 0,7)
		1	0,01	20	(9,0 ± 0,7)
Température	[Andrieu-Bertrand 1999]	1	0,1	20	(9,0 ± 0,7)
		1	0,1	35	(11,7 ± 0,7)
		1	0,1	45	(12,4 ± 0,7)
		1	0,1	55	(17,1 ± 1,2)

Plus récemment, Costenoble modélise la solubilité de l'oxalate d'uranium IV en milieu nitrique 1 mol/L à température ambiante. Il met en évidence les espèces $U(C_2O_4)^{2+}$, $U(C_2O_4)_2^{0}$, $U(C_2O_4)_3^{2-}$ et $U(C_2O_4)_4^{4-}$, précédemment déterminées par des études chimiométrique. Les résultats sont traduits par l'*Équation 1.106* et la *Figure 1.38* [Costenoble 2009]. Les constantes d'équilibre utilisées sont données dans le *Tableau 1.15*.

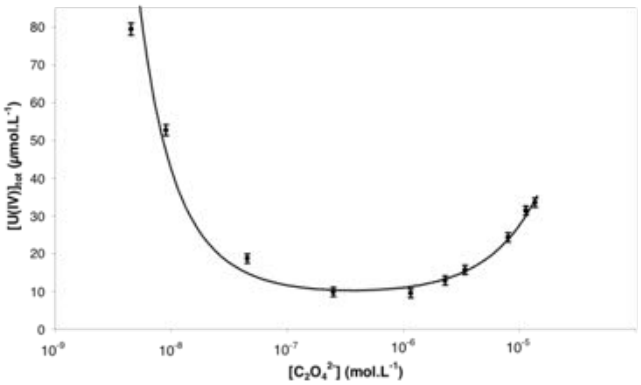


***Figure 1.38** - Comparaison de la concentration totale d'uranium IV mesurées lors des études de solubilité de la précipitation oxalique (points) avec le modèle établi (courbe), en milieu nitrique 1 mol/L , teneur en ion hydrazinium de 0,1 mol/L et température ambiante [Costenoble 2009].*

$$[U^{4+}] = \frac{K_{PS}}{[C_2O_4^{2-}]^2} + \frac{K_{PS} \cdot \beta_1}{[C_2O_4^{2-}]^2} + K_{PS} \cdot \beta_2 + K_{PS} \cdot \beta_3 \cdot [C_2O_4^{2-}] \qquad (1.106)$$

1.4.4. EQUILIBRES LORS DE LA PRECIPITATION DES OXALATES D'U^{IV}

Comme détaillé précédemment, la bonne connaissance de la solubilité de l'oxalate d'uranium impose un inventaire le plus complet possible des différents équilibres en phase aqueuse. Le milieu chimique lors des essais de précipitation de ces oxalates simples englobe les espèces : U^{4+}, U^{6+} (UO_2^{2+} en solution), NO_3^-, $C_2O_4^{2-}$, $N_2H_5^+$, H^+, OH^-, principalement, et les nombreuses molécules formées par liaison des ions précédents.

Pour les complexes aqueux, selon Ahrland et Pearson, les cations des actinides forment des complexes d'autant plus stables que l'atome donneur du ligand est électronégatif. Les complexes d'uranium ont une tendance à la complexation selon la séquence [Pearson 1963] [Ahrland et al. 1958] :

$$UO_2^+ \leq U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+} \qquad (1.107)$$

Pour les ions tétravalents, l'aptitude à former des complexes croît de l'uranium au plutonium ; a contrario, cette tendance est inverse pour les ions hexavalents.

1.4.4.1. EQUILIBRES DE COMPLEXATION ET PRECIPITATION

A. COMPLEXATION ET PRECIPITATION DE L'$U(C_2O_4)_2$

Les équations suivantes montrent les équilibres en solution identifiés dans la littérature pour la complexation des actinides d'uranium IV avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$:

$$n\,L^{2-} + M^{4+} \overset{\beta_n}{\longleftrightarrow} ML_n^{(4-2n)} \qquad (1.108)$$

$$n\ C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_n} U(C_2O_4)_n^{(4-2n)} \quad (1.109)$$

$$n=1 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_1} U(C_2O_4)^{2+} \Rightarrow \beta_1 \quad (1.110)$$

$$n=2 \Rightarrow 2\ C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_2} U(C_2O_4)_2^0 \Rightarrow \beta_2 \quad (1.111)$$

$$n=3 \Rightarrow 3\ C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_3} U(C_2O_4)_3^{2-} \Rightarrow \beta_3 \quad (1.112)$$

$$n=4 \Rightarrow 4\ C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_4} U(C_2O_4)_4^{4-} \Rightarrow \beta_4 \quad (1.113)$$

L'équilibre liquide-solide est donné par la réaction chimique suivante, avec «K_{PS}» le produit de solubilité :

$$U(C_2O_4)_2\ (s) \xleftrightarrow{K_{PS}} 2\ C_2O_4^{2-} + U^{4+} \Rightarrow K_{PS} \quad (1.114)$$

L'existence de complexes oxalates solubles et l'affinité des ions oxalates pour les protons rendent difficile la détermination des conditions expérimentales permettant une précipitation quantitative.

A.1. URANIUM IV

Pour l'uranium IV, Costenoble ont identifié d'autres équilibres [Costenoble 2009] [Nikolaeva 1979] définis par les *Équations 1.115 et 1.116*.

Comme conclusion, les équilibres de complexation de l'uranium IV par des ions oxalates pour lesquels les constantes d'équilibre ont été identifiées sont illustrés sur la *Figure 1.39*.

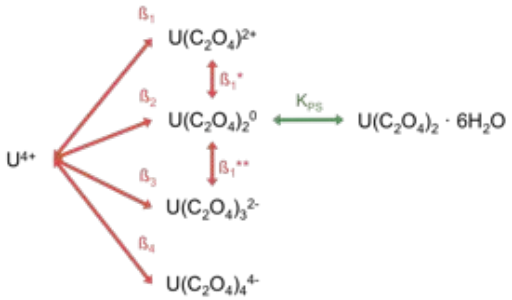


Figure 1.39 *- Équilibres de complexation oxalique de l'uranium IV identifiés à partir des données fournies dans la littérature.*

$$C_2O_4^{2-} + U(C_2O_4)^{2+} \xleftrightarrow{\beta_1^*} U(C_2O_4)_2^0 \Rightarrow \beta_1^* \quad (1.115)$$

$$C_2O_4^{2-} + U(C_2O_4)_2^0 \xleftrightarrow{\beta_1^{**}} U(C_2O_4)_3^{2-} \Rightarrow \beta_1^{**} \quad (1.116)$$

Les *Tableaux 1.15 et 1.16* résument toutes les valeurs des différents auteurs pour les constantes de complexation de l'uranium IV par l'ion oxalate :

***Tableau 1.15**- Constantes de complexation de l'uranium IV par les oxalates avec différents acides et apports d'ion oxalate, avec ou sans ajout d'ion hydrazinium, et différentes forces ioniques. La température est donnée en Celsius (^oC) et les concentrations en mol/L. Pour [Costenoble 2009] : (a) valeurs obtenues par chimiométrie, (b) par solubilité.*

Réf.	Acide	Apport d'ion oxalate	$[N_2H_5^+]$	$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_{PS}	T	I
[Zakharova et Moskvin 1960]	HCl	$H_2C_2O_4$	-	-	-	-	-	4,52	-	0 - 3
[Zakharova et Moskvin 1960]	HCl	$H_2C_2O_4$	-	8,60	16,85	22,77	27,24	22,63	-	0 - 3
[Zakharova et Moskvin 1960]	HCl	$0,07<(NH_4)_2(C_2O_4)<0,2$	-	8,60	17,43	22,58	27,38	-	-	0,50
[Zakharova et Moskvin 1960] [Davies 1938]	HCl	-	-	10,90	20,70	26,40	29,80	23,23	-	≤ 0,5
[Moskvin et Essen 1967]	-	-	-	8,60	-	22,77	27,23	16,85	25	-
[Gel'man et al. 1967]	-	-	-	8,60	-	22,70	27,70	16,90	25	-
[Mesmin 2000]	-	-	-	8,60	16,80	22,80	27,20	-	-	-
[Hummel et al. 2005]	HNO_3	-	-	8,60	16,86	22,77	27,37	21,37	25	-
[Costenoble 2009] (a)	HNO_3	$H_2C_2O_4$	0,10	8,40	16,20	21,50	-	21,10	ambiante	1,00
[Costenoble 2009] (b)	HNO_3	$H_2C_2O_4$	0,10	8,40	16,00	21,30	-	5,10	ambiante	1,00

***Tableau 1.16** - Constantes de complexation de l'uranium IV par les oxalates avec différents acides et apports d'ion oxalate, avec ou sans ajout d'ion hydrazinium, et différentes forces ioniques. La température est donnée en Celsius (^oC) et les concentrations en mol/L, sauf pour le $Na_2(C_2O_4)$ qui est en mol/kg. Pour [Costenoble 2009] : (a) valeurs obtenues par chimiométrie, (b) par solubilité.*

Réf.	Acide	Apport d'ion oxalate	$[N_2H_5^+]$	$p\beta_1$*	$p\beta_1$**	pK_{PS}	T	I
[Nikolaeva 1979]	$HClO_4$	-	-	-	-	4,82	25	0,10
[Nikolaeva 1979]	$HClO_4$	-	-	8,28	-	-	25	0,74
[Nikolaeva 1979]	$HClO_4$	$Na_2(C_2O_4) = 0,01$	-	-	5,05	-	20	-
[Costenoble 2009] (a)	HNO_3	$H_2C_2O_4$	0,10	7,80	5,30	-	ambiante	1,00
[Costenoble 2009] (b)	HNO_3	$H_2C_2O_4$	0,10	7,60	5,30	5,10	ambiante	1,00

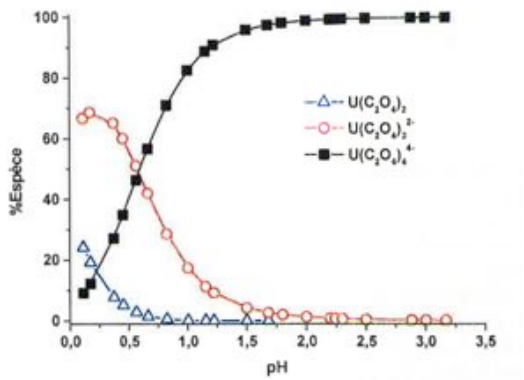


***Figure 1.40** - Diagramme de répartition théorique des espèces de l'U^{IV} en présence d'ions oxalate en excès en fonction du pH en milieu nitrate 1 mol/L à 23^oC. Le complexe limite tétraoxalato-U^{IV} est obtenu pour pH>2 [Mesmin 2000].*

La démonstration de la présence des ions oxalates a été obtenue, en premier, par Zakharova pour différents milieux acides, dont l'acide nitrique et chlorhydrique [Zakharova 1960]. L'auteur fournit dans un premier temps les équilibres où n = 1 et 2, puis ceux où n = 2, 3 et 4, et évidemment l'équilibre de précipitation/dissolution où intervient «K_{PS}».

Plus tard, en tenant compte du modèle de Davies [Davies 1938] et des études de Zakharova, les constantes de tous les équilibres ont été calculées.

Un diagramme de répartition des espèces en fonction du pH (c.f. *Figure 1.40*) est calculé par [Mesmin 2000] en suivant un protocole expérimental consistant à faire précipiter l'oxalate d'uranium IV par acidification du milieu aux acidités 2 < pH < 3. Son étude prend en compte les données de [Zakharova et al. 1960] et [Martell et Smith 1967], et se base sur les équilibres en solution avec n = 2, 3 et 4, avec une incertitude relative de 10%.

A.2. URANIUM VI

Lorsque l'uranium IV est étudié en solution nitrique, l'uranium VI doit être pris en compte du fait de sa présence inévitable dans ce milieu et de sa solubilité importante. En reconnaissant que l'uranium VI est sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} en solution, pour la complexation avec $C_2O_4^{2-}$, les équilibres sont :

$$n\ C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_n} UO_2(C_2O_4)_n^{(2-2n)} \quad (1.117)$$

$$n=1 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_1} UO_2(C_2O_4) \Rightarrow \beta_{VI,1} \quad (1.118)$$

$$n=2 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_2} UO_2(C_2O_4)_2^{2-} \Rightarrow \beta_{VI,2} \quad (1.119)$$

$$n=3 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_3} UO_2(C_2O_4)_3^{4-} \Rightarrow \beta_{VI,3} \quad (1.120)$$

, mais la littérature fait référence aussi aux ions $HC_2O_4^-$:

$$n=1 \Rightarrow HC_2O_4^- + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_1^*} UO_2(HC_2O_4)_2^0 \Rightarrow \beta_{VI,1}^* \quad (1.121)$$

$$n=2 \Rightarrow HC_2O_4^- + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_2^*} UO_2(HC_2O_4)^+ \Rightarrow \beta_{VI,2}^* \quad (1.122)$$

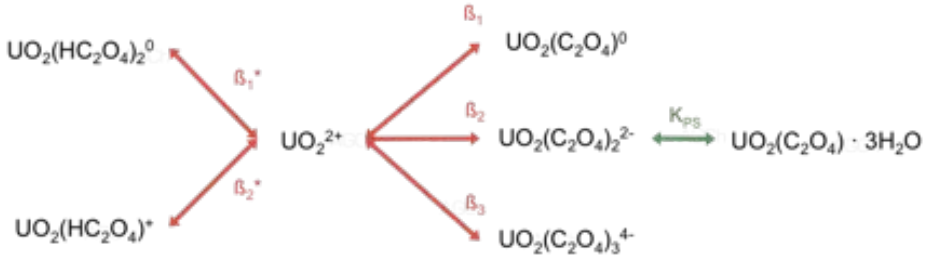


Figure 1.41 *- Équilibres de complexation oxalique de l'uranium VI identifiés à partir des données de la littérature.*

Lors de l'étude de l'uranium IV, il est important de considérer la présence inévitable d'uranium VI, même si un agent antioxydant comme l'hydrazine est présent à une concentration suffisante. L'existence des complexes $UO_2(C_2O_4)$ et $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ en milieu KCl de concentration 0,1 mol/L a été déterminée par [Stepanov et Makarova 1967]. Plus tard, [Miyake et Nürnberg 1967] Identifient l'espèce $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ en milieu $NaClO_4$ 1 mol/L. Les complexes formés par l'ion hydrogéno-oxalate $HC_2O_4^-$, c'est-à-dire, $UO_2(HC_2O_4)^+$ et $UO_2(HC_2O_4)_2$, ont été mis en évidence à pH de valeur 0,9. Cette étude fut confirmée plus tard par [Brits et al. 1976] pour des acidités de 1,7 et 4,5.

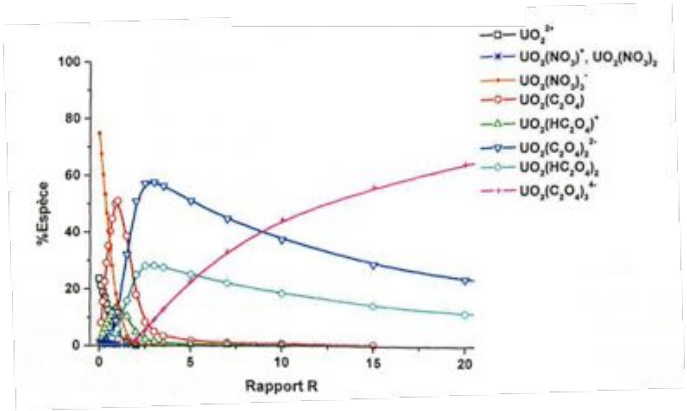


Figure 1.42 *- Diagramme de répartition théorique des espèces d'U^{VI} en fonction de R variant de 0 à 20, en milieu nitrate 1 mol/L [Mesmin 2000].*

Mesmin évalue la répartition des espèces U^{VI} possibles en solution, oxalate et nitrate (c.f. *Figure 1.42*). L'étude est mise en œuvre en milieu nitrique 1 mol/L en faisant varier le rapport de la concentration d'ion oxalate et la concentration d'actinide «R» entre 0 et 20.

Sur la base des travaux de Hummel, aucun essai n'a permis de mettre en évidence l'existence d'espèces polynucléaires en solution et la formation des complexes $UO_2(HC_2O_4)^+$, $UO_2(HC_2O_4)_2$ et $UO_2(H_2C_2O_4)^{2+}$ [Hummel et al. 2005] dont l'existence est toujours en discussion. Par contre, Costenoble identifie l'UO_2^{2+}, $UO_2(C_2O_4)^0$ et $UO_2(HC_2O_4)_2^{2-}$ de la même façon que Mesmin sur la *Figure 1.42* [Costenoble 2009].

Le *Tableau 1.16* détaille les constantes de certains des équilibres cités précédemment :

Tableau 1.16 *- Constantes de complexation de l'uranium VI par les oxalates avec différents acides et forces ioniques. La température « T » est donnée en Celsius (°C) et les concentrations et forces ioniques en mol/L, sauf pour NaCl qui est en mol/kg. Pour [Costenoble 2009].*

Réf.	Acide	pß$_1$	pß$_2$	pß$_3$	pß$_1$*	pß$_2$*	T	I
[Miyake 1967]	$NaClO_4$	5,10	8,70	12,00	-	-	20	1,00
[Martell 1967]	KNO_3	-	9,10	-	-	-	25	1,00
[Havel 1969]	$NaClO_4$	5,99	10,64	-	-	-	20	1,00
[Brits 1976]	KNO_3	9,40	-	-	5,95	-	25	0,50
[Vasca 2000]	$NaClO_4$	6,03	10,87	14,00	-	-	25	1,00
[Mesmin 2000]	-	5,60	9,50	11,50	3,40	5,95	-	-
[Di Bernardo 2009]	$NaClO_4$	6,04	10,72	13,21	-	-	25	1,00
[Costenoble 2009]	HNO_3	6,09	11,00	-	-	-	ambiante	1,00

B. COMPLEXATION DE L'$U(NO_3)_4$

Les équations suivantes montrent les équilibres liquide-liquide des ions cation-nitrate qui peuvent avoir lieu au sein de ce milieu :

$$n\ HNO_3 + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{cn}} U(NO_3)_n^{(4-n)+} + n\ H^+ \qquad (1.123)$$

$$n\ HNO_3 + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{cn}} U(NO_3)_n^{(4-n)+} + n\ H^+ \qquad (1.124)$$

$$n=1 \Rightarrow NO_3^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{c1}} U(NO_3)^{3+} \Rightarrow \beta_{c1} \qquad (1.125)$$

$$n=2 \Rightarrow 2\ NO_3^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{c2}} U(NO_3)_2^{2+} \Rightarrow \beta_{c2} \qquad (1.126)$$

$$n=3 \Rightarrow 3\ NO_3^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{c3}} U(NO_3)_3^{+} \Rightarrow \beta_{c3} \qquad (1.127)$$

$$n=4 \Rightarrow 4\ NO_3^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{c4}} U(NO_3)_4^{0} \Rightarrow \beta_{c4} \qquad (1.128)$$

, ainsi qu'un équilibre de précipitation/dissolution :

$$4\ NO_3^- + U^{4+} \xleftrightarrow{H_2O} U(NO_3)_4 \cdot 6\ H_2O \quad \Rightarrow K_{PS,NO3-} \tag{1.129}$$

Les valeurs des constantes de complexation de l'U^{4+} par des ions nitrate sont bien plus faibles que celles par les ions oxalate [Degister et Choppin 1975].

B.1. URANIUM IV

Champion a étudié ces équilibres en milieu perchlorique pour une forte acidité (8 mol/L de force ionique) à 20°C [Champion 1986]. Les espèces correspondant aux équilibres n=1-3, en plus de l'équilibre solide, sont connues, a contrario de n=4. Les valeurs de la littérature sont données dans le *Tableau 1.17*.

Tableau 1.17 *- Constantes de complexation de l'uranium IV par les ions nitrate aux différentes forces ioniques. La température est donnée en Celsius (^oC) et la force ionique en mol/L.*

Réf.	Acide	$p\beta_{C1}$	$p\beta_{C2}$	$p\beta_{C3}$	$p\beta_{C4}$	pK_{PS}	T	I
[Champion 1986]	$HClO_4$	1,26	4	0,4	-	0,5	20	8
[Mesmin 2000]	-	0,18	0,78	-	-	-	-	-

B.2. URANIUM VI

Sur la *Figure 1.42* montrée précédemment, les courbes correspondant aux espèces uranyle complexées par des ions nitrate sont illustrées. Les constantes retenues par l'auteur pour son étude sont résumées dans le *Tableau 1.18*.

Tableau 1.18 *- Constantes de complexation de l'uranium VI par les ions nitrate [Mesmin 2000].*

Réf.	$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_{PS}	T	I
[Mesmin 2000]	-1,4	-1,4	0,5	-	-	-	-

C. EQUILIBRES D'HYDROLYSE

En raison de leur caractère amphotère, les hydroxydes se dissolvent en milieu basique sous la forme d'anions. Ce phénomène, fonction de la température, du pH et de la charge du cation, affecte tous les ions uranium et plutonium. L'hydrolyse des cations tétravalents (uranium IV dans ce cas) est particulièrement sensible [Musikas 1977].

$$n\ H_2O + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{hn}} U(OH)_n^{(4-n)+} + n\ H^+ \tag{1.130}$$

$$n=1 \quad \Rightarrow \quad OH^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{h1}} U(OH)^{3+} \quad \Rightarrow \beta_{h1} \tag{1.131}$$

$$n=2 \quad \Rightarrow \quad 2\ OH^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{h2}} U(OH)_2^{2+} \quad \Rightarrow \beta_{h2} \tag{1.132}$$

$$n=3 \quad \Rightarrow \quad 3\,OH^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{h3}} U(OH)_3^+ \quad \Rightarrow \beta_{h3} \tag{1.133}$$

$$n=4 \quad \Rightarrow \quad 4\,OH^- + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{h4}} U(OH)_4^0 \quad \Rightarrow \beta_{h4} \tag{1.134}$$

Une bonne manière de déterminer les conditions où l'hydrolyse peut exister est de regarder les diagrammes de Pourbaix. Les *Figures 1.43 et 1.44* montrent ces représentations pour l'uranium et le plutonium.

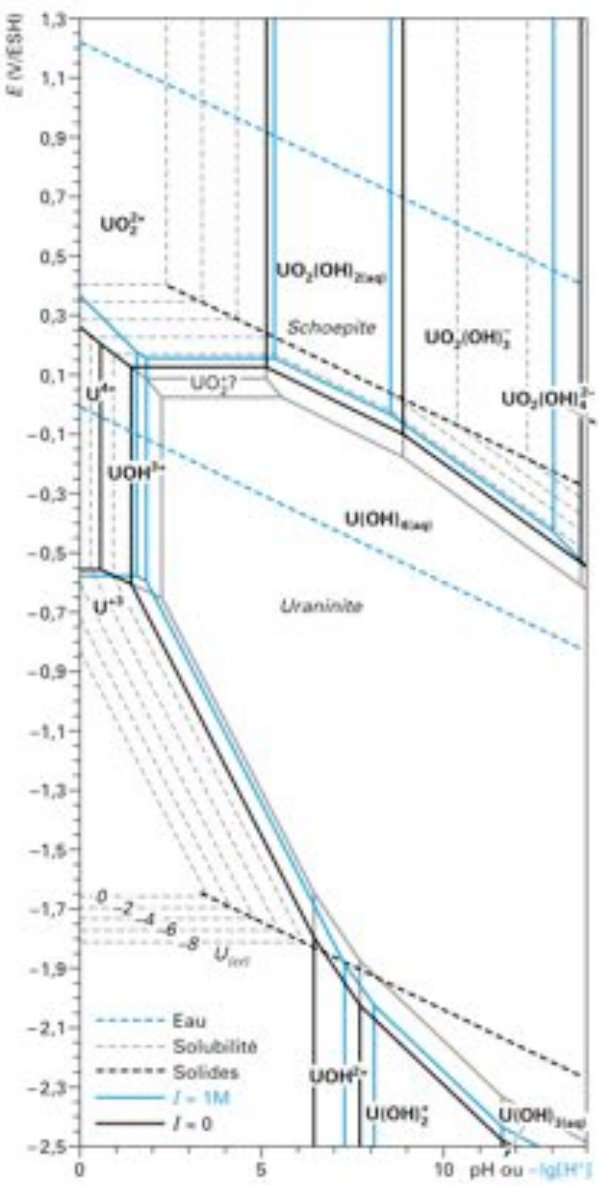


Figure 1.43 *- Diagramme de Pourbaix de l'uranium en fonction du potentiel [Vitorge 1999].*

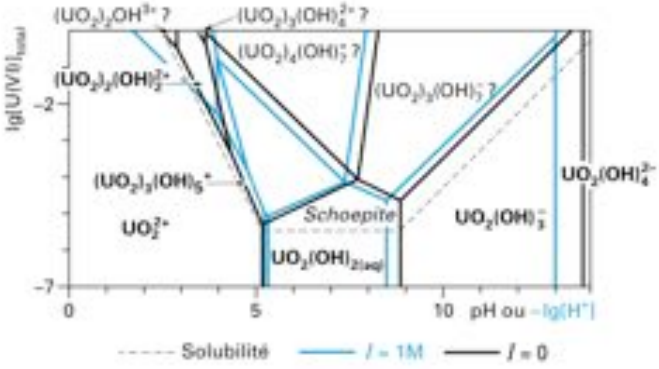


Figure 1.44 *- Diagramme de Pourbaix de l'uranium en fonction de la concentration d'uranium VI [Vitorge 1999].*

C.1. URANIUM IV

A contrario du plutonium IV, la littérature ne propose pas un grand nombre de valeurs expérimentales relatives à l'hydrolyse de l'uranium IV. En comparant avec d'autres actinides tétravalents, l'uranium IV a une aptitude à s'hydrolyser, intermédiaire, entre le thorium et le plutonium : $Th^{IV} < U^{IV} < Pu^{IV}$ [Pannetier 1980]. Le phénomène commence aux acidités supérieures à 0,1 mol/L. La *Figure 1.43* indique la possibilité d'hydrolyse de l'uranium IV aux pH faibles.

Les espèces hydrolysées de l'uranium IV supposées exister sont : $U(OH)^{3+}$, $U(OH)_2^{2+}$, $U(OH)_3^{+}$, $U(OH)_4$, $U(OH)_5^{-}$ et $U_6(OH)_{15}^{9+}$.

Tableau 1.19 *- Constantes d'hydrolyse de l'uranium IV. Les unités de la température et de la force ionique sont Celsius (°C) et mol/L, respectivement.*

Réf.	Milieu	$p\beta_{IV,1,OH}$	$p\beta_{IV,2,OH}$	$p\beta_{IV,3,OH}$	$p\beta_{IV,4,OH}$	T	I
[Kotrly et Sucha 1985]	-	-1,8	-3,6	-7,7	-12,4	25	1
[Vitorge 1999]	$NaClO_4$	-0,54	-	-	-4,7	-	1
[Neck et Kim 2001]	-	-0,4	-1,1	-4,7	-10,3	25	-

C.2. URANIUM VI

A contrario de l'uranium IV, l'hydrolyse de l'uranium VI peut se produire avec plus d'un ion actinide. En général, les ions actinyle ont tendance à former des complexes hydroxo polynucléaires [Baes et Mesmer 1976]. Pour cette raison, l'équation d'équilibre à prendre en compte est :

$$n\ H_2O + m\ UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_{m,n}} U_m(OH)_n^{(6-n)+} + n\ H^+ \qquad (1.135)$$

, avec une constante « $\beta_{m,n}$ » reliée au nombre d'ions d'uranyle avec « m » et d'OH^- avec « n ».

L'hydrolyse de l'uranium VI a lieu aux « pH ≥ 3 », comme la *Figure 1.44* l'illustre.

Vitorge fournit des constantes pour la formation de complexes hydrolysés d'uranium VI en milieu $NaClO_4$ de concentration 1 mol/L (c.f. *Tableau 1.20*) [Vitorge 1999].

Tableau 1.20 *- Constantes d'hydrolyse de l'uranium VI, à 25°C et à une force ionique 1 mol/L, en milieu $NaClO_4$ [Vitorge 1999].*

n	$p\beta_{VI,1,OH}$	$p\beta_{VI,2,OH}$	$p\beta_{VI,3,OH}$	$p\beta_{VI,4,OH}$	$p\beta_{VI,5,OH}$	$p\beta_{VI,7,OH}$
1	-5,2	-10,3	-19,2	-33	-	-
2	-2,7	-5,62	-	-	-	-
3	-	-	-	-11,9	-15,55	-31
4	-	-	-	-	-	-21,9

D'autres auteurs, comme Zanonato, calculent les équilibres d'hydrolyse, pour des valeurs de «m=1, 2 et 3» et «n=1, 2 et 5», en milieu $(C_2H_5)_4NClO_4$ de concentration 0,1 mol/L, en faisant varier la température (c.f. *Tableau 1.21*). La méthode de calcul des constantes est basée sur la Théorie des Interactions Spécifiques (SIT) [Zanonato et al. 2004].

***Tableau 1.21**- Constantes d'hydrolyse de l'uranium VI, aux différentes températures, et à une force ionique constante de 0,1 mol/L, en milieu $(C_2H_5)_4NClO_4$. La température est donnée en Celsius (^oC) [Zanonato et al. 2004].*

$p\beta_{1,1}$	$p\beta_{2,2}$	$p\beta_{3,5}$	T
-6,1	-6,3	-17,52	10
-5,58	-5,83	-16,37	25
-5,11	-5,43	-15,35	40
-5,07	-5,06	-14,45	55
-4,51	-4,73	-13,61	70
-4,24	-4,49	-12,94	85

1.4.4.2. REACTIONS PARTICULIERES DE L'URANIUM

A. OXYDATION DE L'U^{III} EN U^{IV}

L'uranium III est un ion thermodynamiquement instable dans l'eau, où il subit l'oxydation en uranium IV par l'oxygène, encore plus rapidement en présence d'air, selon l'*Équation 1.136* :

$$U^{3+} + H_2O \longleftrightarrow U^{4+} + \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (1.136)$$

B. OXYDATION DE L'U^{IV} EN U^{VI}

L'uranium IV en solution acide nitrique est instable du fait de la présence d'acide nitreux et dans une moindre mesure de l'oxygène dissous. En effet, l'acide nitreux, produit de réduction de l'acide nitrique, oxyde rapidement le cation uranium IV en uranium VI. Les réactions d'oxydation sont [Zhou et al. 1994] :

$$2\,U^{4+} + O_2 + 2\,H_2O \longleftrightarrow 2\,UO_2^{2+} + 4\,H^+ \qquad (1.137)$$

$$U^{4+} + 2\,HNO_2 \longleftrightarrow 2\,NO + UO_2^{2+} + 2\,H^+ \qquad (1.138)$$

C. DISMUTATION DE L'U^{V}

Le phénomène de dismutation est important pour l'uranium V, en solution UO_2^+ (c.f. *Équation 1.139*), qui est stable aux acidités d'environ 2,5 de pH.

$$2\,UO_2^+ + 4\,H^+ \longleftrightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2\,H_2O \qquad (1.139)$$

1.4.4.3. EQUILIBRES DE DISSOCIATION

A. DISSOCIATION DE $H_2C_2O_4$

Les équations qui régissent la dissociation de l'acide oxalique en solution sont :

$$H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{K_a} 2\,H^+ + C_2O_4^{2-} \quad (1.140)$$

$$H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{K_{a1}} H^+ + HC_2O_4^- \Rightarrow K_{a1} \quad (1.141)$$

$$HC_2O_4^- \xleftrightarrow{K_{a2}} H^+ + C_2O_4^{2-} \Rightarrow K_{a2} \quad (1.142)$$

En prenant comme exemple les essais de solubilité de Reas [Reas 1949], dans le domaine d'acidité 0,75 mol/L d'acide nitrique, l'acide oxalique est majoritairement sous les formes acido-basiques protonées $H_2C_2O_4$ et $HC_2O_4^-$ (c.f. *Figure 1.45*). Reas exploite des données de solubilité de l'acide oxalique mesurées dans des mélanges $HNO_3/LiNO_3/H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$ à force ionique constante de 0,84 mol/L et détermine la constante d'acidité K_{a2} égale à 0,108.

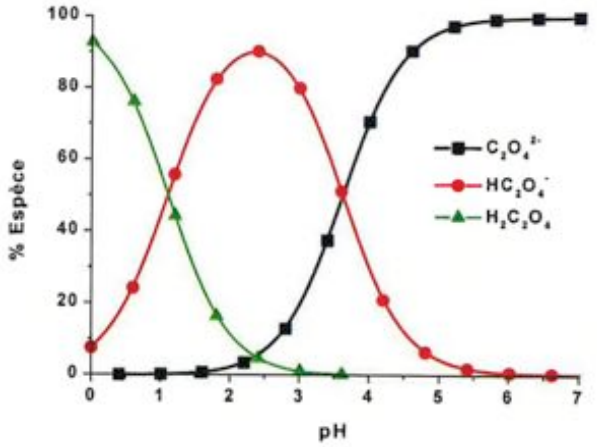


***Figure 1.45**- Diagramme de distribution des ions oxalate en fonction du pH d'après les données de Martell [Mesmin 2000] [Martell et Smith 1967].*

Plus tard, un grand nombre d'études ont été menées pour la détermination des constantes acido-basiques de l'acide oxalique [Martell et Smith 1989-a] [Martell et Smith 1982] [Sillen et Perrin 1979] [Sillen et Martell 1971] [Sillen 1964], compilées par Sorel, elles sont présentées sur la *Figure 1.36* [Sorel 1999]. Concrètement, Martell effectue ses études en milieu nitrate de concentration 1 mol/L. La *Figure 1.45* montre la distribution des ions oxalate en fonction du pH [Mesmin 2000] [Martell et Smith 1967].

Les résultats expérimentaux montrent une dispersion importante, avec une tendance globale négative du «pK_a» quand la force ionique augmente : la dissociation de l'acide est plus importante dans les milieux les plus concentrés [Sorel 1999].

[Martell et Smith 1989] estiment des données moyennes des travaux publiés jusqu'à 1989 pour une force ionique de 1 mol/L à 25°C, et fournissent les valeurs 3,55 et 1,07 pour les «pK_{a1}» et «pK_{a2}», respectivement.

Mais ces constantes ne sont valables que pour une température fixée à 25°C. Pour pouvoir quantifier systématiquement l'effet de la variation de ce paramètre sur les constantes apparentes d'acidité, il faut travailler à force ionique nulle [McAuley et Nancollas 1961]. La *Figure 1.47* montre l'évolution de «pK_{a1}» (effet plus important) et «pK_{a2}» (effet presque indécelable) avec la température.

Les valeurs des études de la dissociation de l'acide oxalique trouvées dans la littérature sont resumées dans le *Tableau 1.22*.

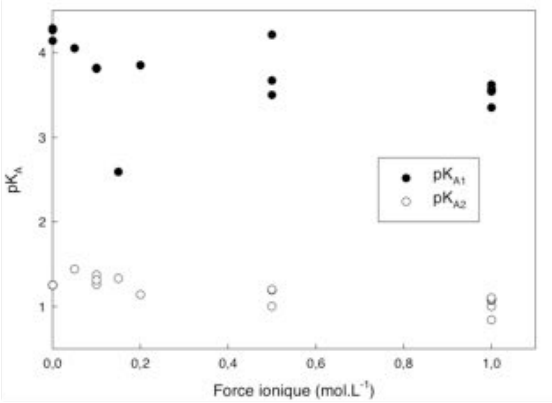


Figure 1.46 *- Représentation des constantes acido-basiques de l'acide oxalique pour des forces ioniques inférieures à 1 mol/L à 25°C [Sorel 1999].*

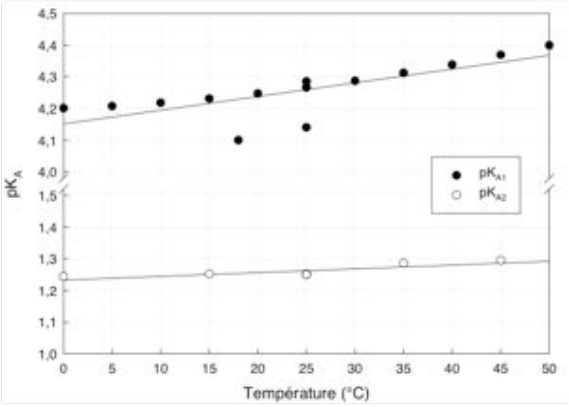


Figure 1.47 *- Variation des constantes apparentes de l'acide oxalique avec la température à force ionique nulle [Sorel 1999].*

Tableau 1.22 - *Constantes de dissociation de l'acide oxalique pour différents milieux et différentes forces ioniques. La température est donnée en Celsius (°C) et la force ionique en mol/L.*

Réf.	Milieu	pK_{a1}	pK_{a2}	T	I
[Crouthamel et Martin 1950]	H_2O	1,27	4,27	25	-
[Moskvin et Gel'man1958b]	-	0,97	4,19	20	1,00
[McAuley et Nancollas 1961]	-	1,25	3,66	-	0,00
[McAuley et Nancollas 1961]	-	1,04	0,70	-	0,10
[McAuley et Nancollas 1961]	-	1,02	1,79	-	0,50
[McAuley et Nancollas 1961]	-	1,04	1,79	-	1,00
[McAuley et Nancollas 1961]	-	1,26	0,82	-	3,00
[Martell et Smith 1967]	KNO_3	1,10	3,62	25	1,00
[Havel 1969]	$NaClO_4$	1,06	3,65	20	1,00
[Brits et al. 1976]	KNO_3	1,22	3,52	25	0,50
[Stanislav et Ladislav 1985]	-	1,27	4,27	-	-
[Martell et Smith 1989-a]	-	1,04	3,55	25	1,00
[Konishi 1993]	H_2O	1,25	4,27	25	-
[Kettler et al. 1998]	-	1,07	3,54	-	-
[Sorel 1999]	-	1,25	4,17	-	-

D'autres études ont montré l'évolution des constantes dans l'eau avec la température. Le *Tableau 1.23* présente les résultats :

Tableau 1.23 - *Évolution des valeurs des constantes de dissociation de l'acide oxalique dans l'eau avec la température, en Celsius (^{o}C) [Martell 1989a] [*Martell 1989b] [*McAuley et Nancollas 1961]*.

pK_{a1}	pK_{a2}	T
1,24	4,20	0
-	4,21	5
-	4,22	10
1,25	4,23	15
-	4,25	20
1,25	4,27	25
-	4,29	30
1,29	4,31	35
-	4,34	40
1,30	4,37	45
-	4,40	50

B. DISSOCIATION DE HNO_3

Comme indiqué dans le *Paragraphe 1.2.3*, l'acide nitrique est soluble dans l'eau. L'*Équation 1.143* montre sa réaction de dissociation :

$$HNO_3 \overset{K_a}{\longleftrightarrow} H^+ + NO_3^- \quad \Rightarrow K_a \tag{1.143}$$

, et le *Tableau 1.24* les valeurs des constantes de dissociation à 25°C à force ionique nulle, ainsi que la variation d'énergie libre de Gibbs, pour différents auteurs :

Tableau 1.24 - *Valeurs des constantes de dissociation de l'acide nitrique à 25^{o}C à force ionique nulle. Les valeurs de la variation d'énergie libre de Gibbs sont données en kJ/mol.*

Réf.	pKa	$\Delta_d G°_m$
[Petkovic 1982]	2,19	2,19
[Helgeson 1967]	1,43	1,43
[Davis et Bruin 1964]	2,23	2,23
[Hood et Reilly 1960]	1,44	1,44
[Alcock et al. 1956]	1,37	1,37

C. DISSOCIATION DE L'H_2O

Dans toutes les solutions aqueuses, la dissociation de l'eau existe. C'est pourquoi, il est important de faire référence à son équilibre (c.f. *Équation 1.144*), même s'il est souvent négligeable par rapport aux autres qui ont lieu simultanément dans le milieu réactif.

$$H_2O \overset{K_w}{\longleftrightarrow} H^+ + OH^- \quad \Rightarrow K_w \tag{1.144}$$

, avec une constante «$pK_w = 14$».

1.4.4.4. EQUILIBRES DE L'HYDRAZINE

L'hydrazine N_2H_4 étant une base, elle peut se protoner et former les espèces $N_2H_5^+$ et $N_2H_6^{2+}$ en suivant deux équilibres consécutifs. Des auteurs comme [Jia et Margerum 1999] et [Cames 1997] ont fourni des valeurs des constantes des équilibres. Avec une acidité de 1 mol/L en HNO_3, l'hydrazine ne se présente pas sous sa forme la plus basique, et l'évaluation de la deuxième constante est très difficile expérimentalement, du fait que $N_2H_5^+$ est une base très faible. Néanmoins, les *Équations 1.145 et 1.146* illustrent les deux équilibres et le *Tableau 1.25* donne les valeurs des constantes :

$$N_2H_6^{2+} + H_2O \xleftrightarrow{K_{P1}} N_2H_5^+ + H^+ \quad (1.145)$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \xleftrightarrow{K_{P2}} N_2H_4 + H^+ \quad (1.146)$$

Tableau 1.25 - *Valeurs des constantes d'équilibre du nitrate d'hydrazinium en milieu HNO_3 de force ionique 1 mol/L.*

Réf.	pK_{p1}	pK_{p2}	T	I
[Cames 1997]	7,9	-	-	1,00
[Jia et Margerum 1999]	-	0,24	25	1,00

Afin de stabiliser l'U^{IV} présent dans les essais, l'action de l'hydrazine en milieu nitrique HNO_3/HNO_2 correspond à l'*Équation 1.147*, plus rapide que celle de l'acide nitreux avec l'uranium IV (c.f. *Équation 1.138*) :

$$N_2H_5^+ + HNO_2 \xleftrightarrow{K_P} NH_3\uparrow + H^+ + 2\,H_2O \quad (1.147)$$

Pour compléter les informations relatives à cet agent anti-nitreux, l'hydrazine peut s'oxyder en N_2 par plusieurs étapes consécutives. Avec un électron échangé à chaque étape élémentaire, la réaction globale est représentée par l'*Équation 1.148* :

$$N_2H_5^+ \longrightarrow N_2 + 5\,H^+ + 4\,e^- \quad (1.148)$$

, et peut être décomposée par le mécanisme suivant [Rockombeny et al. 2011] :

$$N_2H_5^+ \longrightarrow N_2H_4^+ + H^+ + e^- \quad (1.149)$$

$$N_2H_4^+ \longrightarrow N_2H_3^+ + H^+ + e^- \quad (1.150)$$

$$N_2H_3^+ \longleftrightarrow N_2H_2 + H^+ \quad (1.151)$$

$$N_2H_2 \longrightarrow N_2H_2^+ + e^- \quad (1.152)$$

$$N_2H_2^+ \longrightarrow N_2 + 2\,H^+ + e^- \quad (1.153)$$

- Si $[N_2H_5^+NO_3^-]$ < 10 mmol/L, les *Équations 1.149 et/ou 1.150* sont considérées comme les étapes limitantes, et les *Equations 1.151, 1.152 et 1.153* les réactions les plus rapides.

- Lorsque la concentration de $N_2H_5^+NO_3^-$ augmente, la concentration de l'intermédiaire $N_2H_3^+$ augmente. L'*Equilibre 1.151* est favorisé par l'accumulation de $N_2H_3^+$ aux concentrations élevées de H^+.

Ainsi, [Kappenstein et al. 2000] ont présenté un équilibre entre l'acide nitrique et l'ion hydrazinium au sein d'un milieu fortement acidifié :

$$N_2H_5^+ + HNO_3 \longleftrightarrow N_2H_6^{2+} + NO_3^- \quad (1.154)$$

- Si $[N_2H_5^+NO_3^-] < 10$ mmol/L, l'hydrazine est principalement sous forme $N_2H_5^+$.

- Lorsque la concentration de $N_2H_5^+NO_3^-$ augmente, l'équilibre est déplacé vers la formation de $N_2H_6^{2+}$.

1.4.4.5. DECOMPOSITION DE L'$H_2C_2O_4$ PAR L'HNO_3

Quand l'acide oxalique se trouve en milieu nitrique de concentration supérieure à 6 mol/L, il est décomposé. Ce phénomène, utilisé pour la destruction d'$H_2C_2O_4$ présent dans les eaux mères oxaliques, a été observé par [Pasquiou 1982]. L'*Équation 1.155* montre le mécanisme de la réaction :

$$H_2C_2O_4 + 2\,HNO_3 \longleftrightarrow 2\,CO_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O \quad (1.155)$$

Références

AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N.R., 1958. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Guat. Rev. London,* 12, 265-276.

ALCOCK, K., GRIMLEY, S.S., HEALY, T.V., MCKAY, H.A.C,. 1956. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 1. - The system TBP + Diluent + H_2O + HNO_3. *Trans. Faraday Society,* 52, 39-47.

ALEXANDRE, D., LEDERMANN, P., BERNARD, C., 1994. Operational Performance of the reprocessing Plants of Cogema La Hague site. Fourth International conference on nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management Proceedings, 24-28 Avril 1994, London (UK).

ANDRIEU-BERTRAND, M., 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

BABOR, J.A., IBARZ AZNAREZ, J., 1975. Química General Moderna. *Editorial Marín*, Barcelona.

BAES, C.F., MESMER, R.E., 1976. The Hydrolysis of Cations. *John Wiley and Son's*, New York.

BAGNALL, K.W., JACOB, E., POTTER, P.E., 1983. Uranium.

BAILLY, H., MÉNESSIER, D., PRUNIER, C., 1996. Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides. *Collection du CEA* Séries synthèse - EYROLLES.

BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J., 1985. Standard Potentials in Aqueous Solution. New York.

BECKER, R., DÖRING, W., 1935. *Ann. Phys.,* 24, 719.

BENNEMA, P., HURLE, D.T., 1993. Handbook of crystal growth – 1a Fundamentals : Thermodynamics and kinetics. *Elsevier*.

BERKELEY, F.R.S., 1912. Solubility and supersolubility from the osmotic standpoint. *Philosophical Magazine,* 24, 254-268.

BOISTELLE, R., AISTIER, J.P., 1988. Crystallization mechanisms in solution. *Journal of Crystal Growth,* 90, 14-30.

BRESSAT, R., CLAUDEL, B., TRAMBOUZE, Y., 1963. Relations d'isomorphisme dans la série des oxalates hydratés de thorium et d'uranium. *Journal of Chemical Physics,* 60, 1265.

BRITS, A.G., VAN ELDIK, R., VAN DEN BERG, J.A., 1976. Equilibrium Studies of the Uranyl Oxalate System in Acidic Aqueous Solution. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge,* 99.

CEA 2008. Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets. *E-den*, J.F. PARITOT Ed. CEA Saclay et Groupe Moniteur, Paris.

CAMES, B., 1997. Étude de l'oxydation électrochimique directe et indirecte de l'hydrazine en milieu nitrique sur platine. Rapport CEA.

CHAMPION, J., 1986. Uranium. Techniques de l'Ingénieur, *Traité Génie Nucléaire,* B8 II, B 3520-3514.

CHARRIN, N., 2000. Contribution à la caractérisation de l'écart à l'idéalité des solutions concentrées d'électrolytes: Application aux cas de nitrates de plutonium IV et d'uranium IV. Département de recherche en retraitement et en vitrification Université Paris VI, Direction du cycle du combustible. Centre d'études de la vallée du Rhône. Site de Marcoule, 164.

CHIANESE, A., KRAMER, H.J., 2012. Industrial Crystallization Process Monitoring and Control. Wiley-VCH, *Weinheim*, Germany.

CLAVIER, N., HINGANT, N., RIVENET, M., OBBADE, S., DACHEUX, N., BARRÉ, N., ABRAHAM, F., 2010. X-Ray diffraction and u-Raman investigation of the monoclinic-orthorhombic phase transition in $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2{\cdot}2H_2O$ solid solutions. *Inorganic Chemistry,* 49, 1921-1931.

CLIFFORD, Y.T., 1997. Crystallization kinetics revealed from experimental data analyzed by two-step growth model. . *Journal of Chemical Engineering of Japan,* 30, 373-381.

CLIFFORD, Y.T., LIN, C.H., 1987. Crystal growth kinetics of the two-step model. *Journal of Crystal Growth*, 82, 377-384.

COSTENOBLE, S., 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

CROUTHAMEL, C., MARTIN, D., 1950. The solubility of ytterbium oxalate and complex ion formation in oxalate solution. *Journal American Chemical Society,* 72, 1382.

DAVIES, C.W., 1938. 397. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society* (Resumed) 0, 2093-2098.

DAVIS, W., DE BRUIN, H.J., 1964. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* 26, 1069-1083.

DEGISTER, G., CHOPPIN, G.R., 1975. Transurane - D1. *Spinger - Verlag*, Berlin.

DE JONG, E.J., 1984. In Proceedings 9th Symposyum on Industrial Crystallisation, The Hague, Pays-Bas.

DENK, E.G., BOTSARIS, G.D., 1972. Fundamental studies in secondary nucleation from solution. *Journal of Crystal Growth,* 13–14, 493-499.

DI BERNARDO, P., ZAMONATO, P.L., TIAN, G., TOLAZZI, M., RAO, L., 2009. Thermodynamics of the complexation of uranium(VI) with oxalate in aqueous solution at 10-70°C. *Dalton Transactions,* 23, 4450-4457.

DIETEMANN, M., 2012. Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons : synthèse, caractérisation et modélisation. Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.

DIRKSEN, J.A., RING, T.A., 1991. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chemical Engineering Science,* 46, 2389-2427.

DUVIEUBOURG-GARELA, L., VIGIER, N., ABRAHAM, F., GRANDJEAN, S., 2008. Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network: From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry,* 181, 1899 - 1908.

ERMAKOV, A.N., BELYAEVA, V.K., MAROV, M.N., CHMUTOVA, M.K., 1959. The Use of Ion exchange in the Study of the Composition of Complex Oxalates of Pu^{IV}, Zr, Hf. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 4, 493.

EYSSERIC, C., 1994. Modélisation du fonctionnement d'un précipitateur à effet vortex, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

FAUDUET, H., 2012. Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique. *Lavoisier*.

FRENKEL, J., 1939. *Journal of Chemical Physics,* 7, 538.

GAHN, C., MERSMANN, A., 1995. The britteleness of substances crystallized in industrial processes. *Powder Technology*, 81, 71-81.

GAHN, C., MERSMANN, A., 1997. Theoretical prediction and experimental determination of attrition rates. *IChemE,* 75, 125-131.

GARCÍA PÉREZ, J.A., 1996. Química. Teoría y Problemas.

GARSIDE, J., LARSON, M.A., 1978. Direct observation of secondary nuclei production. *Journal of Crystal Growth,* 43, 694-704.

GARSIDE, J., MERSMANN, A., NYVLT, J., 1990. Measurement of crystal growth rates. *Proceedings of the European Federation of Chemical Engineering*, working party on crystallization, Munich 1990.

GARSIDE, J., RUSLI, I.T., LARSON, M.A., 1979. Origin and size distribution of secondary nuclei. *AIChE Journal,* 25, 57-64.

GEL'MAN, A.D., MOSKVIN, A.I., ZAITSEV, L.M., MEFOD'EVA, M.P., 1962. Complex Compounds of Transuranium Elements. *Consultant Bureau,* New York.

GENCK, W.J., 2003. Optimizing Crystallizer Scale-up. *CEP Magazine*, 36 - 44.

GOLOVNYA, V.A., BOLOTOVA, G.T., 1964. Oxalato- and Mixed Oxalato-Compounds of Uranium IV. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 9, 155.

GRADDON, D.P., 1956. The Absorption spectra of complex Oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* 3, 308.

GRINBERG, A.A., PETRZHAK, G.I., 1956. A Study of the Oxalate Compounds of Tetravalent Uranium. *Trudy Radievogo Instituta Khimiya i Gokhimiya,* 7, 18-80.

GRINBERG, A.A., PETRZHAK, G.I., 1963. Supplementary data on the solubility of the oxalate of quadrivalent uranium. *Radiochemistry,* 5, 319-329.

HARPINSKI, P.H., 1985. Importance of the two-step crystal growth model. . *Chemical Engineering Science,* 40, 641-646.

HARTMAN, P., 1973. Crystal Growth : An Introduction. *North Holland Publishing Company*, Amsterdam.

HAUSSONNE, J.M., BARTON, J.L., BOWEN, P., CARRY, C.P., 2005. Traité des matériau. Tome 6 : Céramique et verre.

HAVEL, J., 1969. Spectrophotometric study of complex formation of uranyl with oxalic acid. *Collect, Czech. Chem. Commun*., 34.

HELGESON, H.C., 1967. Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Physical Chemistry,* 71, 3121-3136.

HOOD, G. AND REILLY, C., 1960. *Journal of Chemical Physics,* 32, 127.

HUMMEL, W., ANDEREGG, G., RAO, L., 2005. Chemical Thermodynamics Volume 5, OECD. *Elsevier*, New York.

INC., M.C.C., 1942. Munsell book of color.

JANCIC, S.J., GROOTSCHOLEN, P.A.M., 1984. *Industrial crystallization, D.U. Press*., Delft.

JENKINS, I.L., MOORE, F.H., WATERMAN, M.J., 1965. X-Ray Powder Crystallographic Data on Plutonium and other Oxalates-II Plutonium IV Oxalate Dihydrate, Uranium IV Oxalate Hexahydrate, Uranium (IV) Oxalate Dihydrate, Thorium IV Oxalate Dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* 27, 81.

JIA, Z., MARGERUM, D.W., 1999. Kinetics and Mechanisms of the oxidation of hydrazinium ion ($N_2H_5^+$) by ICl and IBr. Determination of the protonation constant of $N_2H_5^+$. *Inorganic Chemistry,* 38, 5374-5378.

JONES, A.G. 2002. Crystallization Process Systems. *Butterworth-Heinemann*, Oxford.

JONES, A.G., AL., E., 2000. The tole of dislocations, integral strain and supersaturation on the growth rates of sodium nitrate. *Journal of Crystal Growth,* 208, 520-524.

JONES, C.M., LARSON, M.A., 2000. Using dislocations and integral strain to model the growth rates of secondary nucleis. *Chemical Engineering Science,* 55, 2563-2570.

KAPPENSTEIN, A.C., MOISY, P., COTE, G., BLANC, P., 2000. Contribution of the concept of simple solutions to calculation of the stoichiometric activity coefficients and density of ternary mixtures of hydroxylammonium or hydrazinium nitrate with nitric acid and water. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2, 2725-2730.

KASHCHIEV, D., 2000. Nucleation : basic theory with applications. *Butterworth Heinemann*, Oxford.

KETTLER, R.M., WESOLOWSKI, D.J., PALMER, D.A., 1998. Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175°C. *Journal of Chemical & Engineering Data,* 43, 337-350.

KHAMSKII, E.V., 1969. Crystallization from solutions. New York.

KIM, K.-J. AND MERSMANN, A., 2001. Estimation of metastable zone width in different nucleation processes. *Chemical Engineering Science,* 56, 2315-2324.

KLEIN, J.P., BOISTELLE, R., DUGUA, J., 1990. Cristallisation Industrielle. Aspects pratiques. Technique de l'ingénieur. *Traité de Génie des Procédés,* J1.

KOSSEL, W., 1934. Zue Energetik von oberflächenvorgägen. *Annalen der Physik,* 21, 457-480.

KONISHI, Y., 1993. Precipitation stripping of neodymium from carboxylate extractant with aqueous oxalic acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 32, 937.

KOTRLY, S. AND SUCHA, L., 1985. Stability Constants of Complexes with Inorganic Ligands. *J. Wiley and Sons*, New York.

KRISHNAMURTY, K.V., HARRIS, G.M., 1960. The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes. *Chemical Reviews*, 213.

KUBOTA, N., 2008. A new interpretation of metastable zone widths measured of unseeded solutions. *Journal of Crystal Growth,* 310, 629-634.

LALLEMAN, S., 2012. Etude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

LAMARQUE, N., ZOPPÉ, B., LEBAIGUE, O., DOLIAS, Y., BERTRAND, M., DUCROS, F., 2010. Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor. *Chemical Engineering* Science, 65, 4307-4322.

LEROY, P., 1967. Rapport CEA R 3207.

LEWINER, F.E.A., 2001. On-line ATR-FTIR measurement of supersaturation duting solution crystallization processes. Calibration and applications on three solute/solvent systems. *Chemical Engineering Science,* 56, 2069-2084.

MADIC, C., 1996. Propriétés thermodynamiques et cinétiques des actinides en solution. Cours DEA Radioéléments, Rayonnements, Radiochimie INSTN.

MARCHI, L.E., 1950. Uranium IV oxalate. *Inorg. Syn*., 3, 166-168.

MARTELL, A.E., SMITH, R.M., 1967. Equilibrium Studies of Uranyl Complexes - IV. Reactions with Carboxilic Acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* 29, 523.

MARTELL, A.E., SMITH, R.M., 1982. Critical Stability Constants. Other Ligands. *Plenum Press*, New York et London 3.

MARTELL, A.E., SMITH, R.M., 1989-a. Critical Stability Constants. First Supplement. *Plenum Press*, New York et London 5.

MARTELL, A.E., SMITH, R.M., 1989-b. Critical Stability Constants. Second Supplement. *Plenum Press*, New York et London 2.

MATHIS-LILLEY, J.J., BERGLUND, K.A., 1985. Contact nucleation from aqueous potash alum solutions. *Aiche Journal,* 31, 865-867.

MAURICE, C., 1983. Étude des interactions chimiques des cations des actinides en solution aux concentrations macroscopiques. Institute de recherche technologique et de développement industriel, Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

MAZZAROTTA, B., 1992. Abrasion and breakage phenomena in agitated crystal suspensions. *Chemical Engineering Science,* 47, 3105-3111.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P., 1991. Operaciones unitarias en Ingeniería Química. McGraw-Hill, Madrid (Espagne).

MCAULEY, A., NANCOLLAS, G.H., 1961. Thermodynamics of ions Association. Part VII. Some Transition-metal Oxalates. *Journal of Chemical Society,* 5, 2215-2221.

MERSMANN, A., 1995. General prediction of statistically mean growth rates of a crystal collective. *Journal of Crystal Growth,* 147, 181-193.

MERSMANN, A., 1996. Supersaturation and nucleation. *Inst. Chem. Eng*., 74, 812.

MERSMANN, A., 2001. Crystallization Technology Handbook. *Marcel Dekker, Inc*, New York, Basel.

MERSMANN, A., BARTOSCH, K., 1998. How to predict the metastable zone width. *Journal of Crystal Growth,* 183, 240-250.

MERSMANN, A., BRAUN, B., LÖEFFELMANN, 2002. Prediction of crystallization coefficients of the population balance. *Chemical Engineering Science,* 57, 4267-4275.

MESMIN, C., 2000. Nouvelles méthodes de co-conversion par voie aqueuse de l'uranium IV et du plutonium (IV) pour préparer des oxydes mixtes (U, Pu)O_2 en vue de la fabrication de combustibles MOX. U.F.R Scientifique d'Orsay Université de Paris Sud, 235.

MIYAKE, C., NÜRNBERG, H.W., 1967. Co-ordination compounds of actinides-I: The Determination of the Stability Constants of Uranyl Complexes with Anions of Carboxylic Acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* 29, 2411.

MOCOSA-SANTILLÁN, M.E.A., 1999. Automation of turbidimetric methods for solubility diagrams determination. *IChemE*, 1-7.

MOSKVIN, A.I., GEL'MAN, A.D., 1958-a. Study of the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of Plutonium(IV) Oxalate and Determination of its Solubility Product. *Russ. J. Inorg. Chem*., 3, 188-197.

MOSKVIN, A.I., ESSEN, L.N., 1967, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 359-62.

MOSKVIN, A.I., GEL'MAN, A.D. 1958-b. Determination of the Composition and Instability Constants of Oxalate and Carbonate Complexes of Plutonium IV. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 3, 198-216.

MULLIN, J.W., 1992. Crystallization. *Butterworth Heinemann*, Oxford/Boston.

MULLIN, J.W. 2001. Crystallization. *Butterworth-Heinemann*.

MULLIN, J.W., SÖHNEL, O., 1977. Expressions of Supersaturation in Crystallization Studies. *Chemical Engineer Science,* 32, 683-686.

MUSIKAS, C., 1977. Doctorat d'état, Paris 6.

NECK, V., KIM, J.I., 2001. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochim. Acta* 89, 1-16.

NIELSEN, A.E., 1964. Kinetics of precipitation. *Oxford*.

NIKOLAEVA, N.M., 1979, The solubility of uranium IV oxalate at elevated temperatures. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 6, 64-69, 1979.

OTTENS, E.P.K., JONG, E.J.D., 1973. A model for secondary nucleation in a stirred vessel cooling crystallizer. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals,* 12, 179-184.

PANNETIER, R., 1980. Uranium.

PARMENTIER, D., 2012. Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation de solutions solides d'oxalates d'actinides, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

PASCAL, P., 1970. Les transuraniens. Masson.

PASQUIOU, J.Y. 1982, Rapport CEA.

PEARSON, R.G., 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal American Chemical Society,* 85, 3533-3543.

PETKOVIC, D., 1982. Dissociation of strong acids in aqueous solutions. *Journal of Chemical Society Dalton Trans*., 2425-2427.

PUEL, F., VEESLER, S., MANGIN, D., 2005, Cristallisation. Aspects Théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, j2710.

RAPHAEL, M., ROHANI, S., 1996. On-line estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. *Powder Technology,* 89, 157-163.

RAWLINGS, J.B., MILLER, S.M., WITKOWSKI, W.R., 1993. Model identification and control of solution crystallization processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 32, 1275-1296.

REAS, W.H., 1949. The Transuranium Elements. Research Papers. *McGraw-Hill Book Company*.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., 1987. The properties of gases and liquids. New York.

REID, R.C., SHERWOOD, T.K., 1958. The properties of gases and liquids: their estimation and correlation. New York.

RISTIC, R.I., SHERWOOD, J.N., SHRIPATHI, T., 1997. The influence of tensile strain on the growth of crystals of potash alum and sodium nitrate. *Journal of Crystal Growth,* 179, 194-204.

ROCKOMBENY, L.C., FÉRAUD, J.P., QUEFFELEC, B., ODE, D., TZEDAKIS, T., 2011. Electrochemical oxidation of oxalic acid and hydrazinium nitrate on platinum in nitric acid media. *Electrochimica Acta,* 6, 230-238.

ROUSSEAU, R.W., 2003. Crystallization Processes. Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), A.M. EDITOR-IN-CHIEF: ROBERT Ed. *Academic Press*, New York, 91-119.

SANTAMARÍA, J.M., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M.A., MONZÓN, A., 2002. Ingeniería de reactores. *Editorial Síntesis*, Madrid.

SILLEN, L.G., MARTELL, A.E., 1964. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Section I: Inorganic Ligands - Section II: Organix Ligands. *The Chemical Society*, London.

SILLEN, L.G., MARTELL, A.E., 1971. Stability Constants of Metal-Ion Complexes Supplement Nº1 - Part I:Inorganic Ligands - Part II: Organic Including Macromolécule Ligands. *The Chemical Society*, London.

SILLEN, L.G., PERRIN, D.D., 1979. Stability Constants of Meta-Ion Complexes - Part B: Organix Ligands. *Pergamon Press*.

SOBCZAK, E., 1990. A simple method of determination of mass transfer coefficients and surface reaction constants for crystal growth. *Chemical Engineering Science,* 45, 561-564.

SÖHNEL, O., MULLIN, J.W., 1978-a. Expression of supersaturation for systems containing hydrates, partially dissociated electrolytes and mixtures of electrolytes. *Chemical Engineering Science,* 33, 1535-1538.

SÖHNEL, O., MULLIN, J.W., 1978-b. A method for the determination of precipitation induction periods. *Journal of Crystal Growth,* 44, 377-382.

SÖHNEL, O., MULLIN, J.W., 1988. Interpretation of cristallization induction periods. *Journal of Colloid and Interface Science,* 123, 43-50.

SOLIMANDO, R., 1990, Cristallisation et précipitation: thermodynamique de la cristallisation. *Proceedings of Centre de perfectionnement des industries chimiques*, Nancy, France.

SOMMER DE GÉLICOURT, Y., 2004. Précipitation Turbulente d'Oxalate d'Uranium en Réacteur Vortex. Etude Expérimentale et Modélisation, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

SOREL, C. 1999. Rapport CEA.

SPIRLET, M.R., REBIZANT, J., KANELLAKOPULOS, B., DORNBERGER, E., 1986. X-Ray Crystal structure Analysis of Baryum Tetrakis(oxalato) Uranium(IV) Octahydrate, $Ba_2U(C_2O_4)\cdot 8H_2O$. *Journal of Less-Common Metals,* 122, 205.

STANISLAV, K., LADISLAV, S. 1985. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons*, New York.

STEPANOV, A.V., MAKAROVA, T.P. 1967. Determination of the Formation Functions of Complexes in the UO_2^{2+} - $C_2O_4^{2-}$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 12, 1262.

STRICKLAND-CONSTABLE, R., 1968, Kinetics and mechanisms of crystallization. *Academic Press*, London.

TAMAIN, C. 2011. Synthèse et caractérisation structurale de composes oxalate à base d'actinides. Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

TILLER, W.A. 1990. The science of crystallization : microscopic interfacial phenomena. *Cambridge University Press*, Cambridge.

VASCA, E., CARUSO, E., IULIANO, M., MANFREDI, C., FONTANELLA, C., TRIFUOGGI, M. 2000. Studies on metal oxalate complexes. I. Validation of the reversibility of the $Hg_2C_2O_4$ (s) electrochemical couple. *Ann. Chim*., 90, Rome.

VEESLER, S., PUEL, F. AND FEVOTTE, G. décembre 2002. Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée. *Colloque Polymorhpisme et Morphologie*, Lyon.

VERE, A.W. 1987. Crystal Growth : Principles and Progress. *Plenum Press*, New York.

VITORGE, P., 1999, Chimie des Actinides. *Techniques de l'Ingénieur*, BN 3520.

VOLMER, M., WEBBER, A., 1926, Nuclei formation in supersaturated states. *Z. Phys. Chem.*, 119, 277-301.

VOLMER, M., 1939, Kinetics of phase formation. Intelligence Dept., AMC, transl., *Bonhoeffer*, Leipzig.

WANG, S.L.E.A. 2000. In-line bulk concentration measurement by method of conductivity in industrial KDP crystal growth from aqueous solution. *Crystal Research and Technology,* 35, 1027-1034.

YOUNG, S.W. 1911. Mechanical stimulus to crystallization in supercooled liquids. *Journal of the American Chemical Society,* 33, 148-162.

ZAKHAROVA, F.A., MOSKVIN, A.I. 1960. The solubility product of uranium (IV) oxalate and the composition and dissociation constants of oxalate-uranium (IV) complexes in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem*., 5, 592-595.

ZANONATO, P., DI BERNARDO, P., BISMONDO, A., LIU, G., CHEN, X. AND RAO, L. 2004. Hydrolysis of Uranium VI at Variable Temperatures (10-85°C). *Journal American Chemical Society,* 126, 5515-5522.

ZELDOVICH, J.B. 1943. Acta Physicochimica USSR 18.

ZHIGANOV, A.N., MATYUKHA, V.A., SALTAN, N.P. 1994. Size and Shape of the $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ Crystals as a Function of Preparation Conditions. *Radiochemistry* 36, 240.

ZHOU, Z.-M., ZHANG, Y.-J., DU, H.F. 1994. Kinetic Studies in the oxydation of uranium IV in nitric acid solution, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters,* 188, 177.

2. THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION

2.1. Partie expérimentale

2.2. Partie modélisation

2.1. THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION DE L'OXALATE D'URANIUM IV. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1.1. Protocole et conditions expérimentales 92
2.1.2. Résultats expérimentaux 93
2.1.2.1. Mise au point du protocole. Etudes préliminaires 93
A. Evolution de la concentration d'uranium IV 93
B. Influence de l'atmosphère gazeuse 94
C. Influence du matériel 95
D. Influence du vieillissement de la poudre 95
E. Conclusion 97
2.1.2.2. Répétabilité 98
2.1.2.3. Influence de l'excès oxalique 98
2.1.2.4. Influence de l'acidité 99
2.1.2.5. Influence de la concentration d'hydrazine 100
2.1.2.6. Comparaison avec la littérature 101
A. Influence de l'excès oxalique 101
B. Influence de l'acidité 102
2.1.3. Conclusion du chapitre 103

Des mesures de solubilité des oxalates simples d'uranium IV sont mises en œuvre afin de définir avec précision la sursaturation, force motrice de la précipitation et grandeur fondamentale intervenant dans les équations des cinétiques de précipitation. Représentant l'écart par rapport à la solubilité, la sursaturation prend en compte l'écart à l'idéalité et la spéciation des différentes espèces présentes en solution.

Les essais de solubilité sont menés jusqu'à atteinte de l'état d'équilibre thermodynamique. Cette situation a lieu quand les phénomènes de dissolution et de précipitation ont lieu aux mêmes vitesses.

2.1.1. PROTOCOLE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les études sont réalisées par dissolution de poudre d'$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, obtenue lors d'essais de précipitation. La description des réactifs est présentée dans l'*Annexe II*. Une masse de poudre d'environ 1 g est mise en suspension dans 30 mL de solution. Différentes matrices d'acide nitrique, d'excès oxalique et d'hydrazine sont étudiées à 25°C et à l'abri de la lumière (c.f. *Tableau 2.1*) :

Tableau 2.1- *Conditions des essais de solubilité.*

Acidité (HNO_3)	1- 2 - 3	N
Excès oxalique	0,00 - 0,35	mol/L
Hydrazine	0,05 - 0,50	mol/L
T	25	°C
Agitation	longitudinale	
Protection	à l'abri de la lumière	

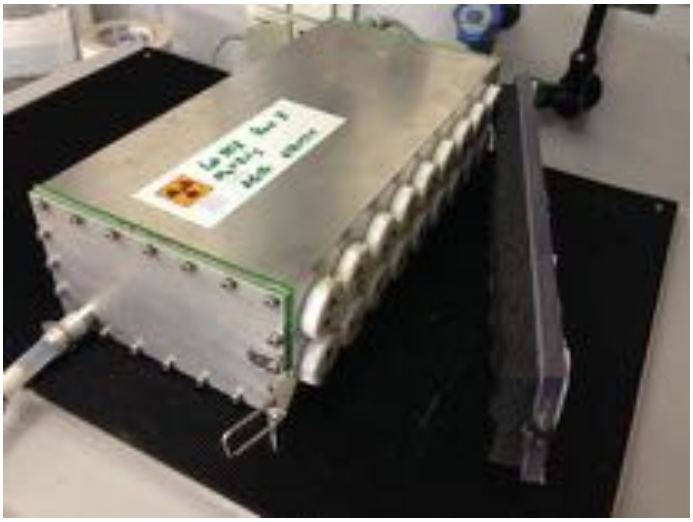


Figure 2.1 – *Photographie du montage expérimental des essais de solubilité.*

Le matériau des flacons est un aspect important à regarder lors de la réalisation des tests de solubilité. En effet, des interactions dues aux éventuelles charges présentes sur les parois internes des flacons peuvent avoir lieu, influençant notablement les résultats. Pour cela, le matériau le plus

adapté pour éviter ces perturbations est le PTFE (téflon), connu pour son caractère très inerte. Par comparaison, le PTFE a été comparé avec le PP (polypropylène) et le verre, matériaux très communément utilisés au laboratoire.

Les tubes contenant la suspension sont fermés et introduits dans une boîte en acier inoxydable thermostatée par circulation d'eau. Cette boîte a été conçue et fabriquée spécifiquement pour ces essais. L'agitation se fait à l'aide d'un mouvement longitudinal (c.f. *Figure 2.1*). Ce montage garantit à la fois la maîtrise de la température, la mise en contact des phases solide et liquide, ainsi que l'absence de lumière.

Théoriquement, l'état d'équilibre thermodynamique est obtenu au bout d'un temps infini. Dans cette étude, nous avons laissé les échantillons évoluer pendant 15 jours minimum avant de procéder à l'analyse (c.f. *Paragraphe 2.1.2.1 .A*).

A la fin de chaque essai, le liquide surnageant est prélevé avec une seringue, puis filtré à l'aide des filtres seringue hydrophiles en PES (polyéthersulfone) de 0,22 µm. Le filtrat est alors analysé par ICP-AES (c.f. *Annexe III.1*). Cette technique est employée pour déterminer la concentration d'uranium total en solution nitrique. La gamme d'étalonnage est comprise entre 0 et 20 mg/L d'uranium total. Si nécessaire, une dilution dans une solution HNO_3 2% est réalisée afin d'obtenir des résultats dans cette gamme. Le volume total nécessaire de solution pour le dosage d'un élément est d'environ 4mL.

2.1.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1.2.1. MISE AU POINT DU PROTOCOLE. ETUDES PRELIMINAIRES

A. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'URANIUM IV

L'objectif est de suivre l'évolution de la concentration en uranium afin de fixer un temps d'étude identique pour tous les échantillons. De la poudre d'oxalate d'uranium récemment synthétisée a été introduite dans une solution d'acidité 1N, d'excès oxalique 0,05 mol/L et de nitrate d'hydrazinium 0,05 mol/L, sous atmosphère d'argon. Six tubes identiques avec ces conditions opératoires ont été préparés. Chaque journée un nouveau tube a été ouvert et prélevé. Afin de connaître l'influence de l'ouverture à l'air des tubes, c'est-à-dire, le renouvèlement de l'atmosphère d'argon, sur la solubilité, quelques tubes ont été ouverts deux fois, trois fois et quatre fois.

La *Figure 2.2* présente l'évolution de la concentration d'uranium IV en solution sur 15 jours. Aucune influence n'a été mise en évidence par rapport à l'ouverture répétée des tubes.

Puis, l'évolution a été étudiée sous atmosphère d'air (c.f. *Figure 2.3*). Les résultats au cours de 15 jours semblent très proches à ceux obtenus avec l'atmosphère inerte d'argon.

Malgré la présence du nitrate d'hydrazinium, et en raison de l'apparition potentielle d'uranium VI par oxydation de l'uranium IV, nous avons préféré ne pas poursuivre au-delà les tests de solubilité et nous avons choisi 15 jours comme temps de référence pour l'ensemble de nos manipulations.

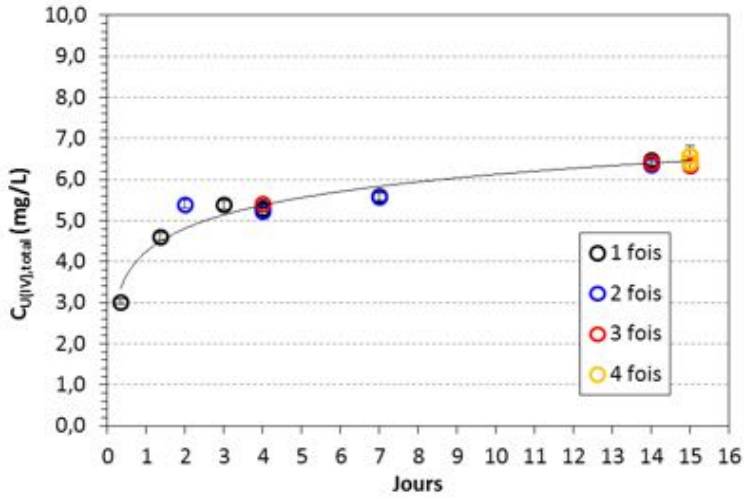


Figure 2.2 – *Suivi de l'évolution de la concentration d'uranium IV sous atmosphère d'argon ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

B. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE

En raison du risque d'oxydation de l'uranium IV en uranium VI, nous avons comparé des mesures réalisées avec des atmosphères d'air et d'argon.

Tableau 2.3- *Comparaison de l'étude de solubilité sous atmosphère d'argon ou d'air ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

	Air	Argon	
Solubilité	6,6	6,7	mg/L

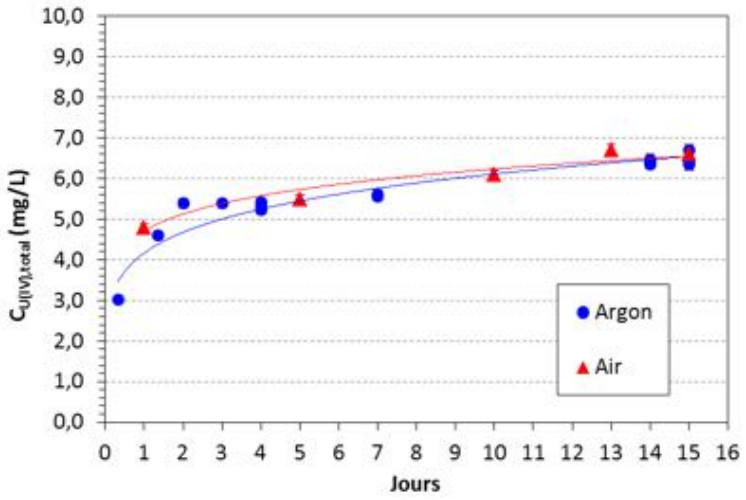


Figure 2.3 – *Comparaison du suivi de l'évolution de la concentration totale d'uranium IV sous atmosphère d'argon et d'air ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

Aux incertitudes de mesures près, l'atmosphère gazeuse n'a pas d'influence significative sur la solubilité.

Etant donné le faible, même inexistant, écart entre les suivis sous atmosphère d'argon et d'air, nous avons choisi l'air afin de simplifier la réalisation des manipulations.

C. INFLUENCE DU MATERIEL

Le *Tableau 2.2* compare les concentrations d'uranium dosées par ICP-AES pour les tests menés au sein de tubes en PTFE, en PP et en Pyrex (verre borosilicate) :

Tableau 2.2- *Influence du matériau des tubes sur la solubilité ($[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; $[N_2H_5^+] = 0,05M$; $T = 25°C$).*

	PTFE	PP	Pyrex	
Solubilité	6,6	10,1	11,8	mg/L

Nous pouvons remarquer que les concentrations obtenues pour les tubes en PTFE sont plus faibles que pour ceux en PP et Pyrex. Cela peut s'expliquer par la possible interaction des ions, avec la surface des tubes en contact avec la suspension.

Ce test justifie le choix des tubes en PTFE pour les essais de solubilité.

D. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE LA POUDRE

L'oxalate d'uranium n'étant pas stable dans le temps, des essais ont été réalisés avec de la poudre fraîchement préparée et de la poudre synthétisée 6 mois auparavant. Le *Tableau 2.3* compare les solubilités mesurées après 30 jours et met en avant un écart important.

Tableau 2.3- *Comparaison de l'étude de la solubilité avec le vieillissement de la poudre ($[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; $[N_2H_5^+] = 0,05M$; $T = 25°C$).*

	Poudre fraîche	Poudre *5 mois*	Poudre *1 an*	Poudre *2 ans*	
Solubilité	6,6	49,9	72,3	78,9	mg/L

En outre, les photographies MEB des oxalates d'uranium d'un mois et d'un an montrent des différences de morphologie des oxalates (c.f. *Figures 2.4 et 2.5*). Après un an les agglomérats sont plus petits et de forme plus sphérique, moins angulaire.

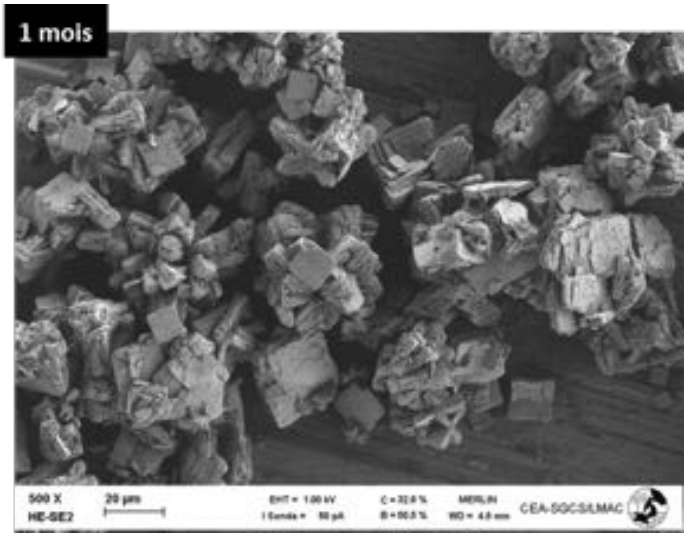


Figure 2.4 – *Photographie MEB de la poudre d'oxalate d'un mois ($[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; $[N_2H_5^+] = 0,05M$; $T = 25°C$).*

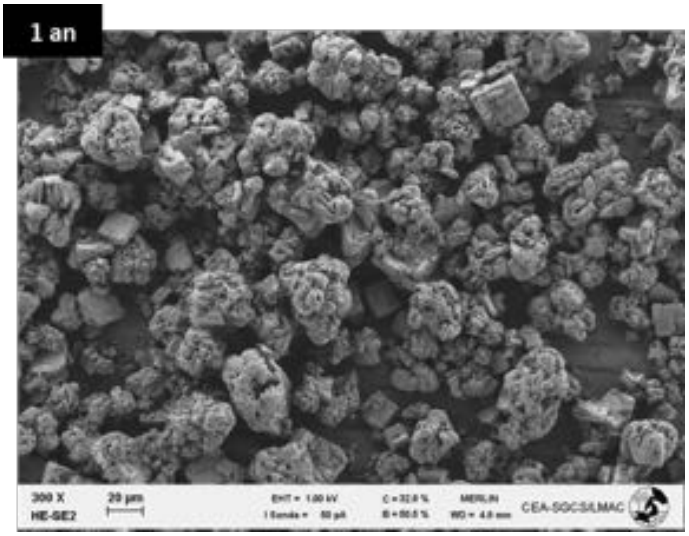


Figure 2.5 – *Photographie MEB de la poudre d'oxalate d'un an ($[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; $[N_2H_5^+] = 0,05M$; $T = 25°C$).*

D'autre part, la *Figure 2.6* compare les diffractogrammes DRX d'une poudre d'un an. Nous pouvons constater que le diffractogramme correspond à celui d'un oxalate d'uranium IV hexahydraté, même après un an de vieillissement. Aucun rapprochement avec le diffractogramme de référence de l'oxalate d'uranyle hydraté ne peut pas être fait. Quand les diffractogrammes de DRX de tous les échantillons sont comparés (c.f. *Figure 2.7*), aucune variation significative n'apparaît.

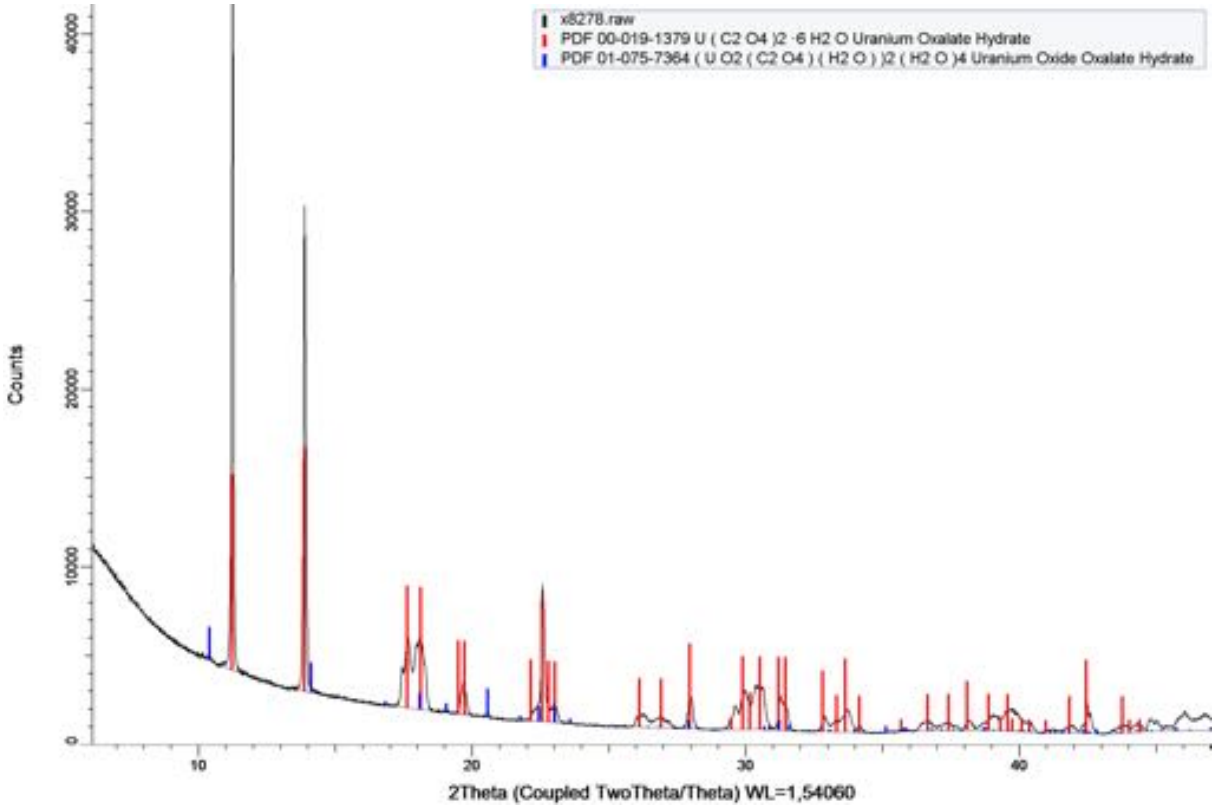


Figure 2.6 – *Comparaison du diffractogramme DRX de la poudre d'un an avec les diffractogrammes DRX de référence de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté et l'oxalate d'uranyle hydraté ($[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; $[N_2H_5^+] = 0,05M$; $T = 25°C$).*

Par contre, quand on zoome suffisamment, de petits pics apparaissent (c.f. zones en jaune sur la *Figure 2.7*) à l'angle 2Θ=10 sur certains échantillons. Par comparaison au diffractogrammes DRX de référence, ces pics pourraient correspondre à l'oxalate d'uranium VI. Ils sont très peu intenses, ce qui indique une faible fraction d'oxalate d'uranium VI dans l'oxalate d'uranium IV. Le fait que ces pics ne soient pas présents dans tous les échantillons peut être justifié par l'échantillonnage. Nous pouvons imaginer alors qu'en vieillissant lorsqu'il est stocké en voie sèche, l'uranium est oxydé par la présence d'espèces oxydantes entrainées dans la poudre qui reste après séchage à l'air libre. Il est également possible que l'uranium VI présent dans l'humidité résiduelle précipite avec le temps. L'oxalate d'uranium VI étant beaucoup plus soluble que l'oxalate d'uranium IV, lorsque la poudre est mise en contact avec la solution lors des essais de solubilité, cet oxalate d'uranyle augmenterait la concentration d'uranium total en solution dosée par ICP-AES, ce qui expliquerait les résultats du *Tableau 2.3.*

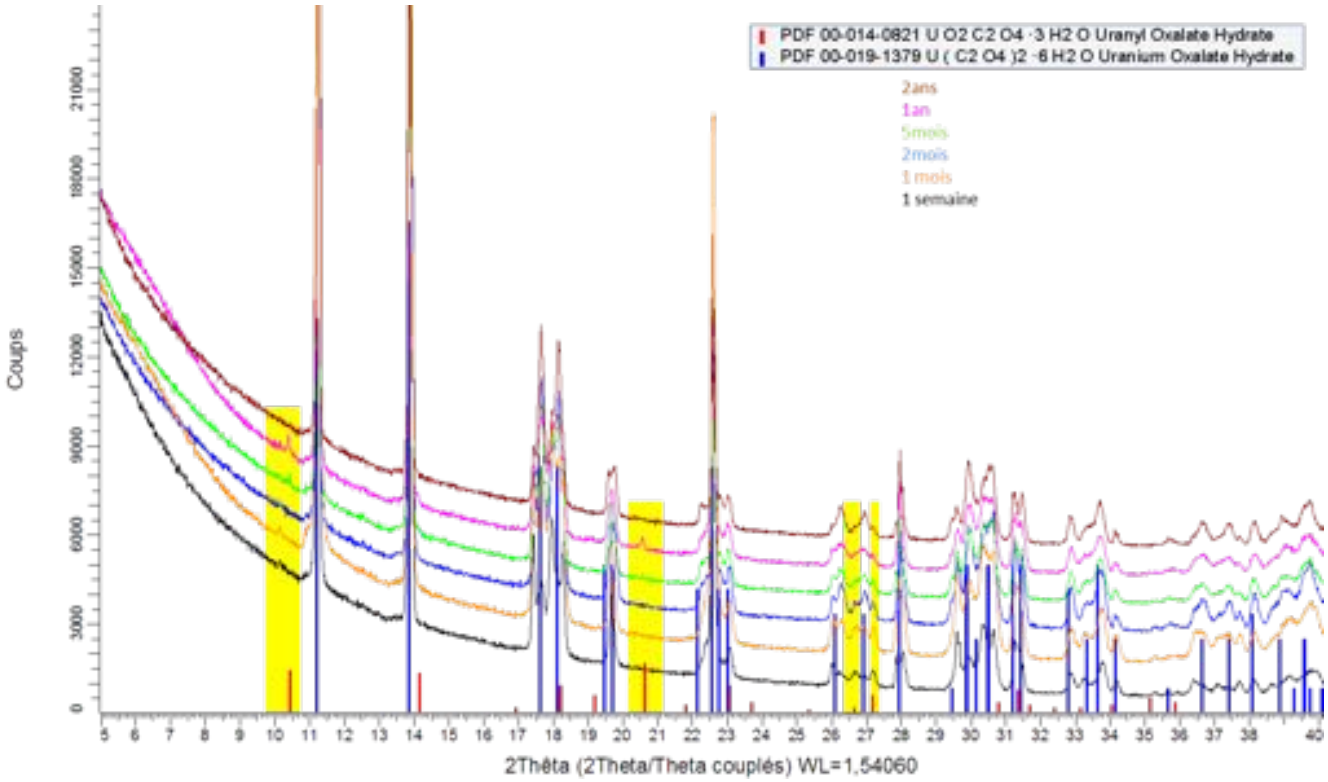


Figure 2.7 – *Influence de l'âge de la poudre sur la DRX ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

Des études antérieures au CEA ont montré que l'adsorption de l'uranium VI sur l'oxalate d'uranium IV reste négligeable. Les spectres DRX ne mettent pas en avant d'oxalate d'uranium VI dans les oxalates fraîchement préparés. Par conséquence, nous pouvons supposer qu'il n'y a pas d'apport d'uranium VI par la poudre initiale.

E. CONCLUSION

Suite à ces essais préliminaires, les mesures de solubilité sont réalisées sur 15 jours sous atmosphère d'air, dans des tubes en PTFE avec de la poudre fraîchement préparée.

2.1.2.2. REPETABILITE

La répétabilité de la solubilité a été étudiée à partir des essais dans des tubes des conditions identiques. Le *Tableau 2.4* rassemble les conditions et les résultats de l'étude statistique calculée selon la Loi de Student pour un échantillon de taille 5. L'erreur exprimée en pourcentage indique que les essais de solubilité par dissolution de poudre ont une incertitude du 1,3%.

La solubilité à 1N d'acidité et d'excès oxalique 0,05M est donc de : 6,5 ± 0,1 mg/L.

***Tableau 2.4** - Tests de répétabilité et statistiques de la solubilité ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

.Acidité	$C_{Ox,excès}$	C_{N2H5+}	$C_{U,total}$	$C_{U,total}$ moyenne	Statistiques			
N	mol/L	mol/L	*mg/L*	*mg/L*	S_n	S_1	Δx	% Erreur
1	0,05	0,05	6,50 6,50 6,56 6,52 6,38 6,38	6,49	0,07	0,03	0,08	1,29%

A titre indicatif, dans la littérature, des auteurs considèrent comme acceptable des erreurs allant jusqu'à 10% dans le cas d'étude de composants organiques [Hopfinger et al. 2009] [Wlodarski et al. 2014].

2.1.2.3. INFLUENCE DE L'EXCES OXALIQUE

L'excès oxalique apparait comme un paramètre qui influe fortement sur la solubilité, notamment dans les conditions proches de la stœchiométrie. La *Figure 2.5* révèle des valeurs très élevées de solubilité lorsque l'excès oxalique est nul, qui diminuent très rapidement dès que l'excès oxalique augmente. Cet effet s'observe quelle que soit l'acidité.

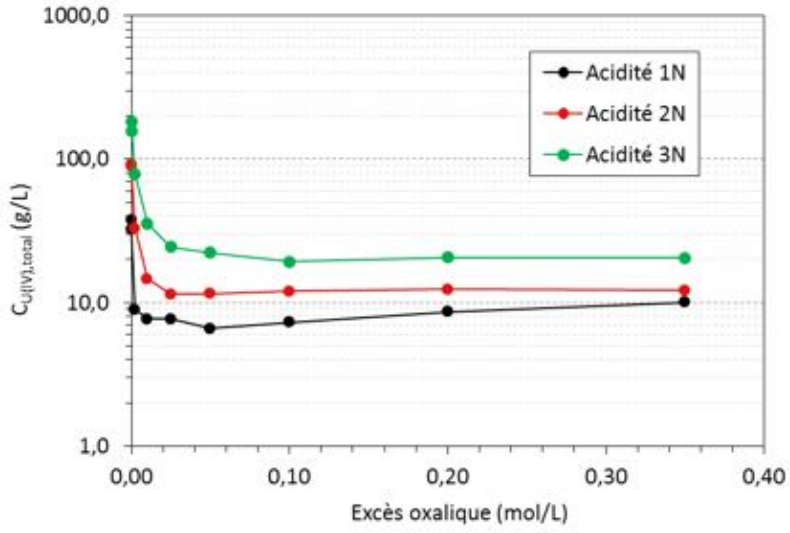


***Figure 2.5 –** Influence de l'excès oxalique sur la solubilité à différentes acidités à 25°C ($[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

Le *Tableau 2.5* rassemble l'ensemble des valeurs de solubilité mesurées aux différentes acidités et excès oxaliques :

Tableau 2.5 - *Récapitulatif des résultats de solubilité ($[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

$C_{Ox,Excès}$	$C_{U,total}$					
	HNO_3 1M		HNO_3 2M		HNO_3 3M	
mol/L	*mg/L*	*mol/L*	*mg/L*	*mol/L*	*mg/L*	*mol/L*
0,0E+00	37,8 ± 0,8	1,6E-04 ± 3,2E-06	88,7 ± 1,8	3,7E-04 ± 7,5E-06	157,1 ± 3,1	6,6E-04 ± 1,3E-05
1,0E-04	32,3 ± 0,6	1,4E-04 ± 2,7E-06	91,1 ± 1,8	3,8E-04 ± 7,7E-06	183,8 ± 3,7	7,7E-04 ± 1,5E-05
2,3E-03	9,0 ± 0,2	3,8E-05 ± 7,5E-07	32,8 ± 0,7	1,4E-04 ± 2,8E-06	78,4 ± 1,6	3,3E-04 ± 6,6E-06
1,0E-02	7,7 ± 0,2	3,2E-05 ± 6,5E-07	14,6 ± 0,3	6,1E-05 ± 1,2E-06	35,6 ± 0,7	1,5E-04 ± 3,0E-06
2,5E-02	7,7 ± 0,2	3,2E-05 ± 6,5E-07	11,5 ± 0,2	4,8E-05 ± 9,6E-07	24,5 ± 0,5	1,0E-04 ± 2,1E-06
5,0E-02	6,6 ± 0,1	2,8E-05 ± 5,5E-07	11,5 ± 0,2	4,8E-05 ± 9,7E-07	22,4 ± 0,4	9,4E-05 ± 1,9E-06
1,0E-01	7,3 ± 0,1	3,1E-05 ± 6,1E-07	12,0 ± 0,2	5,0E-05 ± 1,0E-06	19,2 ± 0,4	8,1E-05 ± 1,6E-06
2,0E-01	8,6 ± 0,2	3,6E-05 ± 7,3E-07	12,4 ± 0,2	5,2E-05 ± 1,0E-06	20,6 ± 0,4	8,7E-05 ± 1,7E-06
3,5E-01	10,1 ± 0,2	4,2E-05 ± 8,5E-07	12,2 ± 0,2	5,1E-05 ± 1,0E-06	20,4 ± 0,4	8,6E-05 ± 1,7E-06

2.1.2.4. INFLUENCE DE L'ACIDITE

L'acidité a été étudiée dans l'intervalle 1-3 N. La *Figure 2.6* montre que plus l'acidité est élevée, plus la solubilité augmente pour un même excès oxalique. Entre 1 et 3 N, la solubilité est multipliée d'un facteur proche de 4, dépendant des conditions d'excès oxalique. Nous pouvons aussi constater que plus l'excès oxalique est élevé, moins l'acidité influe sur la solubilité.

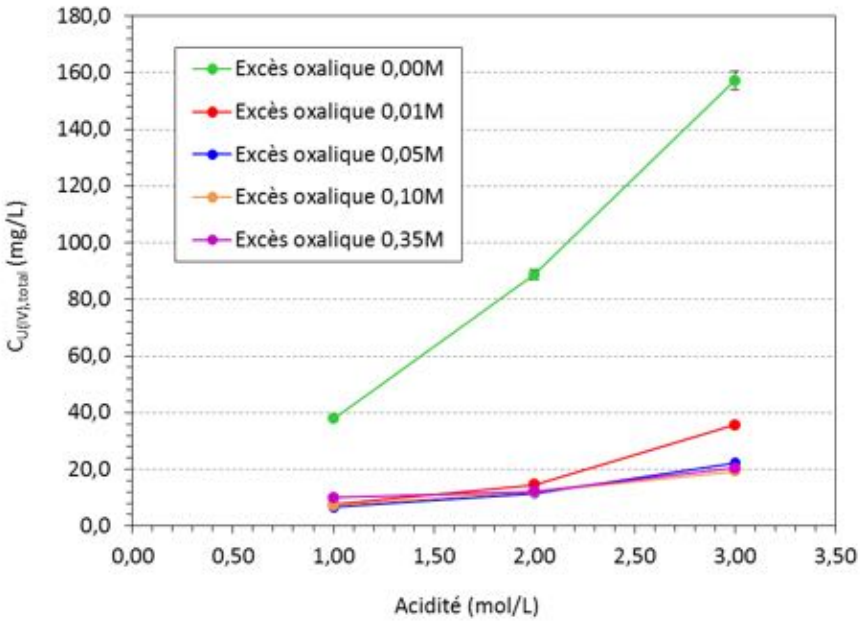


Figure 2.6 – *Influence de l'acidité sur la solubilité à différents excès oxaliques ($[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C).*

2.1.2.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'HYDRAZINE

Des essais destinés à étudier de l'influence du nitrate d'hydrazinium ont été mis en place. La *Figure 2.6* montre que pour des variations de concentrations comprises entre 0,05 et 0,50 mol/L, il n'apparaît pas de variation sensible de la solubilité, en milieu 1N comme 2N, en absence d'excès oxalique. La *Figure 2.7* montre aussi cette indépendance pour un excès oxalique de 0,05M :

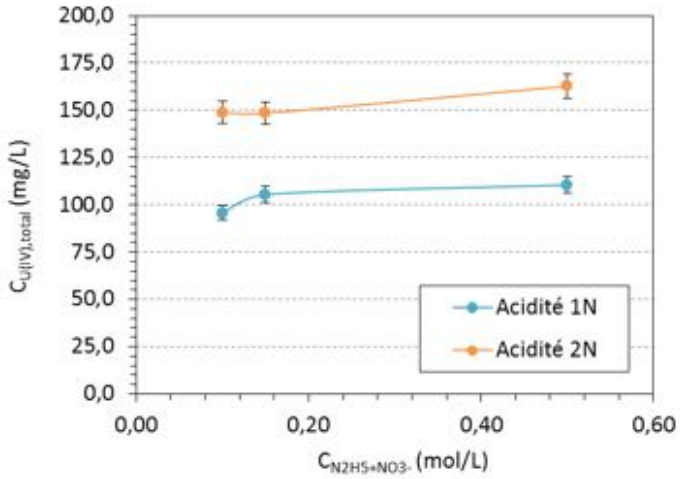


Figure 2.6 – *Influence de la concentration de nitrate d'hydrazinium sur la solubilité à différentes acidités à excès oxalique nul (T = 25°C).*

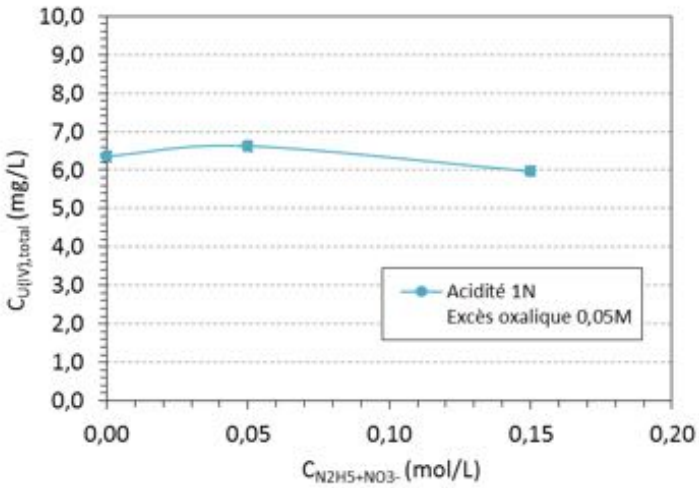


Figure 2.7 – *Influence de la concentration de nitrate d'hydrazinium sur la solubilité ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C).*

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [Andrieu-Bertrand 1999] pour des concentrations de nitrate d'hydrazinium comprises entre 0 et 0,5 mol/L, et qui mettent également en avant l'absence d'influence de la concentration de nitrate d'hydrazinium sur la solubilité.

2.1.2.6. COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE

Nous avons cherché à comparer nos résultats aux données disponibles dans la littérature. [Grinberg et Petrzhak 1956 ; 1963], [Andrieu-Bertrand 1999] et [Costenoble 2009]. Ces auteurs ont procédé à des mesures de solubilité de l'oxalate d'uranium IV par dissolution dans différentes acidités nitriques et à différents excès oxaliques. Le *Tableau 2.6* regroupe les différents protocoles et conditions des études.

Tableau 2.6- *Comparaison des conditions d'étude de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV.*

	Cette étude	[Grinberg et Petrzhak 1956 ; 1963]	[Costenoble 2009]	[Andrieu-Bertrand 1999]
Méthode	dissolution	dissolution	dissolution	dissolution
Matériau	PTFE	-	Verre Pyrex	Verre Pyrex
Age de la poudre	poudre fraîche	-	poudre fraîche	poudre fraîche
Température	25°C (contrôlée)	25°C	ambiante (≈ 21°C)	ambiante ou contrôlée (20°C)
Influence de la lumière	protégé	-	non protégé	non protégé
Durée d'essai	15 jours	6 – 8 heures	2 heures	7 jours
Agitation	plaque agitatrice	-	barreau magnétique	barreau magnétique
Concentration en hydrazinium	0,05M	-	0,10M	0,10M
Solution de rinçage	eaux mères oxaliques	-	Eau/ethanol	-
Méthode d'analyse	ICP-AES	1956 : volumétrique du $C_2O_4^{2-}$ par $KMnO_4$, déduction du $C_{U(IV)}$ stœchiométrique. 1963 : comptage α et précipitation sélective de l'uranium IV avec du LaF_3.	spectrophotométrie UV-Visible à l'arsenazo III [Baumann 1980]	fluorescence X

A. INFLUENCE DE L'EXCES OXALIQUE

La *Figure 2.8* compare les résultats à 1N d'acidité obtenus dans cette étude à ceux obtenus par [Grinberg et Petrzhak 1963] et [Costenoble 2009] :

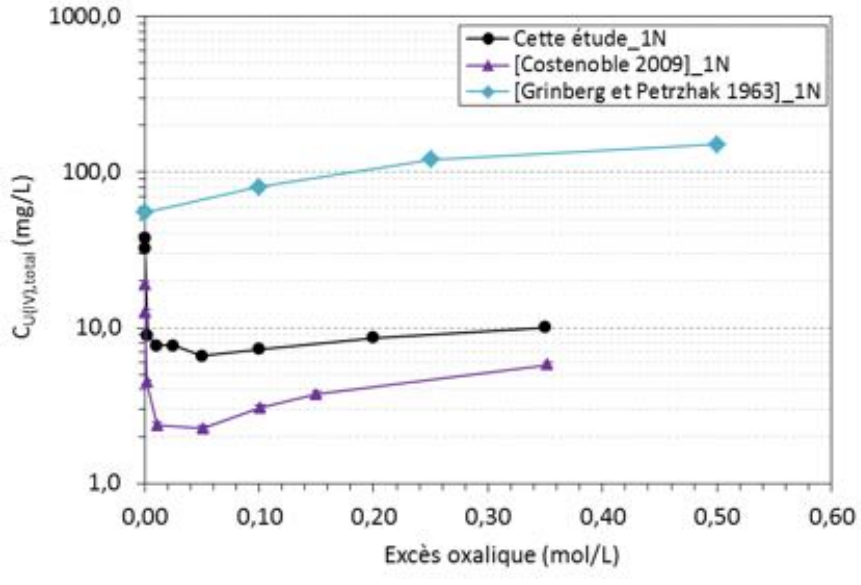


Figure 2.8 – *Influence de l'excès oxalique sur la solubilité pour une acidité de 1N ($[N_2H_5^+]$ = 0,05M ; T = 25°C). Comparaison entre cette étude, [Grinberg et Petrzhak 1956] et [Costenoble 2009].*

Nous pouvons constater des écarts notables entre les différents auteurs, ce qui met en avant toutes les difficultés expérimentales de mesure des solubilités. Les valeurs proposées dans cette étude restent du même ordre de grandeur que celles proposées dans la littérature et, l'évolution avec l'excès oxalique est parfaitement cohérente avec l'évolution observée par [Costenoble 2009].

B. INFLUENCE DE L'ACIDITE

Les valeurs obtenues dans cette étude sont également comparées sur la *Figure 2.9* à celles obtenues par [Andrieu-Bertrand 1999] à 20°C et par [Costenoble 2009], les mesures étant réalisées par dissolution. De même que dans le cas de l'excès oxalique des variations notables apparaissent entre les auteurs, mais les tendances sont cohérentes avec une augmentation de la solubilité avec l'acidité. Les mesures réalisées dans le cadre de notre étude conduisent à des solubilités plus élevées que [Andrieu-Bertrand 1999] et [Costenoble 2009] mais proches de celles de [Grinberg et Petrzhak 1956]. Le *Tableau 2.7* donne les valeurs à 1N des trois études en absence d'excès oxalique.

Tableau 2.7- *Récapitulatif des résultats de solubilité ($[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05-0,10M ; T = 20-25°C).*

Acidité 1N	Solubilité *mg/L*	Méthode
[Andrieu-Bertrand 1999]	9	dissolution
[Costenoble 2009]	18,9	dissolution
Cette étude	37,8	dissolution

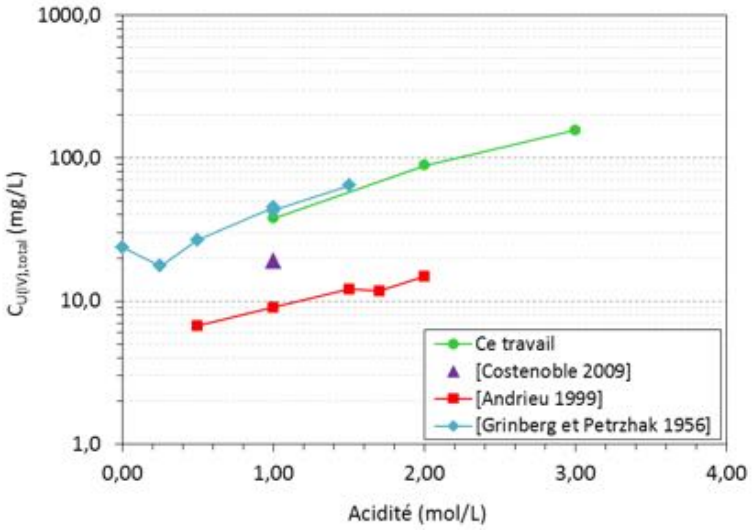


Figure 2.9 – *Influence de l'acidité sur la solubilité en absence d'excès oxalique. Comparaison entre [Grinberg et Petrzhak 1956], [Andrieu-Bertrand 1999], [Costenoble 2009] et ce travail ($C_{Ox,ex}$ = 0M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05-0,10M ; T = 20-25°C).*

Discussion

En considérant les différentes valeurs de la littérature, il ressort que la mesure des solubilités est particulièrement délicate et complexe et nécessite de bien maîtriser l'ensemble des paramètres.

Dans ce travail, nous avons fait particulièrement attention au protocole expérimental, en prenant soin de bien choisir des précautions supplémentaires par rapport aux études précédentes : le matériau des tubes (PTFE), de nous affranchir de l'influence de la lumière (système en inox fermé), de maîtriser la température, de suivre sur plusieurs jours l'état d'équilibre (durée d'essais de 15 jours), ce qui n'avait pas été fait auparavant. Nous allons donc trouver la justification regardant les conditions expérimentales mises en œuvre dans les trois cas (c.f. *Tableau 2.6*).

Le choix de la méthode d'analyse chimique à utiliser est également crucial pour le dosage optimal de la concentration d'uranium en solution. Les méthodes spectrophotométriques et la technique d'analyse d'ICP-AES peuvent fournir des résultats différents pour un même échantillon étant donné que les concentrations à mesurer sont très faibles, et parfois proches des limites de détection.

Comme conclusion, et considérant les aspects précédemment exposés, nous pouvons constater que les résultats obtenus dans ce travail, [Grinberg et Petrzhak 1956 ; 1963], [Andrieu-Bertrand 1999] et [Costenoble 2009] peuvent tous se considérer comme proches de la réalité étant données les difficultés précédemment présentées de l'étude expérimental de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV.

Toute cette discussion montre une certaine confiance dans les valeurs issues de ce travail et donc dans le modèle développé au chapitre suivant.

2.1.3. CONCLUSION DU CHAPITRE

Notre travail présente l'avantage de couvrir une large gamme de conditions d'acidité, d'excès oxalique et de nitrate d'hydrazinium, ce qui n'avait pas été étudié auparavant. Nous avons mis en avant l'influence de différents paramètres sur les mesures de solubilité par dissolution (âge de la poudre, matériau des tubes), et qu'il est particulièrement important de bien maîtriser les conditions expérimentales pour garantir une bonne répétabilité (1,3%). Les mesures montrent que dès que l'acide oxalique est en excès (dès 0,01M) la solubilité de l'oxalate d'uranium hexahydraté varie peu avec cet excès et l'acidité. La solubilité est nettement plus élevée en l'absence d'excès oxalique et n'est pas sensible à la présence d'hydrazine. A partir de ces données expérimentales, un modèle thermodynamique de solubilité peut être proposé.

Références

ANDRIEU-BERTRAND, M. 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France

BAUMANN, E.W., 1980. Spectrophotometric determination of uranium (IV) with arsenazo. E.I. du Pont de Nemours & Company, Savannah River Laboratory, Aiken SC 29808, DP-1560, 1-15.

COSTENOBLE, S. 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

GRINBERG, A.A., PETRZHAK, G.I., 1956. A Study of the Oxalate Compounds of Tetravalent Uranium. *Trudy Radievogo Instituta Khimiya i Gokhimiya,* 7, 18-80.

GRINBERG, A.A., PETRZHAK, G.I., 1963. Supplementary data on the solubility of the oxalate of quadrivalent uranium. *Radiochemistry,* 5, 319-329.

HOPFINGER, A.J., ESPOSITO, E.X., Llinàs, A., GLEN, R.C., GOODMAN, J.M., 2009. Findings of the challenge to predict aqueous solubility. J. Chem. Inf. Model, 49, 1-5.

WLODARSKI, K., SAWICKI, W., PALUCH, K.J., TAJBER, L., GRAMBECKA, M., HAWELEK, L., WOJNAROWSKA, Z., GRZYBOWSKA, K., TALIK, E., PALCH, M., 2014. The influence of amorphization methods in the apparent solubility and dissolution rate of tadalafil. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 61, 132-140.

2.2. THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION DE L'OXALATE D'URANIUM IV. PARTIE MODELISATION

2.2.1. Force motrice de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV 106
2.2.2. Spéciation et Solubilité 108
2.2.2.1. Modèle de solubilité 108
A. Equilibres en solution 108
B. Bilans de matière 110
C. Influence de l'uranium VI 111
D. Ajustement des paramètres du modèle 114
2.2.2.2. Modèle de spéciation 116
2.2.2.3. Discussion sur le concept d'ions constitutifs 117
2.2.3. Expression de la sursaturation 118
2.2.3.1. Influence de l'uranium VI 118
2.2.3.2. Comparaison des deux approches 121
2.2.3.3. Equation générale de calcul de S_A et S_B 123
2.2.3.4. Simplification de S_A et de S_B 127
2.2.4. Conclusion du chapitre 129

Nous avons vu au chapitre précédent que la valeur du produit de solubilité et les coefficients d'activité ne sont pas connus dans le cas de l'oxalate d'uranium. L'objet de ce chapitre est de proposer un modèle thermodynamique basé sur les ions libres permettant de calculer, d'une part, la solubilité de l'oxalate d'uranium à différentes acidités (1–3N) et excès oxaliques (0–0,35M) et, d'autre part, le rapport de sursaturation.

2.2.1. FORCE MOTRICE DE LA PRECIPITATION DE L'OXALATE D'URANIUM IV

Le *rapport de sursaturation* de l'équilibre de précipitation peut s'exprimer soit à partir des ions libres à l'aide des coefficients d'activité ioniques, soit à partir du concept d'ions constitutifs à l'aide des coefficients d'activité stœchiométriques :

$$U(NO_3)_4 + 2\,H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{H_2O} U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O \downarrow + 4\,HNO_3 \qquad (2.2.1)$$

- **Ions constitutifs :**

$$S_A = \sqrt[3]{\frac{a_{U(IV),total} \cdot a^2_{Ox,\,total}}{a_{U(IV),total_{eq}} \cdot a^2_{Ox,\,total_{eq}}}} = \sqrt[3]{\frac{C^{total}_{U(IV)} \cdot \gamma_{U(IV),total} \cdot C^{total^2}_{Ox} \cdot \gamma^2_{Ox,\,total}}{C^{total}_{U(IV)_{eq}} \cdot \gamma_{U(IV),total_{eq}} \cdot C^{total^2}_{Ox\ eq} \cdot \gamma^2_{Ox,\,total_{eq}}}} \qquad (2.2.2)$$

- **Ions libres :**

$$S_B = \sqrt[3]{\frac{a_{U^{4+}} \cdot a^2_{C_2O_4^{2-}}}{a_{U^{4+}eq} \cdot a^2_{C_2O_4^{2-}\,eq}}} = \sqrt[3]{\frac{[U^{4+}] \cdot \gamma_{U^{4+}} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 \cdot \gamma^2_{C_2O_4^{2-}}}{[U^{4+}]_{eq} \cdot \gamma_{U^{4+}eq} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2_{eq} \cdot \gamma^2_{C_2O_4^{2-}\,eq}}} \qquad (2.2.3)$$

En thermodynamique, la notion d'ions constitutifs permet de s'affranchir des concentrations des ions libres présents dans la solution et souvent difficiles à obtenir, surtout lorsque la chimie des sels est compliquée. Ce concept a été utilisé dans le cadre des travaux de [Andrieu-Bertrand 1999]. L'objet de notre étude est de proposer un modèle thermodynamique pour calculer les rapports de sursaturations selon ces deux approches.

Dans le cas des milieux concentrés à multicomposants, différentes méthodes empiriques permettent de prendre en compte l'écart à l'idéalité, telles que la méthode de Bromley, utilisée dans le cas de la précipitation de l'oxalate de néodyme [Lalleman et al. 2012], ou la théorie des interactions spécifiques (SIT) appliquée à la précipitation du peroxyde d'uranium [Planteur et al. 2012].

Nous avons vu au chapitre précédent, que les contributions ne sont pas connues pour l'oxalate d'uranium IV. De même, des modèles plus complexes, tels que la théorie des solutions simples (utilisée pour décrire les solutions nitriques d'uranium VI) pourraient être mis en œuvre, mais les paramètres ne sont également pas disponibles pour l'oxalate d'uranium IV.

Nous pouvons noter, cependant, que dans nos milieux, la force ionique « I » est majoritairement imposée par l'acidité et l'excès oxalique, de sorte qu'il est possible de supposer qu'elle varie très peu entre les conditions de précipitation et l'état d'équilibre ($I_{solution} \approx I_{equilibre}$). Le *Tableau 2.2.1* montre, à

titre d'exemple, des forces ioniques très proches pour une solution initiale (d'alimentation) et pour son état d'équilibre, après calcul par l'*Equation 2.2.4* :

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i \cdot z_i^2 \qquad (2.2.4)$$

Les ions majoritaires qui fixent la valeur de la force ionique sont les ions « H^+ » et « NO_3^-», ce qui conduit à une très faible variation :

Tableau 2.2.1*- Exemple d'évolution de la force ionique d'une solution et à l'état d'équilibre, en mol/L ($C_{U(IV),total}$ = 5g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; $[N_2H_5^+]$ = 0,05M).*

$C_{U(IV),total}$	$C_{Ox,excès}$	C_{H+}	$I_{solution}$	$I_{équilibre}$
g/L	*mol/L*	*mol/L*	*mol/L*	*mol/L*
5	0,05	1	1,102	1,006

Dans ce cas, les coefficients d'activité restent proches et peuvent être simplifiés dans les rapports de sursaturation :

$$S_A = \sqrt[3]{\frac{C_{U(IV)}^{total} \cdot C_{Ox}^{total\,2}}{C_{U(IV)_{eq}}^{total} \cdot C_{Ox}^{total\,2}{}_{eq}}} \approx \sqrt[3]{\frac{C_{U(IV)}^{total} \cdot C_{Ox}^{total\,2}}{K_{PS_A}}} \qquad (2.2.5)$$

, avec $K_{PS,A}$ la constante apparente : $K_{PS_A} = C_{U(IV),eq}^{total} \cdot C_{Ox,eq}^{total\ 2}$ (2.2.6)

,et :

$$S_B = \sqrt[3]{\frac{[U^{4+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2}{[U^{4+}]_{eq} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2{}_{eq}}} \approx \sqrt[3]{\frac{[U^{4+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2}{K_{PS_B}}} \qquad (2.2.7)$$

, avec $K_{PS,B}$ la constante apparente : $K_{PS_B} = [U^{4+}]_{eq} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2{}_{eq}$ (2.2.8)

De plus, en présence d'excès oxalique, dans le cas d'un taux de précipitation élevé (99%) au sein du réacteur parfaitement mélangé, les concentrations d'ions oxalate ne varient pas entre la solution de précipitation et l'équilibre et S devient :

$$S_A = \sqrt[3]{\frac{C_{U(IV)}^{total}}{C_{U(IV)_{eq}}^{total}}} \qquad (2.2.9)$$

$$S_B = \sqrt[3]{\frac{[U^{4+}]}{[U^{4+}]_{eq}}} \qquad (2.2.10)$$

Ces dernières expressions ne sont pas valables dans les conditions stœchiométriques.

Les expressions des rapports de sursaturation mettent en avant la nécessité de pouvoir calculer les concentrations des ions libres en solution et à l'équilibre.

2.2.2. SPECIATION ET SOLUBILITE

La spéciation est un outil qui permet de connaître la mobilité des éléments dans un milieu donné à partir de l'identification (nature), de la caractérisation (état d'oxydation et charge) et de la quantification (proportion et répartition) des différentes formes physicochimiques des espèces. Son objectif est de comprendre et d'interpréter les mécanismes mis en jeu dans la réactivité des espèces chimiques.

L'objectif du modèle que nous avons développé est de permettre le calcul de la solubilité de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté à température ambiante dans le domaine 1-3N d'acidité (HNO_3), 0-0,35M d'excès oxalique et 0,00-0,50M d'hydrazine.

2.2.2.1. MODELE DE SOLUBILITE

A. EQUILIBRES EN SOLUTION

De nombreux équilibres de complexation coexistent au cours de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté, comme cela a été vu au chapitre « *1.3.1 Equilibres de complexation* ». Afin de faciliter la modélisation (c.f *Paragraphe 3.1.1.1*), seuls les équilibres les plus pertinents sont pris en compte. En raison de l'absence de données dans la littérature sur les coefficients d'activité dans le milieu que nous étudions, nous avons choisi de travailler en constantes apparentes à trois acidités différentes (1N, 2N et 3N). Dans ce cas, les coefficients d'activité sont directement intégrés dans les constantes et il est alors possible d'utiliser les concentrations.

- **Précipitation des ions uranium IV et oxalate**

$$2\,C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{H_2O} U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O \downarrow \qquad \Rightarrow K_{PS} = [U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2 \qquad (2.2.11)$$

- **Complexation des ions uranium IV et oxalate**

$$n\,C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{IV,n}} U(C_2O_4)_n^{(4-2n)} \quad , \quad \text{pour n = 1, 2 et 3} \qquad (2.2.12)$$

$$n=1 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{IV,1}} U(C_2O_4)^{2+} \qquad \Rightarrow \beta_{IV,1} = \frac{[U(C_2O_4)^{2+}]}{[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]} \qquad (2.2.13)$$

$$n=2 \Rightarrow 2\,C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{IV,2}} U(C_2O_4)_2 \qquad \Rightarrow \beta_{IV,2} = \frac{[U(C_2O_4)_2]}{[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2} \qquad (2.2.14)$$

$$n=3 \Rightarrow 3\,C_2O_4^{2-} + U^{4+} \xleftrightarrow{\beta_{IV,3}} U(C_2O_4)_3^{2-} \qquad \Rightarrow \beta_{IV,3} = \frac{[U(C_2O_4)_3^{2-}]}{[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^3} \qquad (2.2.15)$$

- **Complexation des ions uranium VI et oxalate**

$$n\,C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_{VI,n}} UO_2(C_2O_4)_n^{(2-2n)} \quad , \quad \text{pour n = 1 et 2} \qquad (2.2.16)$$

$$n=1 \Rightarrow C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_{VI,1}} UO_2(C_2O_4) \qquad \Rightarrow \beta_{VI,1} = \frac{[UO_2(C_2O_4)]}{[UO_2^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]} \qquad (2.2.17)$$

$$n=2 \quad \Rightarrow \quad 2\,C_2O_4^{2-} + UO_2^{2+} \xleftrightarrow{\beta_{VI,2}} UO_2(C_2O_4)_2^{2-} \qquad \Rightarrow \beta_{VI,2} = \frac{[UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]}{[UO_2^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2} \qquad (2.2.18)$$

- **Dissociation de l'acide oxalique**

$$H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{K_{a1}} H^+ + HC_2O_4^- \qquad \Rightarrow K_{a1} = \frac{[HC_2O_4^-]\cdot[H^+]}{[H_2C_2O_4]} \qquad (2.2.19)$$

$$HC_2O_4^- \xleftrightarrow{K_{a2}} H^+ + C_2O_4^{2-} \qquad \Rightarrow K_{a2} = \frac{[C_2O_4^{2-}]\cdot[H^+]}{[HC_2O_4^-]} \qquad (2.2.20)$$

L'existence d'un quatrième complexe uranium IV-oxalate a été mis en évidence par Zakharova [Zakharova et Moskvin 1960]. Cependant, d'après [Costenoble 2009], sa présence ne devient significative qu'à partir d'un excès oxalique de 0,6 mol/L ce qui sort de notre domaine d'étude.

Inerte par rapport à la précipitation, l'uranium VI est considéré dans un premier temps, car il peut agir comme un consommateur d'ions oxalate par complexation. Aucune référence n'indique l'existence d'un troisième complexe en milieu nitrique. Il en est de même pour les espèces formées avec l'ion hydrogéno-oxalate, bien que certains auteurs l'aient mis en évidence [Li et al. 1957] [Brits et al. 1976] dans d'autres milieux.

Les équilibres de complexation des ions uranium IV et nitrate NO_3^- n'ont pas été considérés du fait des faibles valeurs des constantes de complexation comparées à celles des équilibres avec l'ion oxalate [Degister et Choppin 1975].

L'équilibre de dissociation de l'acide nitrique n'est pas pris en compte puisqu'il s'agit d'un acide fort, donc complètement dissocié, dans le domaine étudié.

Les valeurs des constantes de complexation, précipitation et dissociation des équilibres considérés sont rassemblées dans le *Tableau 2.2.2*, qui indique également la référence et le milieu. Pour les équilibres de complexation et de précipitation, ils ne sont connus qu'à 1N.

Tableau 2.2.2*- Constantes de complexation de l'uranium IV et de l'uranium VI par les oxalates, constantes de dissociation de l'acide oxalique et constante de précipitation. Les concentrations sont données en mol/L.*

	Réf.	Milieu	Apport d'ion oxalate	$p\beta_1$ pK_{a1}	$p\beta_2$ pK_{a2}	$p\beta_3$	pK_{PS}	T (°C)	I
U(IV)	[Costenoble 2009]	HNO_3 1N / $N_2H_5^+$ 0,05M	$H_2C_2O_4$	8,40	16,20	21,50	21,10	ambiante	1,00
U(VI)	[Costenoble 2009]	HNO_3 1N	-	6,09	11,00	-	-	ambiante	1,00
$H_2C_2O_4$	[Données CEA]	HNO_3	-	1,04	3,55	-	-	-	-

En revanche, au regard des travaux de Kettler [Kettler et al. 1998], les constantes de dissociation de l'acide oxalique varient très peu pour des forces ioniques comprises entre 0,5 et 4 mol/L, comme le montre la *Figure 2.2.1* :

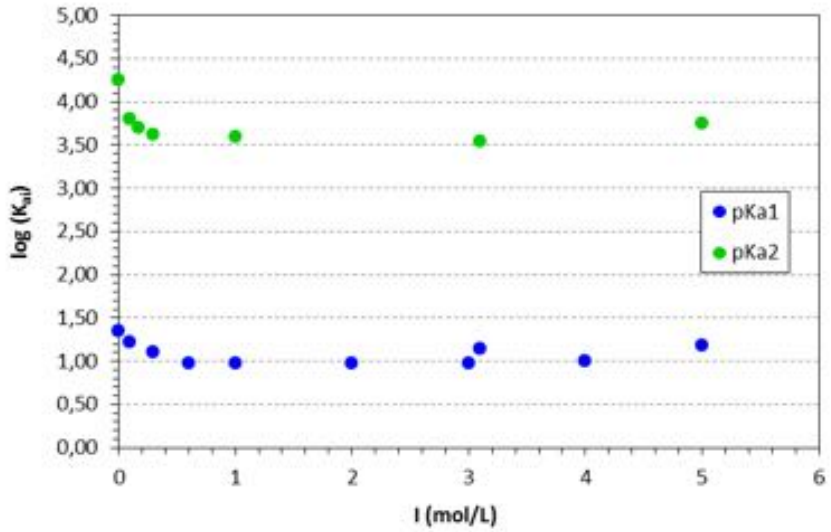


Figure 2.2.1 – *Variation des constantes de dissociation de l'acide oxalique avec la force ionique (Données de [Kettler et al. 1998]).*

Les mêmes valeurs de K_{a1} et K_{a2} peuvent donc être considérées aux 3 acidités étudiées.

B. BILANS DE MATIERE

A partir des constantes du *Tableau 2.2.2*, les bilans de matière sur l'uranium IV et VI, les ions oxalate et les protons peuvent être développés.

L'uranium IV, apporté au système par la solution d'alimentation de nitrate d'uranium IV, se répartit entre l'ion uranium IV libre et les trois premiers complexes oxalate :

$$C_{U(IV)}^{total} = [U^{4+}] + [U(C_2O_4)^{2+}] + [U(C_2O_4)_2] + [U(C_2O_4)_3^{2-}]$$

$$= [U^{4+}] + \beta_{IV,1} \cdot [U^{4+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] + \beta_{IV,2} \cdot [U^{4+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_{IV,3} \cdot [U^{4+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^3$$

$$= [U^{4+}] \cdot \left(1 + \beta_{IV,1} \cdot [C_2O_4^{2-}] + \beta_{IV,2} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_{IV,3} \cdot [C_2O_4^{2-}]^3\right) \quad (2.2.21)$$

Pour l'uranium VI, les espèces à prendre en compte sont celles correspondant à l'ion uranyle libre et aux deux premiers complexes uranyle oxalate :

$$C_{U(VI)}^{total} = [UO_2^{2+}] + [UO_2(C_2O_4)] + [UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]$$

$$= [UO_2^{2+}] + \beta_{VI,1} \cdot [UO_2^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] + \beta_{VI,2} \cdot [UO_2^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$$

$$= [UO_2^{2+}] \left[1 + \beta_{VI,1} \cdot [C_2O_4^{2-}] + \beta_{VI,2} \cdot [C_2O_4^{2-}]^2\right] \quad (2.2.22)$$

La teneur en ion oxalate totale est donnée par la dissociation de l'acide oxalique en solution, les trois premiers complexes avec l'uranium IV et les deux premiers complexes avec l'ion uranyle :

$$C_{Ox}^{total} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4] + [U(C_2O_4)^{2+}] + 2 \cdot [U(C_2O_4)_2] + 3 \cdot [U(C_2O_4)_3^{2-}] + [UO_2(C_2O_4)] + 2 \cdot [UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]$$

$$= [C_2O_4^{2-}] + \frac{[H^+]\cdot[C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]}{K_{a1}\cdot K_{a2}} + \beta_{IV,1}\cdot[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}] + 2\cdot\beta_{IV,2}\cdot[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2 + 3\cdot\beta_{IV,3}\cdot[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^3 +$$

$$+ \beta_{VI,1}\cdot[UO_2^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}] + 2\cdot\beta_{VI,2}\cdot[UO_2^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2$$

$$= [C_2O_4^{2-}]\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}\cdot K_{a2}} + \beta_{IV,1}\cdot[U^{4+}] + 2\cdot\beta_{IV,2}\cdot[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}] + 3\cdot\beta_{IV,3}\cdot[U^{4+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2 + \right.$$
$$\left. + \beta_{VI,1}\cdot[UO_2^{2+}] + 2\cdot\beta_{VI,2}\cdot[UO_2^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]\right) \qquad (2.2.23)$$

Les ions H^+ proviennent de l'acide nitrique et des espèces formées lors de la dissociation de l'acide oxalique :

$$C_{H^+}^{total} = [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2\cdot[H_2C_2O_4]$$

$$= [H^+] + \frac{[H^+]\cdot[C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}} + 2\cdot\frac{[H^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]}{K_{a1}\cdot K_{a2}}$$

$$= [H^+]\cdot\left[1 + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}} + 2\cdot\frac{[C_2O_4^{2-}]\cdot[H^+]}{K_{a1}\cdot K_{a2}}\right] \qquad (2.2.24)$$

C. INFLUENCE DE L'URANIUM VI

L'uranium VI étant présent en très faible quantité dans notre milieu, nous avons cherché à vérifier son rôle dans le modèle de spéciation pour voir la possibilité de simplifier le système. Pour cela, nous avons comparé les résultats obtenus avec un *modèle complet* qui prend en compte les équilibres de l'uranium VI avec ceux fournis avec un excès oxalique de 0,05M par un *modèle simplifié* ne les prenant pas en compte. Les calculs sont réalisés à une acidité de 1N à partir des valeurs du *Tableau 2.2.2*, pour des concentrations d'uranium VI de 0, 1 et 5 g/L. Le *Tableau 2.2.3* et la *Figure 2.2.2* comparent les concentrations des ions uranium IV libre U^{4+} calculées :

***Tableau 2.2.3**- Influence de l'uranium VI : comparaison des modèles complet et simplifié sur la concentration d'U^{4+} et de $U(C_2O_4)_2$ (C_{Ox}=0,05M).*

	$C_{U(VI)}^{total}$ = 0 g/L		$C_{U(VI)}^{total}$ = 1 g/L				$C_{U(VI)}^{total}$ = 5 g/L			
$C_{U(IV)}^{total}$	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|	$[U(C_2O_4)_2]$	|Ecart relatif|	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|	$[U(C_2O_4)_2]$	|Ecart relatif|
g/L	*g/L*	*g/L*	*g/L*	*%*	*g/L*	*%*	*g/L*	*%*	*g/L*	*%*
40,0	1,53E-02	3,58E+01	1,60E-02	5%	3,58E+01	0%	1,93E-02	26%	3,59E+01	0%
30,0	7,98E-03	2,66E+01	8,48E-03	6%	2,67E+01	0%	1,07E-02	34%	2,68E+01	1%
20,0	3,34E-03	1,75E+01	3,61E-03	8%	1,76E+01	0%	4,85E-03	45%	1,77E+01	1%
10,0	8,97E-04	8,51E+00	9,94E-04	11%	8,56E+00	1%	1,46E-03	63%	8,71E+00	2%
5,0	3,01E-04	4,16E+00	3,39E-04	13%	4,19E+00	1%	5,32E-04	77%	4,29E+00	3%
1,0	4,12E-05	8,09E-01	4,72E-05	15%	8,17E-01	1%	7,89E-05	92%	8,45E-01	4%
0,25	9,52E-06	2,01E-01	1,10E-05	15%	2,03E-01	1%	1,86E-05	95%	2,11E-01	5%
0,10	3,75E-06	8,03E-02	4,32E-06	15%	8,12E-02	1%	7,33E-06	96%	8,41E-02	5%
0,1	1,86E-06	4,01E-02	2,15E-06	15%	4,06E-02	1%	3,65E-06	96%	4,21E-02	5%
2,50E-02	9,29E-07	2,01E-02	1,07E-06	15%	2,03E-02	1%	1,82E-06	96%	2,10E-02	5%
1,25E-02	4,64E-07	1,00E-02	5,35E-07	15%	1,01E-02	1%	9,09E-07	96%	1,05E-02	5%
7,40E-03	2,32E-07	5,94E-03	2,67E-07	15%	6,00E-03	1%	5,38E-07	96%	6,22E-03	5%
6,25E-03	2,32E-07	5,01E-03	2,67E-07	15%	5,07E-03	1%	4,55E-07	96%	5,26E-03	5%
3,73E-03	1,38E-07	2,99E-03	1,59E-07	15%	3,03E-03	1%	2,71E-07	96%	3,14E-03	5%

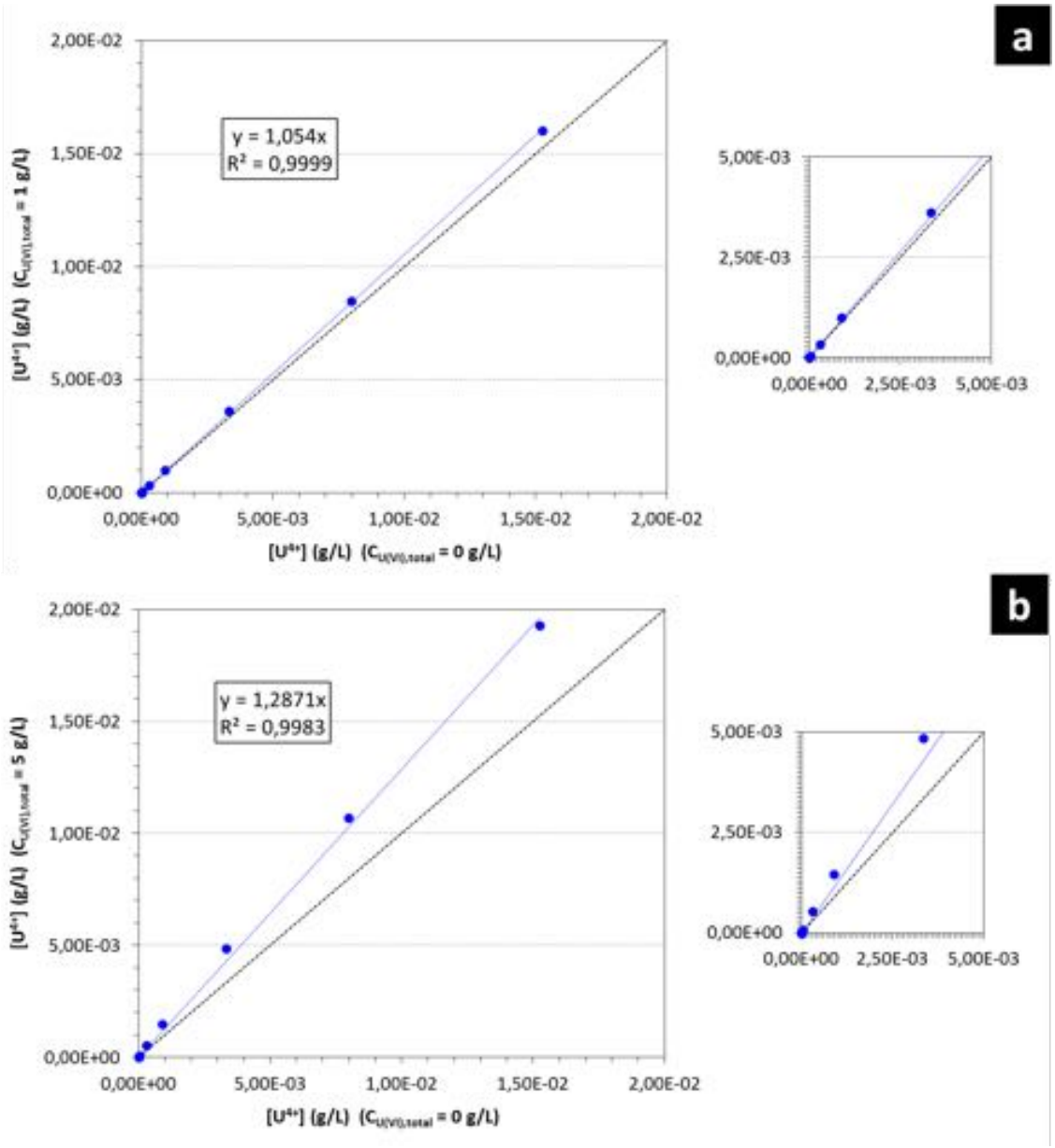


Figure 2.2.2 – *Comparaison des concentrations des ions uranium IV libres obtenus par les modèles complet et simplifié.*

Les écarts relatifs en valeur absolue apparaissent acceptables (<15%) quand la concentration d'uranium VI est de 1 g/L, de sorte que l'uranium VI n'influence pas significativement les résultats. En revanche, quand sa concentration est de 5 g/L, le *Tableau 2.2.3* et la *Figure 2.2.2* mettent en avant des écarts très élevés par rapport à la concentration de l'ion d'uranium IV libre. Dans les deux cas, les écarts augmentent lorsque la concentration d'uranium IV libre en solution diminue (rapport (uranium IV)/(uranium VI) plus faible).

Nous avons voulu évaluer si les écarts sont aussi importants pour les autres espèces présentes en solution. La *Figure 2.2.3* montre la spéciation des ions uranium IV et uranium VI en fonction de la concentration d'uranium IV totale pour des concentrations d'uranium VI de 0, 1 et 5 g/L :

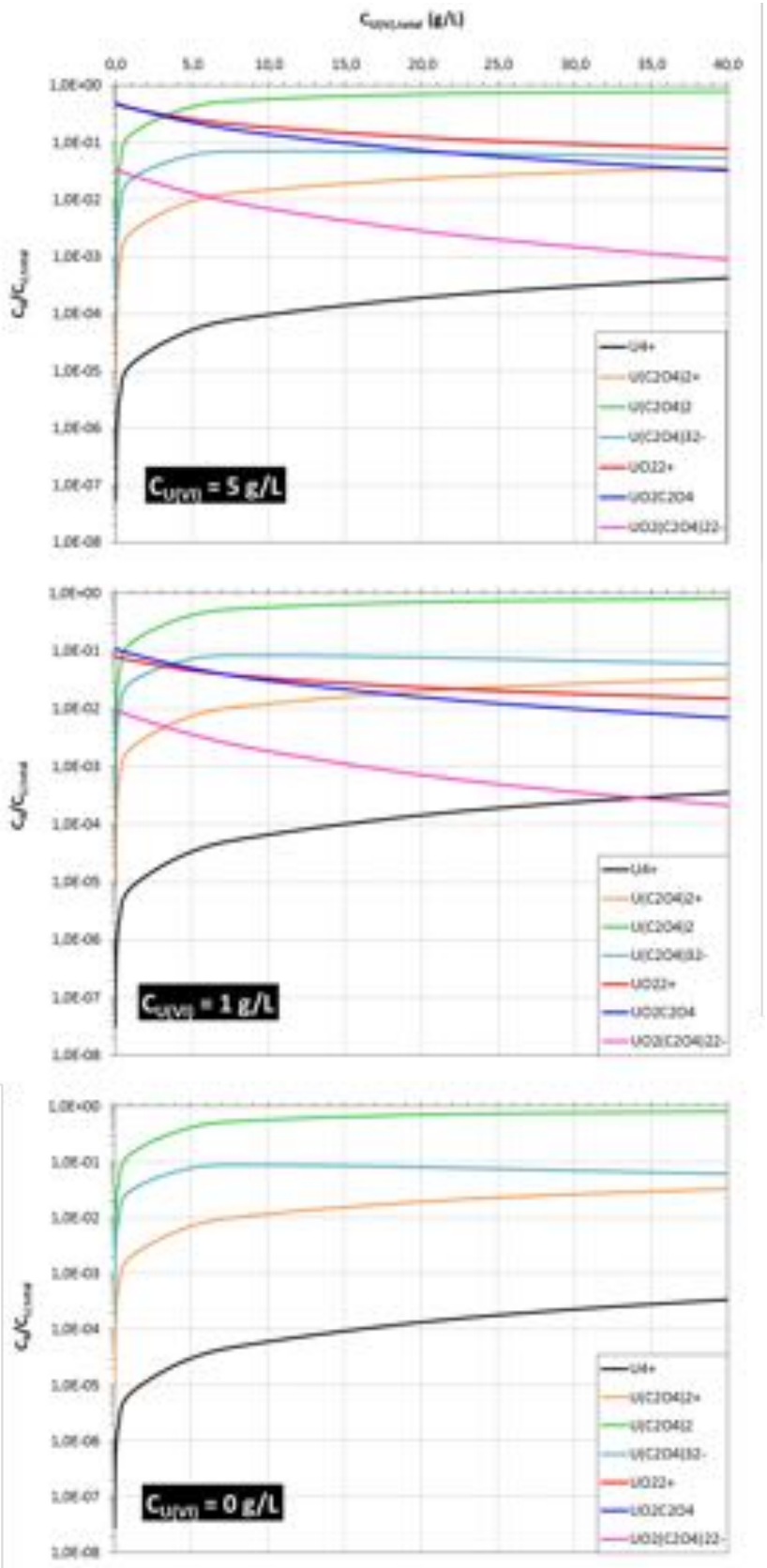


Figure 2.2.3– *Influence des ions uranium VI sur la spéciation : comparaison des modèles complet et simplifié.*

L'observation des graphiques, montre que les complexes d'uranium IV sont peu impactés par la présence d'uranium VI ; le moins impacté étant le deuxième complexe (c.f. *Tableau 2.2.3*).

Sur la base de ces résultats, le système peut être simplifié en ne considérant pas les équilibres liés à l'uranium VI, pour des concentrations d'uranium VI maximales de 1 g/L.

Dans le *Paragraphe 2.2.3.1* cette simplification sera vérifiée et validée pour le calcul du rapport de sursaturation.

D. AJUSTEMENT DES PARAMETRES DU MODELE

Les données d'entrée du système sont les valeurs des concentrations $C_{U(IV)}^{total}$, C_{Ox}^{total} et $C_{H^+}^{total}$, mesurées expérimentalement.

Les variables à calculer sont les concentrations des différents ions libres et complexes uranium IV-oxalate et uranyle-oxalate.

Les valeurs des constantes apparentes K_{a1} et K_{a2} sont fixées (c.f. *Tableau 2.2.1*). Les valeurs de K_{PS}, $\beta_{IV,1}$, $\beta_{IV,2}$ et $\beta_{IV,3}$ sont optimisées à partir de valeurs expérimentales, à l'aide de la *Méthode de Newton* et de la *Méthode de Levenberg-Marquardt*. Les valeurs d'initialisation correspondent à celles données dans le *Tableau 2.2.2*.

Afin d'améliorer le conditionnement de la matrice, le modèle optimise les valeurs multipliées par leur ordre de grandeur, à savoir 10^8, 10^{16} et 10^{31} pour $\beta_{IV,1}$, $\beta_{IV,2}$ et $\beta_{IV,3}$ respectivement. Les valeurs de solubilité sont alors recalculées et comparées aux valeurs expérimentales. Dans un premier temps, les valeurs des paramètres ont été optimisées pour chaque condition (i.e. pour chaque acidité et excès oxalique) à l'aide des équations de bilan de matière. La *Figure 2.2.4*, montre que les valeurs optimisées des constantes apparentes conduisent à une bonne convergence pour les trois acidités et à différents excès oxaliques.

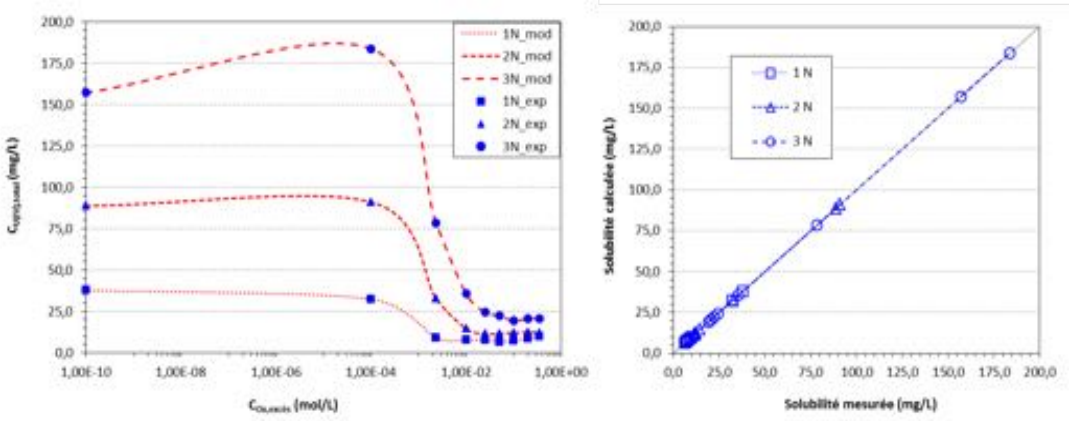


Figure 2.2.4 – *Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité avec celles calculées pour la validation du modèle de spéciation ($[H^+]$ = 1-2-3N ; C_{N2H5+} = 0,05M ; T = 25°C).*

Dans un second temps, les valeurs ont été optimisées sur l'ensemble des données obtenues à une même acidité (i.e. à différentes excès oxaliques). La *Figure 2.2.5* qui compare modèle/expérience met en avant un bon accord et confirme la possibilité d'identifier un jeu de constantes par acidité. Les écarts sont compris entre 0% et 18%, les plus élevés étant obtenus aux fortes solubilités. Ces dernières correspondent à des conditions proches de la stœchiométrie, où la précision expérimentale est extrêmement difficile (c.f. *Paragraphe 2.1.2.3*).

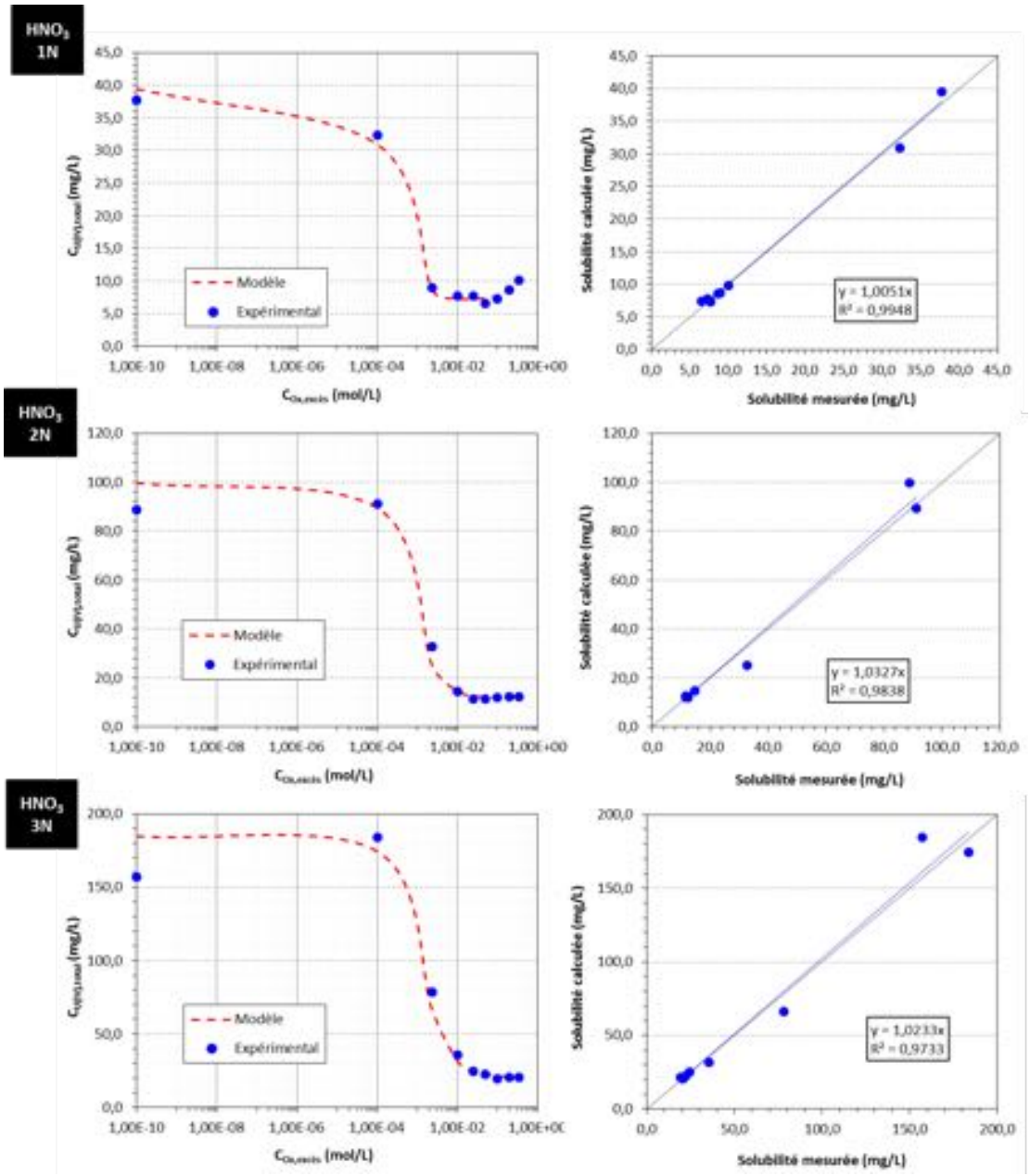


Figure 2.2.5– *Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité avec celles calculées par le modèle pour des acidités de 1N, 2N et 3N, à différents excès oxaliques (C_{N2H5+} = 0,05M ; T = 25°C).*

Les valeurs retenues pour le modèle sont rassemblées dans le *Tableau 2.2.4*. Elles sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par [Costenoble 2009] à acidité 1N, et présentent un sens physique :

Tableau 2.2.4*- Résultat de l'identification des constantes de complexation par les modèles de spéciation et de solubilité.*

Acidité N	$\beta_{IV,1}$ *L/mol*	$\beta_{IV,2}$ L^2/mol^2	$\beta_{IV,3}$ L^3/mol^3	$K_{PS,B}$ mol^3/L^3
1	4,87E+08	3,55E+16	1,91E+21	8,11E-22
2	3,17E+09	1,81E+17	7,30E+21	2,63E-22
3	3,09E+09	2,03E+17	3,16E+15	4,20E-22
1 [Costenoble 2009]	2,51E+08	1,58E+16	3,16E+21	7,94E-22

2.2.2.2. MODELE DE SPECIATION

Les *Figures 2.2.6* montrent les diagrammes de spéciation obtenus à partir des équilibres en solution aux acidités 1N, 2N et 3N, en fonction de l'excès oxalique, afin de voir la répartition des espèces.

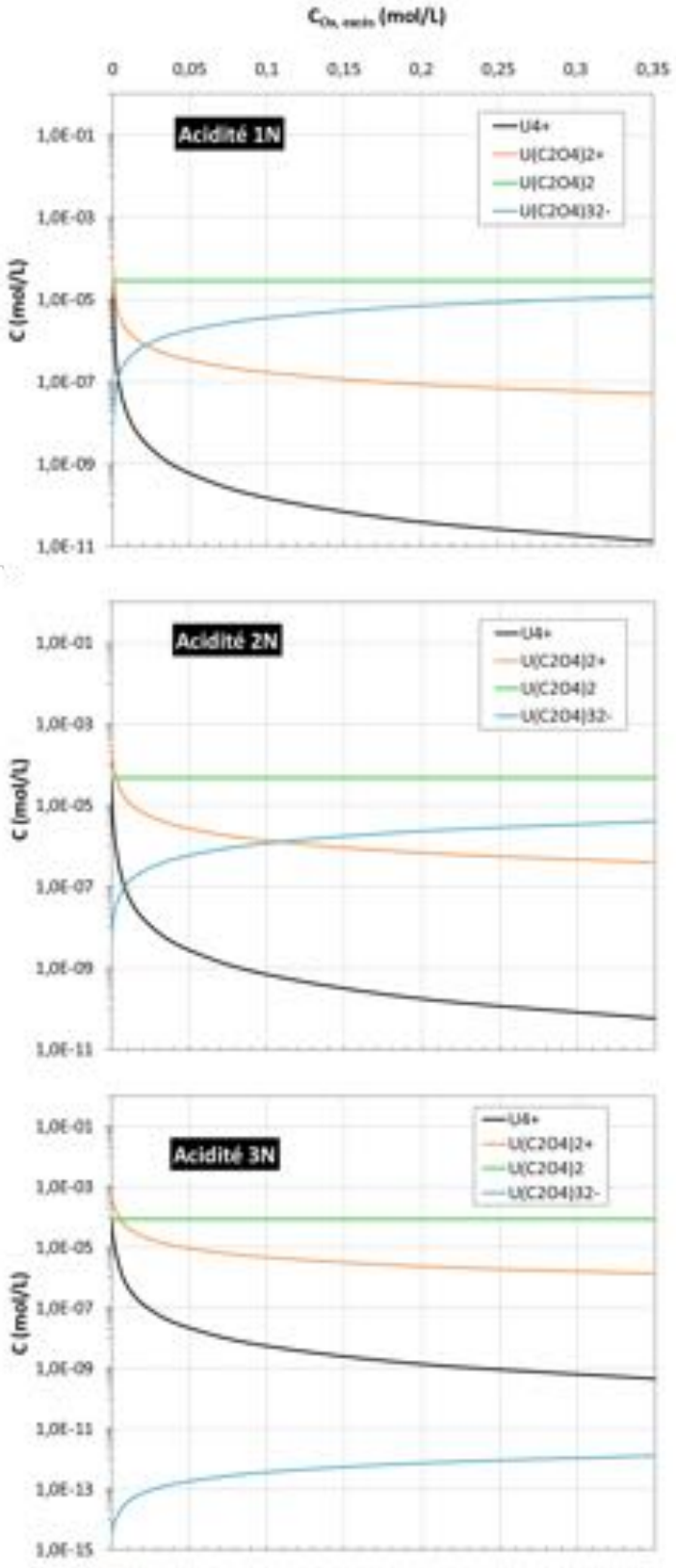


Figure 2.2.6 – *Influence de l'excès oxalique et de l'acidité sur la spéciation des espèces d'uranium IV.*

La première conclusion que nous pouvons tirer est que la concentration du deuxième complexe est indépendante de l'excès oxalique entre 0 et 0,35M et augmente avec l'acidité. De même, l'acidité favorise la formation des ions uranium IV libres et du premier complexe. Par contre, le troisième complexe diminue nettement avec à l'acidité, ce qui équilibre le bilan matière uranium.

2.2.2.3. DISCUSSION SUR LE CONCEPT D'IONS CONSTITUTIFS

Dans l'approche basée sur les ions libres, nous avons pu identifier un produit de solubilité $K_{PS,B}$ unique pour chaque acidité à partir des mesures expérimentales. En revanche, dans l'approche avec les ions constitutifs, le produit de solubilité $K_{PS,A}$ varie avec l'excès oxalique et il n'est pas possible d'obtenir une constante par acidité.

Les valeurs de $K_{PS,A}$ peuvent être calculées à partir des concentrations en solution de toutes les espèces (c.f. *Equation 2.2.6*). Les résultats sont présentés sur la *Figure 2.2.7* et dans le *Tableau 2.2.5* :

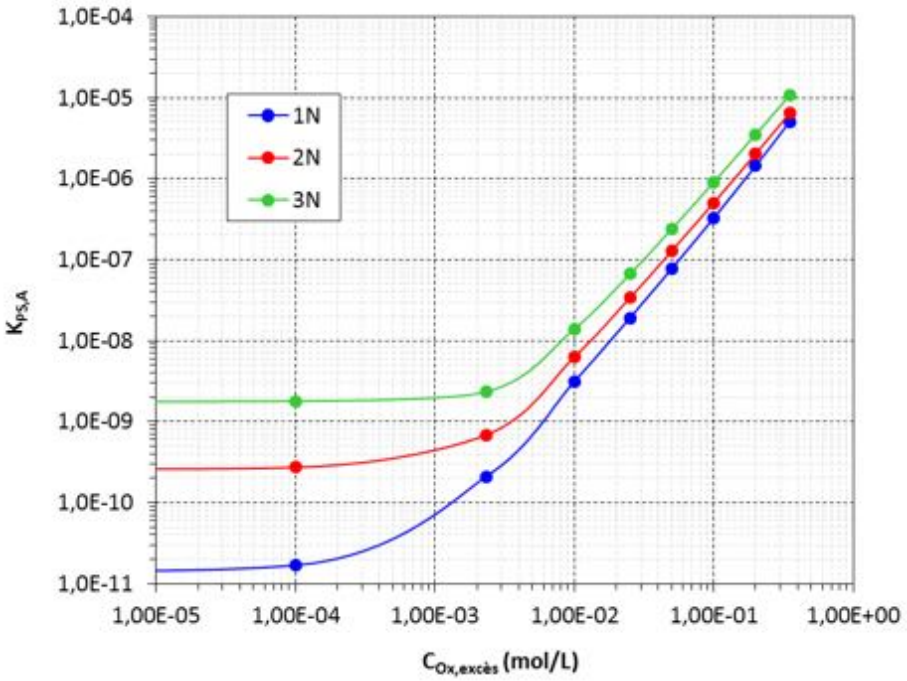


Figure 2.2.7 – *Comparaison des valeurs de $K_{PS,A}$ obtenues après modélisation des valeurs expérimentales de solubilité par rapport à la force motrice et l'excès oxalique.*

Nous pouvons constater que les valeurs des produits de solubilité apparents $K_{PS,A}$ sont bien plus élevées que celles de $K_{PS,B}$.

Tableau 2.2.5- *Comparaison des produits de solubilité $K_{PS,A}$ (ions constitutifs) et $K_{PS,B}$ (ions libres).*

	Force ionique		
	1N	**2N**	**3N**
$K_{PS,B}$ mol^3/L^3	8,112E-22	2,633E-22	4,200E-22
$C_{Ox,excès}$ mol/L		$K_{PS,A}$ mol^3/L^3	
0	1,822E-11	2,937E-10	1,871E-09
1,00E-04	1,685E-11	2,723E-10	1,795E-09
2,33E-03	2,105E-10	6,854E-10	2,334E-09
0,01	3,130E-09	6,302E-09	1,399E-08
0,025	1,912E-08	3,370E-08	6,630E-08
0,05	7,772E-08	1,281E-07	2,390E-07
0,10	3,267E-07	5,036E-07	9,050E-07
0,20	1,443E-06	2,032E-06	3,519E-06
0,35	5,032E-06	6,396E-06	1,065E-05

Une fois le modèle thermodynamique établi à partir des équilibres des espèces présentes, l'avantage du $K_{PS,B}$ est d'avoir une valeur unique pour chaque acidité et de représenter une constante thermodynamique apparente.

2.2.3. EXPRESSION DE LA SURSATURATION

Le modèle développé permet de calculer la solubilité de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté, la concentration d'ions libres et les concentrations totales. Il peut donc être utilisé dans les deux concepts pour estimer le rapport de sursaturation (*Equations 2.2.9 et 2.2.10*).

2.2.3.1. INFLUENCE DE L'URANIUM VI

Dans un premier temps, nous avons vérifié, comme pour la solubilité, que la présence de l'uranium VI n'influençait pas significativement la valeur de S.

Nous avons évalué dans *le Paragraphe 2.2.2.1* l'influence de la concentration d'uranium VI sur la spéciation des ions uranium IV et uranium VI afin de simplifier le modèle. Cette simplification a été validée jusqu'à une concentration maximale d'uranium VI de 1 g/L (à 5g/L, les erreurs deviennent conséquentes). Il est nécessaire de rappeler que le test a été réalisé en prenant en compte les constantes présentes dans la bibliographie [Costenoble 2009].

Nous testons ici à nouveau l'influence de la présence d'uranium VI (en 1 et 5 g/L) sur le calcul du rapport de sursaturation mais avec les constantes que nous avons identifiées à partir de nos données

expérimentales. Dans le *Tableau 2.2.6* nous pouvons observer les écarts obtenus pour le calcul de la concentration de l'ion uranium IV libre, le deuxième complexe d'uranium IV et des rapports de sursaturation S_A et S_B, pour 1 et 5 g/L d'uranium VI, 6,25 mg/L, 1 g/L et 10 g/L d'uranium IV et aux acidités 1, 2 et 3N, avec un excès oxalique de 0,05M.

Tableau 2.2.6- *Ecarts maximaux calculés par rapport aux résultats obtenus en l'absence d'uranium VI.*

$C_{U(IV),total}$ = 10 g/L									
Constantes utilisées	**Acidité**	**$C_{U(VI),total}$ = 1 g/L (9%)**				**$C_{U(VI),total}$ = 5 g/L (33%)**			
	N	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B
[Costenoble 2009]	1	11 %	1 %	3,84E-16 %	1,80E-03 %	63 %	2 %	3,84E-16 %	7,69E-03 %
identifiées dans ce travail	1	11 %	0 %	0,00E+00 %	4,53E-04 %	65 %	1 %	0,00E+00 %	1,71E-03 %
	2	4 %	0 %	0,00E+00 %	3,61E-04 %	22 %	1 %	3,79E-16 %	1,84E-03 %
	3	2 %	0 %	0,00E+00 %	3,79E-04 %	11 %	1 %	0,00E+00 %	1,89E-03 %
$C_{U(IV),total}$ = 1 g/L									
Constantes utilisées	**Acidité**	**$C_{U(VI),total}$ = 1 g/L (50%)**				**$C_{U(VI),total}$ = 5 g/L (83%)**			
	N	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B
[Costenoble 2009]	1	15 %	1 %	2,76E-16 %	3,45E-03 %	92 %	4 %	2,76E-16 %	1,47E-02 %
identifiées dans ce travail	1	14 %	0 %	1,73E-16 %	9,19E-04 %	86 %	1 %	0,00E+00 %	3,64E-03 %
	2	5 %	0 %	0,00E+00 %	3,72E-04 %	27 %	1 %	0,00E+00 %	1,92E-03 %
	3	2 %	0 %	0,00E+00 %	4,34E-04 %	13 %	1 %	0,00E+00 %	2,17E-03 %
$C_{U(IV),total}$ = 6,25 mg/L									
Constantes utilisées	**Acidité**	**$C_{U(VI),total}$ = 1 g/L (99%)**				**$C_{U(VI),total}$ = 5 g/L (100%)**			
	N	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B	$[U^{4+}]$	$[U(C_2O_4)_2]$	S_A	S_B
[Costenoble 2009]	1	15 %	1 %	3,74E-16 %	3,72E-03 %	96 %	5 %	1,87E-16 %	1,59E-02 %
identifiées dans ce travail	1	14 %	0 %	0,00E+00 %	9,92E-04 %	89 %	1 %	1,17E-16 %	3,94E-03 %
	2	5 %	0 %	0,00E+00 %	3,72E-04 %	28 %	1 %	0,00E+00 %	1,93E-03 %
	3	3 %	0 %	1,70E-16 %	4,41E-04 %	13 %	1 %	0,00E+00 %	2,20E-03 %

L'influence de l'uranium VI diminue avec l'acidité. Ce fait peut être expliqué par la faible dissociation de l'acide oxalique lorsque l'acidité augmente, à cause de la présence de plus d'ions H^+. En conséquence, moins de complexes uranium-oxalate sont présents en solution, menant à une représentation de l'espèce U^{4+} plus important donc étant calculée avec plus de précision.

Le calcul de la sursaturation apparaît non impacté par la présence d'uranium VI, puisque les écarts sont extrêmement faibles pour S_A et acceptables pour S_B.

La *Figure 2.2.8*, qui représente l'évolution de S_A et S_B avec 0 g/L et 5 g/L d'uranium VI, ne met en avant aucune différence notable. Les tableaux des valeurs qui correspondent à la *Figure 2.2.8* sont rassemblés dans l'*Annexe V*.

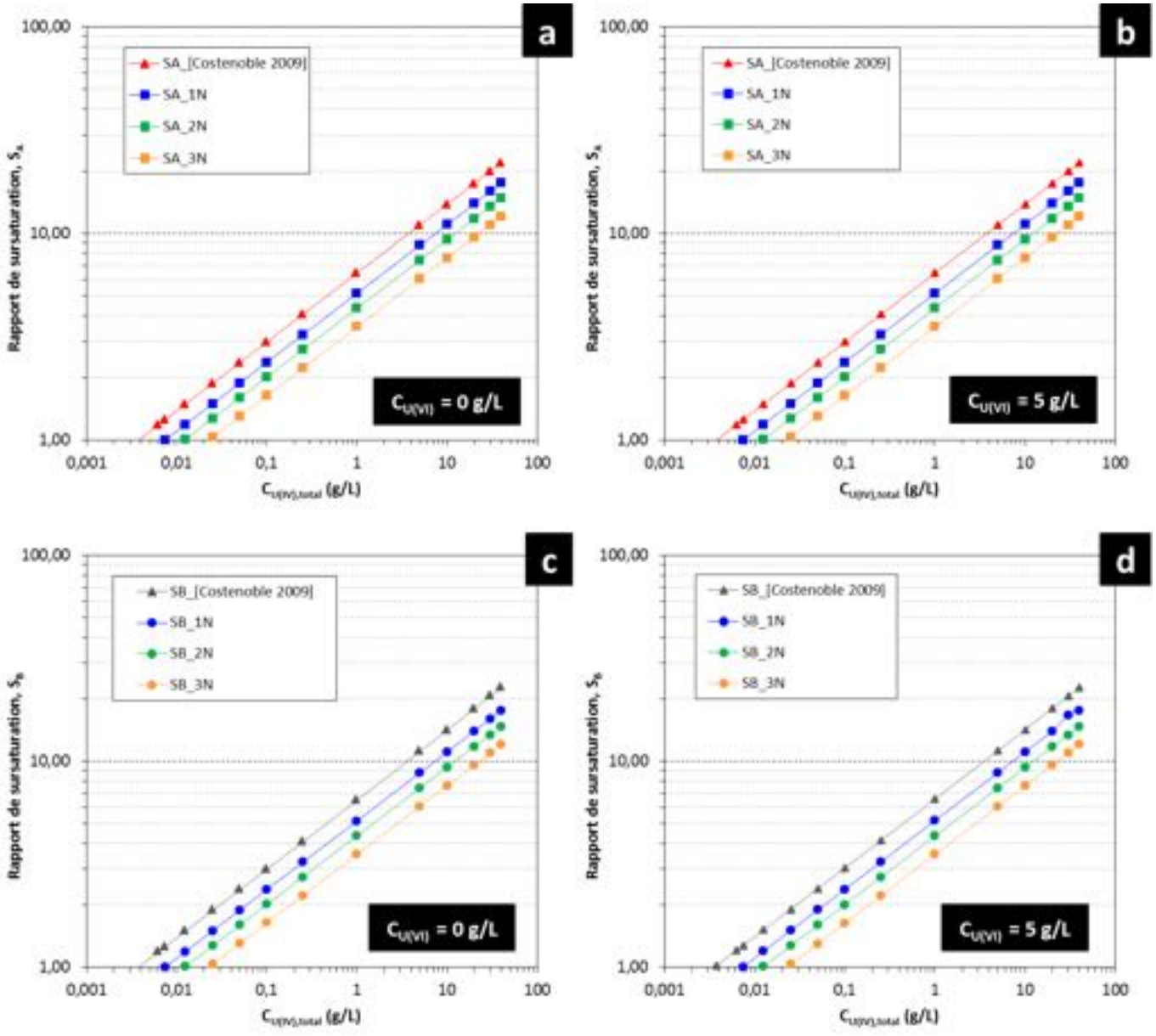


Figure 2.2.8 – *Calcul des rapports de sursaturation S_A et S_B pour le modèle complet à des concentrations 0 g/L (a et c) et 5 g/L (b et d) d'uranium VI en solution, pour un excès oxalique de 0,05 M et acidités 1, 2 et 3N.*

En conclusion, le modèle simplifié peut être utilisé avec confiance pour des concentrations d'uranium VI jusqu'à 1 g/L ; le calcul des rapports de sursaturation reste satisfaisant jusqu'à 5 g/L.

2.2.3.2. COMPARAISON DES DEUX APPROCHES

Les deux rapports de sursaturation considérés ont été évalués pour différents excès oxaliques et différentes acidités (c.f. *Figures 2.2.9*). Lorsque l'acidité augmente, S_A et S_B tendent à diminuer légèrement. La *Figure 2.2.9* montre que les deux concepts sont presque identiques quels que soient la concentration d'uranium IV totale et l'excès oxalique.

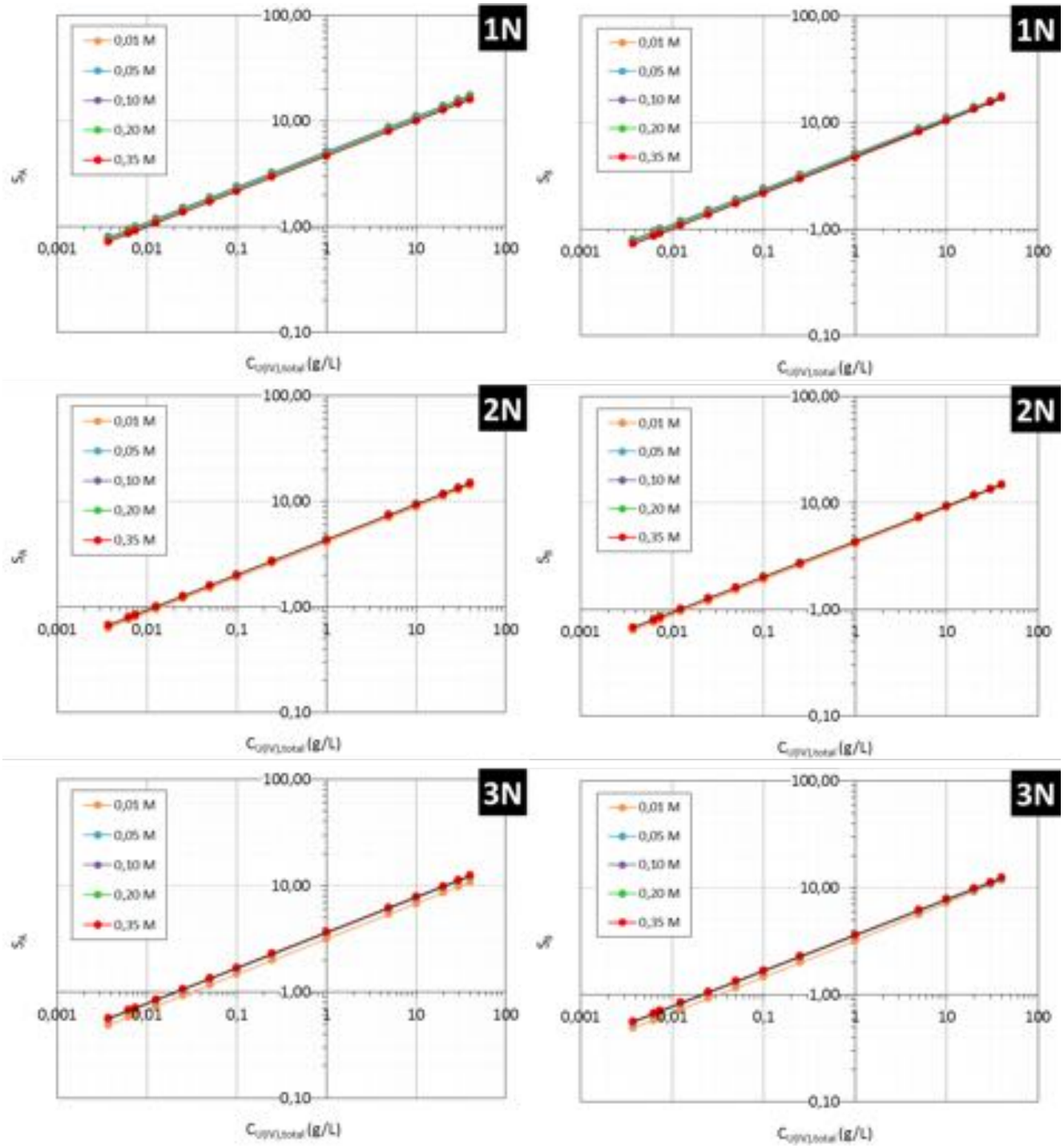


Figure 2.2.9 – *Evolution des rapports de sursaturation S_A et S_B pour différents excès oxaliques et différentes acidités 1, 2 et 3N.*

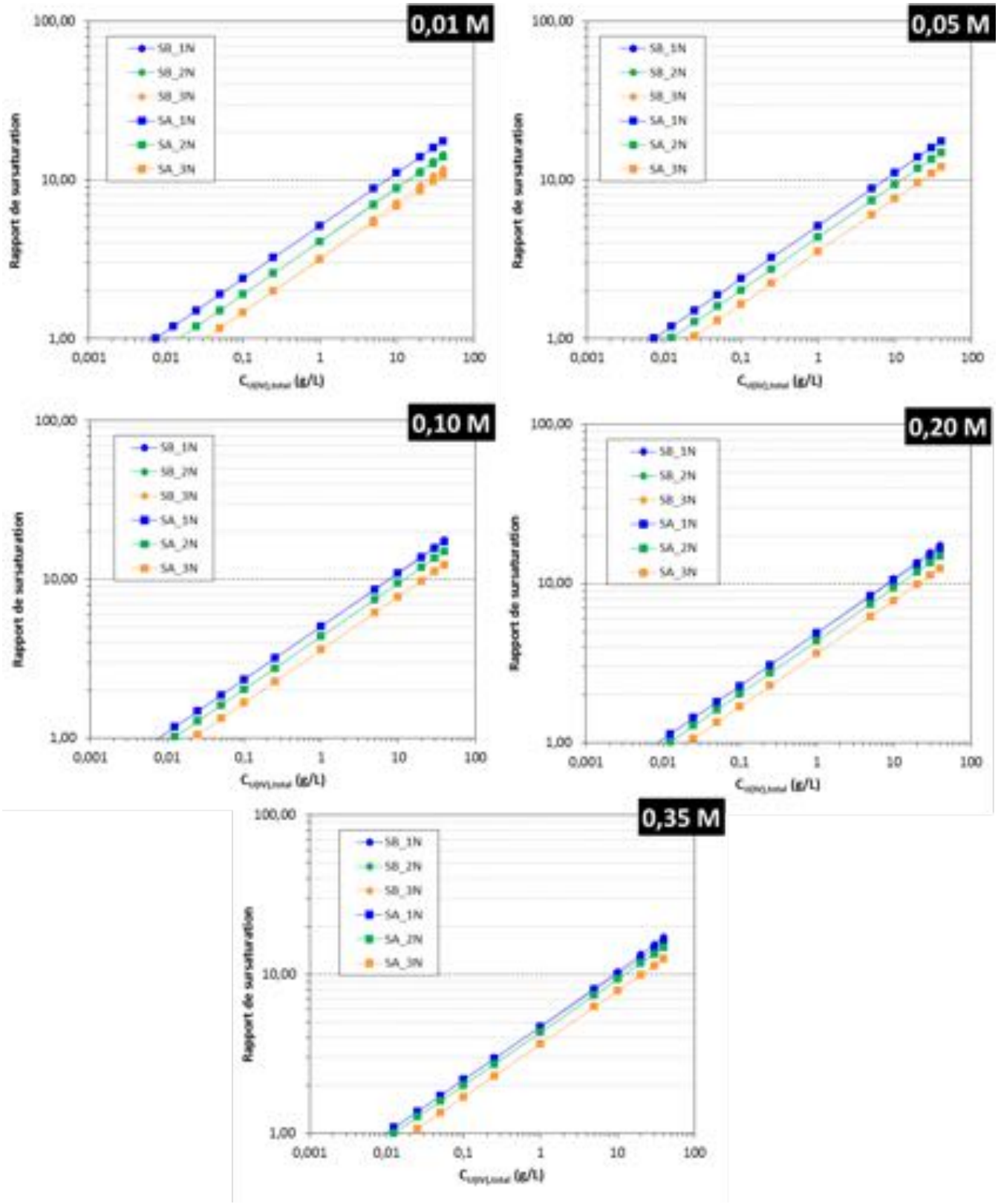


Figure 2.2.10 – *Evolution des rapports de sursaturation S_A et S_B pour différents excès oxaliques et différentes acidités 1, 2 et 3N.*

La *Figure 2.2.9* représente l'évolution des rapports de sursaturation en fonction de la concentration totale d'uranium IV à différents excès oxalique et à trois acidités (1, 2 et 3N). Conformément à

l'*Equation 2.2.5*, S_A évolue en échelle logarithmique, linéairement avec une pente de 1/3. Il ressort que S_B évolue de façon similaire (droite de pente 1/3), étant conforme à l'*Equation 2.2.7*.

L'excès oxalique n'influence quasiment pas le rapport de sursaturation dans les deux cas. Un écart apparait seulement aux faibles excès 0,01M à 3N pour S_A et pour S_B.

La *Figure 2.2.10* montre l'évolution des rapports de sursaturation à différentes acidités pour des excès oxaliques fixes. Nous pouvons constater que les rapports de sursaturation S_A et S_B sont superposés indiquant que les *Equations 2.2.5 et 2.2.7* mènent aux mêmes résultats. Un autre effet est observable : lorsque l'excès oxalique augmente, les rapports de sursaturation à différentes acidités sont plus proches. Donc, nous pouvons conclure que lorsque l'excès oxalique augmente le rapport de sursaturation devient moins dépendant de l'acidité du milieu.

Tant la *Figure 2.2.9* que la *Figure 2.2.10* montrent de légères déviations à 3N d'acidité et 0,01M d'excès oxalique. Ceci peut être justifié par le fait que lorsque l'acidité augmente, notamment au-delà de 3N, l'acide nitrique est moins dissocié étant nécessaire la considération des coefficients d'activité dans le calcul de la spéciation [Davis et De Bruin 1964]. L'hypothèse d'une dissociation totale de l'acide nitrique ne peut plus être considérée comme totalement dissocié et il est nécessaire de prendre en compte ce nouvel équilibre.

2.2.3.3. EQUATION GENERALE DE CALCUL DE S_A ET S_B

Prenant en compte les représentations graphiques de S_A et S_B de la *Figure 2.2.9* aux acidités 1N, 2N et 3N, une expression générale pour le calcul du rapport de sursaturation dépendante de la concentration d'uranium IV total, de l'excès oxalique et de l'acidité peut être établie.

Ces représentations graphiques de de S_A et S_B sont approximées par des courbes avec la fonction puissance :

$$S_A = A \cdot C_{U(IV),total}^{A'} \quad (2.2.25)$$

$$S_B = B \cdot C_{U(IV),total}^{B'} \quad (2.2.26)$$

Les paramètres A, A' et B, B' pour chaque excès oxalique et chaque acidité sont obtenus, avec des niveaux d'ajustement R^2 très satisfaisants. Les valeurs sont rassemblées dans les *Tableaux 2.2.7 et 2.2.8* pour S_A et S_B respectivement :

Tableau 2.2.7- *Paramètres des courbes de tendance de la fonction puissance pour toutes les acidités et excès oxaliques, selon l'Equation 2.2.25.*

Force ionique	$C_{Ox,total}$														
	0,01 M			0,05 M			0,10 M			0,20 M			0,35 M		
N	A	A'	R^2	A	A'	R^2	A	A'	R^2	A	A'	R^2	A	A'	R^2
1	5,1410	0,3333	*1,0000*	5,1363	0,3333	*1,0000*	5,0499	0,3333	*1,0000*	4,8852	0,3333	*1,0000*	4,6777	0,3333	*1,0000*
2	4,0844	0,3333	*1,0000*	4,3502	0,3333	*1,0000*	4,3726	0,3333	*1,0000*	4,3587	0,3333	*1,0000*	4,3182	0,3333	*1,0000*
3	3,1532	0,3333	*1,0000*	3,5374	0,3333	*1,0000*	3,5983	0,3333	*1,0000*	3,6302	0,3333	*1,0000*	3,6442	0,3333	*1,0000*

Tableau 2.2.8- *Paramètres des courbes de tendance de la fonction puissance pour toutes les acidités et excès oxaliques, selon l'Equation 2.2.26.*

Force ionique	$C_{Ox,total}$														
	0,01 M			0,05 M			0,10 M			0,20 M			0,35 M		
N	B	B'	R^2	B	B'	R^2	B	B'	R^2	B	B'	R^2	B	B'	R^2
1	5,1343	0,3330	*1,0000*	5,1497	0,3340	*1,0000*	5,0883	0,3353	*1,0000*	4,9602	0,3374	*1,0000*	4,7917	0,3397	*0,9999*
2	4,1495	0,3372	*1,0000*	4,3425	0,3328	*1,0000*	4,3696	0,3331	*1,0000*	4,3638	0,3336	*1,0000*	4,3317	0,3342	*1,0000*
3	3,2793	0,3426	*0,9999*	3,5353	0,3331	*1,0000*	3,5928	0,3329	*1,0000*	3,6264	0,3330	*1,0000*	3,6419	0,3332	*1,0000*

Par observation du *Tableau 2.2.8*, il ressort que la valeur de B' est toujours d'1/3, ce qui est en accord avec l'*Equation 2.2.3* (racine cubique). C'est pourquoi la valeur de B est fixée à 1/3, suivant l'*Equation 2.2.27* :

$$S_B = B \cdot C_{U(IV),total}^{\ 1/3} \qquad (2.2.27)$$

Les nouvelles valeurs du paramètre B sont rassemblées dans le *Tableau 2.2.9*) :

Tableau 2.2.9 – *Paramètre A des courbes de tendance de la fonction puissance pour toutes les acidités et excès oxaliques, selon l'Equation 2.2.27.*

Force ionique	$C_{Ox,total}$									
	0,01 M		0,05 M		0,10 M		0,20 M		0,35 M	
N	B	R^2	B	R^2	B	R^2	B	R^2	B	R^2
1	5,1257	*1,0000*	5,1635	*1,0000*	5,1315	*0,9999*	5,0470	*0,9997*	4,9263	*0,9992*
2	4,2105	*0,9999*	4,3327	*1,0000*	4,3655	*1,0000*	4,3695	*1,0000*	4,3477	*1,0000*
3	3,3953	*0,9993*	3,5321	*1,0000*	3,5857	*1,0000*	3,6215	*1,0000*	3,6388	*1,0000*

Dans le cas de S_A, cet ajustement n'est pas nécessaire étant donné que A' prend exactement la valeur 1/3.

Le paramètre A obtenu peut s'approximer également par une ligne droite et un polynôme d'ordre 1 :

$$A = A_1 \cdot C_{H+,total} + A_2 \qquad (2.2.28)$$

$$B = B_1 \cdot C_{H+,total} + B_2 \qquad (2.2.29)$$

Les paramètres A_1, A_2, B_1 et B_2 sont obtenus avec un ajustement très satisfaisant et les résultats sont rassemblés dans le *Tableau 2.2.10* :

Tableau 2.2.10- *Paramètres des courbes de tendance de la fonction linéaire et polynomiale par rapport à l'excès oxalique.*

Paramètre	$C_{Ox,total}$				
	0,01 M	**0,05 M**	**0,10 M**	**0,20 M**	**0,35 M**
A_1	-0,9939	-0,7995	-0,7258	-0,6275	-0,5167
A_2	6,114	5,9402	5,7919	5,5464	5,2469
R^2	*0,9987*	*0,9999*	*0,9985*	*0,9914*	*0,9701*
B_1	-0,8652	-0,8157	-0,7729	-0,7128	-0,6437
B_2	5,9742	5,9742	5,9067	5,7715	5,5918
R^2	*0,9989*	*0,9999*	*1,0000*	*0,9992*	*0,9966*

Aussi, A_1, A_2, B_1 et B_2 par rapport à l'excès oxalique ont une correspondance linéaire :

$$A_1 = A_{1,a} \cdot C_{Ox,total} + A_{1,b} \quad (2.2.30)$$

$$A_2 = A_{2,a} \cdot C_{Ox,total} + A_{2,b} \quad (2.2.31)$$

$$B_1 = B_{1,a} \cdot C_{Ox,total} + B_{1,b} \quad (2.2.32)$$

$$B_2 = B_{2,a} \cdot C_{Ox,total} + B_{2,b} \quad (2.2.33)$$

dont les valeurs des paramètres sont les suivantes :

Tableau 2.2.11 - *Paramètres des courbes de tendance de la fonction linéaire.*

	Paramètre	R^2
$A_{1,a}$	0,9193	*0,9824*
$A_{1,b}$	-0,8283	
$A_{2,a}$	-2,2867	*0,9940*
$A_{2,b}$	6,0315	
$B_{1,a}$	0,5612	*0,9859*
$B_{1,b}$	-0,8345	
$B_{2,a}$	-1,2748	*0,9990*
$B_{2,b}$	6,0341	

Finalement, les équations de S_A et S_B exprimées par des fonctions puissance par rapport à la concentration d'uranium IV total, sont devenues des expressions mathématiques plus complexes composées par une combinaison de fonctions afin de tenir compte de l'acidité et de l'excès oxalique (c.f. *Equation 2.2.34 et 2.2.35*) :

$$S_A = \left[\left(A_{1,a} \cdot C_{Ox,total} + A_{1,b}\right) \cdot C_{H+,total} + \left(A_{2,a} \cdot C_{Ox,total} + A_{2,b}\right)\right] \cdot C_{U(IV),total}^{1/3} \quad (2.2.34)$$

$$S_B = \left[\left(B_{1,a} \cdot C_{Ox,total} + B_{1,b}\right) \cdot C_{H+,total} + \left(B_{2,a} \cdot C_{Ox,total} + B_{2,b}\right)\right] \cdot C_{U(IV),total}^{1/3} \quad (2.2.35)$$

Ces expressions ont été obtenues dans les conditions suivantes :

- Concentration d'acide nitrique de 1 à 3 N.
- Excès oxalique de 0 à 0,35 M
- Concentration d'hydrazine du 0,05 M.
- Température de 25°C.

Comme vérification de ces équations, des concentrations d'uranium IV total, d'excès oxalique et d'acidité ont été supposées et donc S_A et S_B recalculés avec les *Equations 2.2.34 et 2.2.35*. Les *Figures 2.2.11* montrent le bon accord entre les données fournies directement par le modèle et celles calculées, ce qui valide les *Equation 2.2.34 et 2.2.35* indistinctement pour le calcul de la sursaturation lors de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV.

Le *Tableau 2.2.12* montre les valeurs représentées sur les *Figures 2.2.11* :

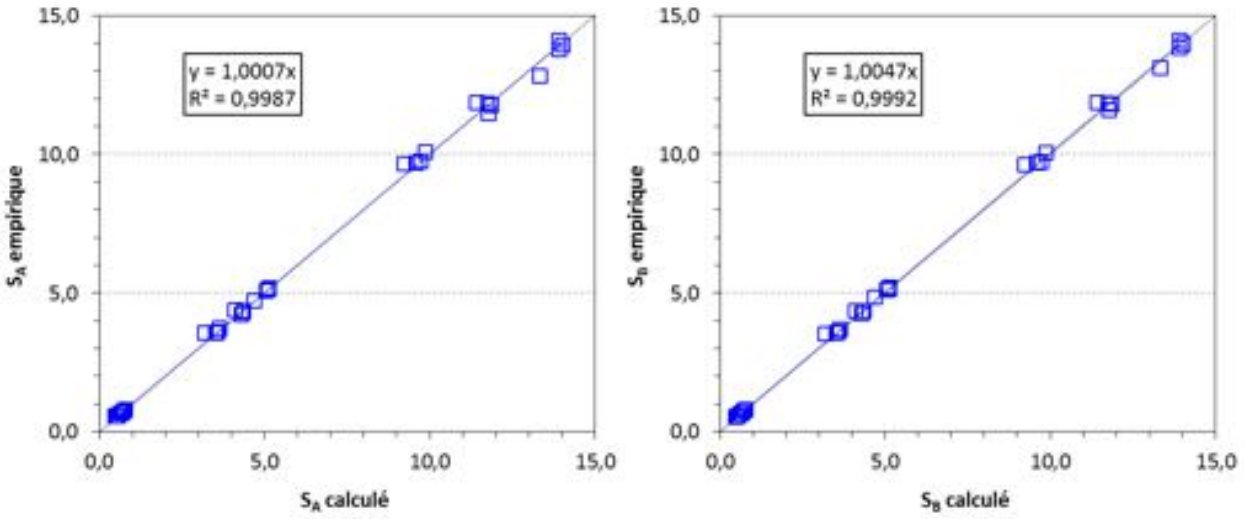


Figure 2.2.11 – *Comparaison des rapports de sursaturation S_A et S_B obtenus à partir des expériences avec ceux obtenus à partir des équations empiriques.*

Tableau 2.2.12 - *Paramètres des courbes de tendance de la fonction linéaire.*

$C_{U(IV)total}$	$C_{Ox,total}$	C_{H+}	S_A		S_B	
mg/L	*mol/L*	*N*	**Modèle empirique**	**Modèle simplifié**	**Modèle empirique**	**Modèle simplifié**
3,73E-03	0,01	1	0,80	0,80	0,81	0,8
3,73E-03	0,05	1	0,80	0,80	0,8	0,8
3,73E-03	0,10	1	0,79	0,78	0,79	0,78
3,73E-03	0,35	1	0,73	0,73	0,75	0,73
1	0,01	1	5,19	5,14	5,19	5,14
1	0,05	1	5,13	5,14	5,15	5,14
1	0,10	1	5,07	5,06	5,1	5,06
1	0,35	1	4,72	4,69	4,83	4,69
20	0,01	1	14,09	13,92	14,09	13,92
20	0,05	1	13,94	14,02	13,98	14,02
20	0,10	1	13,75	13,92	13,84	13,92
20	0,35	1	12,82	13,33	13,12	13,33
3,73E-03	0,01	2	0,68	0,63	0,68	0,63
3,73E-03	0,05	2	0,68	0,67	0,68	0,67
3,73E-03	0,10	2	0,67	0,68	0,67	0,68
3,73E-03	0,35	2	0,65	0,67	0,66	0,67
1	0,01	2	4,37	4,11	4,37	4,11
1	0,05	2	4,35	4,35	4,36	4,35
1	0,10	2	4,33	4,37	4,34	4,37
1	0,35	2	4,22	4,32	4,27	4,32
20	0,01	2	11,86	11,44	11,86	11,44
20	0,05	2	11,81	11,77	11,82	11,77
20	0,10	2	11,75	11,86	11,78	11,86
20	0,35	2	11,45	11,79	11,58	11,79
3,73E-03	0,01	3	0,55	0,49	0,55	0,49
3,73E-03	0,05	3	0,55	0,55	0,55	0,55
3,73E-03	0,10	3	0,56	0,56	0,56	0,56
3,73E-03	0,35	3	0,58	0,57	0,57	0,57
1	0,01	3	3,55	3,21	3,54	3,21
1	0,05	3	3,57	3,54	3,56	3,54
1	0,10	3	3,59	3,60	3,59	3,6
1	0,35	3	3,71	3,64	3,7	3,64
20	0,01	3	9,64	9,23	9,62	9,23
20	0,05	3	9,69	9,59	9,67	9,59
20	0,10	3	9,75	9,74	9,73	9,74
20	0,35	3	10,07	9,88	10,04	9,88

2.2.3.4. SIMPLIFICATION DE S_A ET DE S_B

En présence d'excès oxaliques, les expressions des rapports de sursaturation, S_A et S_B, peuvent se simplifier selon les *Equations 2.2.9 et 2.2.10*. Dans le *Paragraphe 2.2.1*, nous avons évoqué que les équations de calcul des rapports de sursaturation à partir des ions constitutifs et des ions libres pourraient être simplifiées en présence d'excès oxalique. Nous vérifions dans ce paragraphe la validité de cette simplification. A cet effet, nous appliquons les *Equations 2.2.5 et 2.2.9* pour S_A et les

Equations 2.2.7 et 2.2.10 pour S_B à l'aide des concentrations obtenus à partir du modèle de spéciation. La *Figure 2.2.12* montre les résultats obtenus à une acidité de 1N et un excès oxalique de 0,05M:

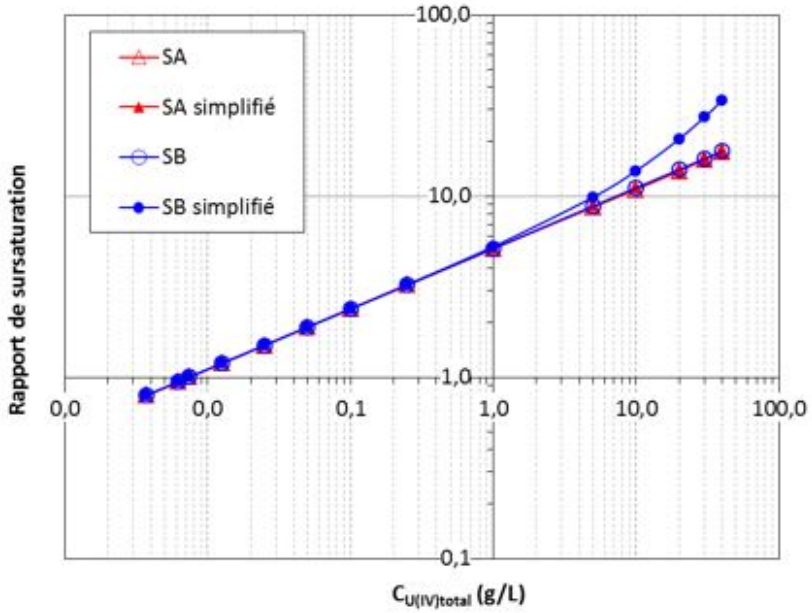


Figure 2.2.12 – *Comparaison des valeurs du rapport de sursaturation S_A et S_B calculées à partir des équations complètes 2.2.5 et 2.2.7 et simplifiées 2.2.9 et 2.2.10 (HNO_3 1N ; excès oxalique de 0,05M).*

En observant que les courbes de S_A se superposent, nous pouvons conclure que la simplification est valable pour le calcul du rapport de sursaturation à partir des ions constitutifs.

Par contre, la courbe de S_B simplifié s'écarte lorsque la concentration d'uranium IV totale est supérieure à 1 g/L, ce qui veut dire que la simplification ne peut pas être réalisée pour le calcul du rapport de sursaturation à partir des ions constitutifs.

Le *Tableau 2.2.13* indique les valeurs des séries représentées sur la *Figure 2.2.13* :

Tableau 2.2.13- *Comparaison des valeurs du rapport de sursaturation S_A et S_B obtenus après des équations empiriques et celles simplifiées.*

S_A	S_A simplifié	S_B	S_B simplifié	% Ecart S_A	% Ecart S_B
17,6	17,6	17,7	33,6	91,4%	0,6%
15,9	16,0	16,1	27,2	71,2%	0,6%
13,7	13,9	14,0	20,7	50,4%	0,6%
10,9	11,1	11,1	13,8	26,5%	0,4%
8,7	8,8	8,8	9,9	13,6%	0,2%
5,1	5,1	5,1	5,3	2,8%	0,1%
3,2	3,2	3,2	3,3	0,7%	0,0%
2,4	2,4	2,4	2,4	0,3%	0,0%
1,9	1,9	1,9	1,9	0,1%	0,0%
1,5	1,5	1,5	1,5	0,1%	0,0%
1,2	1,2	1,2	1,2	0,0%	0,0%
1,0	1,0	1,0	1,0	0,0%	0,0%
0,9	0,9	0,9	0,9	0,0%	0,0%
0,8	0,8	0,8	0,8	0,0%	0,0%

2.2.4. CONCLUSION DU CHAPITRE

La thermodynamique de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV tétravalent a été abordée dans ce chapitre. Les principaux équilibres en solution au sein du système ont été identifiés, afin de développer un modèle de spéciation.

Les données de la littérature, notamment [Costenoble 2009], sont considérées pour l'initialisation. A partir de données expérimentales de solubilité obtenues à différentes acidités et excès oxaliques à 25°C les paramètres du modèle, à savoir les constantes de complexation et le produit de solubilité, ont été optimisés. Un produit de solubilité dépendant uniquement de l'acidité a été identifié pour l'approche basée sur ions libres, tandis que le produit de solubilité obtenu avec l'approche des ions constitutifs dépend de l'excès oxalique.

La sursaturation a été évaluée sous la forme du rapport de sursaturation. Etant donné que la force ionique de la solution est très proche de celle de l'état d'équilibre (car imposé par l'acidité et l'excès oxalique), le rapport de sursaturation a pu être simplifié afin d'être exprimé en fonction des concentrations. Deux approches du rapport de sursaturation ont été développées : l'une basée sur les ions libres et l'autre sur les ions constitutifs.

La comparaison de ces deux approches montre qu'elles conduisent à des rapports de sursaturations équivalents.

Une simplification de ces expressions a été proposée, uniquement dépendant des concentrations d'uranium IV total et libre. Nous avons pu montrer que cette approximation n'est valable que pour le rapport de sursaturation basé sur les ions constitutifs.

Jusqu'à 1 g/L, la présence d'uranium VI n'influence pas la spéciation de l'uranium IV.

Références

ANDRIEU-BERTRAND, M. 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

BRITS, A.G., VAN ELDIK, R., VAN DEN BERG, J.A. 1976. Equilibrium Studies of the Uranyl Oxalate System in Acidic Aqueous Solution. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge,* 99.

COSTENOBLE, S. 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

DAVIS, W. Jr, DE BRUIN, H. J., 1964. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1069-1083.

DEGISTER, G., CHOPPIN, G.R. 1975. Transurane - *D1*. *Spinger - Verlag*, Berlin.

KETTLER, R.M., WESOLOWSKI, D.J., PALMER, D.A. 1998. Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175°C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43, 337-350.

LALLEMAN, S., BERTRAND, M., PLASARI, E., SOREL, C., MOISY, P. 2012. Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes. *18th International Symposium on Industrial Crystallization*, 77, 189-195.

LI, N.C., WESTFALL, W.M., LINDENBAUM, A., WHITE, J.M., SCHUBERT, J. 1957. Manganese-54, Uranium-233 and Cobalt-60, Complexes of Some Organic Acids. *Journal of American Chemical Society*, 79, 5864.

PLANTEUR, S., BERTRAND, M., PLASARI, E., COURTAUD, B., GAILLARD, J.P., 2012. Crystal Growth Kinetics of the Uranium Peroxide. *ATALANTE 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*, 7, 725-730.

ZAKHAROVA, F.A., MOSKVIN, A.I. 1960. The solubility product of uranium (IV) oxalate and the composition and dissociation constants of oxalate-uranium (IV) complexes in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.,* 5, 592-595.

3. ETUDE DES CINETIQUES DE PRECIPITATION

3.1. Partie expérimentale

3.2. Partie modélisation

3.1. ETUDE DES CINETIQUES DE PRECIPITATION. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1.1 Dispositif et mode opératoire 132
3.1.1.1 Protocole expérimental 132
A. Réactifs 132
B. Réacteurs 133
C. Paramètres de précipitation et conditions chimiques 135
D. Mode opératoire 137
3.1.1.2 Analyses 138
A. Phase liquide 139
B. Phase solide 142
3.1.2 Résultats expérimentaux 145
3.1.2.1. Etude préliminaire. Suivi en continu des essais de précipitation 145
A. Atteinte du régime permanent 145
B. Caractérisation de la phase solide 147
C. Etude de la brisure 149
3.1.2.2. Répétabilité des essais 150
3.1.2.3. Influence de la position de l'alimentation 151
A. Cas du RPA 151
B. Cas du REV 155
3.1.2.4. Influence de la vitesse d'agitation 161
3.1.2.5. Influence du temps de passage 164
3.1.2.6. Influence du Type de réacteur 166
3.1.2.7. Influence de l'effet d'échelle 169
3.1.2.8. Influence de la concentration d'uranium (VI) 172
3.1.2.9. Influence de l'acidité 175
A. Cas du RPA 175
B. Cas du REV 178
3.1.2.10. Influence de l'excès oxalique 179
3.1.2.11. Influence de la concentration d'uranium d'alimentation 182
3.1.3 Conclusion générale sur la première partie du chapitre 183

3.1.1 DISPOSITIF ET MODE OPERATOIRE

Afin de poursuivre l'approche phénoménologique, des essais de précipitation oxalique dans des conditions de très basse sursaturation sont réalisés en régime continu, dans deux types de réacteur à l'échelle du laboratoire :

- Le **Réacteur Parfaitement Agité (RPA)** : utilisé comme référence, le RPA en régime continu (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) assure un mélange homogène au niveau des concentrations et des températures. Les concentrations de sortie correspondent aux concentrations au sein du réacteur. Les réactifs entrant dans le réacteur sont rapidement homogénéisés avec la masse réactionnelle, le temps de mélange étant négligeable par rapport au temps de passage τ.

- Le **Réacteur à Effet Vortex (REV)** : le REV du laboratoire présente une similitude géométrique par rapport au réacteur industriel. Sa spécificité hydrodynamique est d'être caractérisée par deux zones de macromélange dues à la présence du vortex (c.f. *Figure 3.1.1(b)*) [Eysseric 1994] :

    - une zone centrale, non homogène, de très faible volume appelée *Zone de Vortex Forcé (ZVF)*, et

    - une zone concentrique homogène appelée *Zone de Vortex Libre (ZVL)*.

    Entre elles, l'échange de matière est très faible. Par conséquent, il peut exister un fort gradient de sursaturations entre ces deux zones.

Dans ce chapitre, nous détaillons dans un premier temps les conditions expérimentales avec la description des réacteurs, du mode opératoire et des différentes techniques analytiques. Puis, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de précipitation en continu de l'oxalate d'uranium IV. L'impact de chaque paramètre opératoire est analysé individuellement à la fois sur la phase liquide et la phase solide.

3.1.1.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

A. REACTIFS

Trois solutions sont utilisées lors d'un essai de précipitation ; les réactifs sont décrits en détail dans l'*Annexe II.1* :

- Une solution acide de nitrate d'uranium IV, contenant une concentration d'hydrazinium proportionnelle à celle de la solution uraneuse de départ,

- Une solution d'acide oxalique 0,70 M préparée par dissolution de poudre de $H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$,

- Des Eaux Mères Oxaliques synthétiques (EMO_{SYN}) composées d'acides nitrique et oxalique dans des concentrations identiques aux conditions de l'essai. Cette solution d'EMO sert à la fois au démarrage des essais et aux mesures granulométriques.

La solution de nitrate d'uranium IV (c.f. *Annexe II*) est préparée la veille de l'essai afin de permettre sa stabilisation et son dégazage. Elle est stockée au réfrigérateur à l'abri de la lumière pour éviter l'oxydation de l'uranium IV, puis elle est filtrée juste avant l'essai.

B. REACTEURS

Les essais sont réalisés dans des réacteurs (c.f. *Figure 3.1.1(a) et (b) et Figure 3.1.2(a) et (b)*) en verre équipés d'une double enveloppe et agités soit par une turbine à quatre pales inclinées à 45° (45PBT4) pour le RPA, soit par un barreau magnétique en PTFE pour le REV. Différents volumes de réacteurs, 50, 200 et 400 mL ont été étudiés, leurs dimensions sont indiquées dans le *Tableau 3.1.1*.

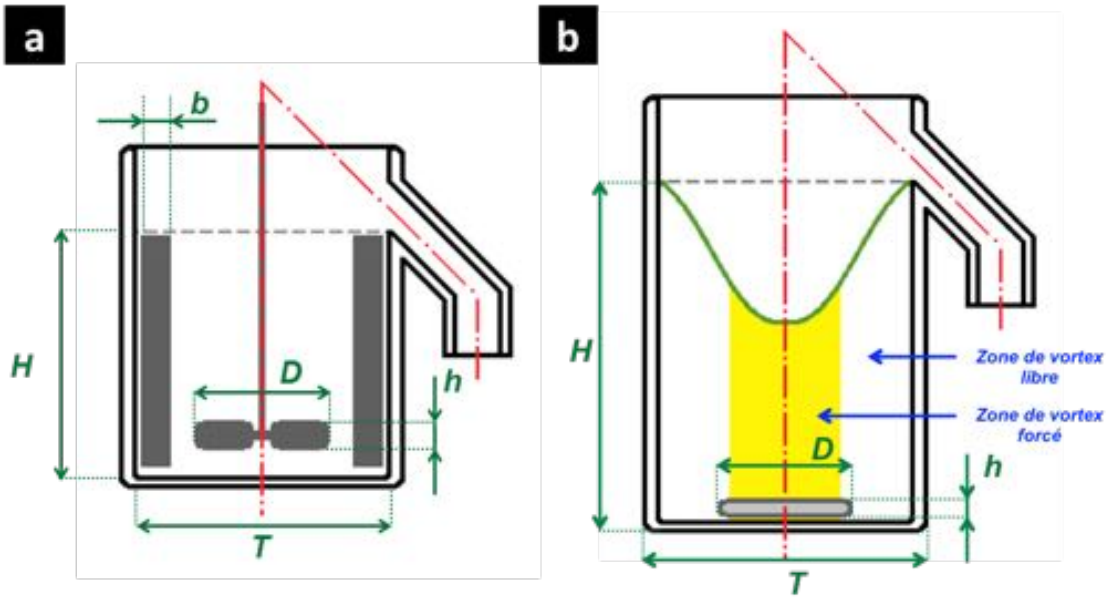


Figure 3.1.1 – *Schéma des réacteurs : (a) Réacteur Parfaitement Agité (RPA) ; (b) Réacteur à Effet Vortex (REV).*

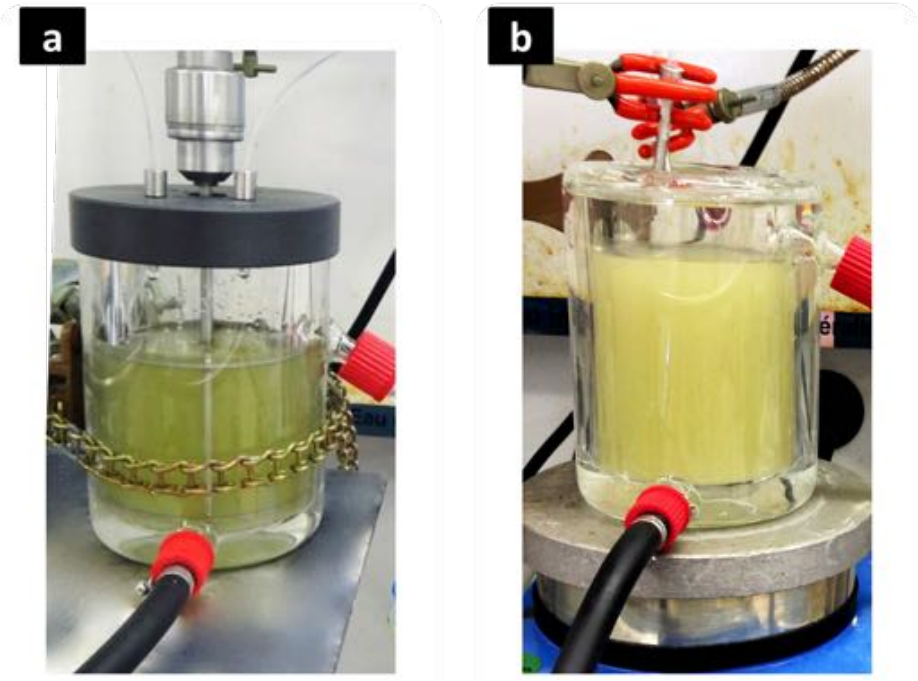


Figure 3.1.2 – *Photos des réacteurs : (a) Réacteur Parfaitement Agité (RPA) ; (b) Réacteur à Effet Vortex (REV).*

Tableau 3.1.1- *Géométries des réacteurs RPA et REV utilisés.*

	REV	***RPM***
D/T	0,466	0,333
Ht/T	1,510	1,000
h/D	0,100	0,333
b/T	-	0,100

Les volumes réels des réacteurs utilisés sont rassemblés dans le *Tableau 3.1.2*. Ces mesures ont été réalisées par pesage. Les réacteurs, équipés de leurs accessoires (les chicanes et la turbine pour les RPA et le barreau magnétique pour les REV), sont pesés, remplis d'eau, à la température du laboratoire, après quelques minutes d'agitation. Le réacteur a été préalablement pesé à vide. Les volumes exacts des réacteurs s'obtiennent ainsi par différence des deux masses à partir de la température de l'eau et de sa densité.

Tableau 3.1.2- *Volumes rééls des réacteurs RPA et REV utilisés.*

Volume nominal	**Volume mesuré**	
	RPA	REV
mL	*mL*	*mL*
50	45,9	50,9
200	219,9	208,0
400	391,4	464,8

Le RPA vérifie la norme standard [Klein et al. 1994]. Il est équipé de deux paires de contre-pales verticales diamétralement opposées afin de casser le vortex en évitant le mouvement de l'ensemble de la suspension. Les contre-pâles et la turbine sont en acier inoxydable.

Le réacteur à effet vortex présente une similitude géométrique par rapport au réacteur industriel et est agité par un barreau magnétique en PTFE en fond de cuve et en l'absence de chicanes.

Les alimentations sont injectées au niveau de la surface de façon diamétralement opposée. L'uranium est ajouté au niveau du point le plus éloigné de la sortie du réacteur afin d'éviter des fuites.

Caractérisé par deux zones de macromélange, le REV peut être alimenté soit au niveau de la zone de vortex libre (ZVL) soit au niveau de la zone de vortex forcé (ZVF). Les différentes configurations sont étudiées par la suite.

Les réactifs sont introduits à l'aide de deux pompes pousse-seringue de haute précision (*DESAGA* modèle *KP2000*), qui présentent l'avantage d'assurer un débit continu et stable tout au long des essais.

C. PARAMETRES DE PRECIPITATION ET CONDITIONS CHIMIQUES

C.1. CONCENTRATIONS ETUDIEES

Pour la détermination des lois cinétiques, la concentration d'uranium varie entre 1 et 30 g/L ($C_{U(IV)}$=4,2·10^{-3}-1,3·10^{-1} mol/L, et l'excès oxalique entre 0,05 et 0,10 mol/L après mélange.

D'après l'équation de précipitation de l'oxalate d'uranium IV (c.f. chapitre bibliographique), la somme des ions hydronium H^+ apportés par la solution d'alimentation de l'uranium et libérés par la réaction de précipitation gouverne l'acidité totale (H^+ libre) au sein du réacteur :

$$C_{H^+} = \frac{C_{H^+,\text{sol. U(IV)}} + 4 \cdot C_{U(IV),\text{total}}}{1 + \frac{2 \cdot C_{U(IV),\text{total}} + C_{Ox,\text{excès}}}{C_{Ox,\text{initial}} - C_{Ox,\text{excès}}}} \qquad (3.1.1)$$

, avec « $C_{U(IV)\text{total}}$ » la concentration d'uranium IV, « $C_{H+,\text{sol. U(IV)}}$ » l'acidité de la solution d'uranium, « $C_{Ox,\text{initial}}$ » la concentration d'acide oxalique de la solution initiale et « $C_{Ox,\text{excès}}$ » l'excès oxalique desiré au sein du réacteur. Toutes ces concentrations sont en mol/L.

La solution initiale d'uranium doit donc être ajustée afin de réaliser l'essai de précipitation à l'acidité désirée. L'acidité a été étudiée entre 1 et 2N.

C.2. DEBITS DES SOLUTIONS D'ALIMENTATION

Connaissant le volume total du réacteur « V » et le temps de passage « τ » souhaité, le débit total d'alimentation « Q_{total} » est obtenu à partir de l'*Equation 3.1.2* :

$$Q_{total} = Q_U + Q_{Ox} = \frac{V}{\tau} \qquad (3.1.2)$$

, avec « Q_U » le débit d'alimentation de la solution de nitrate d'uranium IV et « Q_{Ox} » le débit d'alimentation de la solution d'acide oxalique.

Les débits des alimentations sont ajustés pour garantir le temps de passage souhaité et assurer un excès oxalique constant. En prenant en compte les coefficients stœchiométriques de l'uranium n_U=1 et de l'oxalate n_{Ox} =2 de l'équation de précipitation, les concentrations initiales et l'excès oxalique à imposer, les expressions utilisées pour le calcul des débits de chaque alimentation sont les suivantes :

$$Q_U = V \cdot \frac{C_{Ox,\text{total}} + 2 \cdot C_{U(IV),\text{total}}}{\tau \cdot \left(C_{Ox,\text{total}} - C_{Ox,\text{excès}}\right)} \qquad (3.1.3)$$

$$Q_{Ox} = Q_U \cdot \frac{2 \cdot C_{U(IV),\text{total}} + C_{Ox,\text{excès}}}{C_{Ox,\text{total}} - C_{Ox,\text{excès}}} \qquad (3.1.4)$$

Le *Tableau 3.1.3* rassemble les différents temps de passage étudiés.

Tableau 3.1.3- *Temps de passage étudiés.*

Volume	Type de réacteur
mL	RPA et REV
50	10 min
200	6 - 10 – 20 min
400	10 min

C.3. AGITATION

Les vitesses d'agitation appliquées à chaque type de réacteur sont détaillées dans le *Tableau 3.1.4* :

Tableau 3.1.4- *Vitesses d'agitation étudiées.*

Volume	Type de réacteur	
mL	RPA	REV
50	1500	1000
200	1150 - 1500 - 1800 - 2100	1000
400	1500	1000

- **Essais en RPA. Calcul du Zwietering**

L'approche empirique de Zwietering [Zwietering 1958] permet d'estimer la vitesse minimale d'agitation « N_{JS} » qui assure la mise en suspension de toutes les particules :

$$N_{js}D^{0,85} = S_Z\, \nu^{0,1}\, D_P^{0,2} \left(g\frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L}\right)^{0,45} X^{0,13} \qquad (3.1.5)$$

, dépendant de :

- **D** : diamètre de l'agitateur,
- **ν** : viscosité cinématique ($8{,}4\cdot10^{-7}$ m^2/s),
- **D_P** : diamètre de particule,
- **g** : constante gravitationnelle (9,81 m/s^2),
- **ρ_S** : densité du solide (2685 kg/m^3 [Duvieubourg-Garela et al. 2008]),
- **ρ_L** : densité des eaux mères oxaliques (1065 kg/m^3),
- **X** : taux de solide, pourcentage en poids de la masse de solide par rapport à celle du liquide,
- **S_Z** : paramètre de Zwietering dépendant de la géométrie du réacteur et du mobile d'agitation (dans le cas du RPA, S_{PBT} = 4,5 spécifique de la turbine 45PBT4 selon le fournisseur).

Dans le cas du réacteur RPA de 200 mL et étant donné que les distributions de taille granulométrique des premiers tests montrent que 90% des particules ont des tailles inférieures à 100 µm, la valeur du

« N_{JS}» calculée est de 1150 min^{-1}. Par conséquent, une vitesse d'agitation de 1500 min^{-1} est considérée comme suffisante pour maintenir les particules en suspension.

Au cours des essais, aucun phénomène de ségrégation de particules au sein du réacteur n'a été remarqué pour toutes les vitesses sélectionnées.

- **Calcul de la puissance dissipée**

La puissance dissipée permet de comparer les performances de mélange et intervient dans l'expression cinétique de la nucléation secondaire. Elle se calcule à partir de l'expression suivante :

$$P = \rho_{SL} N_P N^3 D^5 \qquad (3.1.6)$$

, avec ρ_{SL} la densité de la suspension (1100 kg/m^3), N la vitesse d'agitation, D le diamètre et N_P le numéro de puissance du mobile d'agitation. La valeur de ce dernier paramètre est de 1,22 pour l'hélice 45PBT4 (fournie par le fabricant) et de 0,61 pour le barreau magnétique [Eysseric 1994].

- **Calcul du taux de cisaillement**

Les mécanismes d'agglomération dépendent fortement de l'hydrodynamique du réacteur, et plus spécifiquement du taux de cisaillement :

$$\dot{\bar{\gamma}} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}} \qquad (3.1.7)$$

, avec $\bar{\varepsilon}$ le taux moyen de dissipation d'énergie et ν la viscosité cinématique ($8{,}5 \cdot 10^{-7}$ m^2/s). $\bar{\varepsilon}$ est calculé à partir de l'*Equation 3.1.8*, V étant le volume réactionnel :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_P N^3 D^5}{V} \qquad (3.1.8)$$

D. MODE OPERATOIRE

Les *Figures 3.1.3 et 3.1.4* représentent le schéma général du procédé à l'échelle de laboratoire.

Les réactifs 1 et 2 sont alimentées à partir de réservoirs, T-1 et T-2, par deux pompes à piston de haute précision, E-1 et E-2, jusqu'au réacteur, R-1 (RPA ou REV). Les débits Q_1 et Q_2, des solutions d'uranium et d'acide oxalique, sont sélectionnés en fonction de la stœchiométrie de la réaction et de l'excès d'acide oxalique. La température est maitrisée par circulation d'eau à 25°C, préchauffée dans un bain thermostaté (E-3). La vitesse d'agitation est ajustée à l'aide d'un tachymètre.

La suspension sortant du réacteur est dirigée vers la cuve de stockage T-3. Un système de prélèvement V-1 est installé pour réaliser des échantillonnages à la sortie du réacteur R-1 à chaque temps de passage pour des analyses de la phase liquide par spectrophométrie UV-Vis et ICP-AES, et de la phase solide à l'aide d'un granulomètre laser. Tous les accessoires sont conçus pour éviter le dépôt de précipité et le bouchage.

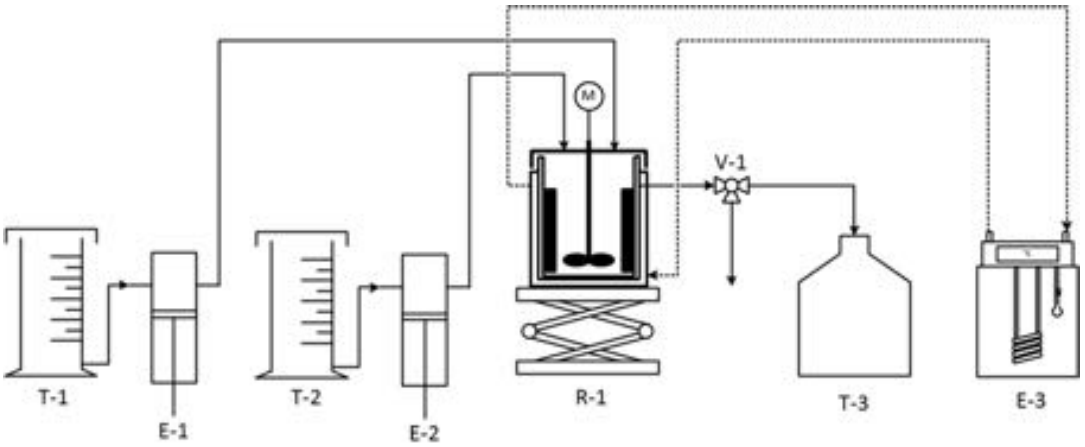


Figure 3.1.3 – *Schéma du montage expérimental.*

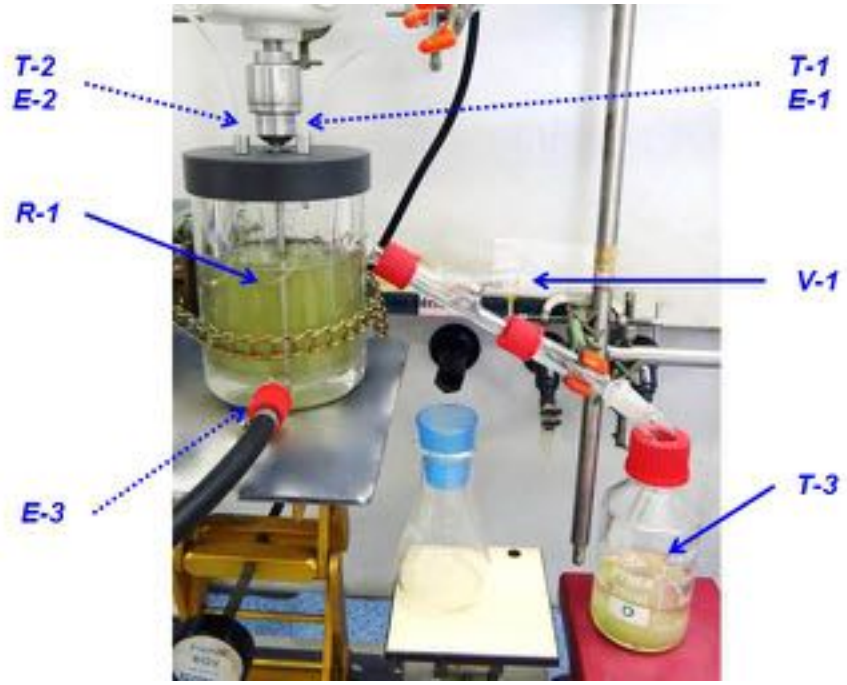


Figure 3.1.4 – *Photographie du montage expérimental.*

L'essai est prolongé jusqu'à l'atteinte de régime permanent. Ce dernier étant obtenu plus rapidement pour la phase liquide, le suivi est réalisé sur la granulométrie de sortie.

3.1.1.2 ANALYSES

Des prélèvements réguliers de la suspension sont réalisés à chaque temps de passage pour des analyses à intervalles réguliers tout au long de l'essai, mais aussi pour des analyses ultérieures.

Des informations complémentaires sur les techniques utilisées pour l'analyse des phases liquide et solide sont respectivement détaillées dans l'*Annexe III* et l'*Annexe IV*.

A. PHASE LIQUIDE

Les analyses de la phase liquide peuvent se diviser en deux catégories :

- **Analyses pour la préparation des essais**

Initialement, la solution mère d'uranium à partir de laquelle la solution d'alimentation est préparée est analysée par ICP-AES, titration et spectrophotométrie, afin de déterminer la concentration d'uranium total, l'acidité et la teneur en nitrate d'hydrazinium.
Avant chaque essai et une fois la solution d'alimentation d'uranium IV préparée, la concentration d'uranium est vérifiée par ICP-AES. La solution d'alimentation d'acide oxalique 0,70M est également analysée par dosage du Carbone Organique Total (COT).

- **Analyses de suivi des essais**

Au cours des essais, la concentration résiduelle d'uranium VI est suivie par spectrométrie UV-Visible jusqu'à l'atteinte de l'état d'équilibre.
A la fin des essais, la concentration d'uranium totale et l'excès oxalique sont analysés par ICP-AES et COT-mètre.
Lors d'un essai de précipitation, immédiatement après les prélèvements, les échantillons sont filtrés à l'aide de filtres-seringue en polyéthersulfone (PES) de 0,22 µm de diamètre de pore. L'objectif est d'éliminer rapidement les particules en suspension. Dans le cas de la spectrophotométrie UV-Visible, l'échantillon est aussitôt analysé, tandis que dans le cas des analyses par ICP-AES et COT-mètre, un volume connu de l'échantillon est dilué dans une matrice adaptée à chacune de ces techniques. Cette démarche constitue un « *trempe* » de l'échantillon, dont l'objectif est de bloquer les phénomènes de précipitation.

La mise en place des techniques introduites ici est détaillée dans les paragraphes suivants.

A.1. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les concentrations d'uranium IV et d'uranium VI dans la phase liquide peuvent être connues par spectrophotométrie UV-Visible (Shimadzu UV-2550, Tokyo, Japon ; c.f. *Figure 3.1.5*).

Avant la mesure, le spectrophotomètre à double faisceau est configuré en utilisant comme référence une solution exempte d'uranium, de même composition que la solution d'uranium à doser:

- Pour le dosage de la solution mère de nitrate d'uranium IV, la solution de référence est une solution aqueuse de même acidité nitrique et de même concentration d'ions hydrazinium (cellules simples jetables d'un centimètre de chemin optique et en polyméthacrylate de méthyle (PMMA)).

- Pour le dosage des échantillons prélevés au cours des essais de précipitation, (l'uranium est complexé par les ions $C_2O_4^{2-}$) la solution de référence correspond aux eaux mères oxaliques synthétiques. Dans ce cas, la solution à analyser est de concentration très faible, et des cellules en quartz de 10 centimètres de chemin optique sont utilisées.

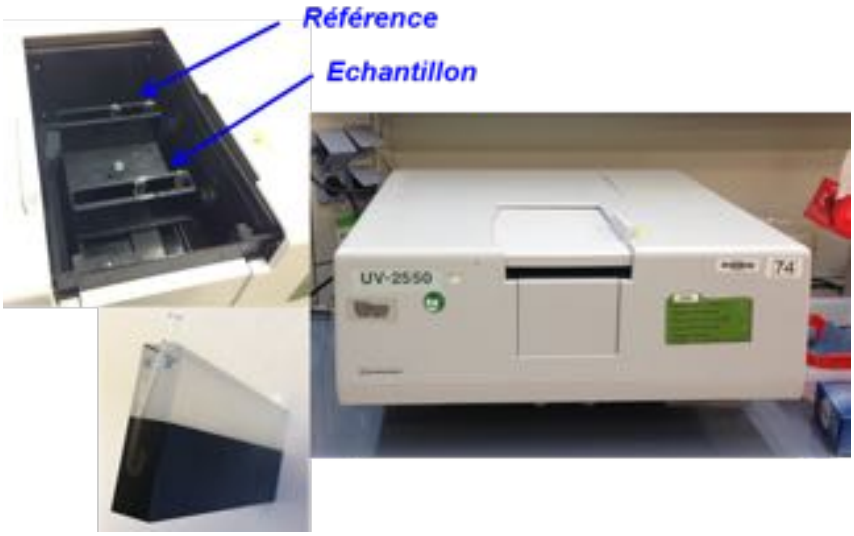


Figure 3.1.5 – *Spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu UV-2550, Tokyo, Japon).*

Lors des essais de précipitation, une fois l'échantillon prélevé et filtré, l'analyse est réalisée le plus rapidement possible.

Les spectres d'absorption UV-Visible peuvent être traités selon deux approches :

- **Estimation rapide :**

L'uranium IV est caractérisé par quatre pics, le plus haut se trouve autour de λ_{max}=654nm. Dans le cas de l'uranium VI, le spectre est caractérisé par un maximum vers λ_{max}=417nm. En prenant en compte les minimums d'absorption pour l'uranium IV et pour l'uranium VI à des longueurs d'onde respectives de λ_{min}=710nm et λ_{min}=525nm, l'absorbance nette peut être obtenue afin d'appliquer la loi de Lambert-Beer pour le calcul des concentrations d'uranium IV et d'uranium VI.
Dans le *Paragraphe 2.2*, nous avons constaté que l'espèce majoritaire en solution, à un excès oxalique de 0,05M, est le complexe $U(C_2O_4)_2$. Donc, pour cette estimation rapide de la concentration d'uranium IV, la valeur choisie est $\varepsilon_{U(IV),ML2}$=55 L/(mol·cm), en considérant les spectres de référence des travaux de [Pochon et al. 2000] [Costenoble 2009] (c.f. *Figure III.4*). Par contre, dans le cas de l'uranium VI, la concentration de l'espèce libre et du premier complexe sont du même ordre de grandeur. Donc, afin de trouver un « ε » moyen pour l'uranium VI, un étalonnage a été réalisé pour l'oxalate d'uranium VI à 0,05M d'excès oxalique et à des acidités variables. En se basant sur la *Figure III.6*, les valeurs retenues du coefficient d'extinction molaire pour les acidités 1N et 2N sont $\varepsilon_{U(VI),1N}$=11,22 L/(mol·cm) et $\varepsilon_{U(VI),2N}$=9,68 L/(mol·cm).

Cette méthode est utilisée tout au long des essais de précipitation afin d'avoir une première estimation des concentrations d'uranium IV et VI.

- **Méthode de déconvolution spectrale :**

Comme indiqué dans le *Paragraphe 2.2.2.1*, plusieurs équilibres de complexation de l'uranium IV en solution coexistent au cours de sa précipitation. Chaque complexe a un spectre de référence différent. Des outils chimiométriques basés sur l'analyse matricielle de séries de spectres UV-Visible de l'uranium IV ont été développés dans le cadre d'études antérieures [Pochon et al. 2000] [Costenoble 2009]. A partir de ces études, des spectres de référence de l'uranium IV libre et des trois premiers complexes (uranium IV)-oxalate à une acidité donnée (c.f. *Annexe III.1*) ont pu être calculés. Dans ce travail, ces spectres ont été mis à profit afin d'interpréter les spectres UV-Visible expérimentaux par déconvolution spectrale (détermination de la contribution de chacun des spectres de référence du spectre expérimental). Le résultat retenu pour estimer le rendement est la concentration d'uranium IV totale, correspondant à la somme de toutes les concentrations des différentes formes de l'uranium IV déterminées par la déconvolution spectrale.

Cette méthode est utilisée après les essais de précipitation afin de déterminer de façon rigoureuse les concentrations d'uranium IV et d'uranium VI.

A.2. ICP-AES

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») sont des méthodes physiques d'analyse chimique permettant de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un échantillon liquide, dans une fourchette allant du dixième de µg/L à quelques dizaines de mg/L. Cette technique est utilisée pour le dosage de l'uranium total en solution.

Le spectromètre ICP-AES utilisé est le Horiba Jobin Yvon Ultima 2, Longjumeau, France.

L'échantillon est préalablement dilué dans une matrice d'acide nitrique 2%. Le volume nécessaire de solution pour le dosage d'un élément est d'environ 4 mL.

Cette technique permet de mesurer la concentration totale d'uranium en solution (incluant l'uranium IV et uranium VI).

A.3. CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

Le dosage des ions oxalate est réalisé par la mesure du Carbone Organique Total (COT), *Total Organic Carbon* (*TOC*). L'équipement utilisé à cet effet est le Shimadzu TOC-V CPH, Tokyo, Japon.
L'échantillon est dilué dans une matrice d'eau déminéralisée. Le volume nécessaire de solution pour le dosage d'un élément est d'environ 10 mL.

A.4. ACIDITE

Le dosage de l'acidité libre des solutions de sels d'uranyle a été réalisé par titrage à la soude en présence d'oxalate de sodium, $Na_2(C_2O_4)$ (méthode CETAMA). Cette méthode est applicable à des volumes de solution contenant entre 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme H^+ libre. L'emploi de l'ion oxalate en milieu pH 5,6 permet la complexation des cations uranium, en évitant leur hydrolyse au cours du dosage. L'équipement nécessaire est un pH-mètre avec une électrode de référence au calomel.

La méthode met en jeu trois solutions : une solution de soude titrée 0,1N, une solution d'acide sulfurique 0,1N et une solution aqueuse saturée en oxalate de sodium, soit de concentration 37 g/L. Le pH de la solution saturée est ajusté à 5-6 par l'addition de H_2SO_4. L'addition d'un volume d'échantillon modifie l'acidité. Cette variation est mesurée par dosage avec la soude.

La précision de cette méthode de dosage est de l'ordre de ± 0,5%.

L'uranium en quantités trop importantes pour être suffisamment complexés par les ions oxalate peuvent être gênants ; il est alors nécessaire d'ajouter un excès d'oxalate de sodium pour éliminer l'influence de ces éléments.

A.5. DOSAGE COLORIMETRIQUE DU NITRATE D'HYDRAZINIUM

Les ions hydrazinium réagissent, dans un mélange sulfurique-éthanol avec du DMAB (diméthylamino-4-benzaldéhyde) de concentration 0,03 M, en formant un complexe jaune orangé.

Un volume connu d'échantillon est dilué dans ce mélange. La mesure par spectrophotométrie UV-Visible (Shimadzu UV-2550, Tokyo, Japon) est réalisée après 10 minutes, ce qui permet de finaliser la complexation des ions hydrazinium. Ce composé a un pic d'absorption moléculaire à 457 nm caractérisé par un coefficient d'extinction molaire du complexe $\varepsilon = 6{,}6 \cdot 10^4$ L/(mol·cm). L'application de la Loi de Lambert-Beer permet de remonter à la concentration d'ions hydrazinium en solution.

Le balayage du spectrophotomètre doit être réglé de 400 à 700 nm, l'absorbance caractéristique étant à 457 nm. Les cellules les plus couramment utilisées pour cette analyse sont d'un centimètre de chemin optique.

B. PHASE SOLIDE

Les analyses de la phase solide peuvent se diviser en deux catégories :

- **Analyses de suivi des essais**

Pendant les essais, la technique de suivi de la phase solide est la granulométrie laser.

- **Analyses complémentaires**

Après certains essais, des analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées afin d'observer la morphologie et la structure cristalline des particules solides.

B.1. GRANULOMETRIE LASER

Un granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer 3000, Worcestershire, RU) est utilisé pour déterminer la distribution de taille des particules (DTP) (c.f. *Figure 3.1.6*). La mesure granulométrique nécessite de connaître l'indice de réfraction de la liqueur mère. La valeur fournie par un réfractomètre optique classique a été trouvée légèrement supérieure à celle de l'eau : n_{EMO} = 1,343 et n_{H2O} = 1,33.

Avant chaque essai, le granulomètre est rincé et son bruit de fond configuré en utilisant des eaux mères synthétiques. Les solutions utilisées pour les analyses au cours des essais correspondent aux eaux mères sortant du réacteur et préalablement filtrées.

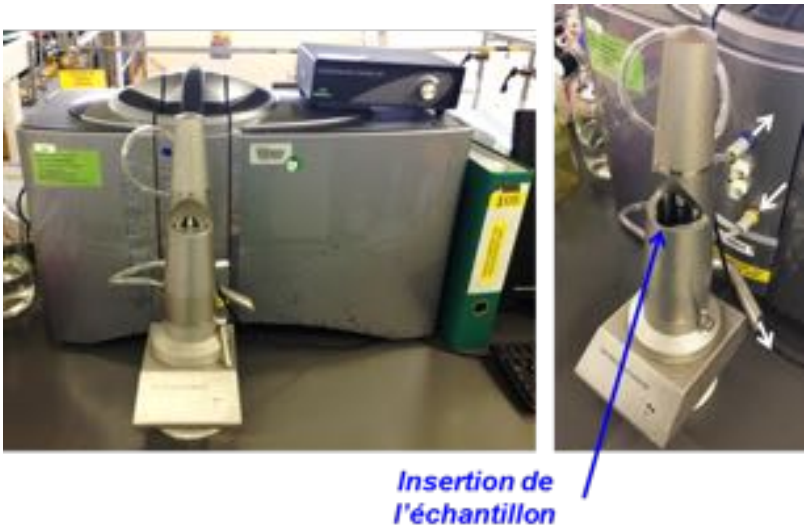


Figure 3.1.6 – *Granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000.*

L'échantillon est prélevé à la sortie du réacteur, puis rapidement inséré dans le dispositif de dispersion du granulomètre, au sein duquel les eaux mères circulent. Le volume d'échantillon nécessaire pour la mesure dépend de la concentration de particules, qui augmente avec la concentration d'uranium IV total de l'alimentation du réacteur. En général, un volume de suspension compris entre 1 et 5 mL est prélevé puis inséré dans le granulomètre. Il est important d'introduire la totalité de l'échantillon prélevé afin de garantir l'analyse de l'ensemble des tailles granulométriques de l'échantillon. De cette manière, les erreurs expérimentales sont minimisées. A cet effet, il est toujours nécessaire de rincer le récipient utilisé pour le prélèvement avec un volume minimal d'eaux mères et de l'introduire également dans l'appareil de dispersion.

Le granulomètre est configuré pour réaliser cinq mesures et calculer la moyenne. La *Figure 3.1.7* rassemble un exemple des cinq mesures et de la moyenne des DTP. Nous pouvons observer que toutes les DTP se superposent, ce qui montre que l'échantillon n'évolue pas au sein de l'appareil de dispersion du granulomètre depuis son insertion jusqu'à la fin de la mesure.

La gamme d'obscuration est comprise entre 5 et 30 %. Des études préalables ont permis de vérifier que la DTP reste indépendante du taux d'obscuration.

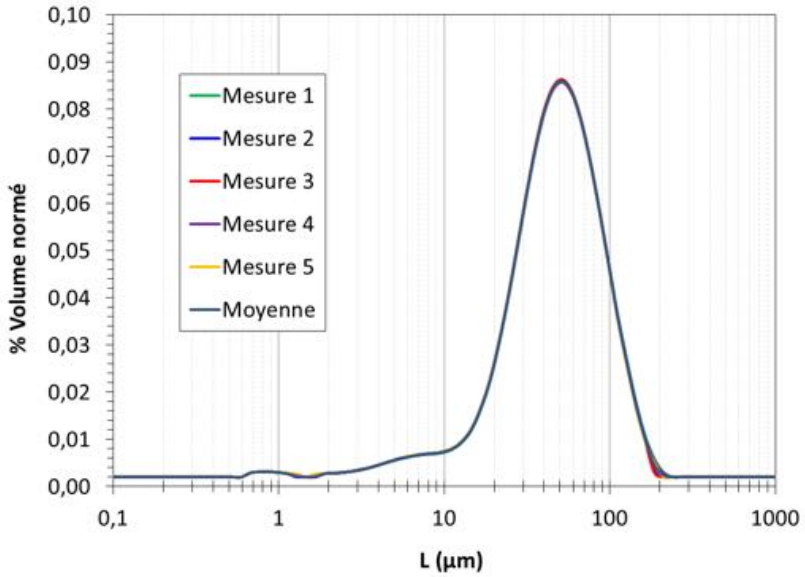


Figure 3.1.7 – *Distributions granulométriques de cinq mesures et de la moyenne calculée.*

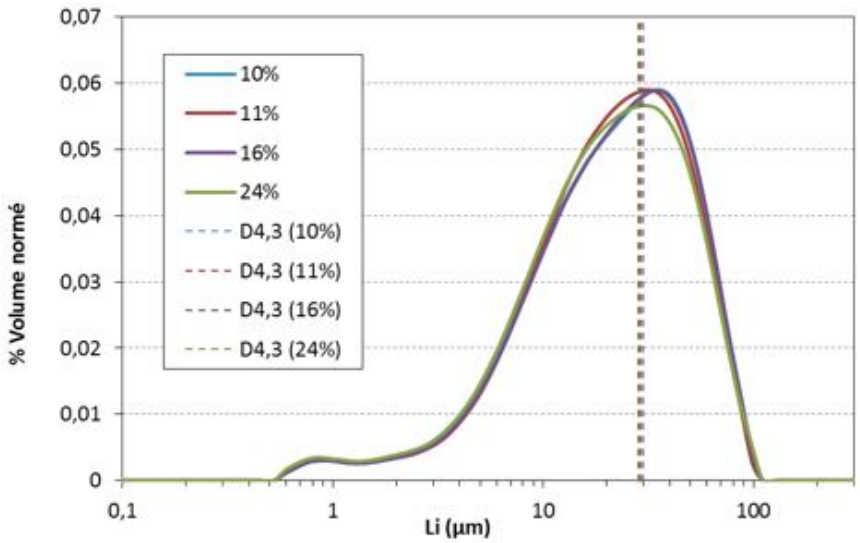


Figure 3.1.8 – *Distributions granulométriques obtenues à différents taux d'obscuration.*

De même que dans le cas de la phase liquide, les analyses granulométriques sont réalisées très rapidement après le prélèvement de l'échantillon.

B.2. CARACTERISATION DE LA POUDRE

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont réalisées afin d'observer la topologie de surface des cristaux. Nous nous intéressons aux faciès des monoparticules, ainsi qu'au type d'agglomérats, ouverts ou fermés.

Les analyses par DRX (Diffraction des Rayons X) permettent de s'assurer que la poudre synthétisée est bien de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté.

Ces deux techniques ont été appliquées pour l'analyse de quelques précipités uniquement à des fins de contrôle.

3.1.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une étude paramétrique en régime continu a été réalisée en faisant varier : la concentration initiale d'uranium IV, l'acidité, l'excès oxalique, la vitesse d'agitation, le temps de passage, le type de réacteur ainsi que la taille du réacteur. La modification de ces paramètres impacte à la fois la sursaturation et la DTP. Les premiers essais ont pour objectif la mise au point et la validation du protocole expérimental, avec la détermination du nombre de temps de passage nécessaire pour atteindre le régime permanent, l'étude de l'influence de la brisure et la caractérisation des cristaux produits (granulométrie, DRX et MEB).

3.1.2.1. ETUDE PRELIMINAIRE. SUIVI EN CONTINU DES ESSAIS DE PRECIPITATION

Nous décrivons par la suite les résultats obtenus lors de 47 essais au cours desquels nous avons fait varier les paramètres opératoires. Pour chaque cas, nous présentons les résultats obtenus sur la phase liquide, puis sur la phase solide avant de conclure sur l'impact de la configuration étudiée.

A. ATTEINTE DU REGIME PERMANENT

Les essais de laboratoire sont suivis en analysant la suspension échantillonnée à chaque temps de passage. En guise d'exemple, une expérience de précipitation d'$U(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$ à 5g/L de concentration d'alimentation d'uranium IV, à une acidité 1N et avec un excès oxalique 0,05M est présentée ci-dessous. Pour ce test de référence, 10τ sont effectués sachant que le temps de passage est de 20 minutes. La phase liquide est analysée à chaque τ et trois fois par τ pour la phase solide.

- **ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE**

La *Figure 3.1.9* montre l'évolution des spectres de l'uranium IV et de l'uranium VI tout au long de l'essai. Quand la précipitation a lieu, la concentration d'uranium IV diminue, comme le montre la diminution de l'absorbance à λ_{654}. En revanche, l'augmentation légère à λ_{417} témoigne d'une augmentation du ratio entre la concentration en uranium VI et en uranium IV, du fait de la diminution de la concentration en uranium IV. Il est fort probable que la concentration en uranium VI reste constante, car la solubilité de l'uranium VI est beaucoup plus élevée que celle de l'uranium IV.

La *Figure 3.1.10* montre que la concentration d'uranium total, mesurée par ICP-AES, augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre, proche de la concentration d'uranium VI obtenue par spectrophotométrie. Ceci signifie que l'uranium VI est le principal contributeur à la concentration résiduelle d'uranium total dans la phase liquide en fin d'essai. De plus, la concentration d'uranium IV diminue rapidement jusqu'à une valeur proche de l'état d'équilibre. Par observation de ces trois concentrations, nous pouvons conclure que le régime permanent est atteint après environ 5τ pour la phase liquide.

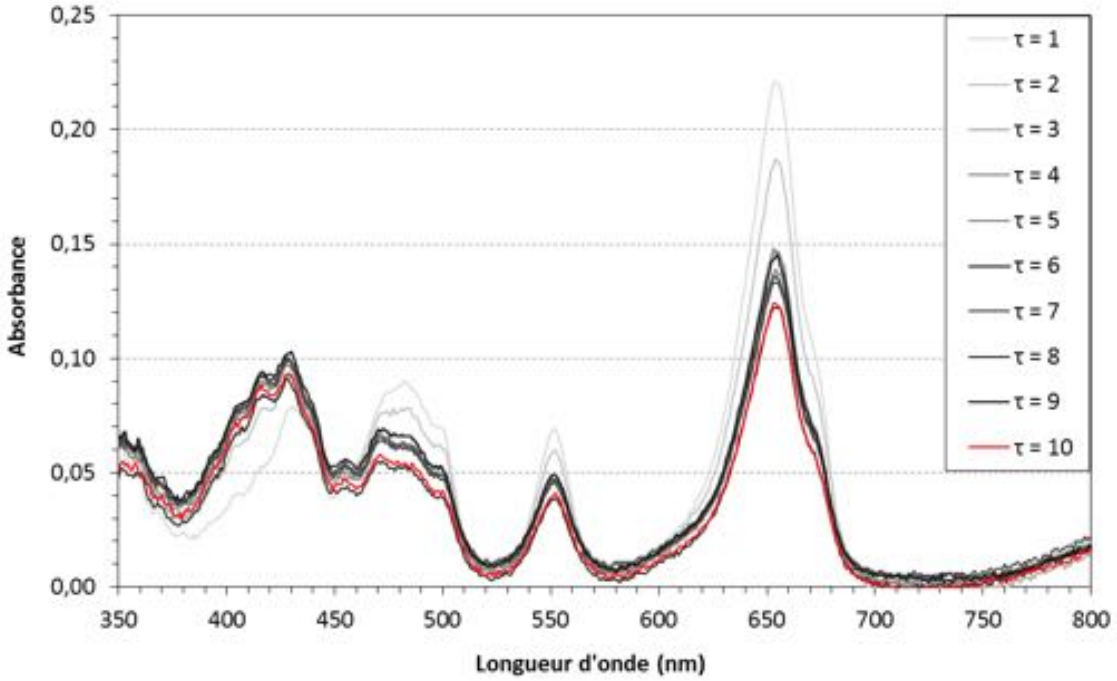


Figure 3.1.9 – *Evolution de l'absorbance de l'uranium IV et de l'uranium VI en phase liquide par spectrophotométrie UV-Visible ($C_{U(IV)}$ = 5 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

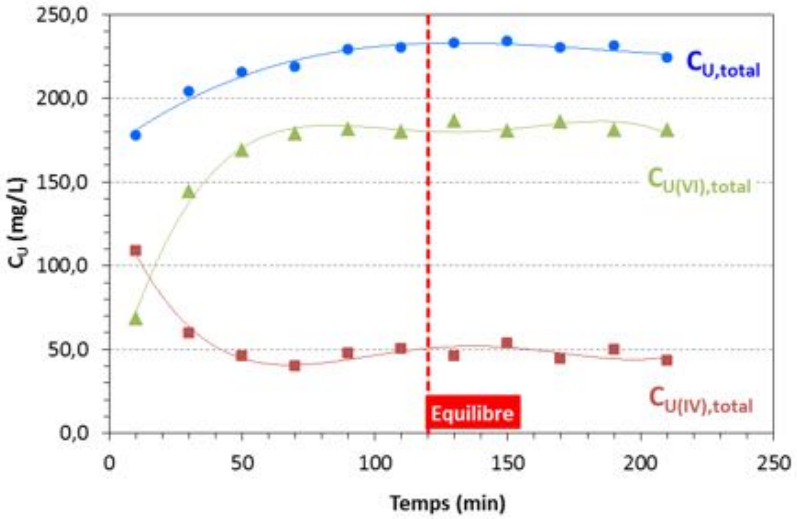


Figure 3.1.10 – *Evolution de la concentration d'uranium total, d'uranium VI et d'uranium IV au cours d'un essai de précipitation ($C_{U(IV)}$ = 5 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

- **ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE**

De même que pour la phase liquide, la phase solide est suivie jusqu'à atteindre un l'état d'équilibre (c.f. *Figure 3.1.11*). L'indicateur choisi est la taille moyenne en volume D[4,3]. D'après la *Figure 3.1.11*, nous pouvons conclure que le régime permanent est obtenu après environ 6 temps de passage, avec de faibles variations autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 60 µm.

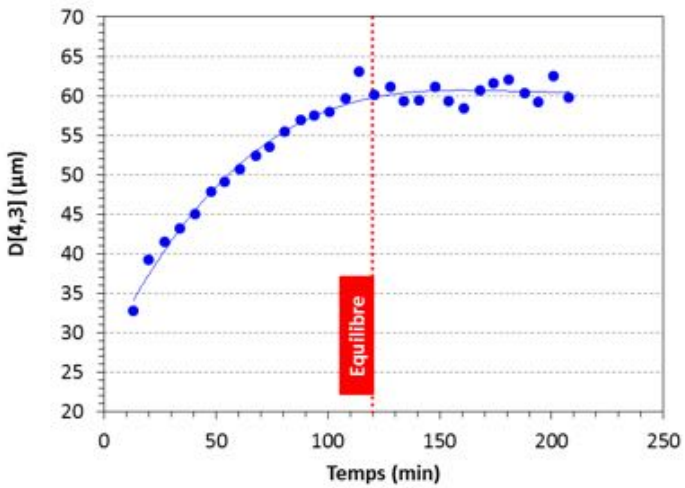


Figure 3.1.11 – *Evolution de la taille moyenne en volume au cours d'un essai de précipitation ($C_{U(IV)}$ = 5 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

Conclusion

- 6τ sont suffisants pour atteindre l'équilibre en phase liquide.
- 6τ sont suffisants pour atteindre le régime stationnaire pour la phase solide, c'est pourquoi nous retiendrons 7τ pour tous les essais.
- Dans tous les essais, les spectres UV-Visible et les distributions de taille de particules (DTP) utilisés pour le calcul des rendements de précipitation et des diamètres caractéristiques en volume, surface et nombre (i.e. le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0]) correspondent au dernier temps de passage.

B. CARACTERISATION DE LA PHASE SOLIDE

A l'issu de l'essai, la phase solide a été caractérisée par DRX. La *Figure 3.1.12* montre que le précipité obtenu est bien l'oxalate d'uranium IV hexahydraté.

D'autre part, des photographies MEB ont également été réalisées (c.f. *Figure 3.1.12*), montrant la formation d'agglomérats constitués de monoparticules tricliniques. Ce type d'agglomérat a également été obtenu au sein de réacteurs RPA en continu [Lalleman et al. 2013] ou de réacteurs à effet vortex en continu [Bertrand et al. 2012-b] pour des concentrations plus élevées.

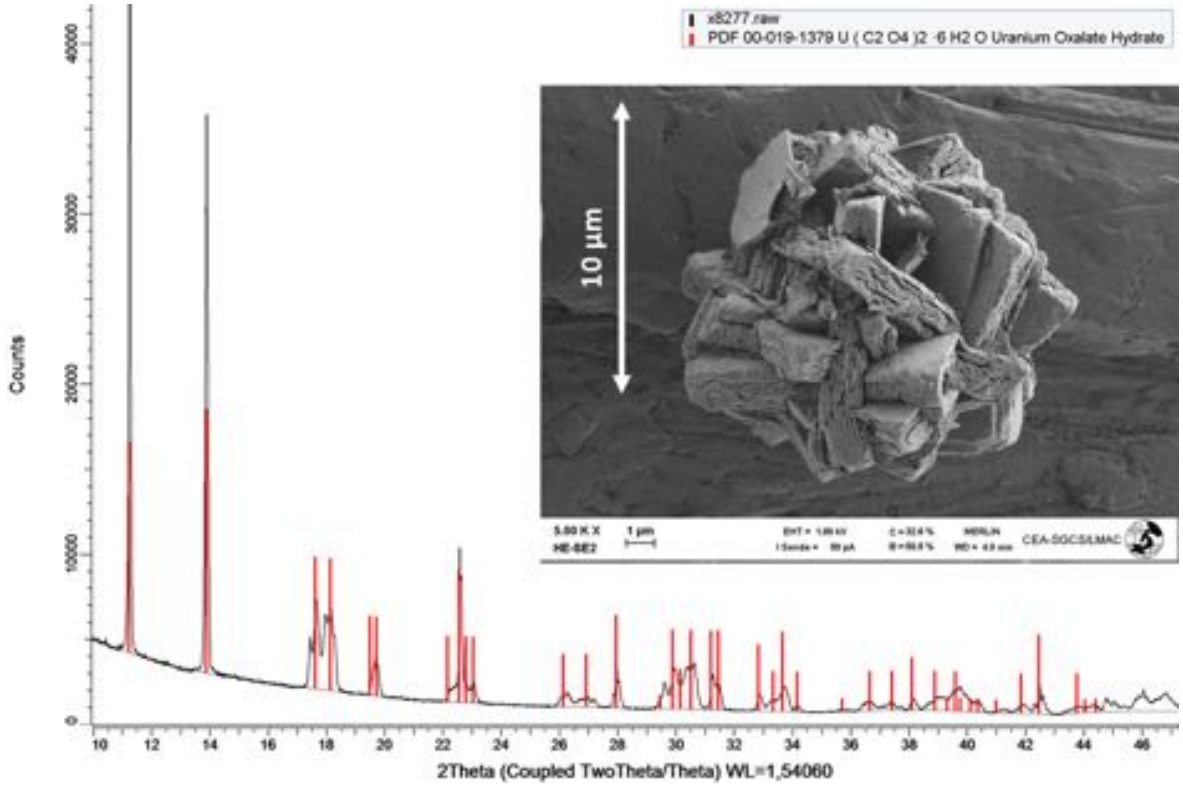


Figure 3.1.12 – *(a) Spectre DRX du précipité (noir) en comparaison avec sa référence $U(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$ (gris) ; (b) photographie MEB de l'$U(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$; agrandissement 1320x ($C_{U(IV)}$ = 5 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

La *Figure 3.1.13* présente une DTP type obtenue en régime permanent. Dans cet essai, le diamètre moyen en volume est D[4,3]=59,7µm, tandis que les tailles cumulées sont D[v, 0,1]=21,1µm, D[v, 0,5]=52,1µm et D[v , 0,9]=110µm.

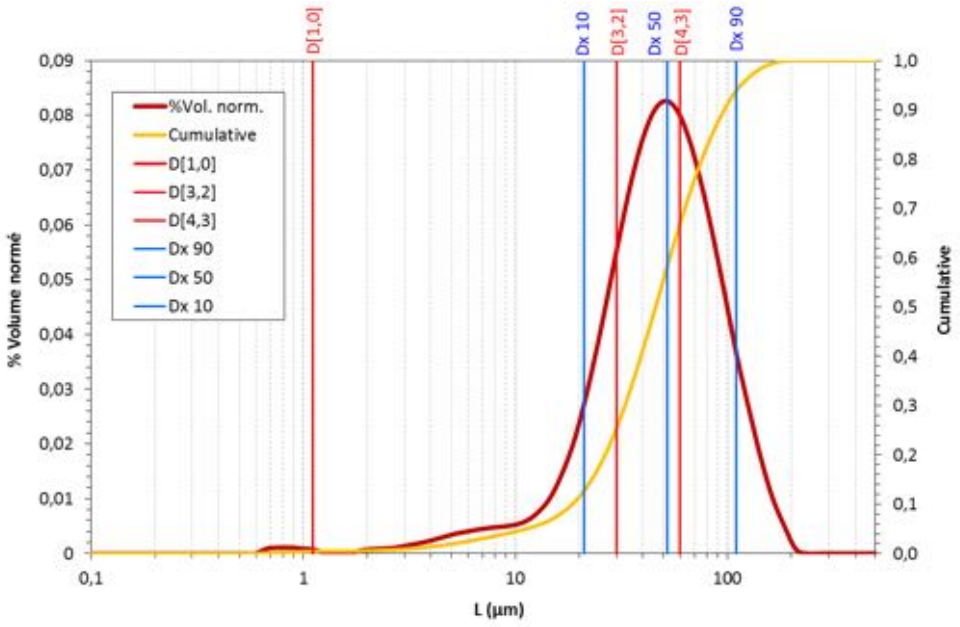


Figure 3.1.13– *Distribution granulométrique en volume (échelle à gauche) et courbe cumulative (échelle à droite) du précipité d'oxalate d'uranium IV produit dans un RPA en régime continu au $10^{ème}$ temps de passage ($C_{U(IV)}$ = 5 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

C. ETUDE DE LA BRISURE

La brisure est un mécanisme susceptible de se produire au sein d'un réacteur agité. Afin de vérifier sa présence au cours de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV, un test a été mis en place. Après le 10ème τ d'un essai de précipitation dont les conditions sont indiquées dans le *Tableau 3.1.5*, les injections de réactifs ont été arrêtées et le réacteur a été maintenu sous agitation pendant 9 jours.

Tableau 3.1.5 *- Conditions d'étude de la brisure.*

N° Essai	Type de réacteur	$C_{U(IV)}$	Volume nominal	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
		g/L	*mL*	*min^{-1}*	*min*	*M*	*N*	*µm*
2	RPA	4,5	200	1150	20	0,05	1,85	59,7 ± 3,8

Des prélèvements ont été réalisés après 2, 6, 8 et 9 jours. Les analyses de la phase solide montrent un déplacement de la DTP vers les tailles de particules plus grandes dès le 2ème jour (c.f. *Figure 3.1.14*). D'après la *Figure 3.1.15*, nous pouvons constater que la taille moyenne en volume des particules est plus élevée que sa valeur au 10ème temps de passage pour tous les prélèvements après l'arrêt des injections.

Cette augmentation de la taille pourrait être justifiée par une prédominance des mécanismes de croissance cristalline et d'agglomération due à la présence d'uranium IV résiduel au sein du réacteur. Les particules augmenteraient leur taille jusqu'à épuiser la solution en uranium. Le mûrissement d'Ostwald pourrait aussi être responsable de cette augmentation de la taille.

Le mécanisme de brisure entrainant, au contraire, une diminution de la taille de particules, nous pouvons affirmer que la brisure reste négligeable au cours de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV, ce qui est en accord avec les travaux de [Sommer de Gélicourt 2004].

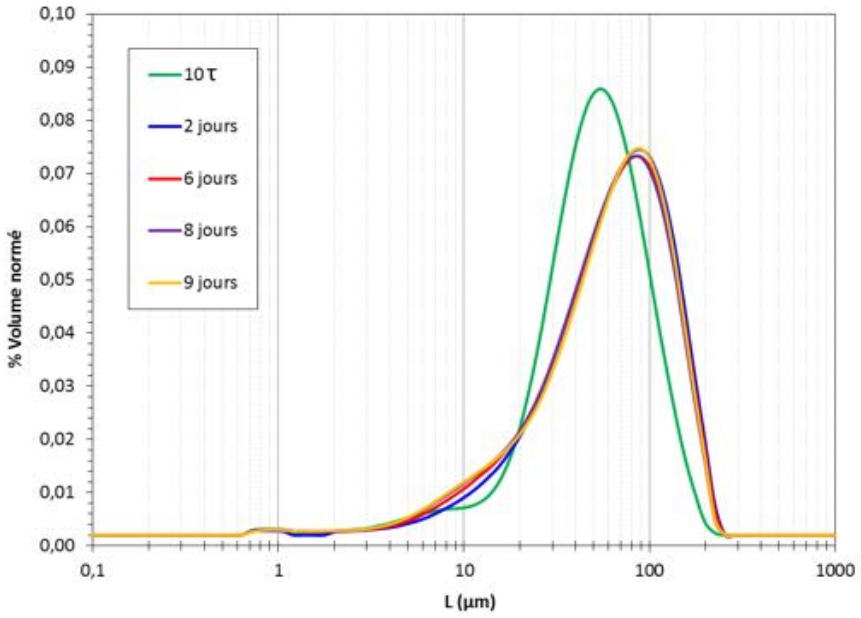
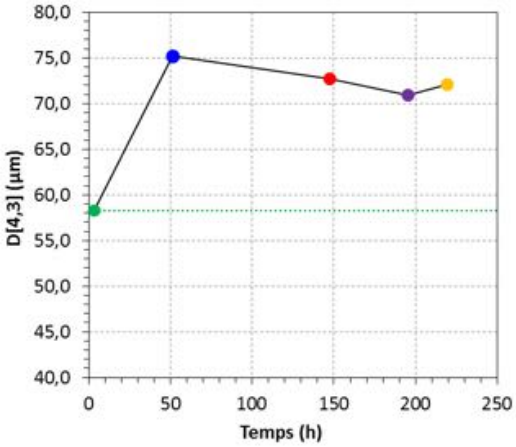


Figure 3.1.14– *Distribution granulométrique en volume du précipité d'oxalate d'uranium IV produit dans un RPA en régime continu au 10ème temps de passage et après 2, 6, 8 et 9 jours sans alimentations ($C_{U(IV)}$ = 4,5 g/L ; [H$^+$] = 1,85N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

.

Figure 3.1.15– *Suivi de la taille moyenne en volume du précipité d'oxalate d'uranium IV produit dans un RPA en régime continu au 10ème temps de passage et après 2, 6, 8 et 9 jours sans alimentations ($C_{U(IV)}$ = 4,5 g/L ; $[H^+]$ = 1,85N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150 min^{-1} ; τ = 20 min ; V_{RPA} = 200 mL)*



3.1.2.2. REPETABILITE DES ESSAIS

L'étude de répétabilité est basée sur trois essais de précipitation dans les conditions indiquées dans le *Tableau 3.1.6* :

Tableau 3.1.6- *Conditions d'étude de la répétabilité des essais de précipitation.*

N° Essai	Type de réacteur	$C_{U(IV)}$	Volume nominal	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité
		g/L	*mL*	*min^{-1}*	*min*	*M*	*N*
12	RPA	4,2	200	1500	10	0,05	1,00
16	RPA	4,4	200	1500	10	0,05	1,00
23	RPA	4,3	200	1500	10	0,05	1,00

Les *Figures 3.1.16 et 3.1.17* montrent les spectres UV-Visible et les DTP de ces trois tests. Les résultats obtenus semblent identiques.

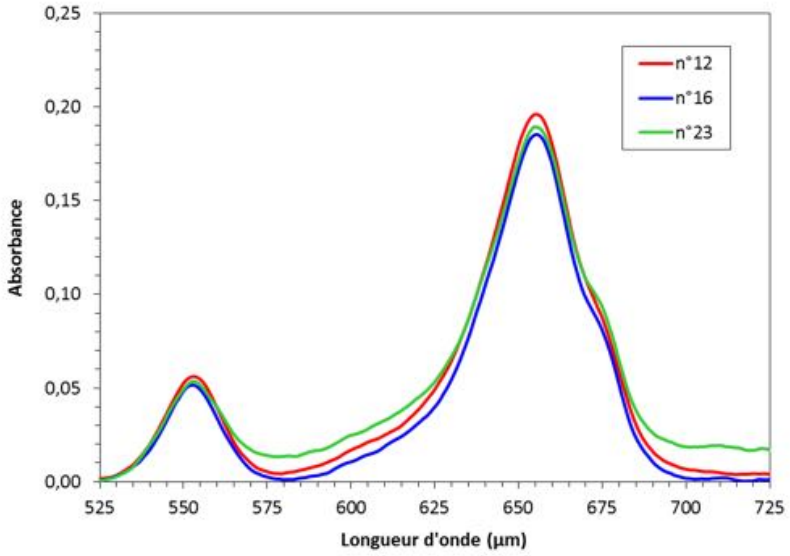


Figure 3.1.16 – *Spectres UV-Visible pour l'évaluation de la répétabilité des essais de précipitation ($C_{U(IV)}$ ≈ 4,3 g/L ; $[H^+]$ = 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

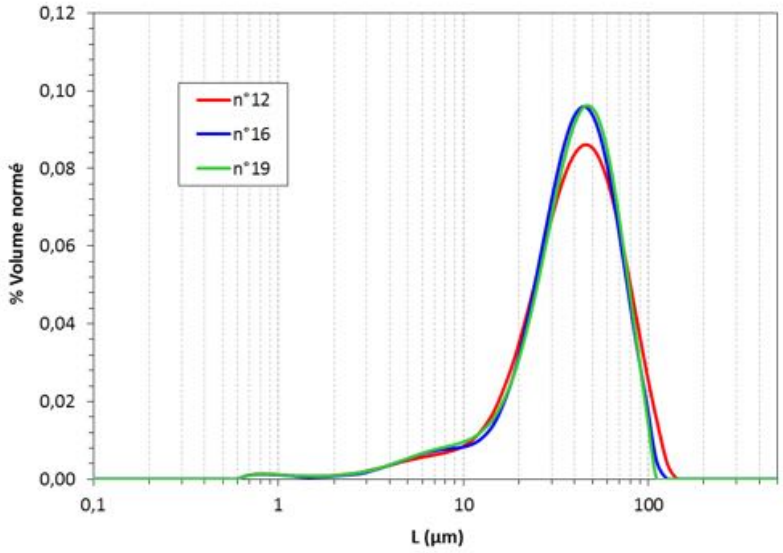


Figure 3.1.17 – *Distribution de taille de particules pour l'évaluation de la répétabilité des essais de précipitation*
($C_{U(IV)} \approx 4,3$ g/L ; $[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

En réalisant un test de Student avec une taille d'échantillon n = 3, les incertitudes sur le rendement et les tailles moyennes en nombre, en surface et en volume ainsi que les rendements et les diamètres caractéristiques obtenus sont comparés dans le *Tableau 3.1.7*.

Tableau 3.1.7 – *Etude de la répétabilité des essais de précipitation*
($C_{U(IV)} \approx 4,3$ g/L ; $[H^+] = 1N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Réf.	Rendement	D[4,3]	D[3,2]	D[1,0]
	%	µm	µm	µm
a	97,7	46,9	23,3	1,2
b	98,1	45,2	23,9	1,2
c	98,6	43,7	23,9	1,3
Erreur (%)	0,63%	4,81%	1,99%	6,37%
Incertitude	98,1 ± 0,6%	45,3 ± 2,2	23,7 ± 0,5	1,2 ± 0,1

Ces résultats mettent en avant une très bonne répétabilité des essais de précipitation.

3.1.2.3. INFLUENCE DE LA POSITION DE L'ALIMENTATION

A. CAS DU RPA

Selon le protocole industriel, les essais sont réalisés en alimentant les réactifs en surface (voir *Figure 3.1.18(A)*). Cette configuration a été comparée à celle où les alimentations sont injectées dans le jet de refoulement de l'hélice (voir *Figure 3.1.18(B)*). Les réactifs, ainsi directement en contact avec la partie la plus turbulente du réacteur, sont homogénéisés plus rapidement.

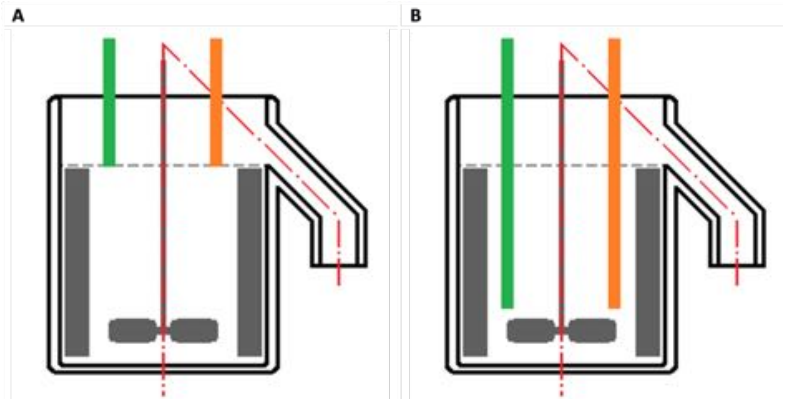


Figure 3.1.18 – *Schéma du RPA avec les entrées en surface (A) et avec les entrées dans le jet de refoulement de l'hélice(B).*

Six essais ont été réalisés à des concentrations initiales de 5 g/L, 10 g/L et 30 g/L, avec des injections en surface (S) et dans le jet de refoulement (J) de l'hélice (c.f. *Tableau 3.1.8*).

Tableau 3.1.8 - *Conditions des essais pour l'étude de l'influence de la position des injections au sein du RPA.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Injection	Volume nominal	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L		*mL*	*min^{-1}*	*min*	*M*	*N*	*µm*
15	4,4	S	200	1500	10	0,05	1,00	45,2 ± 2,2
16	4,4	J	200	1500	10	0,05	1,00	46,9 ± 2,3
17	9,7	S	200	1500	10	0,05	1,06	53,5 ± 2,6
18	9,7	J	200	1500	10	0,05	1,06	53,2 ± 2,6
19	27,1	S	200	1500	10	0,05	0,99	52,1 ± 2,5
20	27,1	J	200	1500	10	0,05	1,01	51,5 ± 2,5

Chaque concentration est étudiée à partir de la même solution initiale d'alimentation et avec des paramètres opératoires identiques, seule la position des alimentations est différente.

- **Analyse de la phase liquide**

La *Figure 3.1.19* montre les spectres UV-Visible des derniers temps de passage pour les six essais.

Sur la *Figure 3.1.20*, nous pouvons constater un rendement de précipitation est pratiquement le même lorsque les réactifs sont ajoutés dans le RPA au niveau de la surface.

Etant donné qu'en fin de précipitation, l'uranium VI est le contributeur majoritaire à la concentration totale d'uranium en solution donnée par ICP-AES, la représentation graphique de la *Figure 3.1.21* ne met pas en avant d'écart significatif selon les deux types d'injection pour la concentration résiduelle en uranium IV.

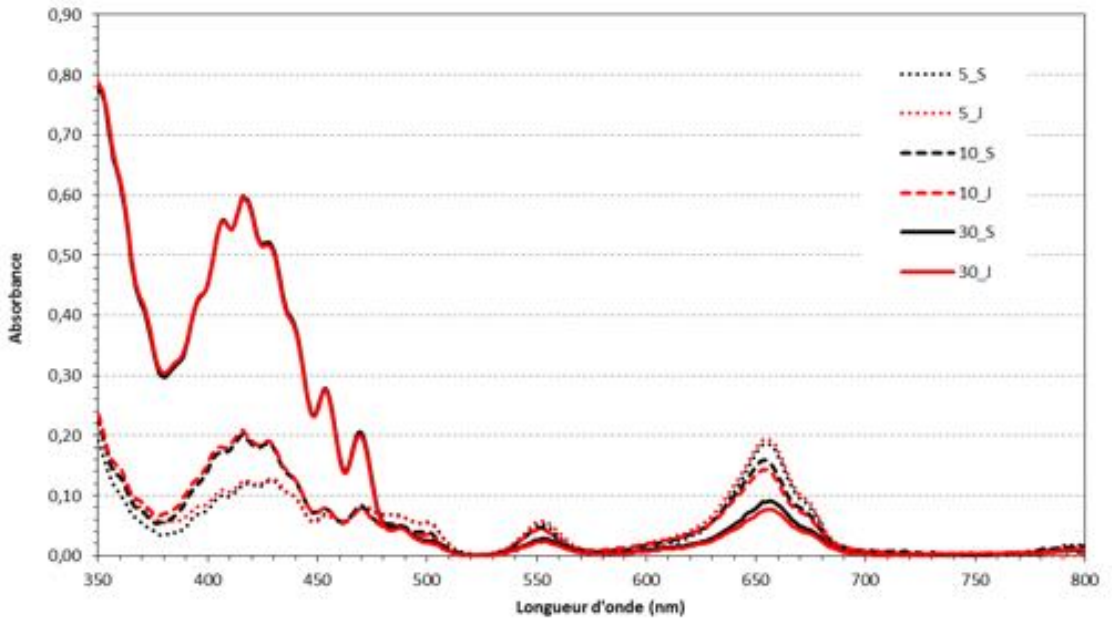


Figure 3.1.19 – *Comparaison des spectres UV-Visible des derniers temps de passage des essais avec injections en surface (S) et dans le jet de refoulement de l'hélice (J)*
($C_{U(IV)}$ = 4,4-27,1 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

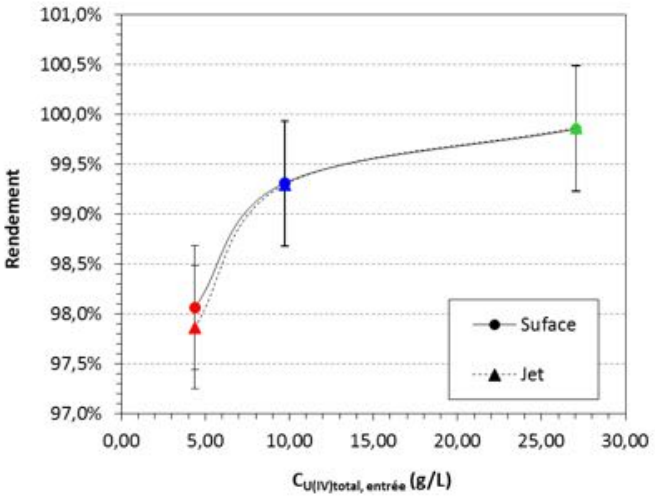


Figure 3.1.20 – *Influence de la position des alimentations au sein du RPA sur le rendement de la précipitation*
($C_{U(IV)}$ = 4,4-27,1 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

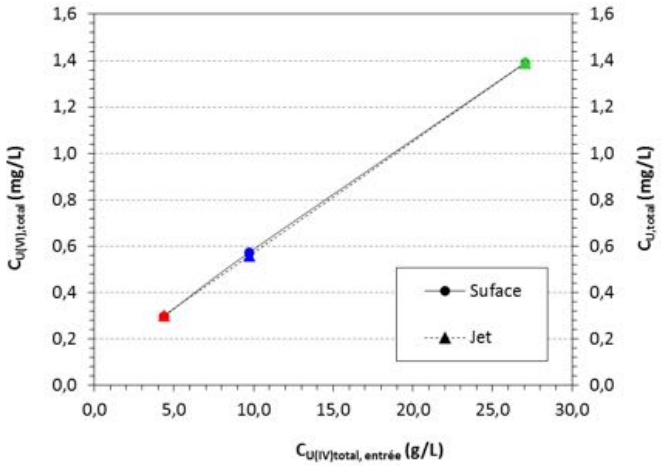


Figure 3.1.21 – *Comparaison entre les concentrations résiduelles d'uranium VI (spectrométrie UV-Vis) et d'uranium total (ICP-AES) ($C_{U(IV)}$ = 4,4-27,1 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

- **Analyse de la phase solide**

Les *Figures 3.1.22, 3.1.23 et 3.1.24* mettent en évidence des DTP aux derniers temps de passage très proches quelle que soit la position de l'alimentation.

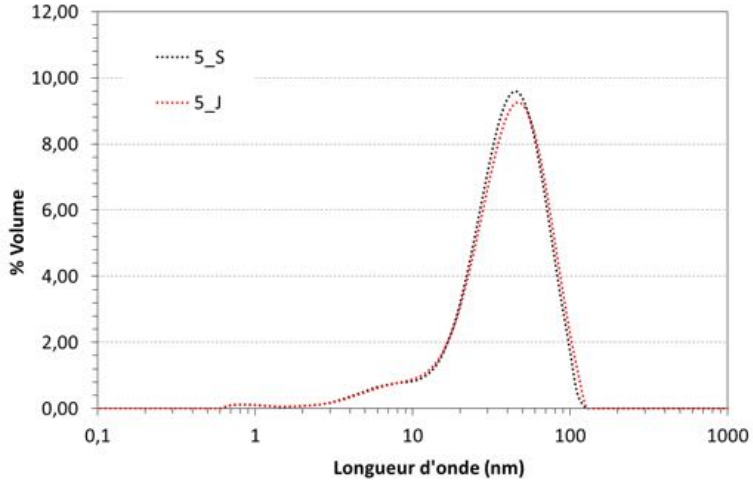


Figure 3.1.22 – *Comparaison des distributions de taille de particules des essais à 5 g/L ($C_{U(IV)}$ = 4,4 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

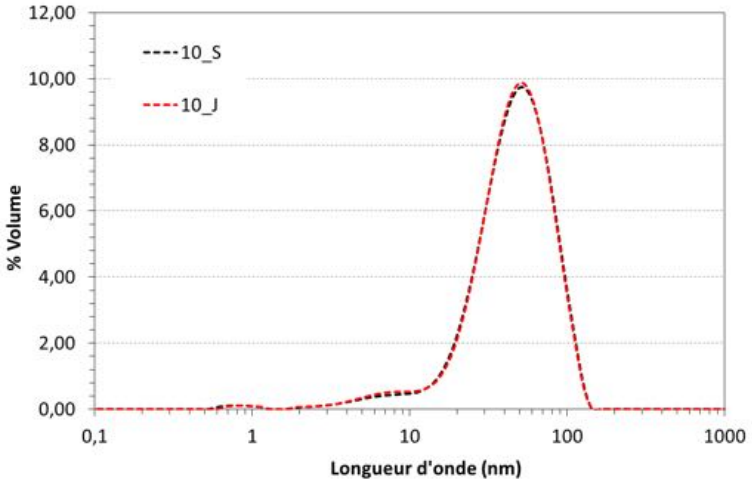


Figure 3.1.23 – *Comparaison des distributions de taille de particules des essais à 10 g/L ($C_{U(IV)}$ = 9,7 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

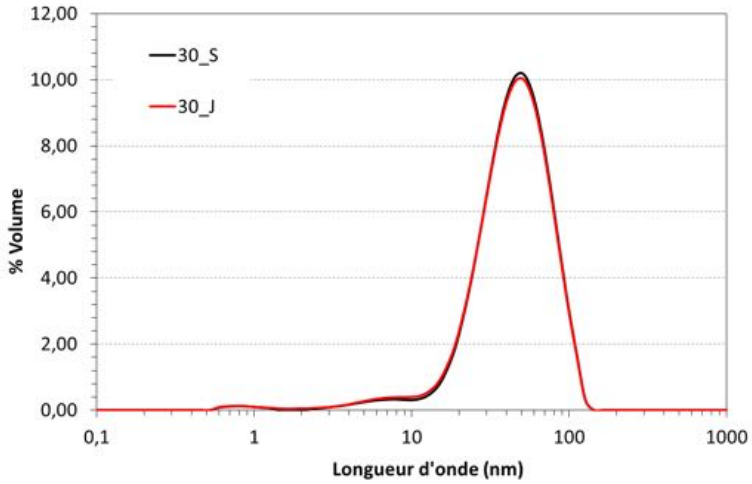


Figure 3.1.24 – *Comparaison des distributions de taille de particules des essais à 30 g/L ($C_{U(IV)}$ = 27,1 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

L'analyse des caractéristiques des distributions (les diamètres moyens D[1,0], D[3,2] et D[4,3]) présentée dans le *Tableau 3.1.8* montre que la position des alimentations n'influence pas les propriétés granulométriques de la poudre formée (c.f. *Figure 3.1.25*).

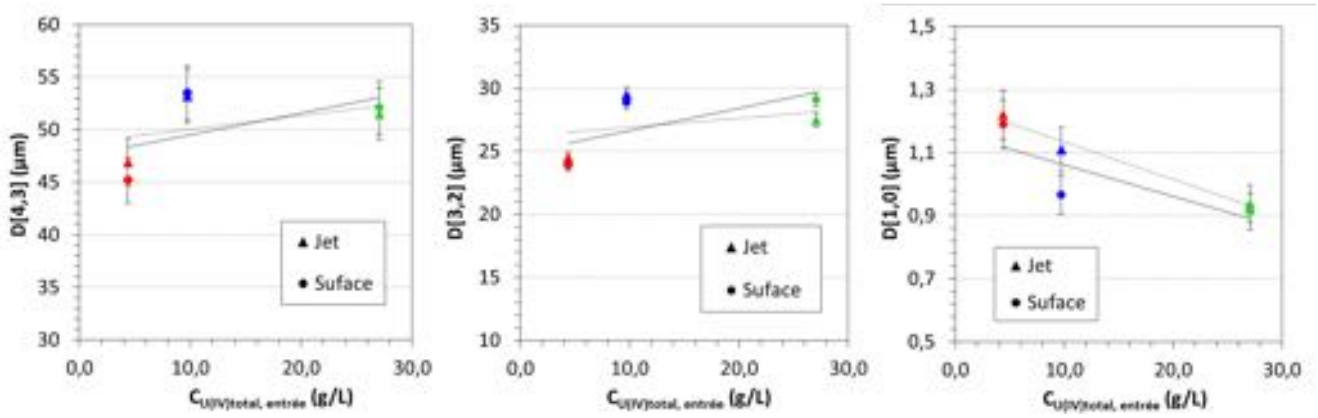


Figure 3.1.25 – *Comparaison des diamètres moyens D[1,0], D[3,2] et D[4,3] pour les derniers temps de passage de tous les essais avec les injections en surface et dans le jet de refoulement de l'hélice*
($C_{U(IV)}$ = 4,4-27,1 g/L ; $[H^+] \approx 1N$; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Conclusion

Ces essais valident l'hypothèse du RPA avec une alimentation en surface des réactifs. Il ne ressort aucune différence significative selon la position des injections pour chaque paire d'essais à différentes concentrations initiales en uranium IV.

Tous les essais menés par la suite en RPA ont été réalisés avec une injection en surface des réactifs, comme dans la configuration industrielle.

B. CAS DU REV

Etant donné les différentes zones de macromélange présentes au sein du REV, à savoir, la zone de vortex libre (ZVL) et la zone de vortex forcé (ZVF), la position de l'alimentation des solutions d'acide oxalique et de nitrate d'uranium IV influence le mélange des réactifs et donc la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. Cette influence a été mise en évidence lors d'essais antérieurs [Lalleman 2012] [Bertrand et al. 2012-b] [Sommer de Gélicourt 2004]

Afin d'étudier cette influence dans le cas des faibles concentrations initiales d'uranium, différents essais de précipitation oxalique ont été réalisés au sein du REV selon les conditions expérimentales indiquées dans le *Tableau 3.1.9*.

Seule la position des injections a changé, les autres paramètres de précipitation étant maintenus constants (c.f. *Figure 3.1.26*).

Tableau 3.1.9 *- Conditions des essais pour l'étude de l'influence de la position des injections dans le REV.*

N° Essai	$C_{U(IV),Total}$	Injection U - Ox	Volume nominal	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
g/L	*g/L*		*mL*	*min*$^{-1}$	*min*	*M*	*N*	*µm*
27	4,2	ZVF-ZVF	200	1000	10	0,05	1,99	51,5 ± 2,5
28	4,1	ZVL-ZVF	200	1000	10	0,05	1,99	50,1 ± 2,4
29	3,3	ZVF-ZVL	200	1000	10	0,05	1,99	52,5 ± 2,5
26	4,1	ZVL-ZVL	200	1000	10	0,05	2,00	49,6 ± 2,4

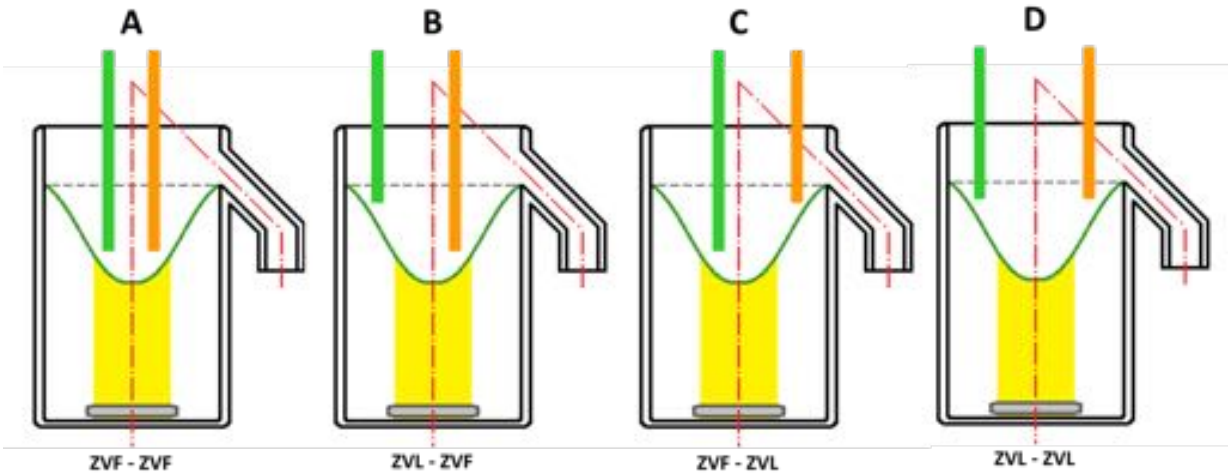


Figure 3.1.26 – *Position des alimentations au sein du réacteur à effet vortex.*

- **Analyse de la phase liquide**

En ce qui concerne la phase liquide, la *Figure 3.1.27* montre que les spectres UV-Visible de l'uranium IV pour chaque configuration ne sont pas très différents les uns des autres.

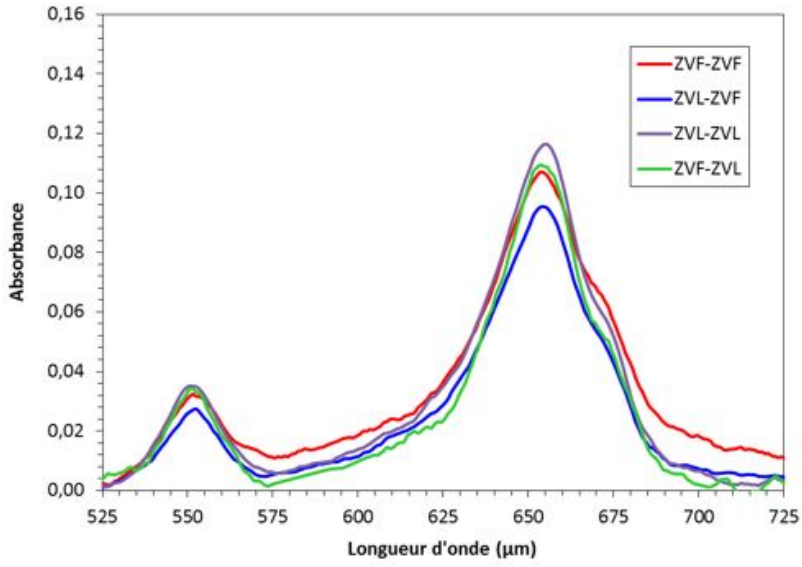


Figure 3.1.27 – *Influence de la position des alimentations au sein du REV sur le spectre de l'uranium ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)*

Nous pouvons observer sur la *Figure 3.1.28* que les rendements sont très proches, même si nous pouvons noter un rendement légèrement plus faible lorsque les deux réactifs sont injectés simultanément dans la ZVL.

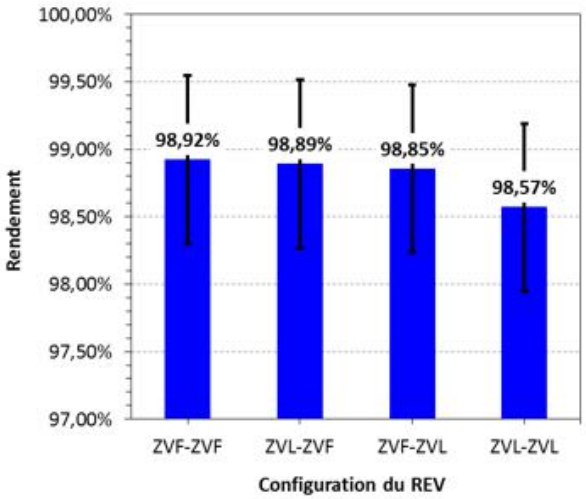


Figure 3.1.28 – *Influence de la position des alimentations au sein du REV sur le rendement de la précipitation ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0{,}05M$; $T = 25°C$; $N = 1000$ min^{-1} ; $\tau = 10$ min ; $V_{REV} = 200$ mL).*

- **Analyse de la phase solide**

Il en est de même pour les DTP, quel que soit la configuration des alimentations dans le REV représentées sur la *Figure 3.1.29* et qui sont quasi-identiques.

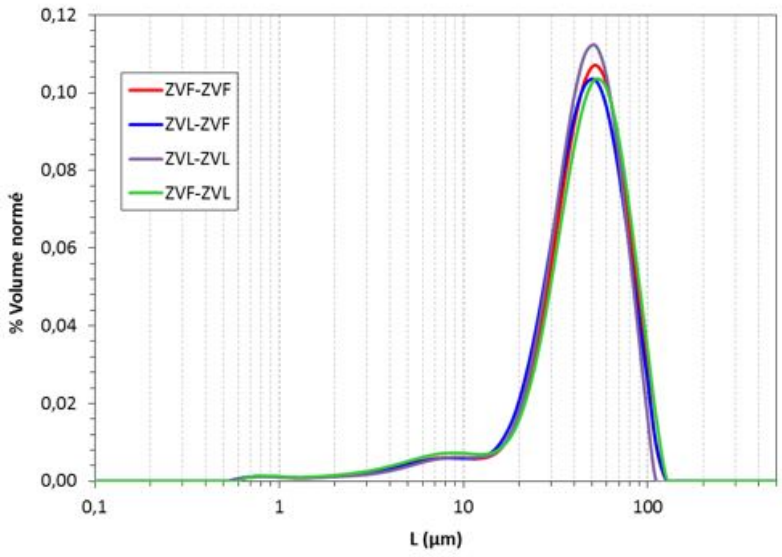


Figure 3.1.29 – *Influence de la position des alimentations au sein du REV sur la distribution de taille de particule ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0{,}05M$; $T = 25°C$; $N = 1000$ min^{-1} ; $\tau = 10$ min ; $V_{REV} = 200$ mL)*

Quant au diamètre moyen en volume, les *Figures 3.1.30 et 3.1.31* indiquent des valeurs finales et des évolutions quasi-équivalentes équivalentes pour toutes les configurations.

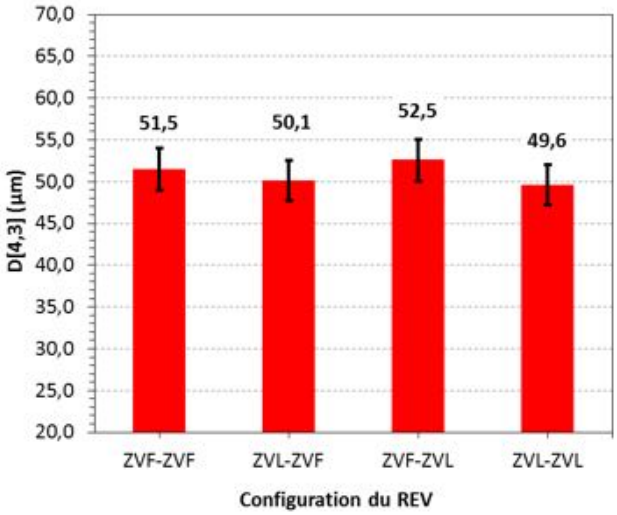


Figure 3.1.30 – *Influence de la position des alimentations au sein du REV sur la taille moyenne en volume des particules ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL).*

Il est intéressant de suivre de plus près l'évolution du D[4,3] tout au long des essais de précipitation (c.f. *Figure 3.1.31*). Même si les tracés du suivi semblent similaires, la configuration ZVF-ZVL mène à des essais qui atteignent l'équilibre un peu plus rapidement. Inversement, ZVL-ZVF est la configuration la plus lente. ZVF-ZVF et ZVL-ZVL montrent des évolutions très similaires.

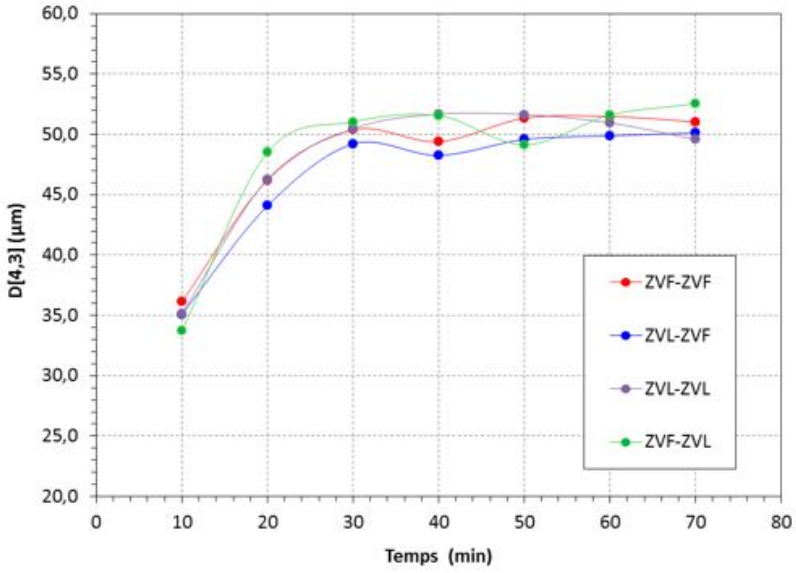


Figure 3.1.31 – *Influence de la position des alimentations au sein du REV sur le suivi du D[4,3] en fonction du temps ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)*

Comme précisé précédemment, le granulomètre effectue cinq mesures consécutives pour un seul échantillon et nous considérons la moyenne. Si les essais en RPA montrent qu'il n'y a pas d'évolution

de l'analyse au cours de ces cinq mesures, il n'en est pas de même dans le cas du REV. Le *Tableau 3.1.10* indique les écarts moyens entre la première et la cinquième mesure calculés sur tous les temps de passage :

Tableau 3.1.10 – *Variation moyenne des diamètres caractéristiques entre la première et la cinquième mesure du granulomètre ($C_{U(IV)} \approx 4$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL).*

Paramètre	Configuration du REV			
µm	ZVL-ZVL	ZVL-ZVF	ZVF-ZVF	ZVF-ZVL
D[v, 0,1]	-10%	-10%	-16%	-22%
D[v, 0,5]	-3%	-3%	-4%	-5%
[v, 0,9]	-2%	-3%	-3%	-5%
D [1;0]	1%	2%	2%	0%
D [3;2]	-5%	-5%	-7%	-9%
D [4;3]	-3%	-3%	-4%	-6%

Nous pouvons constater que, contrairement au RPA, lorsque l'uranium est injecté dans la ZVF, la granulométrie évolue au cours des cinq analyses successives. En effet, il apparait une diminution significative des fines particules (d'environ de 25%), sans augmentation compensatoire du diamètre moyen, ni du D[v, 0,9]. Il semblerait que la configuration correspondant à une injection dans la ZVF conduise à la formation d'agrégats de petites tailles dû à l'effet du cisaillement dans le dispositif de dispersion.

Conclusion

Ces essais tendent à montrer qu'aux faibles concentrations, la position des alimentations n'influence pas significativement la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. Ce résultat est différent de ce qui a été observé jusqu'alors, mais dans des conditions de plus forte sursaturation.

Visuellement, la colonne qui apparaît classiquement au démarrage des essais pour des injections dans la ZVF [Bertrand et al. 2012-b] (c.f. *Figure 3.1.33*) n'a pas été observée lors des essais à basse sursaturation et l'apparition des cristaux se fait dans l'ensemble du volume réactionnel, comme dans le cas d'une alimentation au sein de la ZVL. Notre configuration correspond à des faibles concentrations associées à de faibles débits, de sorte que les réactifs sont dilués dans les EMO présentes dans le réacteur vortex (donc pas d'observation d'une colonne liquide colorée) et que le temps d'induction est supérieur au temps d'échange entre les deux zones. Ainsi, quelle que soit la position des alimentations, lorsque la réaction de précipitation se déclenche, les réactifs sont présents dans l'ensemble du volume réactionnel, ZVF et ZVL. Il n'y a donc pas de différence significative entre des alimentations situées dans la ZVL ou dans la ZVF.

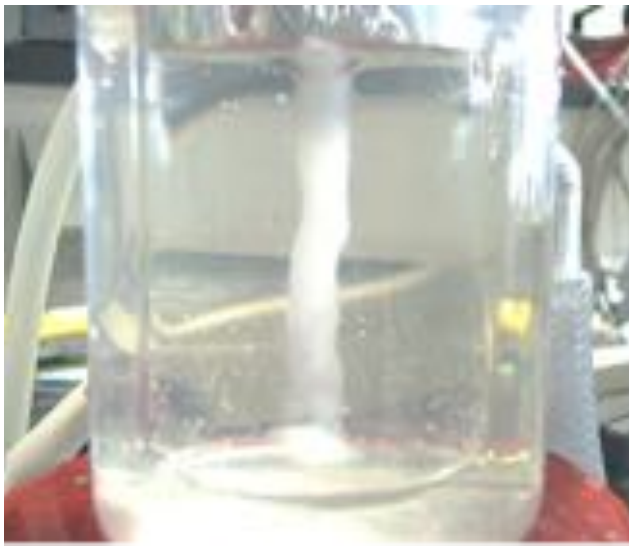


Figure 3.1.33 – *Colonne classique observée au démarrage des essais de précipitation aux fortes sursaturations [Bertrand et al. 2012-b].*

La configuration finale du REV retenue pour les essais de précipitation est l'uranium en ZVF et l'acide oxalique en ZVL afin d'éviter les possibles fuites en uranium dans la surverse du réacteur. Dans les études précédentes, aux fortes sursaturations, cette position conduit à des résultats fortement éloignés du RPA.

Remarque

Un phénomène intéressant a pu être observé au niveau de l'évolution de la concentration résiduelle d'uranium IV au sein du réacteur. En effet, la *Figure 3.1.34* met en avant un phénomène d'oscillation de période ≈ 3τ.

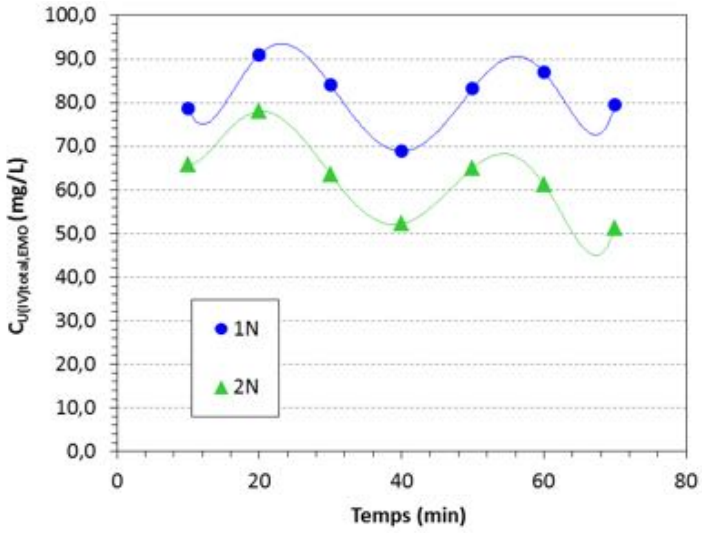


Figure 3.1.34 – *Influence de l'acidité sur le suivi de la concentration de l'uranium IV dans les EMO au sein d'un REV en configuration « ZVL-ZVL »*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)

3.1.2.4. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

L'influence de la vitesse d'agitation de la turbine, facteur important pour la nucléation secondaire et l'agglomération, a été étudiée au sein d'un RPA avec les conditions décrites dans le *Tableau 3.1.11*.

Tableau 3.1.11 *- Conditions des essais pour l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	N	Volume nominal	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L	*min^{-1}*	*mL*	*min*	*M*	*N*	*µm*
10	2,1	1500	200	20	0,05	1,84	46,1 ± 2,2
3	2,3	1150	200	20	0,05	1,84	53,5 ± 2,6
7	4,2	1500	200	20	0,05	1,83	46,5 ± 2,2
5	4,2	1450	200	20	0,05	1,84	49,2 ± 2,4
8	4,3	1800	200	20	0,05	1,83	44,8 ± 2,2
9	4,4	2100	200	20	0,05	1,83	37,9 ± 1,8
2	4,5	1150	200	20	0,05	1,85	59,7 ± 2,9
11	8,6	2100	200	20	0,05	1,80	41,5 ± 2,0
6	8,8	1150	200	20	0,05	1,81	58,2 ± 2,8
12	4,2	1500	200	10	0,05	1,00	46,9 ± 2,3
23	4,3	1500	200	10	0,05	1,00	43,7 ± 2,1
16	4,4	1500	200	10	0,05	1,00	46,9 ± 2,3
15	4,4	1500	200	10	0,05	1,00	45,2 ± 2,2
21	4,5	1150	200	10	0,05	0,99	50,8 ± 2,4
22	4,5	1800	200	10	0,05	0,99	40,3 ± 1,9
13	4,6	1500	200	10	0,05	0,99	46,6 ± 2,2

- **Analyse de la phase liquide**

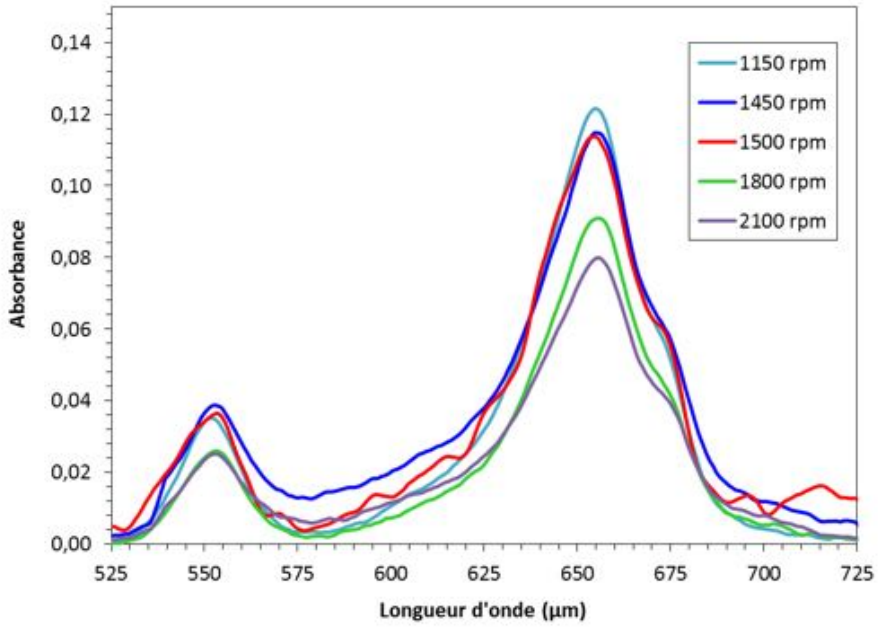


Figure 3.1.35 – *Influence de la vitesse d'agitation sur la concentration d'uranium résiduelle pour des essais en RPA à des concentrations initiales d'environ 4,3 g/L d'uranium et pour 20 minutes de temps de passage (essais 2, 5, 7, 8, 9)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,3 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1,8N ;
$C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ;
N = 1150-2100 min^{-1} ; τ = 20 min ;
V_{RPA} = 200 mL)

D'après la *Figure 3.1.35*, nous pouvons constater que les spectres UV-Visible de l'uranium IV diminuent lorsque la vitesse d'agitation augmente, ce qui signifie que la concentration d'uranium IV à la sortie diminue avec la vitesse d'agitation, et cela correspond donc à des meilleurs rendements.

- **Analyse de la phase solide**

La *Figure 3.1.36* compare les DTP des essais 2, 5, 7, 8 et 9. Nous pouvons observer une influence nette de la vitesse d'agitation sur la DTP.

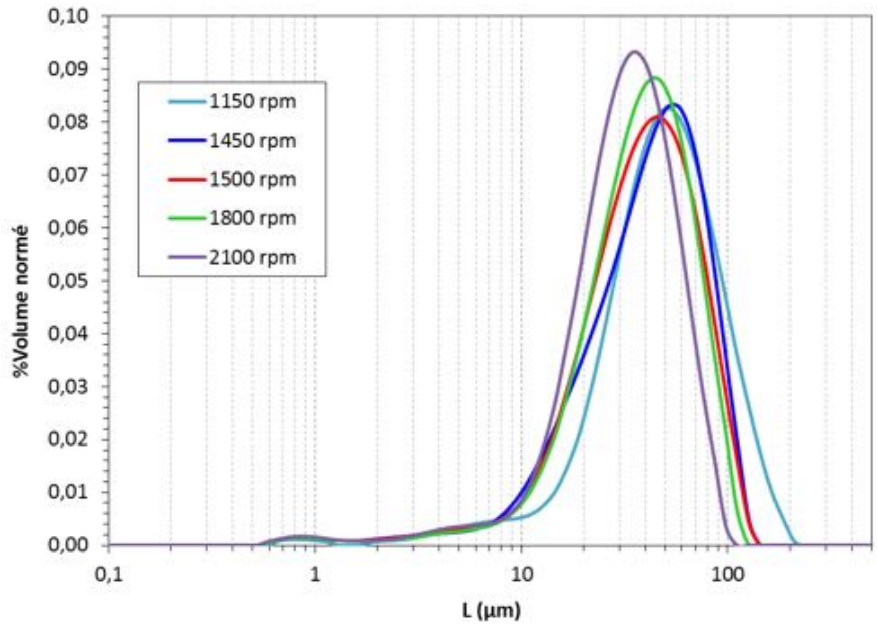


***Figure 3.1.36** – Influence de la vitesse d'agitation sur la distribution de taille de particules pour des essais en RPA à des concentrations initiales d'environ 4,3 g/L d'uranium et pour 20 minutes de temps de passage*
($C_{U(IV)} \approx 4,3$ g/L ; $[H^+] \approx 1,8$N ; $C_{Ox,ex} = 0,05$M ; T = 25°C ; N = 1150-2100 min^{-1} ; $\tau = 20$ min ; $V_{RPA} = 200$ mL)

Les *Figures 3.1.37 et 3.1.38* montrent que le diamètre moyen en volume D[4,3] diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente et ce, quel que soit le temps de passage (10 ou 20 minutes). Ce résultat rejoint ceux obtenus par [Lalleman 2012] pour d'autres concentrations initiales d'uranium et d'autres vitesses d'agitation. En effet, [Lalleman 2012] a identifié un noyau d'agglomération relié au taux de cisaillement par une loi en puissance négative (c.f. *Equation 1.105*). Ainsi l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une diminution de la cinétique d'agglomération, ce qui peut expliquer la diminution de la taille moyenne lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce phénomène pourrait être accentué par une augmentation de la cinétique de nucléation secondaire ; c'est ce que nous verrons au *Chapitre 3.2*.

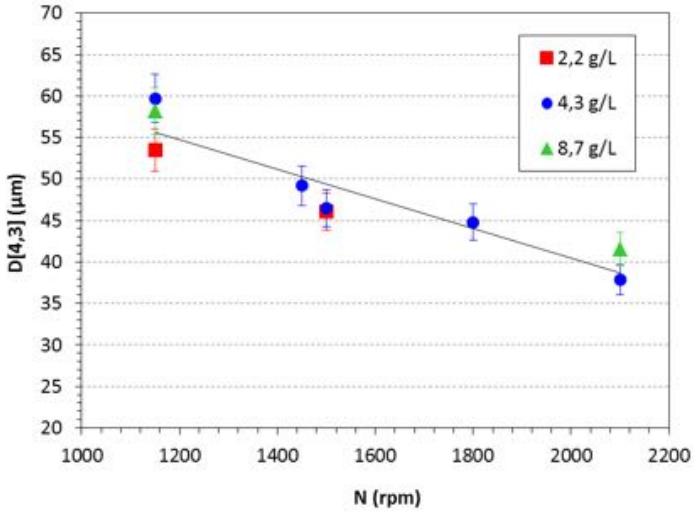


Figure 3.1.37 – *Influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne en volume D[4,3] des particules pour différentes concentrations initiales d'uranium, à τ = 20 minutes*
($C_{U(IV)}$ ≈ 2,2-8,7 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1,8N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150-2100 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

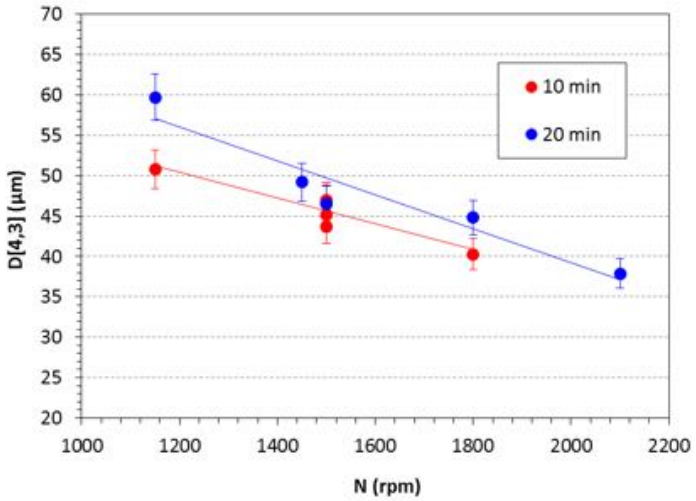


Figure 3.1.38 – *Influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne en volume D[4,3] des particules pour une concentration initiale d'uranium fixe, à différents temps de passage*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,3 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1-1,8N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1150-2100 min^{-1} ; τ = 10-20 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Conclusion

La vitesse d'agitation influence de façon significative la précipitation tant au niveau de la phase liquide que de la phase solide : la concentration d'uranium IV au dernier temps de passage et le D[4,3] sont plus faibles lorsque la vitesse d'agitation est élevée. Le rendement et le D[4,3] varient d'environ 1% et 58%, respectivement, lorsque la vitesse d'agitation passe de 1150 min^{-1} à 2100 min^{-1}.

Ceci peut s'expliquer par des phénomènes d'agglomération défavorisés et une surface d'échange plus importante.

3.1.2.5. INFLUENCE DU TEMPS DE PASSAGE

Trois temps de passage ont été retenus pour cette étude : 6, 10 et 20 minutes, au sein des réacteurs REV (configuration ZVF-ZVL) et RPA (alimentation en surface) :

***Tableau 3.1.12** - Conditions des essais pour l'étude de l'influence du temps de passage.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	τ	N	Volume nominal	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L		*min*	*min^{-1}*	*mL*	*M*	*N*	*µm*
10	4,6	RPA	6	1500	200	0,05	2,00	40,6 ± 2,0
11	4,6	RPA	10	1500	200	0,05	2,00	44 ± 2,1
12	4,2	RPA	20	1500	200	0,05	1,83	46,5 ± 2,2
20	4,5	REV	6	1000	200	0,05	2,00	59,8 ± 2,9
21	3,3	REV	10	1000	200	0,05	1,99	52,5 ± 2,5
22	4,6	REV	20	1000	200	0,05	2,00	51,5 ± 2,5

- **Analyse de la phase liquide**

Au regard de la phase liquide, les spectres UV-Visible de l'uranium IV pour chaque réacteur et temps de passage (c.f. *Figure 3.1.39*) montrent que les concentrations résiduelles d'uranium sont plus faibles lorsque le temps de passage est plus élevé.

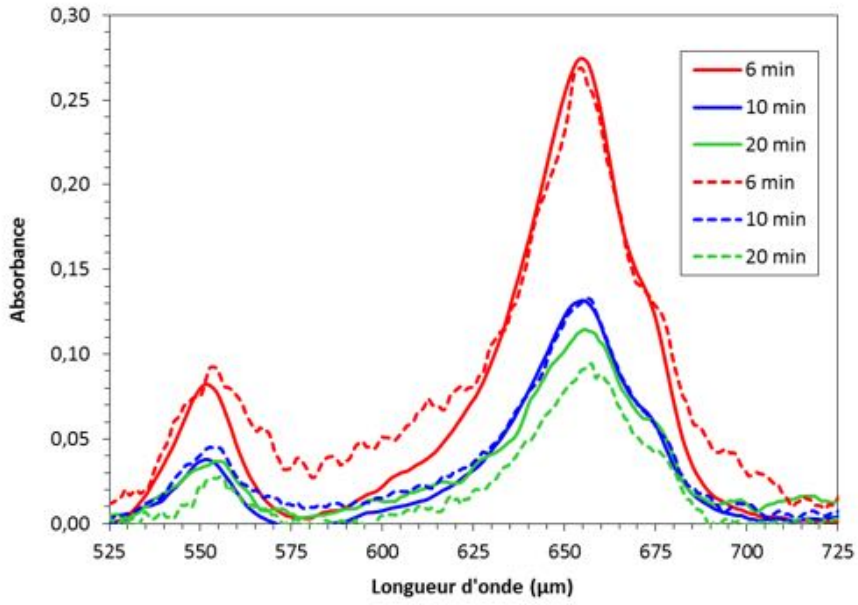


***Figure 3.1.39 –** Influence du temps de passage sur la concentration résiduelle d'uranium pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N_{RPA} = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 6-10-20 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

Les rendements de précipitation sont donc plus importants lorsque le temps de passage est plus élevé, ce comportement étant plus marqué dans le cas du REV (c.f. *Figure 3.1.40*).

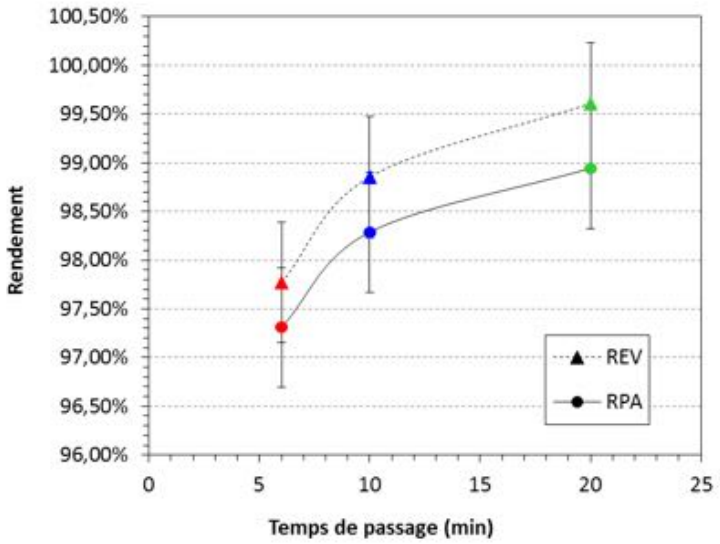


Figure 3.1.40 – *Influence du temps de passage sur le rendement de précipitation pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N_{RPA} = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 6-10-20 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

- **Analyse de la phase solide**

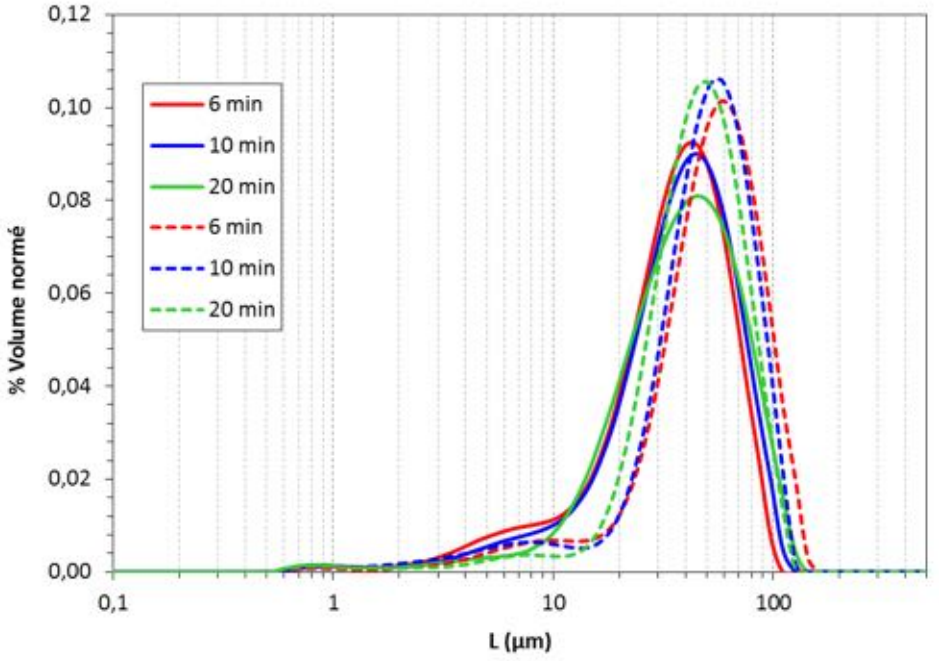


Figure 3.1.41 – *Influence du temps de passage sur la distribution de taille des particules pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N_{RPA} = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 6-10-20 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

Les DTP obtenues en RPA et REV sont représentées sur la *Figure 3.1.41*. Ces DTP sont traduites en tailles moyennes en volume, surface et nombre sur la *Figure 3.1.42*. Il ressort un comportement différent vis-à-vis du temps de passage entre le RPA et le REV (ZVF-ZVL). Dans le RPA, la taille moyenne en volume augmente légèrement avec le temps de passage, de 15% entre 6 et 20 minutes.

Cette même tendance a été remarquée lors de l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation dans la *Figure 3.1.38*. Au contraire, dans le REV, elle diminue de 14%.

En revanche, le D[1,0] diminue avec le temps de passage dans les deux réacteurs, la baisse étant plus marquée au sein du REV.

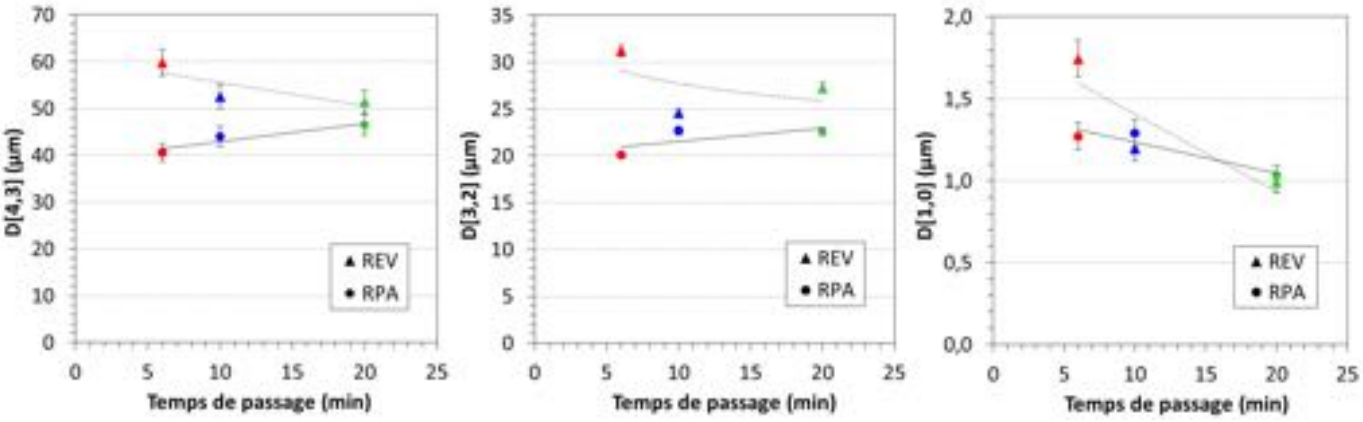


Figure 3.1.42 – *Influence du temps de passage sur le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0] pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N_{RPA} = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 6-10-20 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

Conclusion

Le temps de passage influence légèrement la précipitation, conduisant à des rendements plus importants et à des D[4,3] différents lorsque τ augmente. L'augmentation des temps de passage conduit à des tailles moyenne plus grandes en RPA et à des tailles moyennes plus petites en REV.

Lorsque le temps de passage est multiplié par trois (de 6 à 20 minutes), les tailles moyennes ne varient que d'environ ±15%.

3.1.2.6. INFLUENCE DU TYPE DE REACTEUR

Nous avons précisé dans le contexte de l'étude que le procédé industriel de précipitation de l'oxalate de plutonium IV a lieu au sein d'un réacteur de type REV. Cependant, l'avantage du RPA est de s'approcher du mélange parfait, ce qui simplifie l'exploitation des résultats expérimentaux (pas de gradients de concentration à considérer).

Une comparaison des deux types de réacteurs est réalisée dans ce travail pour trois concentrations d'entrée d'uranium IV. Les conditions sont indiquées dans le *Tableau 3.1.13*.

Tableau 3.1.13 - *Conditions des essais pour l'étude de l'influence du type de réacteur.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	Volume nominal	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L		*mL*	*min^{-1}*	*min*	*M*	*N*	*µm*
44	4,6	RPA	200	1500	10	0,05	2,00	44,0 ± 2,1
30	7,3	RPA	200	1500	10	0,05	2,01	43,9 ± 2,1
46	19,1	RPA	200	1500	10	0,05	1,98	46,9 ± 2,3
29	3,3	REV	200	1000	10	0,05	1,99	52,5 ± 2,5
36	8,6	REV	200	1000	10	0,05	1,97	55,0 ± 2,6
37	17,4	REV	200	1000	10	0,05	1,97	59,9 ± 2,9

- **Analyse de la phase liquide**

En ce qui concerne la phase liquide, la *Figure 3.1.43* compare les spectres de l'uranium IV pour les deux types de réacteur à différentes concentrations d'entrée en uranium. Nous pouvons remarquer, qu'indépendamment du type de réacteur, lorsque la concentration d'alimentation est plus élevée, les spectres sont plus faibles. Cet effet mène à des rendements de précipitation plus élevés (c.f. *Figure 3.1.44*), justifiés par l'augmentation de la force motrice. Cette même tendance a été précédemment observée dans la *Figure 3.1.20* lors de l'étude de l'influence des injections au sein du RPA.

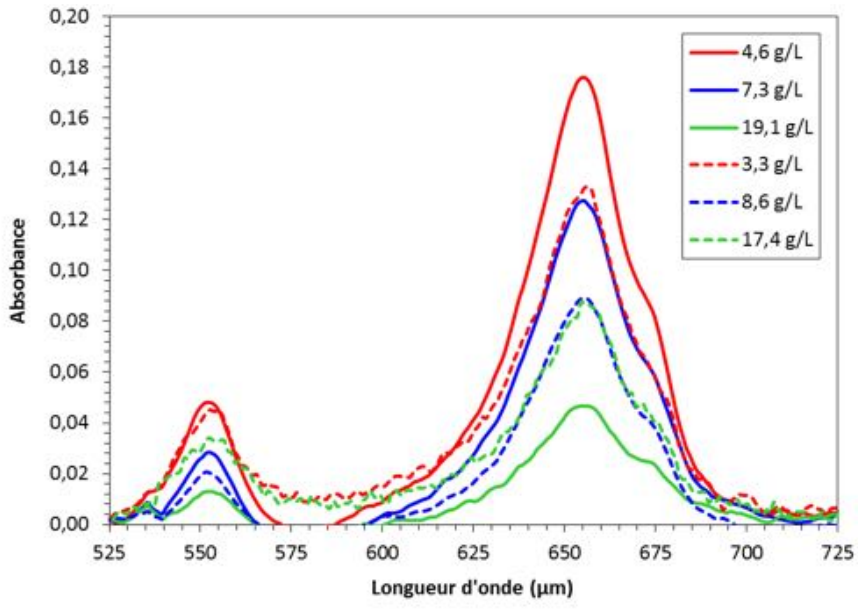


Figure 3.1.43 – *Influence du type de réacteur sur les spectres de l'uranium IV pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 3,3-19,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; $V_{RPA} = V_{REV}$ = 200 mL)

La *Figure 3.1.44* montre que les rendements en réacteurs RPA et REV sont quasi-équivalents, aux incertitudes près.

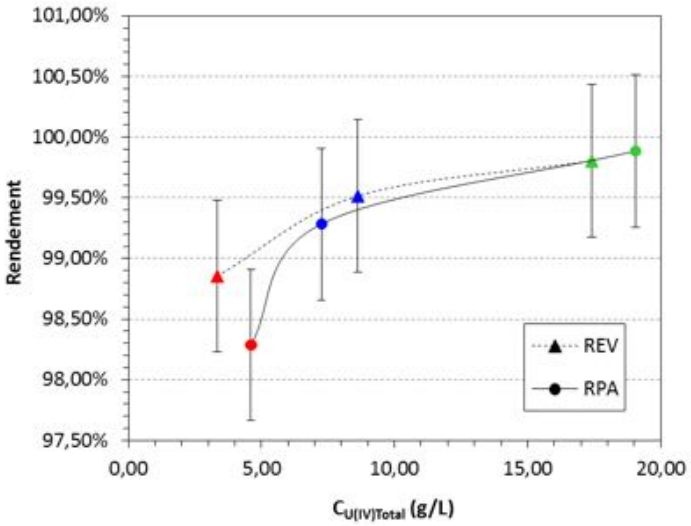


Figure 3.1.44 – *Influence du type de réacteur sur le rendement de précipitation pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 3,3-19,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

- **Analyse de la phase solide**

En ce qui concerne la phase solide, la *Figure 3.1.45* montre les DTP des six essais de précipitation. Nous pouvons observer que les distributions pour le REV, indépendamment de la concentration, sont toujours plus décalées vers les grandes tailles, et plus étroites que celles du RPA. Nous pouvons noter également l'apparition d'une population de fines particules entre 3 et 20 µm plus marquée pour le REV que pour le RPA.

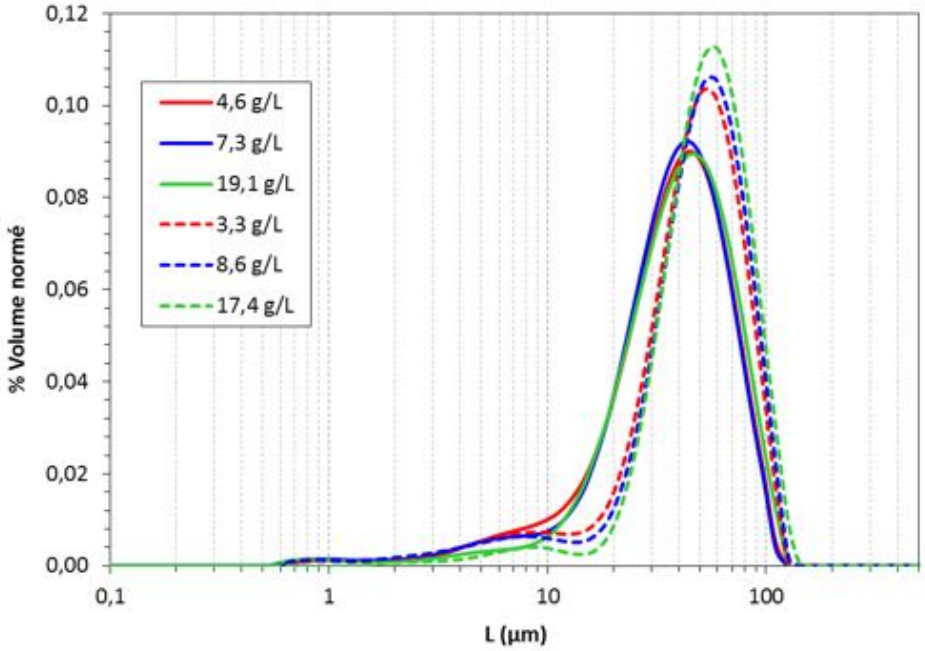


Figure 3.1.45 – *Influence du type de réacteur sur la distribution de taille de particules à différentes concentrations d'uranium IV pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 3,3-19,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 200 mL)

Le diamètre moyen est environ 20% plus faible dans le RPA que dans le REV (c.f. *Figure 3.1.46*). Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence au niveau du taux de cisaillement, plus faible dans le cas du REV, conduisant donc à une cinétique d'agglomération plus élevée.

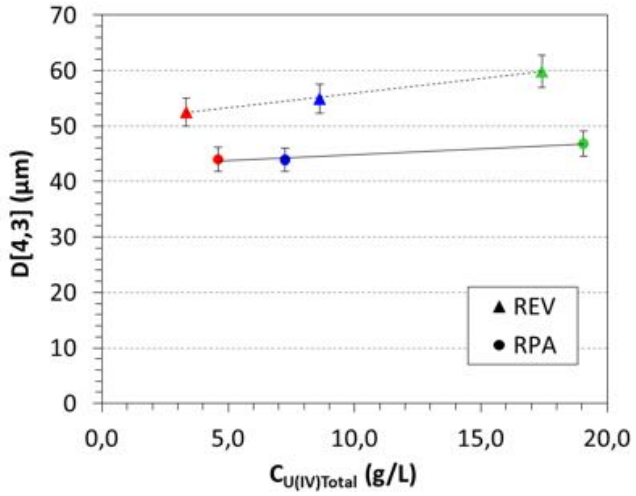


Figure 3.1.46 – *Influence du type de réacteur à différentes concentrations d'uranium IV sur le D[4,3] pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲) ($C_{U(IV)} \approx 3,3\text{-}19,1$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; $N_{REV} = 1000\ min^{-1}$; $\tau = 10$ min ; $V_{RPA} = V_{REV} = 200$ mL)*

Lorsque la concentration est multipliée par cinq, le D[4,3] augmente d'environ 14% dans le REV. Par contre, cet effet est négligeable pour le RPA, le D[4,3] restant quasi-constant dans ce cas aux incertitudes près (si la concentration est multipliée par quatre, le D[4,3] augmente de 7%).

Conclusion

Le REV conduit à des granulométries légèrement plus élevées que le RPA (20% d'écart) et à des rendements de précipitation équivalents.

3.1.2.7. INFLUENCE DE L'EFFET D'ECHELLE

Dans ce travail, le volume d'étude utilisé comme référence est de 200 mL. L'effet d'échelle a été étudié sur trois volumes différents : 50, 200 et 400 mL pour les réacteurs RPA et REV. Les réacteurs sont similaires géométriquement, et la vitesse d'agitation est maintenue constante. Ainsi, la puissance dissipée par unité de volume est différente. Les conditions des essais sont détaillées dans le *Tableau 3.1.14* :

Tableau 3.1.14 - *Conditions des essais pour l'étude de l'effet d'échelle.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	Volume nominal	N	$\dot{\gamma}$	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L		*mL*	*min^{-1}*	*s^{-1}*	*min*	*M*	*N*	*µm*
48	5,1	RPA	50	1500	429,7	10	0,05	1,99	45,1 ± 2,2
44	4,6	RPA	200	1500	660,8	10	0,05	2,00	44,0 ± 2,1
45	4,3	RPA	400	1500	882,5	10	0,05	1,94	33,9 ± 1,6
42	4,2	REV	50	1000	337,8	10	0,05	2,01	55,3 ± 2,7
29	3,3	REV	200	1000	606,2	10	0,05	1,99	52,5 ± 2,5
43	4,3	REV	400	1000	842,0	10	0,05	2,00	58,1 ± 2,8

- **Analyse de la phase liquide**

En ce qui concerne la phase liquide, les spectres UV-Visible, présentés sur la *Figure 3.1.47* montrent les mêmes tendances pour le REV et pour le RPA. Dans ce cas, les spectres minimaux sont obtenus pour le réacteur de plus grande taille, c'est-à-dire 400 mL.

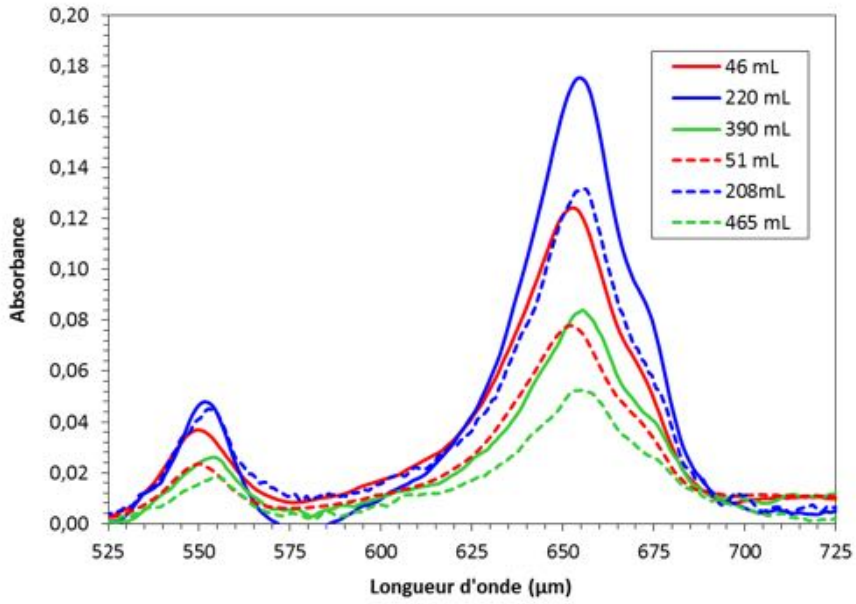


Figure 3.1.47 – *Influence du volume du réacteur sur le spectre de l'uranium IV pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; $V_{RPA} = V_{REV}$ = 50-200-400 mL)

Ces résultats mènent à des rendements de précipitation légèrement supérieurs pour le RPA (mais compris dans les incertitudes analytiques), les minimums étant obtenus pour les réacteurs à 200 mL (c.f. *Figure 3.1.48*).

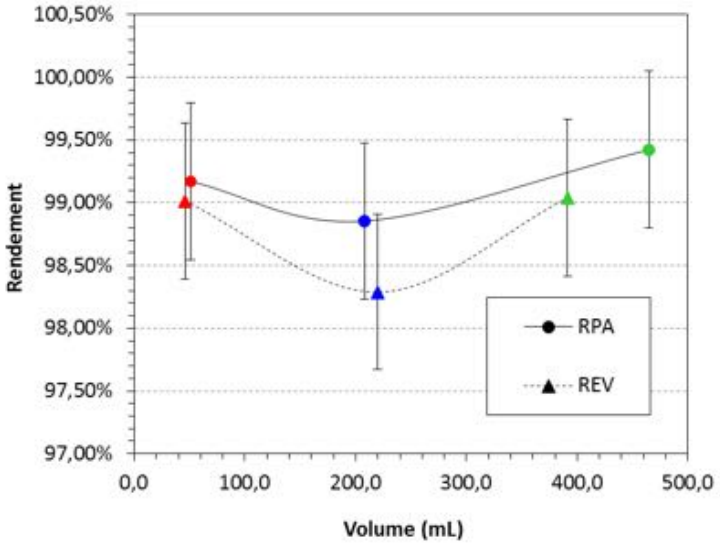


Figure 3.1.48 – *Influence du volume du réacteur sur le rendement de précipitation pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; $V_{RPA} = V_{REV}$ = 50-200-400 mL)

- **Analyse de la phase solide**

Quant à la phase solide, la *Figure 3.1.49* montre que les DTP obtenues dans le REV sont très proches tandis que celles obtenues en RPA présentent des écarts, les tailles plus petites étant associées au volume de 400 mL.

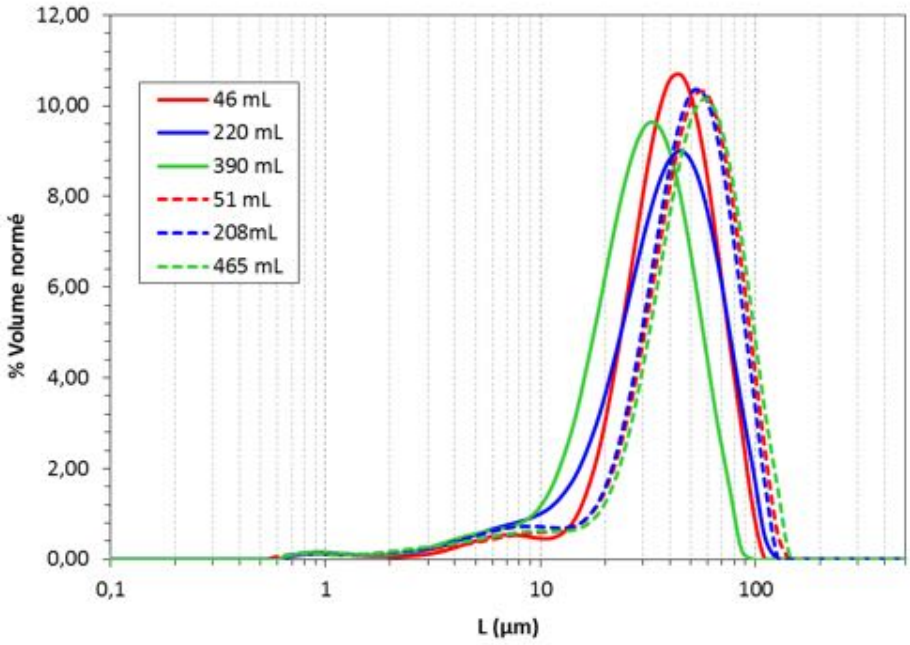


Figure 3.1.49 – *Influence du volume du réacteur sur la distribution de taille des particules pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)} \approx 4,5$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; $V_{RPA} = V_{REV}$ = 50-200-400 mL)

Lorsque la taille du réacteur est multipliée par huit (de 50 à 400 mL) la taille moyenne des particules diminue d'environ 25% dans le RPA, tant pour le D[4,3] que pour le D[3,2]. Les variations retrouvées pour le REV restent de l'ordre de grandeur des incertitudes de la mesure granulométrique.

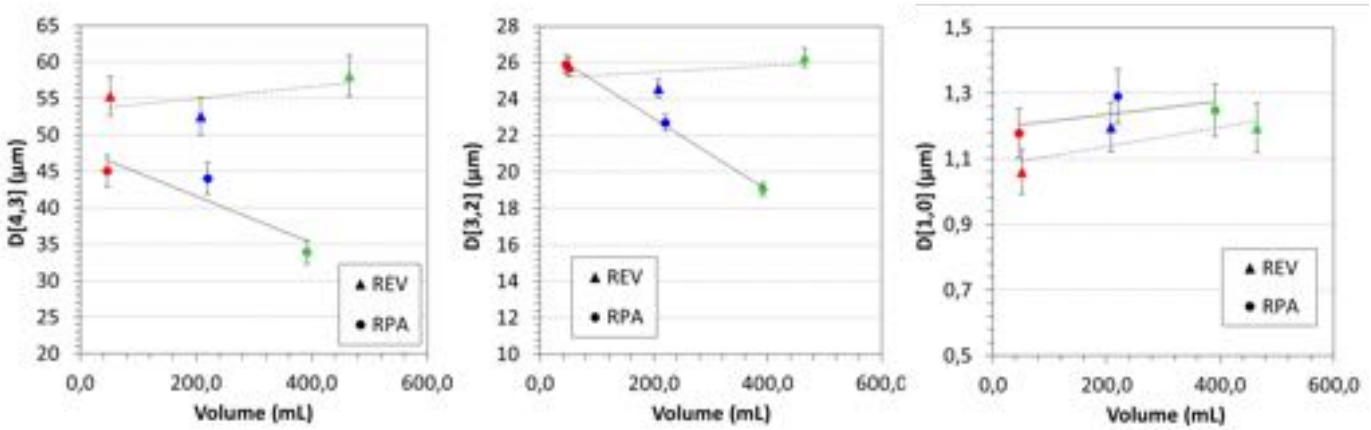


Figure 3.1.50 – *Influence du volume du réacteur sur le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0] pour les réacteurs RPA (●) et REV (▲)*
($C_{U(IV)} \approx 4,5$ g/L ; $[H^+] \approx 2N$; $C_{Ox,ex} = 0,05M$; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; $V_{RPA} = V_{REV}$ = 50-200-400 mL)

[Mumtaz et al. 1997] ont étudié l'influence du taux de cisaillement sur la taille des particules. Il a mis en évidence un phénomène de compétition, puisque la taille moyenne augmente avec le taux de

cisaillement jusqu'à une valeur maximale, puis diminue. Afin d'analyser ce phénomène observé par [Mumtaz et al. 1997] au sein d'un RPA, nous avons regardé l'évolution de la taille moyenne en fonction du taux de cisaillement (c.f. *Figure 3.1.51*). Comme affichés dans le *Tableau 3.1.14*, des taux de cisaillement plus élevés sont associés aux plus grands volumes de réacteurs. Nous pouvons observer dans la *Figure 3.1.51* qu'au sein du RPA de 400 mL, la taille moyenne de particules est sensiblement plus faible, ce qui correspond à un taux de cisaillement plus élevé. Ce phénomène a été également observé par [Lalleman 2012] lors de ses études de précipitation de l'oxalate d'uranium IV aux fortes sursaturations à différentes vitesses d'agitation.

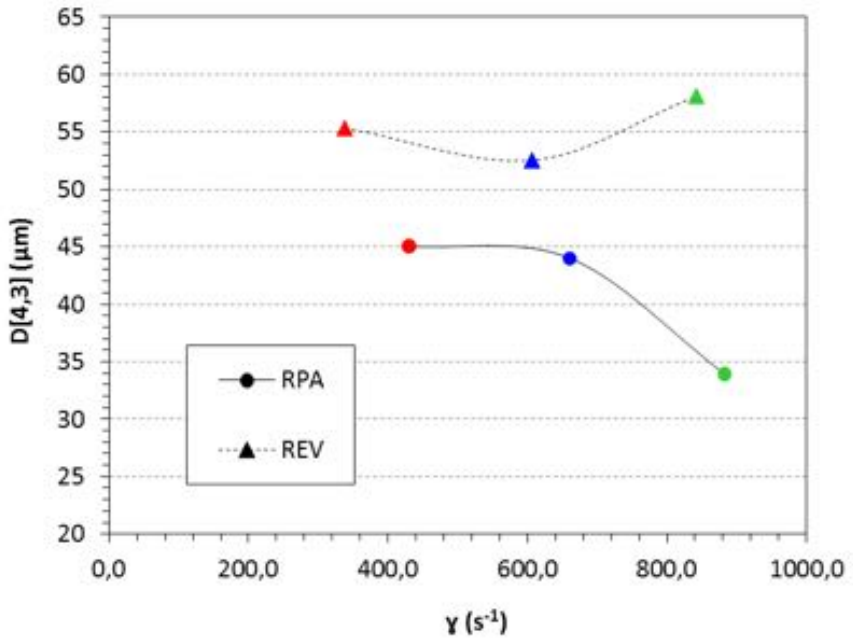


Figure 3.1.51 – *Influence du taux moyen de cisaillement sur la taille moyenne en volume pour les réacteurs RPA (courbe continue) et REV (courbe pointillée)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $[H^+]$ ≈ 2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; N_{REV} = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = V_{REV} = 50-200-400 mL)

Conclusion

Entre 50 et 400 mL, le volume du réacteur impacte peu le rendement, mais significativement la granulométrie en RPA, la taille moyenne des particules étant inversement proportionnelle au volume du réacteur en raison de l'influence du taux de cisaillement. En REV, il ne ressort pas d'impact significatif de l'effet d'échelle.

3.1.2.8. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'URANIUM (VI)

Nous avons remarqué au *Chapitre 2.2* que l'uranium VI influence la spéciation des ions et, par conséquent, la sursaturation obtenue par modélisation. Dans les travaux précédents, la présence de l'uranium VI n'a jamais été évaluée lors de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. A cet effet, des essais de précipitation ont été réalisés dans les conditions du *Tableau 3.1.15* :

Tableau 3.1.15 - *Conditions des essais pour l'étude de l'influence de la concentration d'uranium VI.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	$C_{U(VI)}$	$C_{U(VI)}/C_{U,Total}$	Type de réacteur	Volume nominal	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	N	D[4,3]
	g/L	*g/L*	*%*		*mL*	*min*	*M*	*N*	*min^{-1}*	*µm*
12	4,2	0,14	3%	RPA	200	10	0,05	1,00	1500	46,9 ± 2,3
13	4,6	0,33	7%	RPA	200	10	0,05	0,99	1500	46,6 ± 2,2
14	4,5	0,66	13%	RPA	200	10	0,05	1,00	1500	49,8 ± 2,4

La concentration d'uranium VI a été doublée et quadruplée par rapport à sa teneur initiale dans la solution mère. L'étude porte donc sur l'influence d'un ratio $C_{U(VI)}/C_{U,Total}$ de 3, 7 et 13%.

- **Analyse de la phase liquide**

Les spectres UV-Visible de l'uranium IV de la *Figure 3.1.52* ne montrent pas d'influence de la concentration de l'uranium VI : les spectres se superposent indiquant que les concentrations d'uranium IV en solution sont presque les mêmes. En effet, les résultats issus du traitement des spectres par déconvolution mènent à des concentrations de 0,10, 0,07 et 0,06 g/L d'uranium IV pour les essais avec un ratio $C_{U(VI)}/C_{U,Total}$ de 3%, 7% et 13% d'uranium VI, respectivement.

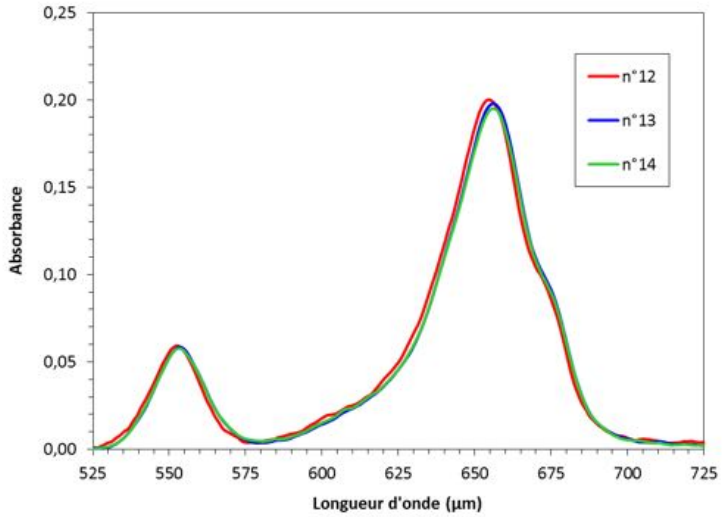


Figure 3.1.52 – *Influence de la concentration d'uranium VI sur le spectre de l'uranium IV*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $C_{U(VI)}$ ≈ 0,14-0,66 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

La comparaison des rendements de précipitation met en avant une légère influence. La *Figure 3.1.53* montre en effet que lorsque la concentration d'uranium VI est la plus élevée, le rendement de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV est le plus important (mais on reste dans les incertitudes).

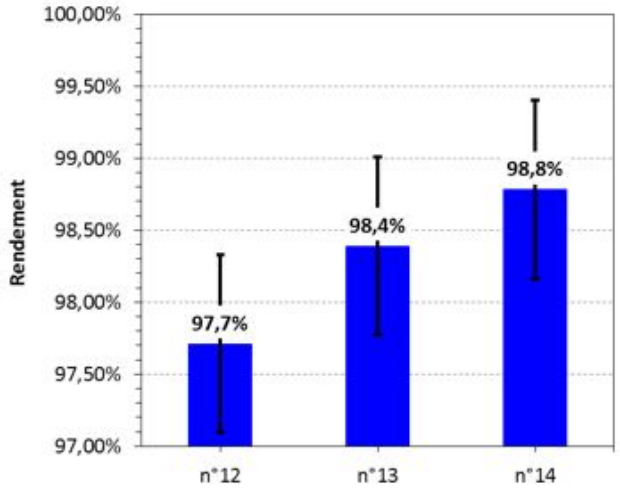


Figure 3.1.53 – *Influence de la concentration d'uranium VI sur le rendement de précipitation de l'oxalate d'uranium IV ($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $C_{U(VI)}$ ≈ 0,14-0,66 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

- **Analyse de la phase solide**

Quant à la phase solide, aucune influence ne peut être remarquée sur les DTP (c.f. *Figure 3.1.54*).

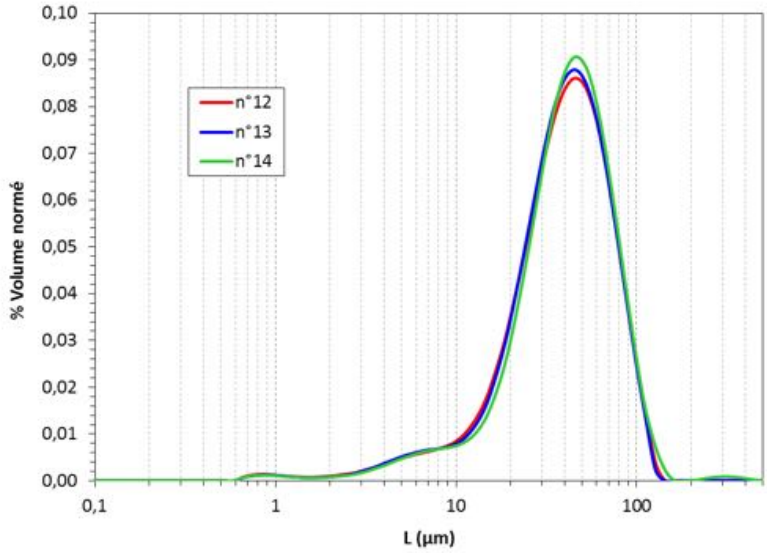


Figure 3.1.54 – *Influence de la concentration d'uranium VI sur la distribution de taille de particules ($C_{U(IV)}$ ≈ 4,5 g/L ; $C_{U(VI)}$ ≈ 0,14-0,66 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

La *Figure 3.1.55* met en avant une très faible augmentation du D[4,3] et du D[3,2] lorsque le pourcentage d'uranium VI en solution augmente, le D[1,0] ne variant pas. On reste proche de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesures et de répétabilité (6,9% d'écart pour 4,8% d'erreur expérimentale sur le D[4,3]).

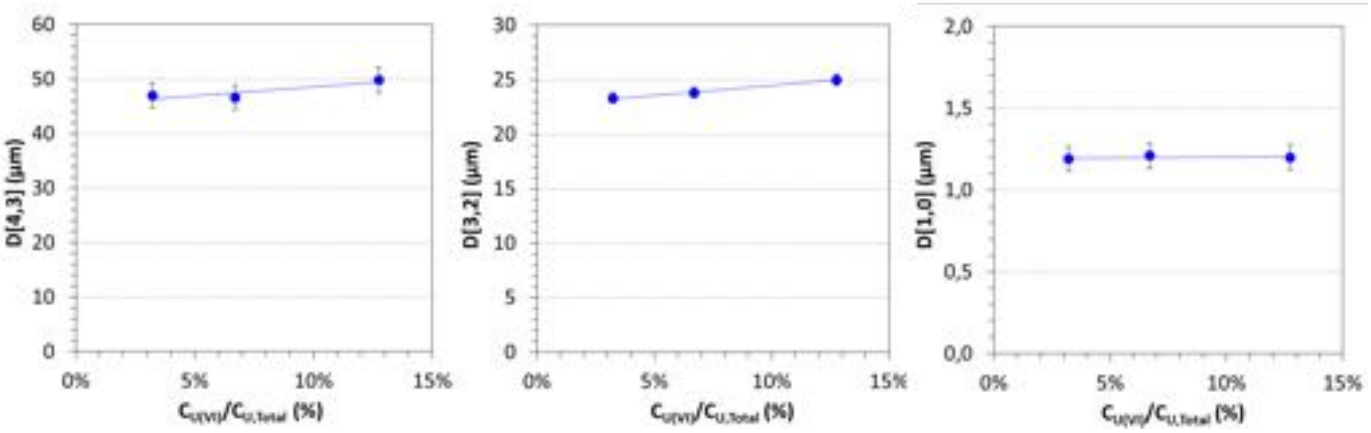


Figure 3.1.55 – *Influence de la concentration d'uranium VI sur le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0]*
($C_{U(IV)} \approx 4,5$ g/L ; $C_{U(VI)} \approx 0,14$-$0,66$ g/L ; $[H^+] \approx 1$N ; $C_{Ox,ex} = 0,05$M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Conclusion

Aucun écart significatif n'ayant été mis en évidence, nous pouvons conclure que l'uranium VI n'influence pas la précipitation de l'oxalate d'uranium IV lorsqu'il est présent entre 3 et 13%, par rapport à l'uranium total.

3.1.2.9. INFLUENCE DE L'ACIDITE

Comme nous avons pu le mettre en avant dans la partie thermodynamique, l'acidité est un facteur important de la précipitation oxalique de l'uranium IV. L'influence de l'acidité a été étudiée au sein des réacteurs RPA et REV à 1 et 2N.

A. CAS DU RPA

Les conditions des essais sont détaillées dans le *Tableau 3.1.16* :

Tableau 3.1.16 - *Conditions des essais pour l'étude de l'influence de l'acidité au sein du RPA.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	Volume	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	N	D[4,3]
	g/L		*mL*	*min*	*M*	*N*	*min^{-1}*	*µm*
15	4,4	RPA	200	10	0,05	1,00	1500	45,2 ± 2,2
17	9,7	RPA	200	10	0,05	1,02	1500	53,5 ± 2,6
19	27,1	RPA	200	10	0,05	0,99	1500	52,1 ± 2,5
44	4,6	RPA	200	10	0,05	2,00	1500	44,0 ± 2,1
30	7,3	RPA	200	10	0,05	2,01	1500	43,9 ± 2,1
46	19,1	RPA	200	10	0,06	1,98	1500	46,9 ± 2,3

- **Analyse de la phase liquide**

Différentes concentrations d'uranium IV dans l'alimentation avec deux acidités différentes ont été testées. La *Figure 3.1.56* montre que les spectres UV-Visible de l'uranium IV sont toujours plus faibles à 2N qu'à 1N.

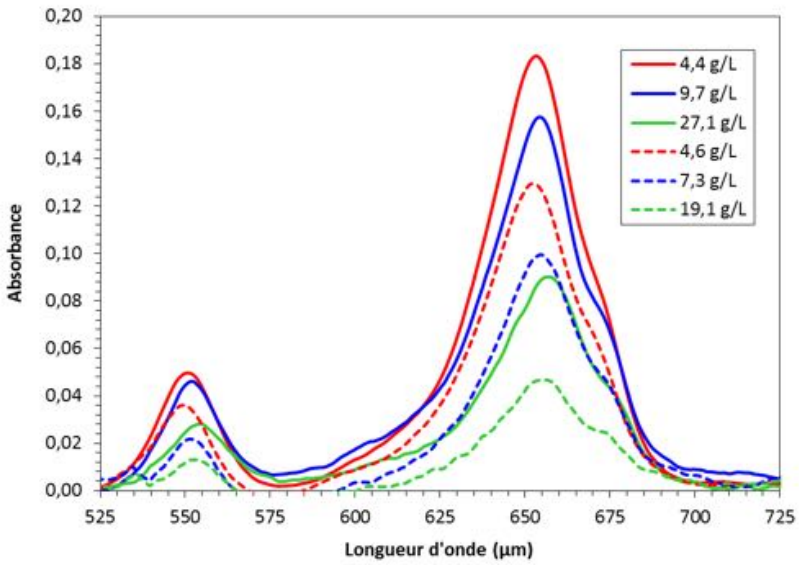


Figure 3.1.56 – *Influence de l'acidité sur le spectre de l'uranium IV pour différentes concentrations d'uranium IV à l'entrée ; 1N (courbes continues) et 2N (courbes pointillées)*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,4-27,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Le rendement de la précipitation augmente légèrement avec l'acidité du milieu (c.f. *Figure 3.1.57*) (mais compris dans les incertitudes analytiques).

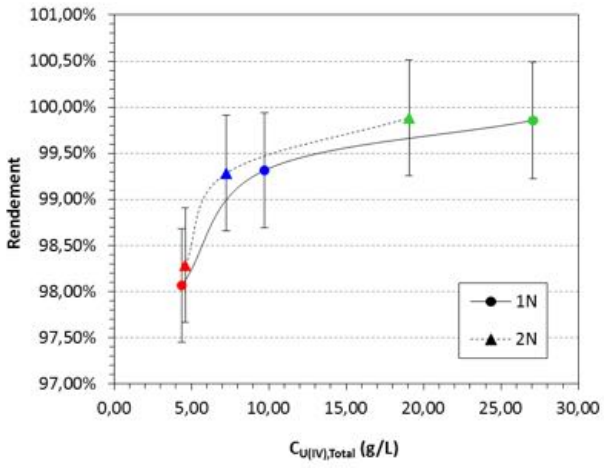


Figure 3.1.57 – *Influence de l'acidité sur le rendement de précipitation pour différentes concentrations d'uranium IV total en entrée*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,4-27,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

- **Analyse de la phase solide**

Au niveau de la phase solide, la *Figure 3.1.58* montre un léger déplacement des DTP vers les grandes tailles à 1N, mais cet écart n'est pas significatif compte tenu des incertitudes expérimentales de mesure et de répétabilité.

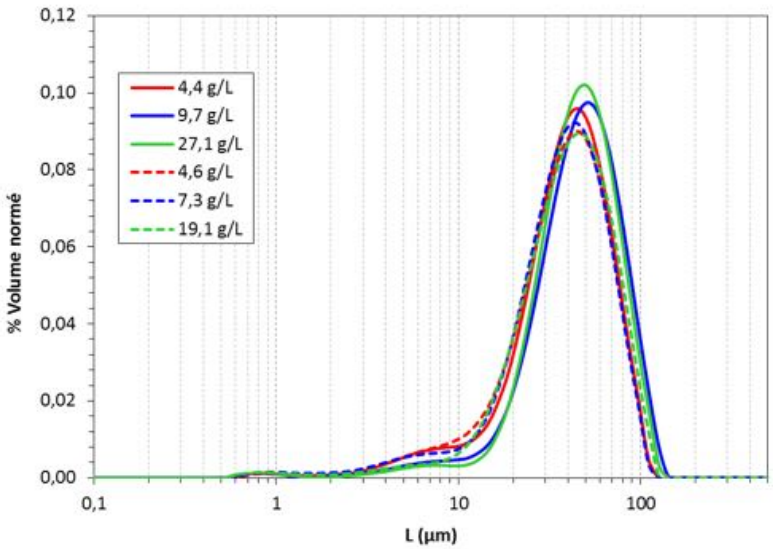


Figure 3.1.58 – *Influence de l'acidité sur la distribution de taille des particules pour différentes concentrations d'uranium IV à l'entrée ; 1N lignes continues et 2N lignes pointillées*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,4-27,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Au niveau des tailles moyennes caractéristiques (c.f. *Figure 3.1.59*), des D[4,3] et D[3,2] plus faibles sont obtenus lorsque l'acidité augmente (d'environ 10% et 16%, respectivement). Au contraire, la taille moyenne en nombre D[1,0] tend à diminuer légèrement avec l'acidité.

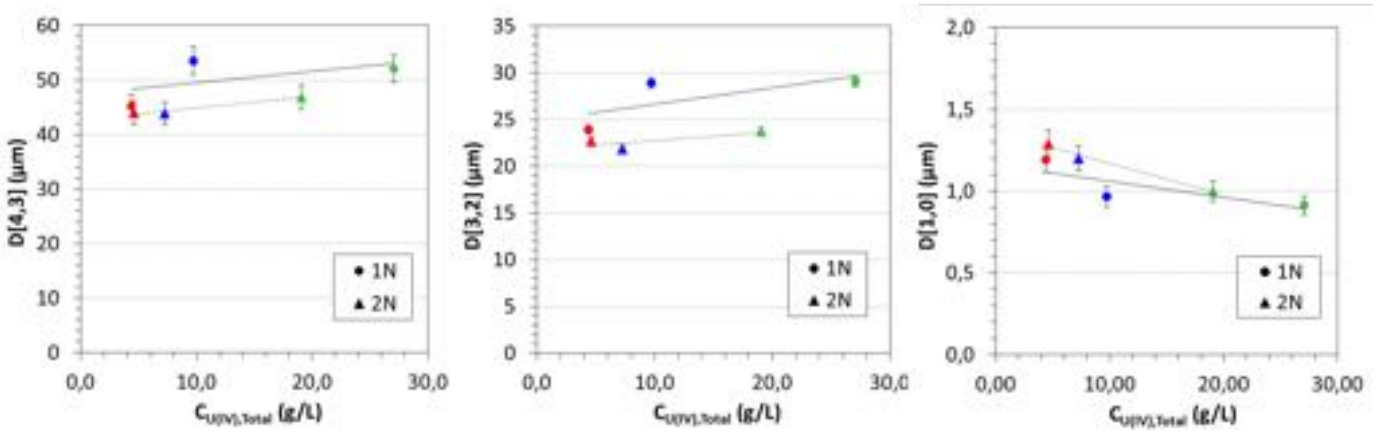


Figure 3.1.59 – *Influence de l'acidité sur le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0] pour différentes concentrations d'uranium IV en entrée*
($C_{U(IV)}$ ≈ 4,4-27,1 g/L ; $[H^+]$ ≈ 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

B. CAS DU REV

Deux essais ont été réalisés au sein du REV pour étudier l'influence de l'acidité (c.f. *Tableau 3.1.17*).

Tableau 3.1.17 *- Conditions des essais pour l'étude de l'influence de l'acidité au sein du REV.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	Volume nominal	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	N	D[4,3]	Injection
	g/L		*mL*	*min*	*M*	*N*	*min*$^{-1}$	*µm*	
25	4,0	REV	200	10	0,05	1,00	1000	54,6 ± 2,6	ZVL-ZVL
26	4,1	REV	200	10	0,05	2,00	1000	49,6 ± 2,4	ZVL-ZVL

- **Analyse de la phase liquide**

Les spectres UV-Visible sont plus faibles à 2N (c.f. *Figure 3.1.60*), avec des rendements plus élevés (97,9% et 98,6% pour 1N et 2N respectivement).

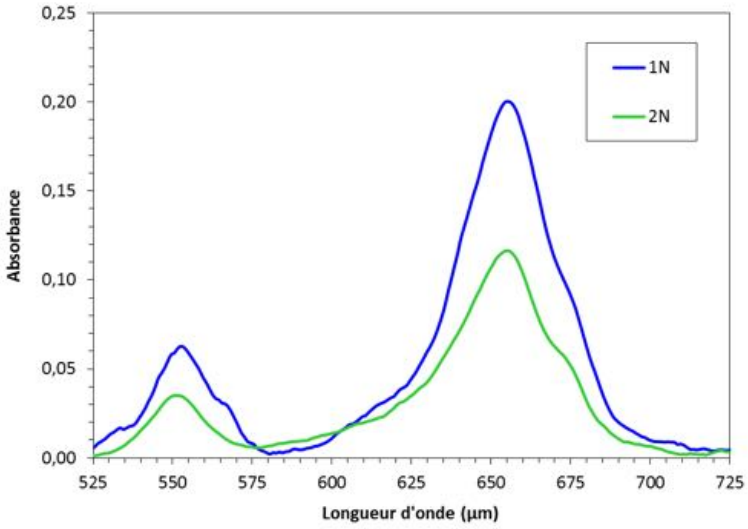


Figure 3.1.60 – *Influence de l'acidité sur le spectre de l'uranium IV au dernier temps de passage pour les essais en REV ($C_{U(IV)}$ ≈ 4 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)*

En ce qui concerne la montrée à l'équilibre, l'évolution de la concentration résiduelle d'uranium VI de la *Figure 3.1.61* ne montre pas de différences par rapport à l'acidité, conduisant dans les deux cas à des concentrations similaires à partir du 4èmeτ.

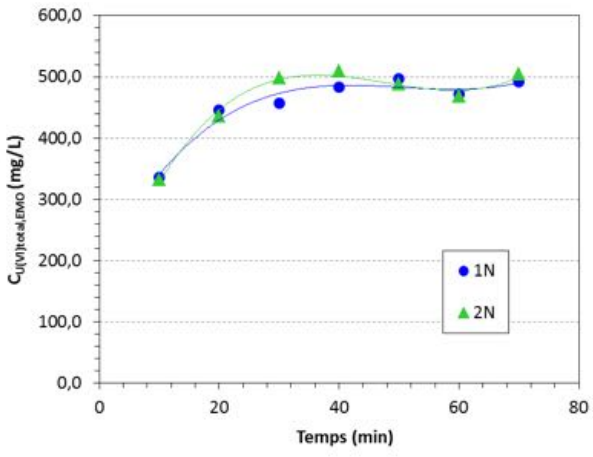


Figure 3.1.61 – *Influence de l'acidité sur le suivi des essais. Attente de l'équilibre pour la phase liquide, au sein du REV ($C_{U(IV)}$ ≈ 4 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)*

- **Analyse de la phase solide**

Les DTP sont presque identiques (c.f. *Figure 3.1.62*).

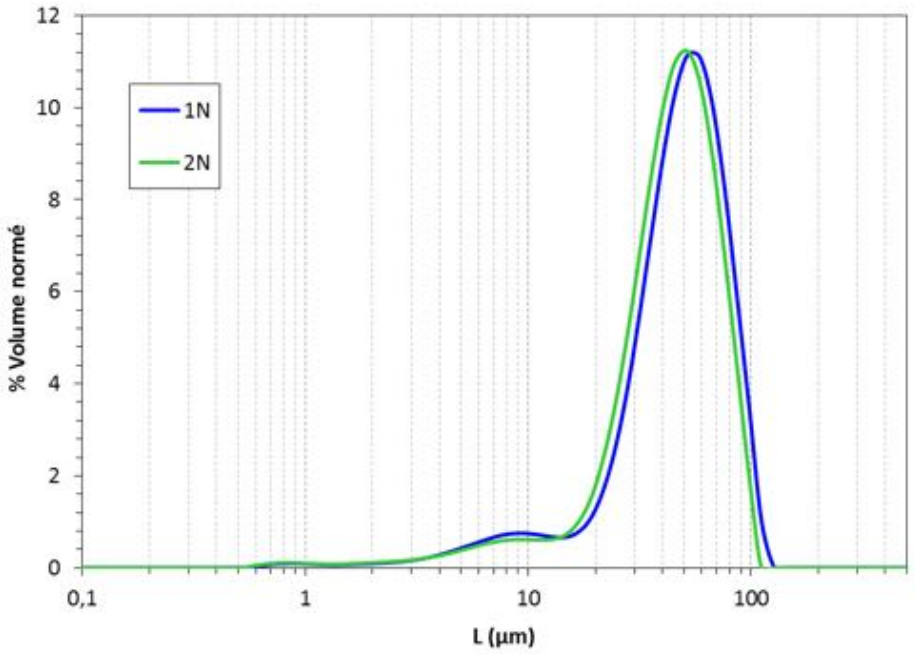


Figure 3.1.62 – *Influence de l'acidité sur la distribution de taille des particules au sein d'un REV en configuration « ZVL-ZVL » ($C_{U(IV)}$ ≈ 4 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05M ; T = 25°C ; N = 1000 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{REV} = 200 mL)*

Quand l'acidité est doublée, la taille moyenne des particules diminue de 9%.

Conclusion

Il ne ressort pas d'impact significatif de l'acidité entre 1 et 2N. Nous constatons les mêmes tendances en REV et en RPA : les rendements sont légèrement plus élevés à 2N et les granulométries légèrement plus faibles (variation d'environ 10%).

3.1.2.10. INFLUENCE DE L'EXCES OXALIQUE

Des essais de précipitation ont été réalisés au sein d'un RPA dans les conditions du *Tableau 3.1.18* :

Tableau 3.1.18 - *Conditions des essais pour l'étude de l'influence de l'excès oxalique.*

N° Essai	$C_{U(IV)}$	Type de réacteur	Volume	N	τ	$C_{Ox,Excès}$	Acidité	D[4,3]
	g/L		*mL*	*min^{-1}*	*min*	*M*	*N*	*µm*
44	4,6	RPA	200	1500	10	0,05	2,00	44,0 ± 2,1
30	7,3	RPA	200	1500	10	0,05	2,01	43,9 ± 2,1
46	19,1	RPA	200	1500	10	0,05	1,98	46,9 ± 2,3
34	3,6	RPA	200	1500	10	0,10	1,94	36,5 ± 1,8
32	7,1	RPA	200	1500	10	0,10	2,03	41,8 ± 2,0
33	14,2	RPA	200	1500	10	0,10	2,04	44,7 ± 2,2

- **Analyse de la phase liquide**

En ce qui concerne la phase liquide, la *Figure 3.1.63* montre les spectres UV-Visible de tous les essais obtenus au dernier temps de passage et la *Figure 3.1.64* les rendements de précipitation calculés.

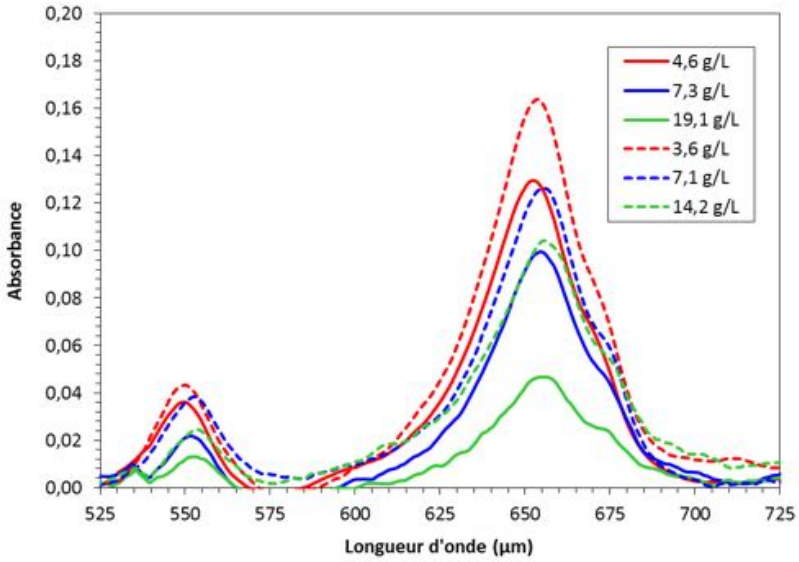


Figure 3.1.63 – *Influence de l'excès oxalique sur le spectre de l'uranium IV pour différentes concentrations d'uranium IV en entrée ; 0,05M d'excès lignes continues et 0,10M d'excès lignes pointillées ($C_{U(IV)}$ ≈ 3,6-19,1 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05-0,10M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

Nous retrouvons le comportement déjà observé précédemment (c.f. *Paragraphe 3.1.2.5*) à savoir que, lorsque la concentration d'uranium IV dans l'alimentation augmente, les spectres UV-Visible sont plus faibles conduisant à des rendements de précipitation plus élevés, quel que soit l'excès oxalique. Nous pouvons constater que les spectres sont toujours plus faibles pour les essais à 0,05M. Il est vrai que nous comparons des essais qui ne sont pas exactement à des concentrations d'uranium IV identiques. Toutefois si nous comparons les essais aux concentrations les plus proches, c'est-à-dire ceux à 7,3 et 7,1 g/L, représentés en bleu sur les figures, le spectre est plus faible quand l'excès est de 0,05M. Par contre, même si des différences existent au niveau des spectres, les rendements sont quasi-identiques et ne dépendent pas de l'excès oxalique (c.f. *Figure 3.1.64*).

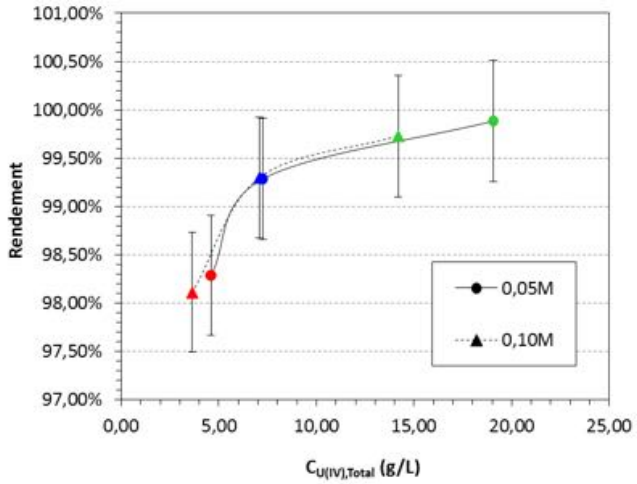


Figure 3.1.64 – *Influence de l'excès oxalique sur le rendement de précipitation pour différentes concentrations d'uranium IV total en entrée ($C_{U(IV)}$ ≈ 3,6-19,1 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05-0,10M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)*

- **Analyse de la phase solide**

Quant à la phase solide, les DTP présentées sur la *Figure 3.1.65* mettent en avant un très léger décalage des distributions vers les grandes tailles pour l'excès oxalique de 0,05M.

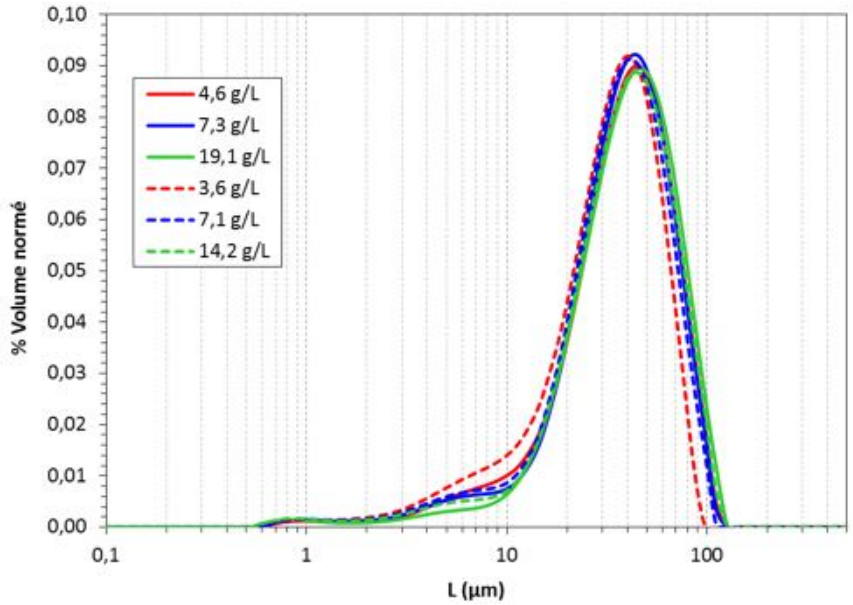


Figure 3.1.65 – *Influence de l'excès oxalique sur la distribution de taille des particules pour différentes concentrations d'uranium IV en entrée ; 0,05M lignes continues et 0,10M lignes pointillées*
($C_{U(IV)}$ ≈ 3,6-19,1 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05-0,10M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

L'observation des diamètres moyens caractéristiques (c.f. *Figure 3.1.66*) montre que l'augmentation de l'excès oxalique mène à des tailles de particules légèrement plus petites compte tenu de l'effet de la concentration d'uranium IV. Nous pouvons remarquer cet effet sur le diamètre moyen en surface et en volume. En revanche, le diamètre moyen en nombre évolue inversement à la concentration et il ne ressort pas d'écart significatif avec la variation de l'excès oxalique.

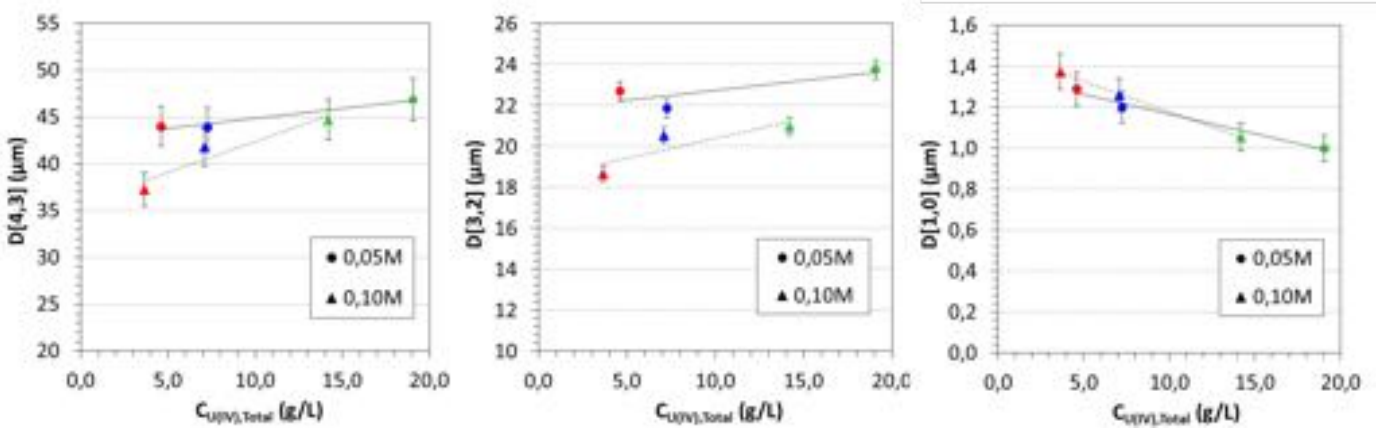


Figure 3.1.66 – *Influence de l'excès oxalique sur le D[4,3], le D[3,2] et le D[1,0] pour des différentes concentrations d'uranium IV en entrée*
($C_{U(IV)}$ ≈ 3,6-19,1 g/L ; $[H^+]$ = 1-2N ; $C_{Ox,ex}$ = 0,05-0,10M ; T = 25°C ; N = 1500 min^{-1} ; τ = 10 min ; V_{RPA} = 200 mL)

Conclusion

En conclusion, l'excès oxalique n'influence pas la phase liquide et impacte très légèrement la distribution de taille des particules surtout lorsque la concentration d'uranium IV en entrée diminue. Pour rappel, dans le *Chapitre 2.2* de thermodynamique, nous avons constaté que la sursaturation ne dépend pas de l'excès oxalique entre 0,05 et 0,10M.

3.1.2.11. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'URANIUM D'ALIMENTATION

Lors de l'étude des différents paramètres présentés précédemment, la concentration d'uranium IV d'alimentation peut être également évaluée :

- En ce qui concerne le type de réacteur (c.f. *Paragraphe 3.1.2.5*) : lorsque la concentration d'uranium IV en entrée est multipliée par cinq, pour le REV, la taille moyenne des particules augmente de 14% (c.f. *Figure 3.1.45*); pour le RPA, l'augmentation de la concentration mène à des variations sur le D[4,3] qui entrent dans les incertitudes analytiques.

- Quant à l'étude sur l'acidité au sein du RPA (c.f. *Paragraphe 3.1.2.8*), la *Figure 3.1.54* montre qu'indépendamment de l'acidité, si la concentration augmente, les spectres diminuent, ce qui conduit à des rendements de précipitation plus élevés (c.f. *Figure 3.1.55*). Au niveau des tailles moyennes caractéristiques, des D[4,3] et D[3,2] plus élevés sont obtenus lorsque la concentration d'uranium IV dans l'alimentation augmente (c.f. *Figure 3.1.57*). L'effet est plus marqué à une acidité de 1N, les tailles augmentant d'environ 20% lorsque la concentration est multipliée par six.

Conclusion

Une forte variation de la concentration d'uranium en entrée du réacteur (facteurs 5-6) n'entraine qu'une légère variation sur la granulométrie (environ 15-20%). Une plus forte concentration conduit à des tailles légèrement plus élevées et des rendements de précipitation plus importants.

3.1.3 CONCLUSION GENERALE SUR LA PREMIERE PARTIE DU CHAPITRE

Plusieurs essais de précipitation de l'oxalate d'uranium IV en régime continu ont été réalisés au sein des réacteurs RPA et REV à trois échelles différentes.

Les phases liquide et solide ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible et granulométrie laser au cours de l'essai. D'autres techniques complémentaires ont été utilisées, comme l'ICP-AES, le COT-mètre et la titration pour la phase liquide et, pour quelques essais, la DRX et le MEB pour la phase solide.

Des **tests préliminaires** pour quelques essais ont permis de conclure que 6 temps de passage étaient suffisants pour atteindre le régime stationnaire pour les phases liquide et solide et que le phénomène de **brisure** n'a pas été observé.

Une bonne **répétabilité** des essais a été mise en évidence avec respectivement 0,6% et 4,8% d'erreur expérimentale sur le rendement et la taille moyenne en volume des particules.

Plusieurs paramètres ont été évalués :

- Les essais avec variation du **point d'injection des alimentations** pour le RPA (en surface ou dans le jet de refoulement de l'hélice), ne montrent aucune différence significative. L'injection en surface a été retenue pour tous les essais. De même, pour le REV, la position des alimentations n'influence pas significativement la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. La configuration du REV retenue pour les essais est : ZVF pour l'alimentation de la solution d'uranium et ZVL pour l'acide oxalique afin d'éviter les potentielles fuites en uranium. Notons que, visuellement, la colonne classique associée aux injections dans la ZVF n'a pas été observée dans nos conditions expérimentales (basses sursaturations).

- La **vitesse d'agitation** influence la précipitation tant au niveau de la phase liquide que de la phase solide. La concentration d'uranium IV au dernier temps de passage diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente.

- Le **temps de passage** influence peu la précipitation en conduisant à des rendements légèrement plus importants lorsqu'il augmente. Dans le cas du REV, ce comportement est plus marqué. Pour la phase solide, des tailles plus grandes sont obtenues en RPA avec des τ supérieurs. Au contraire, dans le cas du REV, le comportement de la phase solide est inversé.

- En ce qui concerne l'effet de **taille du réacteur**, les essais en REV fournissent des distributions quasi-identiques, tandis que celles du RPA sont éloignées les unes des autres, avec des tailles plus petites pour le volume de 400 mL. Cet effet peut être attribué au cisaillement. De plus, le phénomène observé par [Mumtaz et al. 1997] et par [Lalleman 2012] pour les oxalates d'uranium IV, où la taille moyenne des particules diminue avec le taux de cisaillement, a été mis en évidence au sein du RPA. Enfin, à volume de réacteur quasi-identique, le REV conduit à des rendements de précipitations supérieurs à ceux du RPA.

- Aucune influence de l'**uranium VI** sur la précipitation de l'oxalate d'uranium IV n'a été constaté lorsque le ratio $C_{U(IV),total}/C_{U,total}$ est compris entre 3 et 13%.

- L'étude de l'**acidité** conduit aux mêmes tendances pour le REV et le RPA : les spectres UV-Visible sont toujours plus faibles à 2N qu'à 1N, avec des rendements de précipitation plus élevés. Des tailles moyennes légèrement plus grandes sont obtenues à 1N pour le RPA et le REV.

- L'**excès oxalique** n'influence pas la phase liquide et n'impacte que très légèrement la distribution de taille de particules.

- Par rapport à la **concentration d'uranium de l'alimentation**, son augmentation mène à des spectres UV-Visible plus faibles, donc à des rendements de précipitation plus élevés. Pour une acidité de 2N, lorsque la concentration est multipliée par cinq, les tailles moyennes des particules augmentent d'environ 14%. Par contre, à 1N, l'augmentation des tailles due à une élévation de la concentration est plus marquée au sein du RPA.

Nous pouvons donc conclure de l'ensemble de ces essais que le paramètre qui influence de façon la plus significative la précipitation de l'oxalate d'uranium IV est la **vitesse d'agitation** et donc le **taux de cisaillement**. La **concentration d'uranium dans l'alimentation** et le temps de passage impactent également la granulométrie mais dans une moindre mesure. L'absence d'influence de la concentration d'uranium VI a été mise en évidence.

Références

BERTRAND, M., PLASARI, E., LEBAIGUE, O., BARON, P., LAMARQUE, N., DUCROS, F., 2012-a. Hybrid LES-multizonal modelling of the uranium oxalate precipitation. *Chemical Engineering Science*, 77, 95-104

BERTRAND, M., PARMENTIER, D., LEBAIGUE, O., PLASARI, E., DUCROS, F., 2012-b. Mixing study in an unbaffled stirrer precipitator using LES Modelling. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, 45091, 1-11.

COSTENOBLE, S. 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France.

DUVIEUBOURG-GARELA, L., VIGIER, N., ABRAHAM, F., GRANDJEAN, S., 2008. Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network: From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry, 181*, 1899-1908.

EYSSERIC, C. 1994. Modélisation du fonctionnement d'un précipitateur à effet vortex, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

KLEIN, J.P., BOISTELLE, R. AND DUGUA, J. 1994. Cristallisation Industrielle. Aspects pratiques. *Technique de l'ingénieur. Traité de Génie des Procédés J2, 788-9*.

LALLEMAN, S. 2012. Etude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

LALLEMAN, S., BERTRAND, M., GAILLARD, J. Ph., PLASARI, E., 2013. Study of agglomeration mechanisms during uranium (IV) oxalic precipitation. Récents Progrès en Génie des Procédés, 104.

MUMTAZ, H.S., HOUNSLOW, M.J., SEATON, N.A., PATERSON, W.R., 1997. Orthokinetic aggregation during precipitation. A computational model for calcium oxalate monohydrate. *Trans. IChemE*, 75, Part A, 152-159.

POCHON, P., MOISY, Ph., DONNET, L., DE BRAUER, C., BLANC, P. 2000. Investigation of neptunium (VI) complexation by $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ by visible/near infrared spectrophotometry and factor analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 3813-3818.

SOMMER DE GÉLICOURT, Y. 2004. Précipitation Turbulente d'Oxalate d'Uranium en Réacteur Vortex. Etude Expérimentale et Modélisation, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

ZWIETERING, T. N., 1958. Suspension of solids in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science, 8*, 244–253.

3.2. ETUDE DES CINETIQUES DE PRECIPITATION. PARTIE MODELISATION

3.2.1. Traitement mathématique des résultats expérimentaux 188
3.2.1.1 Démarche 188
3.2.1.2 Expression du noyau d'agglomération 189
3.2.2. Résultats 190
3.2.2.1. Choix du noyau d'agglomération 190
3.2.2.2. Loi de Nucléation Secondaire 191
A. Nucléation Primaire et Secondaire 191
B. Loi de nucléation secondaire 193
3.2.2.3. Discussion sur la Loi de Croissance Cristalline 194
3.2.2.4. Noyau d'Agglomération 196
3.2.3. Conclusions du chapitre 198

3.2.1. TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.2.1.1 DEMARCHE

Les données expérimentales sont exploitées pour déterminer les cinétiques de nucléation «R_N», de croissance cristalline «G» et le noyau d'agglomération «β». La méthode est basée sur la résolution de l'équation de bilan de population par la méthode des moments.

L'équation générale prenant en compte les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération dans un réacteur de type RPA en régime stationnaire est :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N L_0^k + k\, G\, m_{k-1} + I_k \qquad (3.2.1)$$

avec «m_k» le moment d'ordre «k», «L_0» la taille des nucléi et «I_k» le terme associé à l'agglomération défini par :

$$I_k = \int_0^{\infty}\int \left[\frac{1}{2}\left(L^3+\lambda^3\right)^{k/3} - L^k\right] \beta(L,\lambda)\, n(L)\, n(\lambda) dL\, d\lambda \qquad (3.2.2)$$

Les moments sont calculés selon la formule générale :

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L) dL \qquad (3.2.3)$$

A partir de l'*Equation 3.2.2,* sachant que «$L_0 << L$», un système de trois équations peut être obtenu pour «k = 0, 3 et 6».

$$\begin{cases} \frac{m_0}{\tau} = R_N - I_0 & (3.2.4) \\ \frac{m_3}{\tau} = 3\, G\, m_2 & (3.2.5) \\ \frac{m_6}{\tau} = 6\, G\, m_5 + I_6 & (3.2.6) \end{cases}$$

A partir des distributions expérimentales, il est possible de calculer les moments à l'aide de l'expression suivante :

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L) dL = \frac{Cc}{\Phi_V\, \rho_S} \int_0^{\infty} L^{k-3} g(L) dL = \frac{Cc}{\Phi_V\, \rho_S} \sum_i^n L_i^{k-3}\ (\%\ \text{Volume}) \qquad (3.2.7)$$

avec ϕ_V=0,52 (les agglomérats sont considérés comme des sphères), et ρ_S=2685 kg/m^3 [Duvieubourg-Garela et al., 2008].

Les inconnues du système sont donc les cinétiques de nucléation, de croissance cristalline et la constante «β_0» du noyau d'agglomération.

3.2.1.2 EXPRESSION DU NOYAU D'AGGLOMERATION

Dans le cas du mécanisme d'agglomération avec formation de ponts cristallins, plusieurs auteurs ont montré que le noyau d'agglomération peut être relié à la cinétique de croissance cristalline. Concernant la dépendance du noyau d'agglomération en fonction de la taille des particules, le *Tableau 3.2.1* rassemble les types de noyau d'agglomération proposés dans la littérature.

Tableau 3.2.1- *Types de noyau d'agglomération proposés dans la littérature.*

Réf.	Type de noyau	Forme de β
[Seyssiecq *et al.* 2000]	**Constant** (indépendant de la taille)	β_0
[Seyssiecq *et al.* 2000]	Produit	$\beta_0 \cdot (L \cdot \lambda)^3$
[Seyssiecq *et al.* 2000]	Somme	$\beta_0 \cdot (L^3 + \lambda^3)$
[Smoluchowski 1917]	Brownien	$\beta_0 \cdot (L + \lambda) \cdot \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{\lambda}\right)$
[Camp & Stein 1943] [Saffman & Turner 1956] [Levich 1962]	Orthocinétique	$\beta_0 \cdot (L + \lambda)^3$
[Thompson 1968]	Thompson (empirical)	$\beta_0 \cdot \frac{\lvert L^3 - \lambda^3 \rvert^2}{L^3 + \lambda^3}$
[Berry 1967]	Gravitationnel	$\beta_0 \cdot (L + \lambda)^2 \cdot \lvert L - \lambda \rvert$
[Drake 1972]	Inertiel	$\beta_0 \cdot (L + \lambda)^2 \cdot \lvert L^2 - \lambda^2 \rvert$

D'après la littérature, les deux types de noyaux les plus couramment employés sont :

- Le Noyau constant

  Il s'agit d'un noyau d'agglomération indépendant de la taille des particules :

  $$\beta = \beta_0 \, G \tag{3.2.8}$$

  Dans le cas du noyau indépendant de la taille, la double intégrale de «I_k» présente des solutions analytiques pour «k=0» et «k=6» (pour «k=3», «I_3=0») :

  $$I_0 = \frac{1}{2} \beta_0 \, G \, m_0^2 \tag{3.2.9}$$

  $$I_6 = \beta_0 \, G \, m_3^2 \tag{3.2.10}$$

- Le Noyau orthocinétique

  Il s'agit d'un noyau d'agglomération proportionnel à «$(L+\lambda)^3$» :

  $$\beta(L,\lambda) = \beta_0 \, G \, (L + \lambda)^3 \tag{3.2.11}$$

  Dans le cas du noyau orthocinétique, les solutions analytiques pour « k=0 » et « k=6 » sont (c.f. *Annexe VIII*) :

$$I_0 = \beta_0 G (m_0 m_3 + 3 m_1 m_2) \quad (3.2.12)$$

$$I_6 = 2 \beta_0 G (m_3 m_6 + 3 m_4 m_5) \quad (3.2.13)$$

Pour les autres types de noyau, le calcul des doubles intégrales est plus complexe. Le terme «$\beta_0 G$» est sorti comme constante et les doubles intégrales peuvent être calculées numériquement à partir des densités de population «n(L)» expérimentales en utilisant la *Méthode de Hounslow* (c.f. *Annexe VIII.2*). Les résultats obtenus par cette méthode dans le cas du noyau orthocinétique sont très proches de ceux donnés par la solution analytique (c.f. *Annexe VIII.3*), ce qui valide l'application de cette méthode numérique (c.f. *Paragraphe 3.2.1.2*).

3.2.2. RESULTATS

3.2.2.1. CHOIX DU NOYAU D'AGGLOMERATION

L'*Annexe VIII* rassemble l'ensemble des moments expérimentaux et des cinétiques «R_N», «G» et «β» calculées pour les différents essais présentés au chapitre précédent.

En considérant les deux types de noyau, le noyau constant et le noyau orthocinétique, pour tous les essais de précipitation, le *Figure 3.2.1* représente «R_N» en fonction de la cinétique de croissance cristalline.

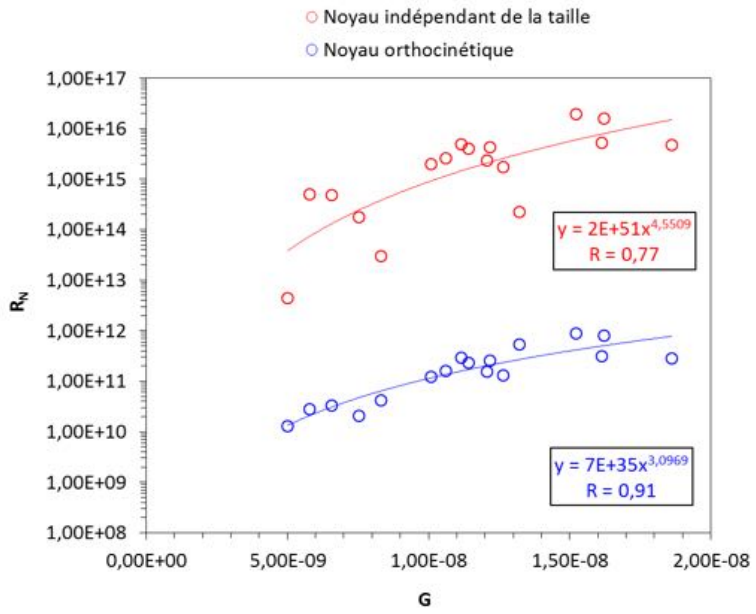


Figure 3.2.1 – *Cinétique de nucléation en fonction de la vitesse de croissance cristalline pour les noyaux d'agglomération indépendant de la taille et orthocinétique.*

Il ressort que le noyau orthocinétique décrit de manière plus satisfaisante le mécanisme d'agglomération au cours de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV dans des conditions de faible sursaturation. C'est également un noyau de type orthocinétique qui a permis de mieux représenter les résultats obtenus aux conditions de sursaturations élevées [Lalleman 2012].

3.2.2.2. LOI DE NUCLEATION SECONDAIRE

A. NUCLEATION PRIMAIRE ET SECONDAIRE

Comme évoqué dans la *Figure 1.16*, la cinétique de nucléation totale correspond à la somme de toutes les cinétiques de nucléation :

$$R_{N,\,total} = R_{N,\,I\text{-homogène}} + R_{N,\,I\text{-hétérogène}} + R_{N,II} \qquad (3.2.14)$$

Lors de ses travaux, Andrieu-Bertrand a identifié les cinétiques de nucléation primaire homogène et hétérogène aux sursaturations élevées [Andrieu-Bertrand 1999] :

$$R_{N,\,I\text{-homogène}} = 1{,}2\cdot10^{19}\ \exp\left(-\frac{85}{(\mathrm{Ln}\ S)^2}\right) \qquad (3.2.15)$$

$$R_{N,\,I\text{-hétérogène}} = 2{,}0\cdot10^{18}\ \exp\left(-\frac{33{,}4}{(\mathrm{Ln}\ S)^2}\right) \qquad (3.2.16)$$

avec «S» le *rapport de sursaturation*.

A partir des mesures expérimentales, il est possible d'obtenir l'ordre de grandeur du rapport de sursaturation (exprimé en fonction des ions constitutifs «S_A», c.f. *Equation 2.2.34)* et donc d'estimer les vitesses de nucléation primaire homogène «$R_{N,\,I\text{-homogène}}$» et hétérogène «$R_{N,\,I\text{-hétérogène}}$» dans nos expériences.

En considérant le «$R_{N,total}$» expérimental, nous pouvons estimer «$R_{N,II}$» par soustraction :

$$R_{N,II} = R_{N,\,total} - R_{N,\,I\text{-homogène}} - R_{N,\,I\text{-hétérogène}} \qquad (3.2.17)$$

La *Figure 3.2.2* compare «R_N» secondaire calculée et «$R_{N,total}$» expérimentale.

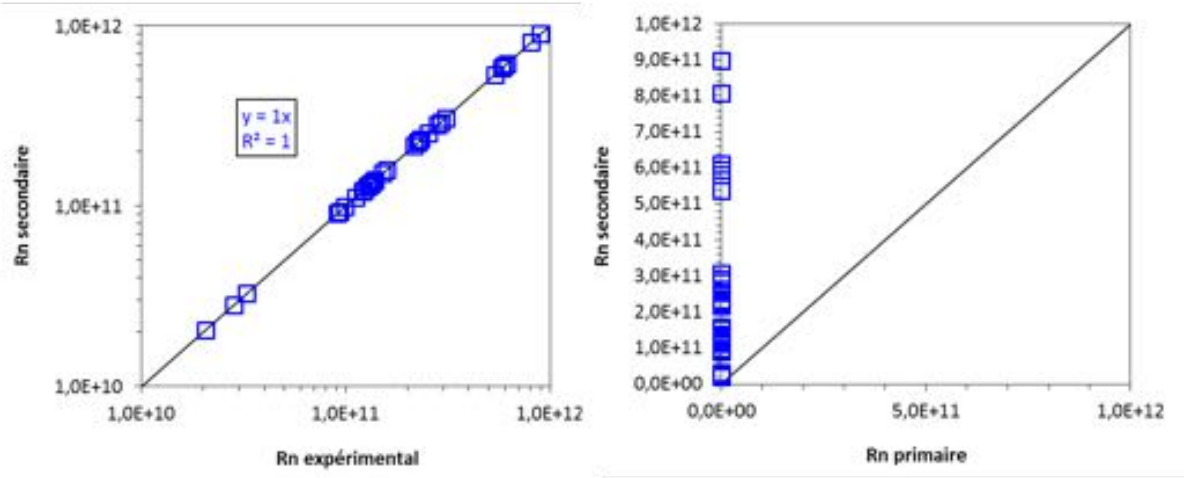


Figure 3.2.2 – *Comparaison de la vitesse de nucléation secondaire par rapport à la vitesse de nucléation expérimentale (gauche) et la somme des mécanismes de nucléation primaire (droite).*

Le *Tableau 3.2.2* rassemble l'ensemble des valeurs. Nous pouvons constater que l'écart entre «$R_{N,total}$» et «$R_{N,II}$» est négligeable (c.f. *Figure 3.2.2*). Aussi, nous pouvons conclure que le mécanisme de type secondaire est prédominant dans nos essais aux très faibles sursaturations.

Tableau 3.2.2 – *Comparaison des cinétiques de nucléation.*

Réf.	S_A	Cinétiques				Ecart en valeur relatif
		Expérimental	Nucléation Primaire		Nucléation Secondaire	$\frac{R_{N,totale} - R_{N,II}}{R_{N,totale}}$
		$R_{N,\ totale}$	Homogène	Hétérogène		
3	1,80	2,05E+10	4,30E-87	7,36E-24	2,05E+10	0,00E+00
4	1,69	2,83E+10	7,88E-115	9,29E-35	2,83E+10	0,00E+00
5	1,51	9,35E+10	9,88E-198	2,47E-67	9,35E+10	0,00E+00
7	1,59	9,94E+10	6,65E-154	4,12E-50	9,94E+10	0,00E+00
8	1,62	9,07E+10	5,82E-140	1,24E-44	9,07E+10	0,00E+00
9	1,56	1,12E+11	2,80E-165	1,39E-54	1,12E+11	0,00E+00
10	1,70	3,28E+10	1,15E-112	6,59E-34	3,28E+10	0,00E+00
11	1,52	2,25E+11	3,87E-191	9,62E-65	2,25E+11	0,00E+00
12	2,35	1,38E+11	9,01E-32	4,03E-02	1,38E+11	2,92E-11
13	2,17	1,39E+11	1,81E-42	2,52E-06	1,39E+11	0,00E+00
14	1,95	1,28E+11	1,37E-62	3,13E-14	1,28E+11	0,00E+00
15	2,26	1,32E+11	1,10E-36	4,73E-04	1,32E+11	3,58E-13
16	2,33	1,21E+11	1,33E-32	1,90E-02	1,21E+11	1,57E-11
17	2,06	3,08E+11	4,68E-51	1,07E-09	3,08E+11	0,00E+00
18	2,08	2,17E+11	1,11E-49	3,69E-09	2,17E+11	0,00E+00
19	1,74	8,09E+11	6,87E-99	1,71E-28	8,09E+11	0,00E+00
20	1,69	8,98E+11	4,71E-114	1,88E-34	8,98E+11	0,00E+00
21	2,40	1,29E+11	3,03E-29	3,96E-01	1,29E+11	3,06E-10
22	2,02	1,52E+11	3,06E-55	2,42E-11	1,52E+11	0,00E+00
23	1,99	1,33E+11	3,40E-58	1,67E-12	1,33E+11	0,00E+00
24	2,04	2,27E+11	5,04E-53	1,80E-10	2,27E+11	0,00E+00
30	1,62	2,53E+11	4,94E-139	2,87E-44	2,53E+11	0,00E+00
31	1,66	5,80E+11	4,78E-120	8,28E-37	5,80E+11	0,00E+00
32	1,58	2,34E+11	4,47E-153	8,70E-50	2,34E+11	0,00E+00
33	1,45	5,94E+11	5,97E-243	4,21E-85	5,94E+11	0,00E+00
34	1,79	1,23E+11	1,56E-88	2,00E-24	1,23E+11	0,00E+00
35	1,15	6,12E+11	0,00E+00	0,00E+00	6,12E+11	0,00E+00
38	1,59	2,92E+11	1,59E-151	3,54E-49	2,92E+11	0,00E+00
44	1,86	1,31E+11	2,31E-76	1,21E-19	1,31E+11	0,00E+00
45	1,51	1,59E+11	4,25E-194	6,62E-66	1,59E+11	0,00E+00
46	1,22	5,37E+11	0,00E+00	0,00E+00	5,37E+11	0,00E+00
47	2,16	2,82E+11	2,13E-43	1,09E-06	2,82E+11	0,00E+00
48	1,60	1,23E+11	4,79E-146	5,03E-47	1,23E+11	0,00E+00

B. LOI DE NUCLEATION SECONDAIRE

Dans le cas des faibles sursaturations, la cinétique de nucléation secondaire peut s'exprimer par la relation suivante :

$$R_N = k_N \, \varepsilon^P \, C_C^m \, s^n \qquad (3.2.18)$$

et la cinétique de croissance cristalline :

$$G = k_G \, s^g \qquad (3.2.19)$$

où «s» est la sursaturation absolue, «C_C» la concentration des cristaux en suspension, «ε» la puissance spécifique injectée dans la suspension par le dispositif de mélange, «k_N» et «k_G» des constantes cinétiques, respectivement des cinétique de nucléation secondaire et de croissance cristalline. Quand la sursaturation absolue est très faible, il est impossible de la déterminer avec une précision satisfaisante. Dans ce cas, plusieurs auteurs expriment la cinétique de nucléation en fonction de la cinétique de croissance cristalline, car «G» correspond à une expression indirecte de la sursaturation. A partir de l'*Equation 3.2.19*, nous avons :

$$s = \left(\frac{G}{k_G}\right)^{1/g} \qquad (3.2.20)$$

La sursaturation peut être remplacée dans l'*Equation 3.2.18* pour donner :

$$R_N = \frac{k_N}{k_G^{\,n/g}} \, \varepsilon^P \, C_C^m \, G^{n/g} \qquad (3.2.21)$$

L'*Equation 3.2.21* montre que pour des expériences de même «ε» et de même «C_C», la cinétique de nucléation secondaire est proportionnelle à «$G^{n/g}$», où «n/g» est un nombre exclusivement positif. L'équation de la loi de nucléation secondaire à modéliser est :

$$R_N = k_N' \, \varepsilon^P \, C_C^m \, G^{n'} \qquad \text{avec} \quad k_N' = \frac{k_N}{k_G^{\,n/g}} \quad \text{et} \quad n' = n/g \qquad (3.2.22)$$

Nous avons optimisé les constantes cinétiques «k_N'», «p», «m» et «n'» par une méthode de régression multilinéaire d'une fonction à plusieurs variables décrite en *Annexe VII*. Dans ce cas, nous obtenons un système de quatre équations à quatre inconnues. La loi obtenue est la suivante :

$$R_{N,II} = 4{,}82 \cdot 10^{15} \, \varepsilon^{0{,}46} \, C_C^{1{,}08} \, G^{0{,}67} \qquad (3.2.23)$$

La *Figure 3.2.3* montre une très bonne correspondance entre les valeurs des cinétiques de nucléation secondaire expérimentales et calculées par l'*Equation 3.2.23* avec un indice de corrélation R=0,95.

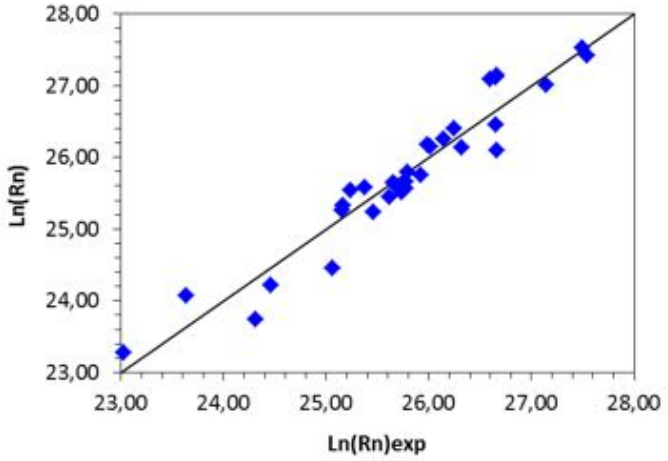


Figure 3.2.3 – *Comparaison des cinétiques de nucléation secondaire calculées et expérimentales.*

Nous avons ainsi pu déterminer une loi cinétique de nucléation secondaire en accord avec les expressions proposées dans la littérature.

3.2.2.3. DISCUSSION SUR LA LOI DE CROISSANCE CRISTALLINE

La loi qui relie la cinétique de croissance cristalline au rapport de sursaturation est de la forme :

$$G = k_G\,(S - 1)^g \qquad (3.2.24)$$

D'après la littérature [Burton et al. 1951], la puissance « g » est théoriquement ≥ 1 :

- pour le mécanisme de surface rugueuse g = 1,
- pour le mécanisme BCF $1 \le g \le 2$,
- pour le mécanisme B + S (birth and spread) «g» peut, dans certains cas, obtenir des valeurs plus grandes que 2.

Pour des sursaturations élevées, [Andrieu-Bertrand 1999] a proposé un mécanisme de croissance cristalline en spirale (c.f. *Equation 1.103*).

De même que pour la nucléation secondaire, «k_G» et «g» peuvent être déterminés à partir des données expérimentales, à l'aide de la méthode des moindres carrés qui minimise l'erreur moyenne entre les valeurs l'expérimentales et les valeurs prédites par l'expression mathématique. Dans notre cas, cette méthode est caractérisée par la fonction d'erreur :

$$F(k_G, g) = \sum_{i=1}^{n} (G_{théo} - G_{exp})^2 = \sum_{i=1}^{n} [k_G (S-1)^g - G_{exp}]^2 \qquad (3.2.25)$$

«k_G» et «g» sont déterminés en minimisant la fonction «F» (régression non-linéaire), sachant que l'objectif est de déterminer le minimum absolu. Les valeurs d'initialisation jouent alors un rôle fondamental. C'est pourquoi elles doivent être préalablement déterminées, à l'aide de la forme linéaire :

$$Ln(G) = Ln(k_G) + g \cdot Ln(S - 1) \qquad (3.2.26)$$

et de la fonction d'erreur :

$$F_1(k_G, g) = \sum_{i=1}^{n} (Ln(G_{théo}) - Ln(G_{exp}))^2 = \sum_{i=1}^{n} [Ln(k_G) + g \cdot Ln(S-1) - Ln(G_{exp})]^2 \qquad (3.2.27)$$

Si l'erreur expérimentale est nulle, les deux méthodes conduisent aux mêmes valeurs de «k_G» et «g». Par contre, plus les erreurs expérimentales sont importantes, plus les valeurs de «k_G» et «g» données par les deux méthodes sont différentes. La méthode linéaire ayant toujours une solution directe, les valeurs qu'elle fournit sont utilisées pour initialiser la régression non-linéaire.

Dans notre cas, l'*Equation 3.2.26* prend la forme :

$$y = a \cdot x + b \qquad (3.2.28)$$

où «y=Ln(G)», «x=Ln(S-1)», «a=g» et «b=Ln(k_G)».

La *Figure 3.2.4* représente la régression linéaire appliquée aux expériences de la thèse (33 points expérimentaux).

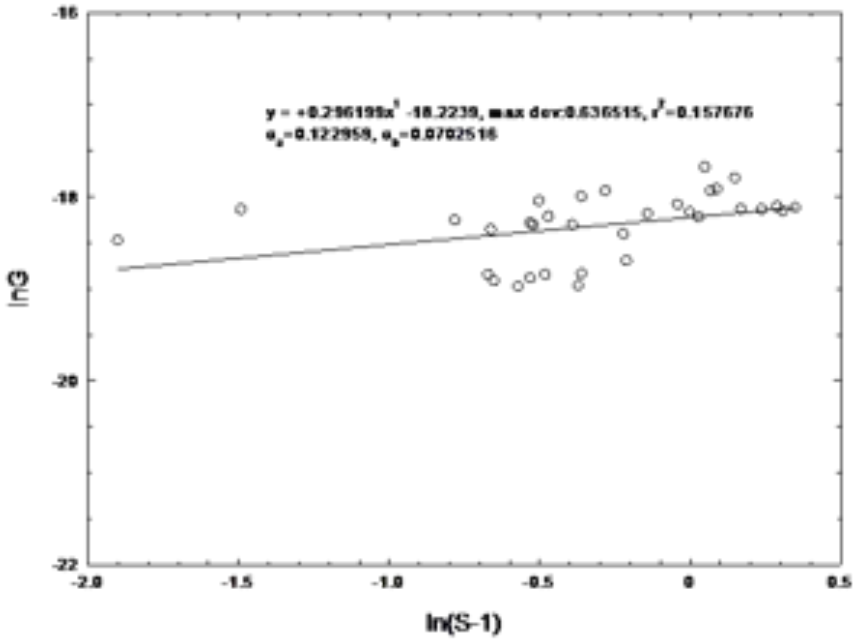


Figure 3.2.4 – *Régression linéaire de G versus S-1.*

Selon cette régression, «g=0,3» et «Ln(k_G)= -18,2», ce qui donne «k_G=1,21·10^{-8}». Le coefficient de corrélation est très faible «R=0,40» démontrant qu'il n'est pas possible d'identifier une corrélation entre «G» et «S-1». De plus, l'exposant «g» a une valeur qui n'est physiquement pas acceptable, puisqu'il est inférieur à 1.

En initialisant la régression non-linéaire à partir de ces valeurs, l'optimisation conduit à : «g=0,38» et «k_G=1,30·10^{-8}», avec un indice de corrélation «R=0,465».

Les résultats sont présentés sur la *Figure 3.2.5*.

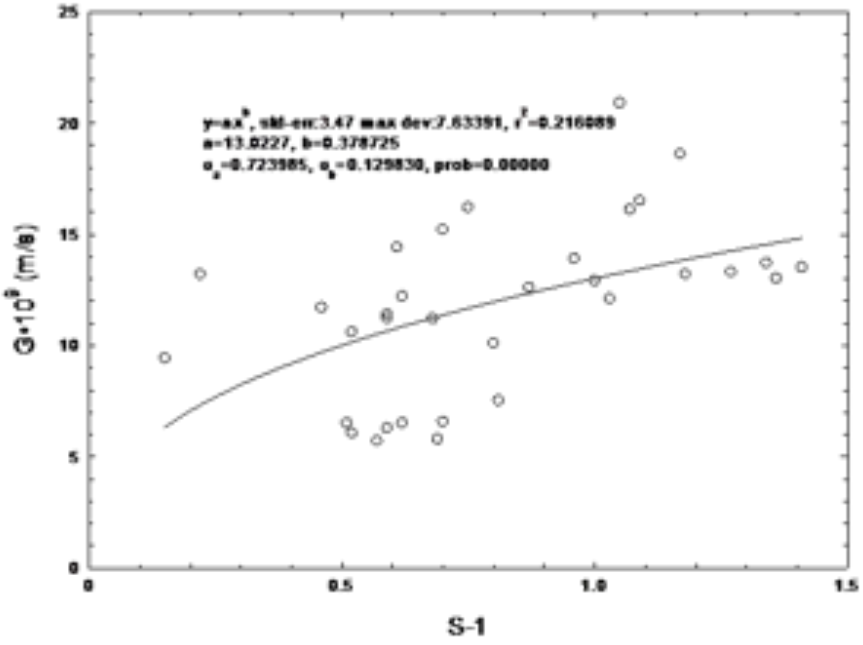


Figure 3.2.5 – *Régression non-linéaire de G versus S-1.*

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont donc très proches et ne présentent pas de sens physique. Nous pouvons en conclure qu'à partir des données expérimentales, il n'est pas possible d'identifier une loi cinétique satisfaisante pour «G» en fonction de la sursaturation.

Ce résultat est dû à l'imprécision de mesure de la sursaturation dans nos conditions de faibles concentrations. En effet, dans les réacteurs de précipitation MSMPR, quand le temps de passage est grand (10 min et plus), le fait de rechercher un rendement de précipitation très élevé (d'être le plus proche possible de l'équilibre) amène à des valeurs de sursaturation très faibles qui ne peuvent être mesurées avec précision, surtout dans un milieu évolutif.

3.2.2.4. NOYAU D'AGGLOMERATION

Pour exprimer la dépendance du noyau d'agglomération aux paramètres du procédé, «β_0» peut être relié au taux de cisaillement «$\dot{\gamma}$» et à la force ionique «I» :

$$\beta_0 = k_\beta \, I^a \, \dot{\gamma}^b \qquad (3.2.29)$$

étant «I» en *mol/l* et «$\dot{\gamma}$» en s^{-1}.

Pour déterminer «k_β», «a» et «b», comme dans le cas de la vitesse de croissance, une régression linéaire est réalisée après la linéarisation de l'*Equation 3.2.29* :

$$\mathrm{Ln}(\beta_0) = \mathrm{Ln}(k_\beta) + a \cdot \mathrm{Ln}(I) + b \cdot \mathrm{Ln}(\dot{\gamma}) \qquad (3.2.30)$$

La fonction d'erreur à minimiser est :

$$F(k_\beta, a, b) = \sum_{i=1}^{n} (\mathrm{Ln}\beta_{0,théo,i} - \mathrm{Ln}\beta_{0,exp,i})^2 \qquad (3.2.31)$$

Le résultat de la régression linéaire est :

«a=0,183», «b=-0,173» et «Ln(k_β)=16,9627» d'où «$k_\beta=2{,}33\cdot10^7$» (SI).

Après avoir localisé les valeurs de l'optimisation, une régression non-linéaire directe est réalisée en minimisant la fonction d'erreur :

$$F(k_\beta, a, b) = \sum_{i=1}^{n} (\beta_{0,théo,i} - \beta_{0,exp,i})^2 \qquad (3.2.32)$$

La minimisation est faite à l'aide de la méthode d'optimisation de Levenberg – Marquardt qui donne comme résultat final : «$k_\beta=2{,}65\cdot10^7$» (SI), «a=0,218» et «b=-0,185».

La *Figure 3.2.6* ci-dessous montre que l'*Equation 3.2.29* avec les valeurs obtenues pour «k_β», «a» et «b» caractérise de manière assez satisfaisante les données expérimentales ; la majorité des points se trouve à l'intérieur de l'intervalle (-50%, +50%). Ici, il faut noter que de fortes variations des valeurs de «β_0» n'entrainent que de faibles variations de la distribution de taille de particules. C'est pour cela que l'*Equation 3.2.29* avec les valeurs des coefficients calculés peut être appliquée pour prédire la distribution de taille de particules obtenue dans un appareil de précipitation.

L'exposant «b» est négatif, mais sa valeur est assez faible. Cela peut être expliqué par deux influences contradictoires du cisaillement. D'un côté, une augmentation du cisaillement accroît le nombre de chocs entre les particules et accélère l'agglomération et, d'un autre côté, elle diminue le rendement des chocs avec formation de ponts cristallins et freine l'agglomération.

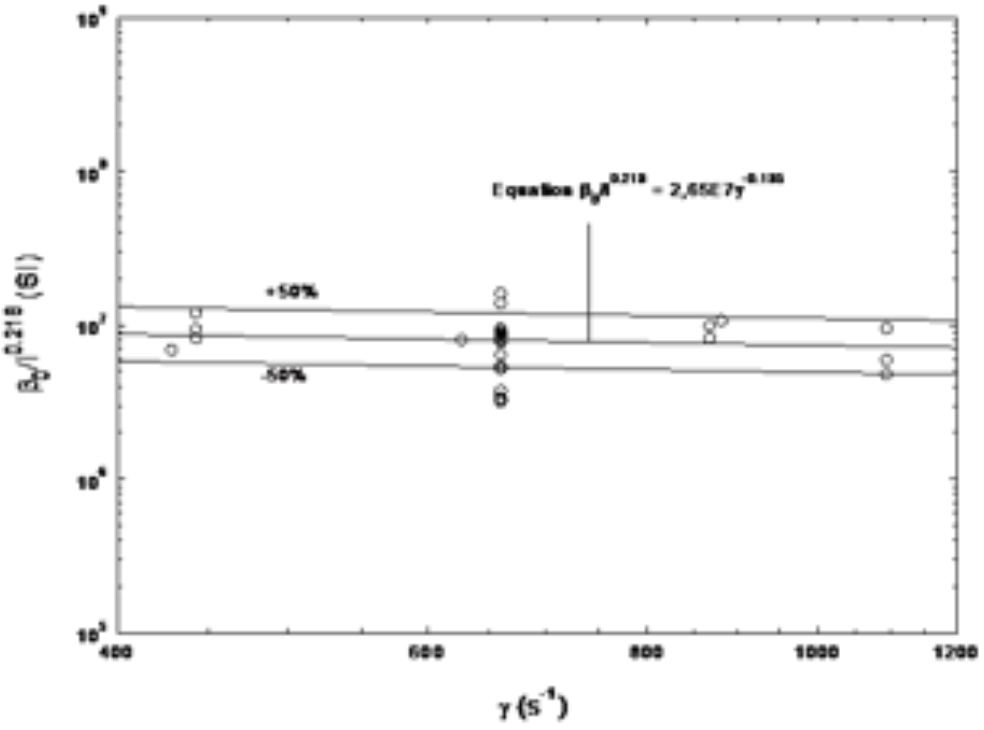


Figure 3.2.6 – *Résultats de la régression non-linéaire de Beta/I versus ɣ.*

3.2.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus pour la précipitation oxalique de l'uranium IV en régime continu au sein du réacteur parfaitement mélangé, sont exploités pour identifier les lois cinétiques de nucléation secondaire «R_N», ainsi que le noyau d'agglomération «β» aux faibles sursaturations. La méthode est basée sur la résolution de l'équation de bilan de population par la méthode des moments.

De même que dans les conditions de sursaturations élevées [Lalleman 2012], le noyau orthocinétique a été retenu, car c'est celui qui permet de décrire de manière satisfaisante le mécanisme d'agglomération dans des conditions de très faibles sursaturations.

Sur la base des lois cinétiques de nucléation primaires obtenues par [Andrieu-Bertrand 1999] aux fortes sursaturations, il est possible de conclure que le mécanisme de type secondaire est prédominant dans les précipitations aux très faibles sursaturations.

Les cinétiques de nucléation secondaire et d'agglomération sont exprimées en fonction de la cinétique de croissance cristalline déterminée expérimentalement. L'optimisation des constantes cinétiques par une méthode de régression multilinéaire d'une fonction à plusieurs variables a permis de relier le mécanisme de nucléation secondaire à la puissance dissipée ainsi qu'à la teneur en phase solide présente dans le réacteur. La loi cinétique proposée est en accord avec l'expression décrite dans la littérature :

$$R_{N,II} = 4{,}82 \cdot 10^{15}\ \varepsilon^{0{,}46}\ C_C^{1{,}08}\ G^{0{,}67}$$

, les conditions de validité étant :

$C_{U(IV)}$ = 1 - 27 g/L	$[H^+]$ = 1 - 2 N	$\dot{\gamma}$ = 430 - 1095 s^{-1}
$C_{U(VI)}$ < 1 g/L	I = 1,1 - 2,2 mol/L	G = 0,5·10^{-8} - 2·10^{-8} m/s
$C_{Ox,ex}$ = 0,05 - 0,10 M	τ = 6 - 20 min	T = 25°C
Cc = 3 - 76 mmol/kg suspension	ε = 0,15 - 1,00 W/kg	

Une loi d'agglomération a pu être identifiée. L'exposant par rapport au taux de cisaillement a été trouvé négatif. Ce résultat peut s'expliquer par deux influences contradictoires du cisaillement : d'une part, une augmentation du cisaillement accroît le nombre de chocs entre les particules mais d'autre part, diminue le rendement des chocs efficaces conduisant à la formation des ponts cristallins.

$$\beta = \beta_0 G = 2{,}65 \cdot 10^{7}\ G\ I^{0{,}218}\ \dot{\gamma}^{-0{,}185}$$

pour les mêmes conditions exposées ci-dessus.

La tentative d'identification d'une loi de croissance cristalline en fonction de la sursaturation a mené à des résultats qui ne présentent pas de sens physique. Nous pouvons en conclure qu'à partir des données expérimentales, il n'est pas possible d'identifier une loi cinétique satisfaisante pour «G». Ceci est dû principalement à l'imprécision des mesures de sursaturation dans nos conditions de très faibles concentrations proches de la saturation.

Références

ANDRIEU-BERTRAND, M. 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

BERRY, E.X., 1967. Cloud droplet growth by collection, *J. Atmos. Sci.*, 24, 688-701.

BURTON, W.K., CABRERA, N., FRANK, F.C. 1951. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 243, 299-358, London.

CAMP, T.R., STEIN, P.C., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *J. Boston Soc. Civil. Eng., 30,* 219-237.

DRAKE, R.L., 1972. The scalar transport equation of coalescence theory: Moments and kernels. *TJ. Atmos. Sci.,* 29, 537–547.

DUVIEUBOURG-GARELA, L., VIGIER, N., ABRAHAM, F., GRANDJEAN, S., 2008. Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network: From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry, 181*, 1899-1908.

LALLEMAN, S. 2012. Etude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

LEVICH, V.G., 1962. Physicochemical Hydrodynamics. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey*.

SAFFMAN, P.G., TURNER, J.S., 1956. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mech., 1,* 16-30.

SEYSSIECQ, I., VESSLER, S., MANGIN, D., KLEIN, J.P., BOISTELLE, R., 2000. Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer. *Chemical Engineering Science, 55*, 5565–5578.

SMOLUCHOWSKI, M.V., 1917. Mathematical theory of the kinetics of coagulation of colloidal systems. *Z. Phys. Chem., 92,* 129–168.

THOMPSON, P.D., 1968. A transformation of the stochastic equation for droplet coalescence. *Proc. Int. Conf. Cloud Physics, 92,* 129–168, Toronto.

4. CONCLUSION GLOBALE ET PERSPECTIVES

Très peu d'études liées à la précipitation de l'oxalate d'uranium IV sont publiées dans la littérature, et elles sont inexistantes aux basses sursaturations. La nucléation secondaire dans ces conditions devient un mécanisme important, voire le mécanisme de nucléation prédominant. Il s'agit d'un phénomène chimique mais aussi physique et mécanique et son étude reste particulièrement délicate du fait des très faibles valeur de sursaturation.

Ce travail s'est articulé autour de deux parties distinctes : une étude thermodynamique liée à la solubilité de l'oxalate d'uranium IV et à la détermination de la sursaturation, et une étude des cinétiques de précipitation, à savoir la nucléation secondaire, la croissance cristalline et l'agglomération.

Du point de vue **thermodynamique**, une large gamme de conditions d'acidité, d'excès oxalique et de concentration de nitrate d'hydrazinium à 25°C a été étudiée par dissolution de poudre d'$U(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$. Les résultats font état d'une très bonne répétabilité (1,3%). Les mesures de solubilité expérimentales montrent que dès que l'acide oxalique est en excès (dès 0,01M), la solubilité de l'oxalate d'uranium hexahydraté varie peu en fonction de cet excès et de l'acidité. La solubilité est nettement plus élevée en l'absence d'excès oxalique et n'est pas sensible à la présence d'hydrazine.

L'âge de la poudre d'oxalate d'uranium IV et le matériau des tubes au sein desquels la solubilité est étudiée ont été évalués. Il ressort que la poudre vieillie mène à des valeurs de solubilité très élevées en raison de la formation d'oxalate d'uranium VI, mise en évidence par les analyses DRX. Le PTFE a été retenu comme le matériau le plus adéquat pour les mesures de solubilité en raison de ses propriétés inertes. Nous avons pu mettre en avant des différences entre les résultats obtenus à l'aide d'autres types de matériaux couramment utilisés au laboratoire.

A partir des données expérimentales, un modèle thermodynamique de solubilité de l'oxalate d'uranium IV tétravalent a été proposé sur la base des principaux équilibres en solution au sein du système. Les données expérimentales de solubilité obtenues à différentes acidités et différents excès oxaliques à 25°C ont permis l'optimisation des paramètres du modèle, à savoir les constantes de complexation et le produit de solubilité. Un produit de solubilité dépendant uniquement de l'acidité a été identifié pour l'approche basée sur des ions libres ($K_{PS,B}$), tandis que le produit de solubilité obtenu avec l'approche des ions constitutifs ($K_{PS,A}$) est aussi fonction de l'excès oxalique (c.f *Tableau 2.2.6*).

La sursaturation a été évaluée sous la forme du rapport de sursaturation. Etant donné que la force ionique de la solution est très proche de celle de l'état d'équilibre (car imposée par l'acidité nitrique et l'excès oxalique), le rapport de sursaturation a pu être simplifié afin d'être exprimé en fonction des concentrations. Deux approches du rapport de sursaturation ont été comparées : l'une basée sur les ions libres (S_B) et l'autre sur les ions constitutifs (S_A).

$$S_A = \left[\left(0{,}9193 \cdot C_{Ox,total} - 0{,}8283\right) \cdot C_{H+,total} + \left(-2{,}2867 \cdot C_{Ox,total} + 6{,}0315\right)\right] \cdot C_{U(IV),total}^{1/3}$$

$$S_B = \left[\left(0{,}5612 \cdot C_{Ox,total} - 0{,}8345\right) \cdot C_{H+,total} + \left(-1{,}2748 \cdot C_{Ox,total} + 6{,}0341\right)\right] \cdot C_{U(IV),total}^{1/3}$$

La comparaison de ces deux approches montre qu'elles conduisent à des rapports de sursaturations équivalents.

L'application du modèle thermodynamique a montré que jusqu'à 1g/L la présence d'uranium VI n'influence pas la spéciation de l'uranium IV.

Les **mécanismes de précipitation** aux basses sursaturations ont été étudiés expérimentalement à partir des données obtenues en régime continu dans un réacteur parfaitement agité. L'influence de nombreux paramètres a été évaluée à la fois sur la phase liquide et sur la phase solide. Le traitement numérique des granulométries mène à l'obtention des cinétiques de nucléation secondaire et d'agglomération.

De nombreux essais de précipitation de l'oxalate d'uranium IV en régime continu ont été réalisés au sein des réacteurs RPA et REV à trois échelles différentes. Les phases liquide et solide ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible et granulométrie laser respectivement au cours de chaque essai. D'autres techniques complémentaires ont été également utilisées, comme l'ICP-AES, le COT-mètre et la titration pour la phase liquide et, pour quelques essais, la DRX et le MEB sur la phase solide.

Des tests préliminaires ont permis de conclure que six temps de passage étaient suffisants pour atteindre le régime stationnaire pour les phases liquide et solide, et ont confirmé l'absence de phénomène de brisure.

Plusieurs paramètres ont été évalués : point d'injection des alimentations, vitesse d'agitation, temps de passage, taille du réacteur, concentration d'uranium VI, acidité, excès oxalique et concentration d'uranium IV dans l'alimentation. L'absence d'influence de la concentration d'uranium VI a ainsi pu être mise en évidence (pour des concentrations en uranium VI inférieures à 1g/L).

La méthode des moments a conduit à l'établissement d'une loi de nucléation secondaire aux très faibles sursaturations, obtenue à partir des résultats expérimentaux de tous les essais de précipitation réalisés en continu. Cette loi est en accord avec les expressions proposées dans la littérature :

$$R_{N,II} = 4{,}82 \cdot 10^{15}\ \varepsilon^{0{,}46}\ C_C^{1{,}08}\ G^{0{,}67}$$

, les conditions de validité étant :

$C_{U(IV)}$ = 1 - 27 g/L	$[H^+]$ = 1 - 2 N	$\dot{\gamma}$ = 430 - 1095 s^{-1}
$C_{U(VI)}$ < 1 g/L	I = 1,1 - 2,2 mol/L	G = 0,5·10^{-8} - 2·10^{-8} m/s
$C_{Ox,ex}$ = 0,05 - 0,10 M	τ = 6 - 20 min	T = 25°C
Cc = 3 - 76 mmol/kg suspension	ε = 0,15 - 1,00 W/kg	

Le noyau d'agglomération de type orthocinétique a été identifié comme celui qui représente le mieux la précipitation de l'oxalate d'uranium IV, ce qui rejoint les résultats déjà obtenus aux plus fortes sursaturations.

Le noyau d'agglomération est relié à la cinétique de croissance cristalline, le taux de cisaillement et la force ionique selon l'expression suivante :

$$\beta = \beta_0 G = 2{,}65 \cdot 10^7 G\, I^{0{,}218}\, \dot{\gamma}^{-0{,}185}$$

pour les mêmes conditions définies ci-dessus.

L'exposant par rapport au taux de cisaillement se révèle être négatif. Ce résultat peut s'expliquer par deux influences contradictoires du cisaillement : d'une part, une augmentation du cisaillement accroît le nombre de chocs entre les particules, et d'autre part, elle diminue le rendement des chocs efficaces conduisant à la formation des ponts cristallins.

La tentative d'identification d'une loi de croissance cristalline en fonction de la sursaturation a mené à des résultats qui ne présentent pas de sens physique, en raison de l'imprécision de mesure de la sursaturation dans nos conditions de très faibles concentrations.

L'expertise obtenue dans le domaine de la précipitation oxalique de l'uranium IV a mené à considérer plusieurs perspectives :

- Le dosage de l'uranium IV en milieu oxalique et nitrique reste délicat aux faibles concentrations et rend particulièrement difficile la détermination expérimentale de la sursaturation. Afin d'identifier une loi de croissance cristalline en fonction de la sursaturation, il serait intéressant de proposer des axes d'amélioration concernant le dosage de l'oxalate d'uranium IV aux très faibles concentrations.

  Les lois cinétiques aux fortes [Andrieu-Bertrand 1999] et aux faibles sursaturations pourront alors être comparées.

- Lors des essais de solubilité, la présence d'uranium VI dans l'oxalate d'uranium IV a été expliquée en l'état des connaissances par la possible oxydation de la poudre d'oxalate d'uranium IV ou bien l'inclusion d'uranium VI dans le précipité. Des investigations ultérieures pourraient permettre de comprendre ces phénomènes et donc de mieux les contrôler.

- La poursuite de l'étude thermodynamique de ce travail consisterait à prendre en compte les coefficients d'activité des espèces intervenant au cours de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. Dans la continuité des travaux de [Lalleman 2012] sur le néodyme, les contributions de Bromley pourraient être identifiées pour l'uranium IV et le plutonium IV.

- Actuellement, pour la précipitation oxalique de l'uranium IV, les lois cinétiques de nucléation primaire homogène et hétérogène, de nucléation secondaire, de croissance cristalline et d'agglomération sont disponibles. De plus, la sursaturation peut être calculée à partir des ions libres à différentes acidités. Un modèle hydrodynamique a été développé pour le Réacteur à Effet Vortex [Lamarque et al. 2010]. Une première modélisation globale du procédé de précipitation de l'oxalate d'uranium IV en Réacteur à Effet Vortex peut alors être envisagée et comparée à des acquisitions expérimentales réalisées à l'échelle 2,5L par [Sommer de Gélicourt 2004].

Références

ANDRIEU-BERTRAND, M. 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

LALLEMAN, S., 2012. Etude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

LAMARQUE, N., ZOPPÉ, B., LEBAIGUE, O., DOLIAS, Y., BERTRAND, M., DUCROS, F., 2010. Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor. *Chemical Engineering* Science, 65, 4307-4322.

SOMMER DE GÉLICOURT, Y., 2004. Précipitation Turbulente d'Oxalate d'Uranium en Réacteur Vortex. Etude Expérimentale et Modélisation, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

ANNEXES

I. Résolution mathématique pour la Thermodynamique

II. Réactifs

III. Techniques de mesure. Phase liquide (supplément)

IV. Techniques de mesure. Phase solide

V. Tableau de résultats

VI. Notions de cristallographie

VII. Outils de calcul

VIII. Mécanisme orthocinétique d'agglomération. Equation générale et système

I. RESOLUTION MATHEMATIQUE POUR LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Algorithme de spéciation 208

I.2. Algorithme de solubilité 210

I.3. Niveau de confiance du modèle 212

I.3.1. Initialisation des constantes 212

I.3.2. Influence de la précision des données de solubilité 212

Les *Paragraphes I.1 et I.2* suivants ont pour objectif de détailler les algorithmes développés, d'une part, pour le calcul de la spéciation et, d'autre part, pour l'exploitation des essais de solubilité.

Le *Tableau I.1* spécifie les paramètres d'entrée, de sortie et les équations pris en compte pour la résolution. L'initialisation des valeurs des constantes apparentes est faite à partir des données de la littérature (c.f. *Tableau 2.2.2*) :

Tableau I.1- *Résumé des paramètres d'entrée, de sortie et des équations utilisées.*

	Spéciation	**Solubilité**
Entrées (données expérimentales)	$C_{U(IV)}^{total}$ - $C_{U(VI)}^{total\,*}$ - $C_{H^+}^{total}$ - $C_{Ox}^{excès}$	$C_{U(IV)}^{total}$ - $C_{H^+}^{total}$ - $C_{Ox}^{excès}$
Entrées (hypothèses d'initialisation)	$[U^{4+}]$ - $[UO_2^{2+}]^*$ - $[C_2O_4^{2-}]$ - $[H^+]$	$\beta_{IV,1}$ - $\beta_{IV,2}$ - $\beta_{IV,3}$
Entrées (valeurs fixes)	$\beta_{VI,1}^*$ - $\beta_{VI,2}^*$ K_{A1} - K_{A2}	K_{A1} - K_{A2}
Sorties	Espèces d'U(IV), U(VI)*, H^+ et $C_2O_4^{2-}$	$\beta_{IV,1}$ - $\beta_{IV,2}$ - $\beta_{IV,3}$ K_{PS}
Equations	$C_{U(IV)}^{total}$ - $C_{U(VI)}^{total\,*}$ - $C_{H^+}^{total}$ - C_{Ox}^{total} (*Equations 2.2.21 – 2.2.22* – 2.2.23 – 2.2.24*)	$C_{U(IV)}^{total}$ - $C_{H^+}^{total}$ - C_{Ox}^{total} (*Equations 2.2.21 – 2.2.23 – 2.2.24*)

I.1. ALGORITHME DE SPECIATION

Il s'agit d'une boucle qui permet le calcul de la spéciation dans toutes les conditions thermodynamiques, c'est-à-dire, pour les solutions sous saturées, sursaturées et à l'équilibre (solubilité).

La *Méthode de Newton* est utilisée pour la résolution du système [Quarteroni et al. 2008], et ici appliquée pour la résolution du système d'équations non linéaires :

$$f(x+\delta) = F(x) + \frac{\partial F(x)}{\partial x} \cdot \Delta x \qquad \text{, dont} \quad f(x+\delta) = 0 \tag{I.1.1}$$

$$\begin{cases} f_1(x_1,x_2,\ldots,x_n) = 0 \\ f_2(x_1,x_2,\ldots,x_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(x_1,x_2,\ldots,x_n) = 0 \end{cases} \qquad , \quad F(x) = 0 \quad \text{sous forme compacte} \tag{I.1.2}$$

, f_1 , f_2, f_3 et f_4, étant des fonctions non linéaires des *Equations 2.2.21, 2.2.22, 2.2.23 et 2.2.24*, respectivement, et x_1 ($[U^{4+}]$), x_2 ($[C_2O_4^{2-}]$), x_3 ($[H^+]$) et x_4 ($[UO_2^{2+}]$) les variables :

** Paramètres et variables considérés juste pour le modèle incluant les équilibres de l'uranium VI.*

$$f_1 = [U^{4+}]\cdot\left(1 + \beta_{IV,1}\cdot [C_2O_4^{2-}] + \beta_{IV,2}\cdot[C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_{IV,3}\cdot [C_2O_4^{2-}]^3\right) - C_{U(IV)}^{total} \quad (I.1.3)$$

$$f_2 = [UO_2^{2+}]\left[1+ [C_2O_4^{2-}]\cdot\left(\beta_{VI,1}+ \beta_{VI,2}\cdot[C_2O_4^{2-}]\right)\right] - C_{U(VI)}^{total} \quad (I.1.4)$$

$$f_3 = [C_2O_4^{2-}]\cdot\left[\begin{array}{c}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}\cdot K_{a2}}\right) + \\ + [U^{4+}]\cdot\left(\beta_{IV,1} + 2\cdot\beta_{IV,2}\cdot[C_2O_4^{2-}] + 3\cdot\beta_{IV,3}\cdot [C_2O_4^{2-}]^2\right) + \\ + [UO_2^{2+}]\cdot\left(\beta_{VI,1}+ 2\cdot\beta_{VI,2}\cdot[C_2O_4^{2-}]\right)\end{array}\right] - C_{Ox}^{excès} \quad (I.1.5)$$

$$f_4 = [H^+]\cdot\left[1+[C_2O_4^{2-}]\left(\frac{1}{K_{a2}} + 2\cdot\frac{[H^+]}{K_{a1}\cdot K_{a2}}\right)\right] - [H^+]_{TOTAL} \quad (I.1.6)$$

La dérivée de la fonction scalaire « f » est remplacée par la *matrice jacobienne* « J_f » de la fonction vectorielle « F » :

$$(J_f)_{mn} = \frac{\partial f_m}{\partial x_n} \quad , \quad m,n = 1, 2, 3 \text{ et } 4 \quad (I.1.7)$$

L'équation à résoudre, pour k = 0 jusqu'à atteindre la convergence, est :

$$J_f\left(x^{(k)}\right)\cdot \delta x^{(k)} = - F\left(x^{(k)}\right) \quad , \quad \text{avec} \quad x^{(k+1)} = x^{(k)} + \delta x^{(k)} \quad (I.1.8)$$

Avec $- F\left(x^{(k)}\right) = 0$ et:

$$J_f\left(x^{(k)}\right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial [U^{4+}]} & \frac{\partial f_1}{\partial [C_2O_4^{2-}]} & \frac{\partial f_1}{\partial [H^+]} & \frac{\partial f_1}{\partial [UO_2^{2+}]} \\ \frac{\partial f_2}{\partial [U^{4+}]} & \frac{\partial f_2}{\partial [C_2O_4^{2-}]} & \frac{\partial f_2}{\partial [H^+]} & \frac{\partial f_2}{\partial [UO_2^{2+}]} \\ \frac{\partial f_3}{\partial [U^{4+}]} & \frac{\partial f_3}{\partial [C_2O_4^{2-}]} & \frac{\partial f_3}{\partial [H^+]} & \frac{\partial f_3}{\partial [UO_2^{2+}]} \\ \frac{\partial f_4}{\partial [U^{4+}]} & \frac{\partial f_4}{\partial [C_2O_4^{2-}]} & \frac{\partial f_4}{\partial [H^+]} & \frac{\partial f_4}{\partial [UO_2^{2+}]} \end{pmatrix} \quad \text{, et} \quad \delta x^{(k)} = \begin{pmatrix} \delta[U^{4+}] \\ \delta[C_2O_4^{2-}] \\ \delta[H^+] \\ \delta[UO_2^{2+}] \end{pmatrix} \quad (I.1.9)$$

, avec la condition :

$$\left|\delta x^{(k)}\right| < \varepsilon \quad , \quad \text{avec} \quad \varepsilon = 10^{-18} \quad (I.1.10)$$

La matrice *jacobienne* est déterminée à l'aide du logiciel de calcul symbolique *Maple*. Les équations sont alors insérées dans *Excel VBA*, où les calculs et les itérations de l'algorithme sont effectués.

L'algorithme est décrit sur la *Figure I.1*.

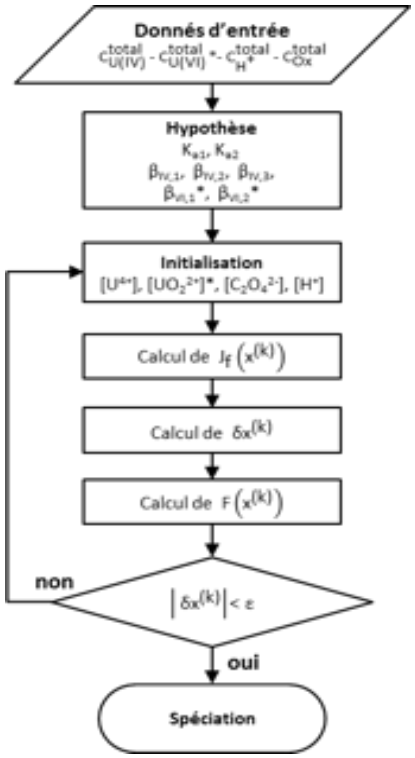


Figure I.1 – *Schéma de l'algorithme de spéciation du système uranium-oxalate.*

I.2. ALGORITHME DE SOLUBILITE

Ce deuxième algorithme permet de calculer la solubilité à partir des données expérimentales. Il est basé sur :

- le calcul de spéciation comme l'algorithme précédent. Dans ce cas, les espèces et les constantes liées à l'uranium VI ne sont pas considérées. Les fonctions retenues correspondent donc à f_1, f_3 et f_4, constituant une matrice *jacobienne* 3x3 (au lieu de 4x4).

- La minimisation de l'écart de la fonction de l'*Equation I.1.11* à l'aide de la *Méthode de Levenberg-Marquand* :

$$\min\left(\sqrt{\sum\left(K_{PS}^{i} - \overline{K_{PS}}\right)^2}\right) \qquad \text{(I.1.11)}$$

Pour chaque acidité, nous obtenons donc, quatre constantes apparentes ($\beta_{IV,1}$, $\beta_{IV,2}$, $\beta_{IV,3}$, K_{PS}).

De la même manière que précédemment, la nouvelle matrice *jacobienne* est résolue avec *Maple* et les nouvelles équations obtenues sont insérées dans *Excel VBA*, où les calculs et itérations de l'algorithme sont effectués.

NOTA *: La constante K_{PS} prise en compte pour la modélisation est $K_{PS,B}$ (voir discussion dans le Paragraphe 3.1.5.2).*

L'algorithme est détaillé sur la *Figure I.2*.

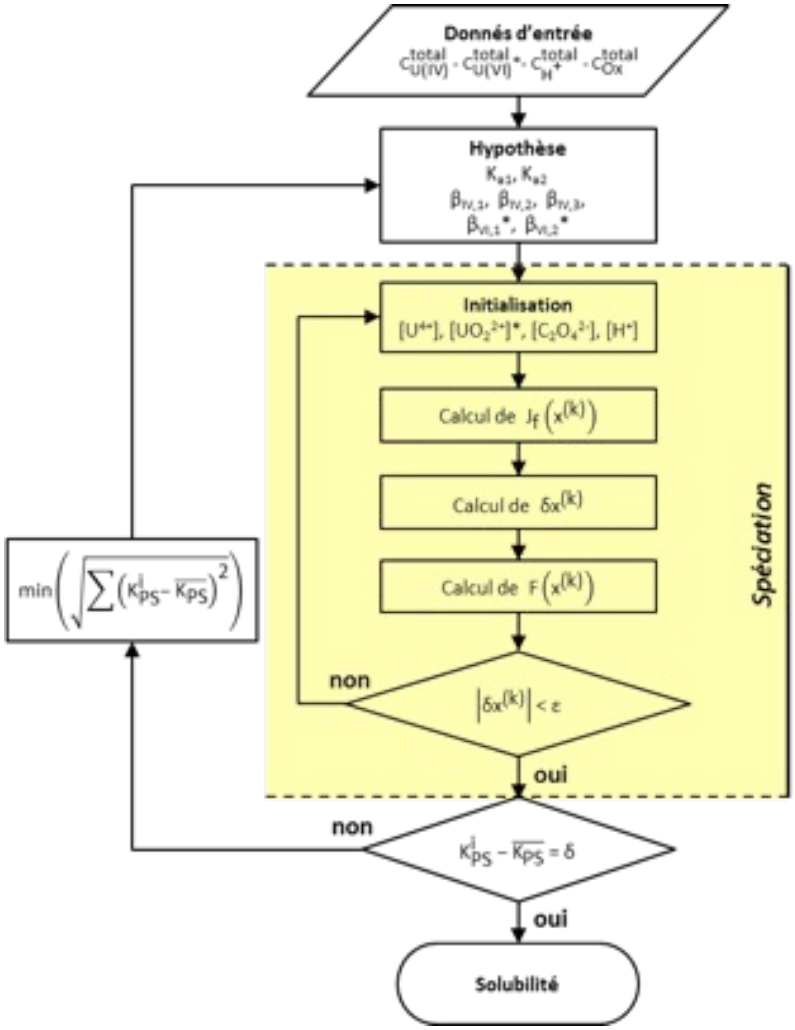


Figure I.2 – *Schéma logique de l'algorithme de modélisation global de la spéciation et de la solubilité du système uranium-oxalate.*

Le modèle comprend deux boucles de calcul : une boucle générale, pour le calcul de la solubilité, et une boucle pour le calcul de la spéciation.

La procédure de construction de ce modèle est la suivante :

1. Initialement, des valeurs de solubilité théoriques sont calculées à partir des constantes de complexation et du produit de solubilité, prises de la littérature (c.f. *Tableau 2.2.2*).

2. Ensuite, des données aléatoires de solubilité sont supposées afin de recalculer les constantes. Cela s'effectue en résolvant la boucle de spéciation, et en optimisant K_{PS} de sorte que la valeur de chaque itération K_{PS}^{i} soit proche de la moyenne de toutes les itérations $\overline{K_{PS}}$.

I.3. NIVEAU DE CONFIANCE DU MODELE

Les valeurs des constantes de complexation et de précipitation de l'oxalate d'uranium IV de [Costenoble 2009] sont valables pour une force ionique de 1N. Afin de pouvoir utiliser la méthode de calcul précédemment montrée à des acidités pour lesquelles il n'y a pas de données de référence, il est nécessaire d'effectuer une étude de sensibilité.

I.3.1. INITIALISATION DES CONSTANTES

Nous nous intéressons à l'influence de l'initialisation du système. Pour cela, nous avons fait varier les valeurs des constantes de [Costenoble 2009] comme indiqué dans le *Tableau I.2*.

***Tableau I.2**- Résultat de l'identification des constantes par le modèle de spéciation.*

Initialisation [Costenoble 2009] x	$\beta_{IV,1}$	$\beta_{IV,2}$	$\beta_{IV,3}$	$K_{PS,B}$
0,5	4,875E+08	3,557E+16	1,918E+21	8,111E-22
1	***4,874E+08***	***3,557E+16***	***1,918E+21***	***8,112E-22***
10	4,870E+08	3,554E+16	1,917E+21	8,118E-22
100	4,815E+08	3,520E+16	1,897E+21	8,198E-22

Nous constatons que les constantes de complexation et de précipitation optimisées par résolution du système restent très proches quelles que soient les valeurs d'initialisation.

I.3.2. INFLUENCE DE LA PRECISION DES DONNEES DE SOLUBILITE

La précision de la méthode a été évaluée en appliquant des erreurs aléatoires sur les mesures expérimentales de solubilité. Le *Tableau I.3* montre l'erreur relative du recalcul des constantes. Nous avons fait les valeurs expérimentales pour observer l'impact sur les valeurs des constantes optimisées de ±5%, ±10% et ±20% :

***Tableau I.3** - Etude de sensibilité des constantes de complexation et de précipitation optimisées aux valeurs de solubilité.*

Erreur	**Constantes recalculées**				**Erreur relative**			
	$\beta_{IV,1}$	$\beta_{IV,2}$	$\beta_{IV,3}$	K_{PS}	% $\beta_{IV,1}$	% $\beta_{IV,2}$	% $\beta_{IV,3}$	% K_{PS}
-20%	5,304E+08	4,774E+16	2,396E+21	4,915E-22	8,8%	34,2%	24,9%	-39,4%
-10%	5,066E+08	4,084E+16	2,128E+21	6,408E-22	3,9%	14,8%	11,0%	-21,0%
-5%	4,968E+08	3,806E+16	2,018E+21	7,230E-22	1,9%	7,0%	5,2%	-10,9%
0%	4,874E+08	3,557E+16	1,918E+21	8,112E-22	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
5%	4,777E+08	3,329E+16	1,824E+21	9,066E-22	-2,0%	-6,4%	-4,9%	11,8%
10%	4,673E+08	3,117E+16	1,735E+21	1,011E-21	-4,1%	-12,4%	-9,5%	24,6%
20%	4,418E+08	2,721E+16	1,559E+21	1,255E-21	-9,3%	-23,5%	-18,7%	54,7%

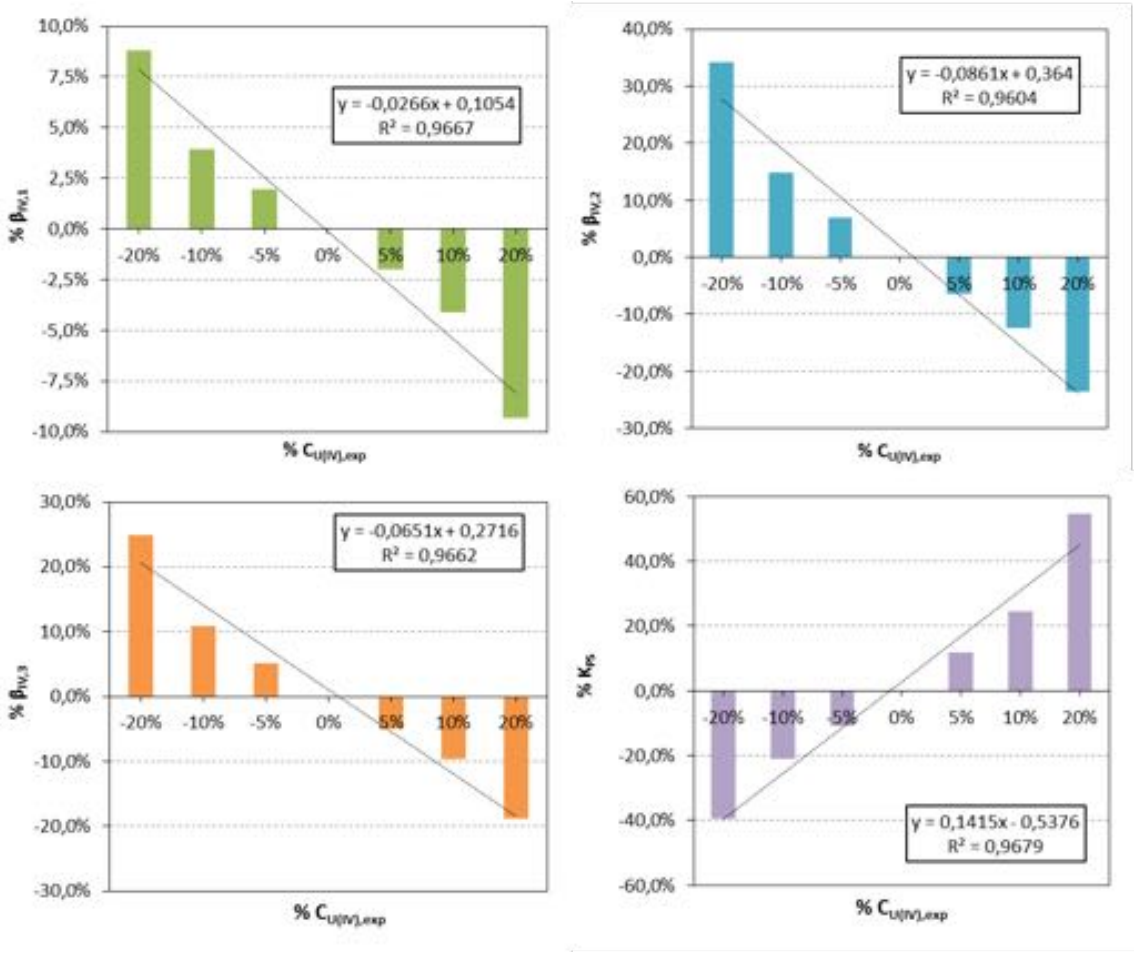


Figure I.3 – *Etude de sensibilité du modèle.*

D'après l'observation des résultats de la *Figure I.3*, le modèle est très sensible à la précision des valeurs mesurées expérimentalement pour la solubilité. Les constantes de complexation sont sous-estimées lorsque les valeurs de solubilité sont surestimées, et inversement, la constante de précipitation est surestimée lorsque les valeurs de solubilité sont surestimées.

Références

DEGISTER, G., CHOPPIN, G.R. 1975. *Transurane - D1*. Spinger - Verlag, Berlin.

QUARTERONI, A., SALERI, F., GERVASIO, P. 2008. *Calcul scientifique. Cours, exercices corrigés et illustrations en MATLAB et Octave*. 2° Ed., Springer-Verlag Italia, Milano.

II. REACTIFS

II.1. Matière nucléaire 216

II.2. Ajout de l'agent complexant. L'Acide oxalique 217

II.3. D'autres produits chimiques 217

II.2.1. Acide nitrique 217

II.2.2. Nitrate d'hydrazinium 218

II.1. MATIERE NUCLEAIRE

La matière nucléaire consiste en une solution acide de nitrate uraneux fournie par Areva Mines – SEPA (Service d'Etudes de Procédés et Analyses) provenant de Bessines. Ses propriétés chimiques sont :

Tableau II.1- *Propriétés de la solution de matière nucléaire.*

$[U_{total}]$	[U(IV)]	$[H^+]$	$[N_2H_5^+]$
g/L	*g/L*	*mol/L*	*mol/L*
121,8	119,7	0,84	0,16

Cette solution a été préparée par la méthode de réduction du nitrate d'uranyle par l'hydrogène au sein d'un autoclave, en présence d'un catalyseur à base de platine sur support de silice (brevet COGEMA). Puis, une quantité minimale de nitrate d'hydrazinium est ajoutée afin de fixer l'uranium au degré d'oxydation tétravalent. La réaction a lieu en milieu acide, afin d'éviter l'hydrolyse de l'uranium.

La solution est toujours gardée à des températures d'environ 5°C et à l'abri de la lumière, l'objectif étant d'éviter l'oxydation de l'uranium IV et la dégradation du nitrate d'hydrazinium.

La pureté en uranium IV de cette solution initiale est suivie au cours du temps.

Etant donné que la température expérimentale a été fixée à 25°C, la densité de la solution de nitrate uraneux a été mesurée à cette température à des différentes concentrations (c.f. *Figure II.1*):

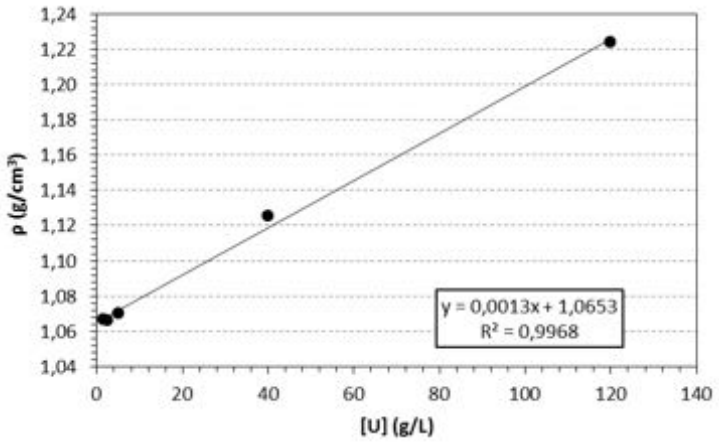


Figure II.1 – *Densité du nitrate uraneux à 25°C.*

L'équipement de mesure utilisé est un densimètre marque *Anton Paar* modèle *DMA 48*. La connaissance de ces valeurs aide à l'estimation de la densité de la phase liquide au sein du réacteur.

II.2. AJOUT DE L'AGENT COMPLEXANT. L'ACIDE OXALIQUE

L'acide oxalique est un diacide faible comportant deux fonctions carboxyliques « –COOH ». Sa forme déprotonée, le ligand chélate bidentate de formule $C_2O_4^{2-}$, est l'agent de précipitation de l'oxalate d'uranium IV.

Le produit chimique utilisé pour la préparation de la solution d'acide oxalique utilisée est la poudre d'acide oxalique di-hydratée (M = 126,07 g/mol) de pureté 99,5%, (de solubilité de 95 g/L et densité de 1,65 g/cm^3 à 20°C). Etant donné que la solution d'acide oxalique utilisée est toujours d'une concentration de 0,70 mol/L, 88,25 g de poudre doivent être dissous dans de l'eau déminéralisée, de 1,0262 g/cm^3 de densité mesurée à 25°C.

Quand l'acide oxalique se trouve en milieu nitrique de concentration supérieure à 6 mol/L, il est détruit selon le mécanisme de la réaction [*Pasquiou 1982*] :

$$H_2C_2O_4 + HNO_3 \longleftrightarrow 2\,CO_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O \qquad (II.1)$$

II.3. D'AUTRES PRODUITS CHIMIQUES

II.2.1. ACIDE NITRIQUE

L'acide nitrique est utilisé afin d'ajuster l'acidité désirée. La présence d'oxydes lors de sa décomposition par la lumière (*Équation II.2*) lui donne une coloration jaune facilement comparable avec le caractère incolore de son état pur :

$$HNO_3 \xleftrightarrow{hv} 2\,H_2O + 4\,NO_2 + O_2 \qquad (II.2)$$

, avec « E = hv », étant « E » l'énergie d'un photon, « h » la constante de Planck et «v » la fréquence de lumière.

Pour cette raison, les solutions d'acide nitrique doivent se conserver dans des flacons opaques.

L'acide nitrique concentré est le plus couramment commercialisé à une pureté entre 65-70% et une densité d'environ 1,40 g/cm^3. Dans ce travail, des acides de 65% et de 68,6% sont utilisés.

Le degré d'oxydation de l'azote dans l'acide nitrique est +5, lui conférant une forte aptitude oxydante [*García 1996*], renforcée par l'apparition des ions nitrites, encore plus oxydants, suivant l'équilibre en solution de l'*Equation II.3* :

$$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \longleftrightarrow NO_2^- + H_2O \qquad (II.3)$$

Afin d'éviter cet équilibre, un agent antioxydant est nécessaire, comme par exemple, le nitrate d'hydrazinium.

II.2.2. NITRATE D'HYDRAZINIUM

Afin de stabiliser l'uranium à l'état d'oxydation tétravalent, l'addition d'une molécule anti-nitreuse, e.g. l'hydrazine (N_2H_4), ou plus couramment utilisée sous la forme de nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5^+NO_3^-$), est indispensable. Les ions NO_2^-, originaires des équilibres de l'acide nitrique en solution source de l'oxydation de l'uranium IV en uranium VI, réagissent préférentiellement et rapidement avec les ions hydrazinium $N_2H_5^+$, qui ne sont pas renouvelés. Donc, la concentration d'hydrazine diminue avec le temps, ce qui implique une surveillance et un réajustement si nécessaire.

La solution de nitrate d'hydrazinium n'est pas disponible dans le commerce. Elle est synthétisée en laboratoire par une réaction exothermique de neutralisation acide-base qui a lieu en ajoutant l'acide nitrique 65% à une solution d'hydrate d'hydrazinium concentré (20,6 mol/L), au sein d'un bain thermostaté et en suivant le pH (c.f. *Equation II.4*) :

$$N_2H_5OH + HNO_3 \longleftrightarrow N_2H_5NO_3 + H_2O \qquad \text{(II.4)}$$

La solution que nous avons utilisée pour nos manipulations est caractérisée par une concentration de 9,34 mol/L dosée par la méthode du DMAB (voir *Annexe III*).

Références

GARCÍA PÉREZ, J.A. 1996. Química. Teoría y Problemas.

PASQUIOU 1982. Rapport CEA.

III. TECHNIQUES DE MESURE : PHASE LIQUIDE (SUPPLEMENT)

III.1. Spectrophotométrie ultraviolet - visible 220
III.1.1. Loi de Lambert-Beer 220
III.1.2. Analyse des mélanges 221
III.1.3. Spectres caractéristiques de l'uranium en solution 222
III.2. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) 224
III.3. Carbone Organique Total (COT) 225

Différentes techniques ont été utilisées pour analyser les solutions mises en œuvre dans les essais de précipitation.

III.1. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLET - VISIBLE

La spectrométrie UV-Vis est très couramment utilisée pour la mesure d'échantillons liquides, sans particules en suspension.

La cellule, aussi appelée cuve, où la solution est introduite, est placée dans un endroit fermé et obscur dans le spectrophotomètre. Normalement, elles ont la forme de prismes de base carrée ou rectangulaire, avec toutes les faces polies et perpendiculaires. Le paramètre le plus important est le parcours optique « l ». Le matériel de fabrication doit permettre de transmettre en ligne droite le faisceau de lumière, avec une transmission maximale : c'est-à-dire transparent à la longueur d'onde choisie de lumière monochromatique. Le verre et le plastique sont adaptés à la lumière visible, le quartz peut être utilisé pour la lumière visible et l'ultraviolet (c.f. *Figure III.1*). Celles en plastique sont jetables après une utilisation, contrairement à celles en verre et en quartz. Ces dernières doivent être manipulées avec précaution pour éviter les rayures et traces de doigts qui peuvent absorber la lumière ou la disperser loin du détecteur introduisant une source d'erreurs. Il est également important de vérifier que le trajet face à faisceau est bien dans la solution et qu'il n'y a pas de bulles d'air dans la solution, car elles constituent également une source potentielle d'erreurs.

Un faisceau de lumière monochromatique traverse la cellule, et le signal est enregistré dans un détecteur.

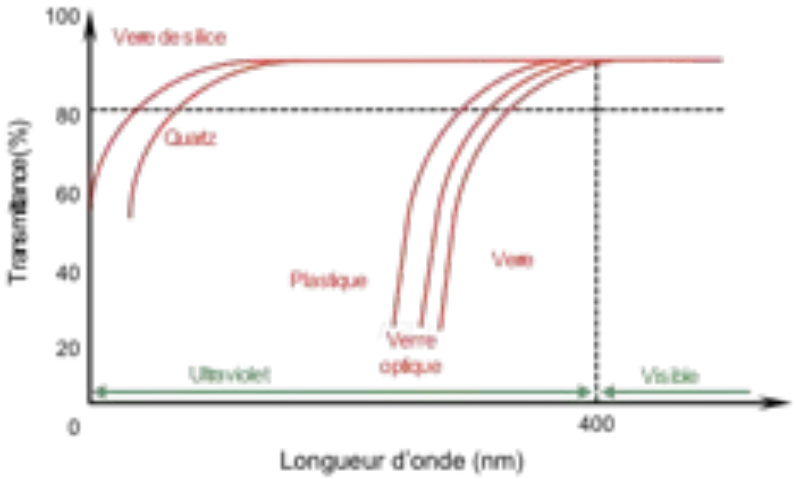


***Figure III.1** – Transmittance des matériaux de fabrication des cellules spectrophotométriques par rapport à la longueur d'onde.*

III.1.1. LOI DE LAMBERT-BEER

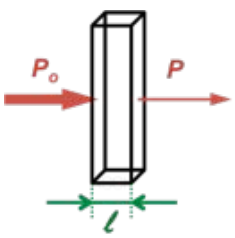


***Figure III.2** – Représentation du phénomène d'absorption.*

La *Figure III.2* montre le phénomène d'absorption, où un faisceau de lumière monochromatique traverse la cuve contenant la solution avec une espèce moléculaire absorbante de concentration « c ». Comme

conséquence des interactions entre les photons et les particules absorbantes, la puissance du faisceau diminue de « P_0 » à « P ». La transmittance « T » de la solution est la fraction de la radiation incidente transmise selon l'*Équation III.1* :

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad \text{et} \qquad \%\,T = 100 \cdot \frac{P}{P_0} \tag{III.1}$$

La Loi de Lambert-Beer postule que l'absorbance « A », aussi appelée Densité Optique «DO_λ», pour une longueur d'onde «λ» est donnée par la formule suivante :

$$A_\lambda = \log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \log(T) = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \tag{III.2}$$

, avec l'absorptivité molaire « ε en $L{\cdot}cm^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ », le parcours optique « l en cm » et la concentration « c en $mol{\cdot}L^{-1}$ ».

III.1.2. ANALYSE DES MELANGES

La Loi de Lambert-Beer est valable également pour les solutions contenant plusieurs espèces absorbantes, lorsqu'il n'y a pas interaction entre elles. Pour un system multicomposants :

$$DO^{\lambda}_{Totale} = \sum_{i}^{n} DO^{\lambda}_{i} = \sum_{i}^{n} \varepsilon^{\lambda}_{i} \cdot l \cdot c_i \tag{III.3}$$

, les absorbances sont additives à une même longueur d'onde. La détermination de la composition d'un mélange est possible en connaissant les absorbances respectives à différentes longueurs d'onde. Par exemple, pour « λ' » et « λ'' » la *Figure III.3* décrit l'additivité des spectres et les densités optiques peuvent être calculées à partir des *Equations III.4 et III.5* :

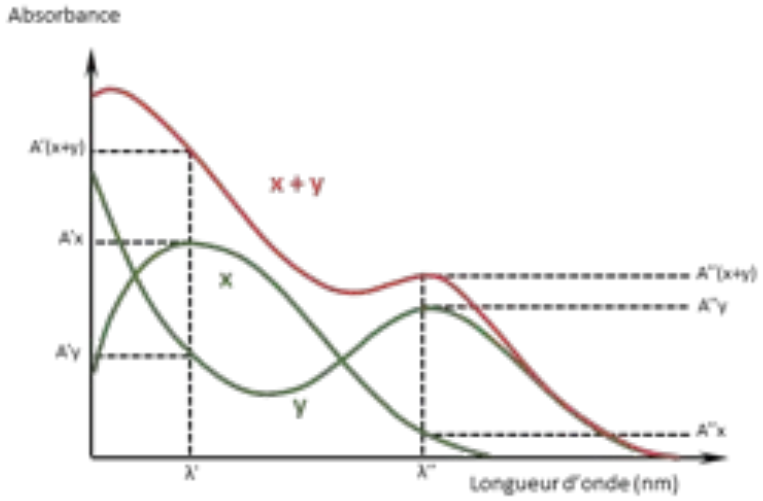


Figure III.3 – *Spectres d'absorption pour un mélange à deux composants.*

$$DO'_{\lambda'}(x+y) = [x] \cdot \varepsilon(x)_{\lambda'} + [y] \cdot \varepsilon(y)_{\lambda'} \tag{III.4}$$

$$DO'_{\lambda''}(x+y) = [x] \cdot \varepsilon(x)_{\lambda''} + [y] \cdot \varepsilon(y)_{\lambda''} \tag{III.5}$$

À partir des spectres des espèces pures « x » et « y », les valeurs des absorptivités molaires « ε » peuvent s'obtenir. Les inconnues sont les concentrations de « x » et « y » aux deux longueurs d'onde, conduisant à un système linéaire d'équations.

III.1.3. SPECTRES CARACTERISTIQUES DE L'URANIUM EN SOLUTION

Sur la base des aspects théoriques précédents, Andrieu-Bertrand définit dans le cadre d'essais de croissance cristalline l'absorbance moyenne de l'oxalate d'uranium IV en solution nitrique comme la contribution des espèces oxalate « n = 1, 2 et 3 », tout en négligeant celles liées aux nitrates [Andrieu-Bertrand 1999].

Un des pics caractéristiques de l'ion uranium IV libre est placé à la longueur d'onde de 646,5 nm. Le spectre de l'uranium IV est constitué par la superposition des bandes spectrales associées aux espèces oxalate pour une longueur d'onde donnée, l'expression de la densité optique étant :

$$DO(\lambda) = l \cdot \left(\varepsilon_{li}(\lambda)\cdot\left[U^{4+}\right] + \varepsilon_1(\lambda)\cdot[U(C_2O_4)^{2+}] + \varepsilon_2(\lambda)\cdot[U(C_2O_4)_2] + \varepsilon_3(\lambda)\cdot[U(C_2O_4)_3^{2-}]\right) \qquad (III.6)$$

, avec le coefficient d'extinction des ions libres d'uranium IV « ε_{li} », le coefficient d'extinction du complexe mono-oxalate d'uranium IV « ε_1 », le coefficient d'extinction du complexe di-oxalate d'uranium IV « ε_2 », le coefficient d'extinction du complexe tri-oxalate d'uranium IV « ε_3 » et le parcours optique « l ».

Cette stratégie peut être suivie pour l'étude spectrophotométrique UV-Vis par déconvolution spectrale des ions oxalate d'uranium IV en solution à partir des spectres de référence de [Costenoble 2009].

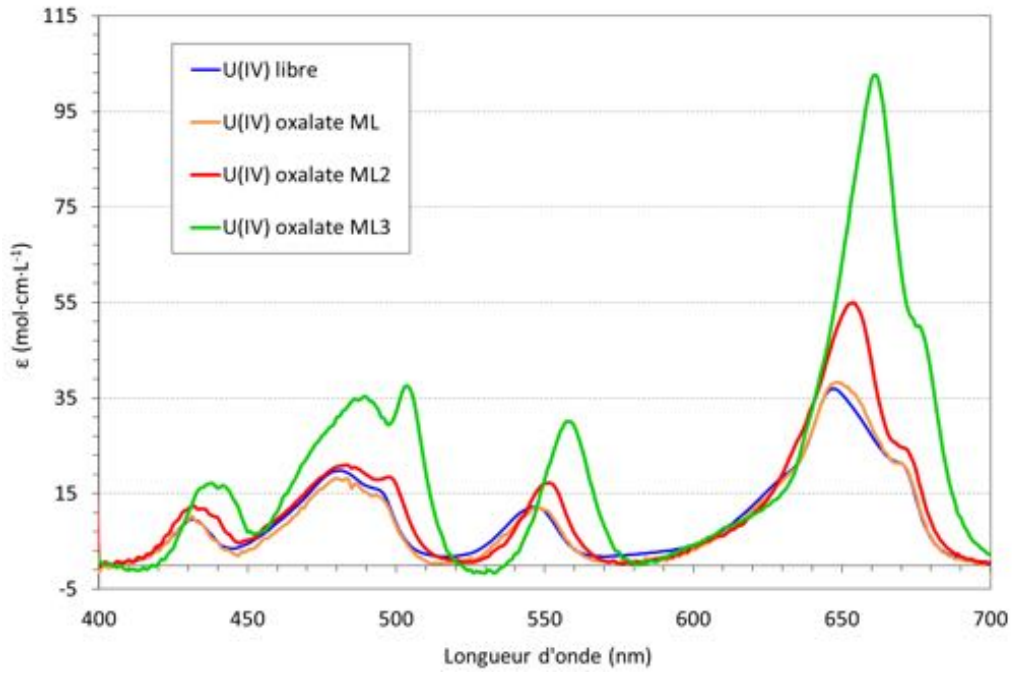


Figure III.4 – *Spectres de référence des espèces uranium IV libre et des trois premiers complexes (uranium IV)-oxalate à une acidité 1N [Pochon et al. 2000] [Costenoble 2009].*

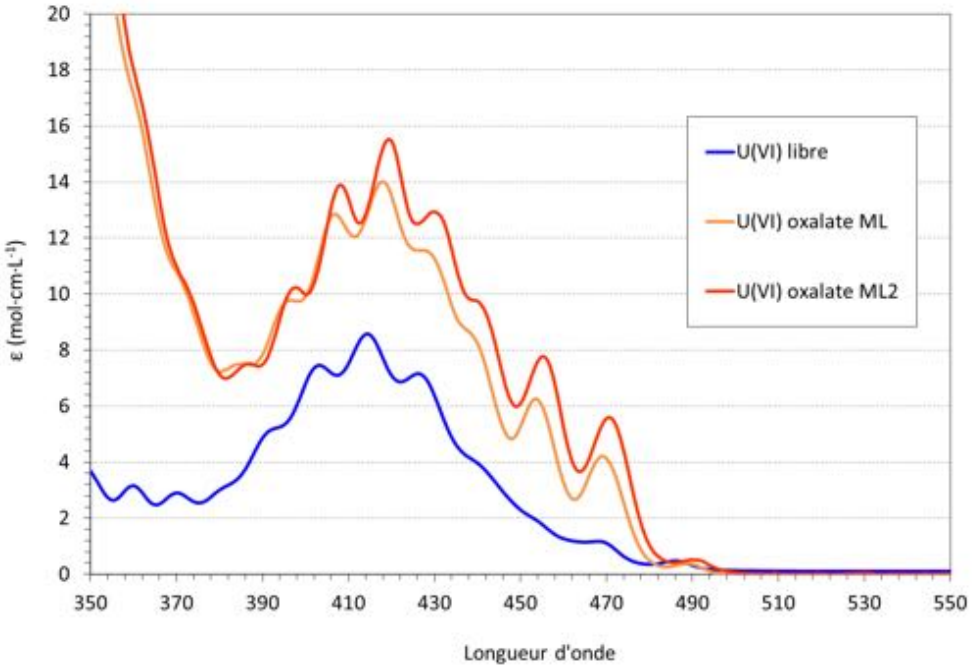


Figure III.5 – *Spectres de référence des espèces uranium VI libre et des deux premiers complexes (uranium VI)-oxalate à une acidité 1N [Pochon et al. 2000] [Costenoble 2009].*

Costenoble a réalisé une étude de suivi de la complexation de l'oxalate d'uranium IV par spectrométrie UV-Vis avec des cellules de 5 cm de trajet optique [Costenoble 2009]. Les réactions de complexation entre les ions oxalate et uranium IV introduisent des modifications spectrales, mais il n'est pas possible de déduire directement la nature des espèces formées ainsi que leur spectre étalon. L'auteur poursuit alors par la quantification des espèces en solution par une analyse chimiométrique et une modélisation. Les spectres de référence trouvés pour l'oxalate d'uranium IV et d'uranium VI sont rassemblés dans les *Figures III.4 et III.5*.

- ***Coefficient de corrélation pour l'oxalate d'uranium VI***

Un coefficient de corrélations « ε_{corr} » peut être défini selon l'*Equation III.8* :

$$DO(\lambda) = l \cdot C_{U(VI)} \cdot \varepsilon_{corr}(\lambda) \qquad \text{(III.8)}$$

, calculé à partir de la concentration d'analyte initialement connue et de la « DO » mesurée :

$$\varepsilon_{corr}(\lambda) = \frac{DO_{initiale}(\lambda)}{l \cdot C_{U(VI)}} \qquad \text{(III.9)}$$

Afin de trouver un coefficient de corrélation, nous avons préparé des étalonnages de l'oxalate d'uranium. Des solutions de différentes concentrations d'oxalate d'uranyle à différentes acidités et à un excès oxalique de 0,05M ont été élaborées à partir de solutions de nitrate d'uranyle. Puis, elles ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Par application de l'*Equation III.9*, des coefficients de corrélation ont été calculés (c.f. *Figure III.6*).

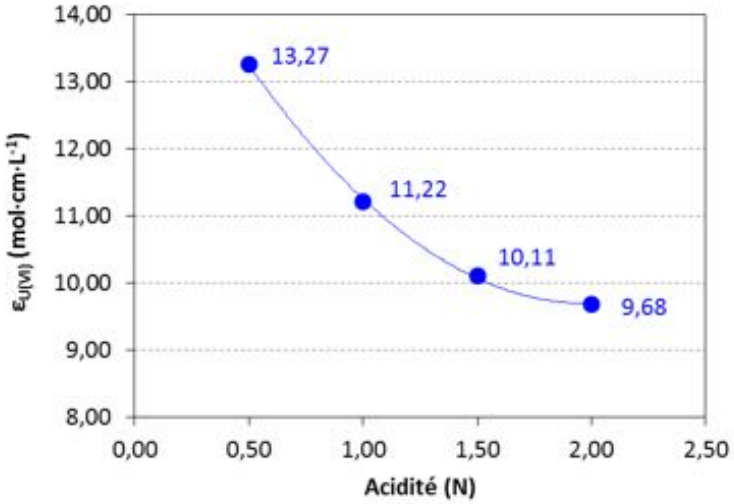


Figure III.6 – *Dépendance du coefficient de corrélation de l'oxalate d'uranium VI par rapport à l'acidité nitrique avec un excès oxalique de 0,05M.*

Ces valeurs sont utilisées pour le dosage de l'uranium VI en solution au cours des essais de précipitation.

Cette démarche ne peut pas être mise en place pour l'oxalate d'uranium IV en raison de la précipitation de l'$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ lors de l'ajout d'acide oxalique.

III.2. SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE (ICP-AES)

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») sont des méthodes physiques d'analyse chimique permettant de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un échantillon liquide, dans une fourchette allant du dixième de µg/L à quelques dizaines de mg/L.

La solution à analyser est vaporisée sous une forme finement divisée dans le cœur d'un plasma d'argon pouvant atteindre 8000K.

La spectrométrie d'émission optique (ICP-OES ou ICP-AES) mesure la lumière émise à des longueurs d'onde caractéristiques propres à un élément déterminé. L'intensité de la lumière émise par un échantillon est comparée à celles d'un ensemble de solutions étalons de concentrations connues et mesurées dans les mêmes conditions (droite de calibration) [*Frayret et al .2012*] [*Rouessac et Rouessac 2000*].

Dans ce travail, la droite de calibration est construite à partir d'un étalonnage entre 0 et 20 mg/L, qui comprend huit solutions de différentes concentrations de nitrate d'uranyle à 2% d'acidité nitrique. L'ICP-AES mesure l'intensité à la longueur d'onde de 385,958 nm et l'assigne à la concentration initiale de l'étalon.

III.3. CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

Le dosage des ions oxalate peut être réalisé par la mesure du Carbone Organique Totale (COT).

Le principe de la méthode est la combustion du carbone avec formation du CO_2 et analysé par infrarouge. La *Figure III.7* montre un schéma de de la méthode utilisée :

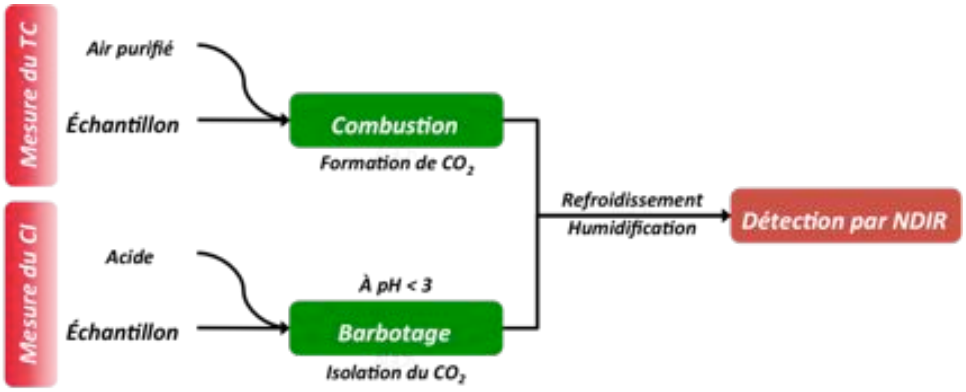


Figure III.7 - *Schème de la méthode de dosage du COT.*

Pour la mesure du COT, le carbone des constituants organiques sont transformés sous forme de dioxyde de carbone (CO_2). Cette oxydation peut se faire par combustion catalytique sur platine à 680°C, soit par l'oxygène (O_2) à 1350°C, par rayonnement UV-Vis (photo-oxydation ou UV-persulfate oxydation) ou par des oxydants chimiques (e.g. par persulfate à température élevée). L'équipement utilisé dans ce travail réalise une combustion catalytique à 680°C.

Après chaque étape, la mesure du CO_2 est effectuée par un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR), *Non-Dispersive Infrared*, fournissant le carbone total (CT), *Total Carbon* (*TC*) et le carbone inorganique (CI), *Inorganic Carbon* (*IC*). Ainsi, la concentration du carbone organique dissous est obtenue par soustraction du CT et du CI. Les mesures réalisées ont une reproductibilité de 1,5%.

Les échantillons doivent être filtrés et dilués dans la matrice (eau déminéralisée) avant de les insérer dans l'équipement.

Huit étalons entre 0 et 70 mg/L sont préparées à partir d'une solution standard de 1 g/L. A partir de ces solutions, l'appareil mesure le signal de l'analyte, qui ultérieurement sera traduit en une droite de calibration.

Références

ANDRIEU-BERTRAND, M. 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique du plutonium, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine INPL/ENSIC, Nancy.

COSTENOBLE, S. 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

FRAYRET, J., MERMET, J.M., PAUCOT, H. 2012. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur,* P2 719v2, 1-21.

POCHON, P., MOISY, Ph., DONNET, L., DE BRAUER, C., BLANC, P. 2000. Investigation of neptunium (VI) complexation by $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ by visible/near infrared spectrophotometry and factor analysis. Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 3813-3818.

REGNAUD, F. 1989. Chimie de l'uranium et des éléments transuraniens - Méthodes d'analyse.

ROUESSAC, F., ROUESSAC, A. 2000. Spectrométrie d'émission atomique. *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes (5ème Edition*), Dunod, Paris, 245-258.

IV. TECHNIQUES DE MESURE : PHASE SOLIDE

IV.1. Granulométrie 228
IV.1.1. Facteurs de forme 228
IV.1.2. Granulométrie à Diffraction Laser 229
IV.1.3. Le Granulomètre Laser 231
IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 236
IV.3. Diffraction de Rayons X (DRX) 237
IV.3.1. La Loi de Bragg 237
IV.3.2. Principe de la DRX 238
IV.3.3. Préparation des Échantillons 238
IV.3.4. Spectres DRX des Actinides Tétravalentes 238

IV.1. GRANULOMETRIE

IV.1.1. FACTEURS DE FORME

Tout d'abord, pour bien réaliser la caractérisation des solides, il est important de définir les paramètres les plus couramment utilisés lors de l'analyse des particules.

Même si la forme réelle d'une particule n'est pas sphérique, cette géométrie est toujours prise en compte comme référence. Différents *facteurs de forme* « ϕ » peuvent être introduits :

$$V = \phi_V \cdot L^3 \qquad \text{(IV.1)}$$

$$A = \phi_S \cdot L^2 \qquad \text{(IV.2)}$$

$$L_C = \phi_L \cdot L \qquad \text{(IV.3)}$$

, avec le *facteur de forme volumique* « ϕ_V », le *facteur de forme surfacique* « ϕ_S », le *facteur de forme des dimensions de la particule* « ϕ_L », le *volume* « V », la *surface* « A » et la *dimension caractéristique* de la particule « L ».

Wadell définit un *facteur de sphéricité* en prenant en compte l'aire d'une sphère de même volume que la particule rapportée à la surface réelle de la particule [Wadell 1994] :

$$\phi_{sphéricité} = \frac{\left(6\phi_V/\pi\right)^{2/3}}{\phi_S/\pi} \qquad \underbrace{0}_{\text{particules en aiguille}} < \phi_{sphéricité} < \underbrace{1}_{\text{particules sphériques}} \qquad \text{(IV.4)}$$

Les facteurs de forme les plus courants sont [David 1996] :

Tableau IV.1- *Facteurs de forme associés à des cristaux de géométrie classique [David 1996].*

Forme géométrique	L				$\phi_{sphéricité}$
	Le plus grand côté		Moyen côté		
	ϕ_V	ϕ_S	ϕ_V	ϕ_S	
Sphère	0,524	3,142	0,524	3,142	1,000
Tétraèdre parfait	0,118	1,732	0,182	2,309	0,680
Octaèdre parfait	0,471	3,464	0,471	3,464	0,850
Prisme hexagonal	0,867	5,384	2,600	11,200	0,820
Cube	1,000	6,000	1,000	6,000	0,810
Aiguille [10.1.1]	0,010	0,420	10,000	42,000	0,530
Aiguille [10.10.1]	0,100	2,400	0,100	2,400	0,430

IV.1.2. GRANULOMETRIE A DIFFRACTION LASER

La granulométrie est une technique utilisée pour la mesure de la distribution de taille des particules présentes au sein d'échantillons par voie sec (poudres, farines, sables,…) ou humide (sirops, émulsions, suspensions,…).

Cette technique granulométrique a comme principaux avantages :

- **Large plage dynamique de taille de particules** : du submicronique (quelques centaines de nanomètres) au millimètre.
- **Rapidité de mesure** : moins d'un minute pour 2000-4000 lectures d'un même échantillon.
- **Répétabilité** : de grands nombres de particules sont échantillonnés à chaque mesure.
- **Surveillance et contrôle du processus** de dispersion des particules.
- **Absence de calibration** : vérification par des étalons standards.

De plus, la granulométrie est une technique parfaitement établie, couverte par la norme ISO 13320 [ISO 13320:2009].

A. PRINCIPES DE LA GRANULOMETRIE LASER

Le granulomètre à diffraction laser est basé sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. A partir de la **Théorie de Mie** de diffusion de la lumière, les données d'intensité diffusée en fonction de l'angle servent pour le calcul la taille des particules (plus concrètement la distribution granulométrique des particules sur la base d'un modèle sphérique équivalent en volume) qui ont créé l'image de diffraction.

La poudre est transportée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Lorsque le faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction par mesure de la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon contenant une suspension.

L'intensité du rayonnement diffractée et l'angle de diffraction dépendent de la taille des particules. La lumière diffractée est recueille par un détecteur multiéléments. Prenant comme référence le faisceau laser :

- les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles,
- les petites particules diffusent la lumière à des angles plus importants.

De cette manière, la **tâche d'Airy** peut être calculée et son étendue permet la détermination de la taille des grains.

La taille des particules est couramment représentée par le diamètre de la sphère équivalente de même volume que la particule.

L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriée, selon les théories de Fraunhofer ou de Mie. Même si chaque théorie est utilisée pour des tailles plus petites ou plus grandes, il est nécessaire d'être prudent dans le cas de particules inférieures à 50 µm ou de particules relativement transparentes.

- ***Théorie de Fraunhofer***

La théorie de Fraunhofer s'applique aux grandes particules par rapport à la longueur d'onde, sans considérer les phénomènes de diffusion et d'absorption. Les hypothèses prises en compte sont :

- particules sphériques, non poreuses et opaques,
- diamètre « d » supérieur à la longueur d'onde « I »,
- particules suffisamment distantes entre elles,
- déplacement aléatoire,
- toutes les particules présentent une diffraction d'efficacité identique.

Cette théorie est basée sur la **forme d'Airy** : figure de diffraction, représentant un disque central, et des cercles concentriques de plus en plus atténués, dont les caractéristiques sont :

- circulaire, constituée d'anneaux concentriques, où l'intensité du signal est fonction du rayon, et dont l'espacement et la taille des anneaux sont liés à la granulométrie,
- le premier angle, zéro, est lié au *diamètre* « d » par « 1,22·l·f/d », avec « f » la *longueur focale*, constituant le premier zéro sur le détecteur,
- 75% de l'énergie totale est concentré dans le premier lobe.

Les schémas de diffraction de particules de taille identique convergent au même point.

La Théorie de Fraunhofer est une approche simple qui ne nécessite pas de connaître les propriétés optiques de l'échantillon. Cette approximation fournit des bons résultats pour les particules supérieures à 60 µm.

- ***Théorie de Mie***

Le modèle de Mie prend en compte la diffraction et la diffusion de la lumière autour de la particule dans son milieu. Pour les petites particules, il faut utiliser la théorie de Mie.

Cette théorie suppose que les propriétés optiques de l'échantillon mesuré et du dispersant, c'est-à-dire, l'indice de réfraction sont connus. Les indices réfractifs complexes de l'échantillon et du milieu sont représentés sous la forme :

$$n = a + b\,i \qquad \text{(IV.5)}$$

, constitués de deux parties :

- **Partie réelle** : *indice de réfraction standard* « a »,
- **Partie imaginaire** : représentative de l'absorption « b ».

IV.1.3. LE GRANULOMETRE LASER

Le granulomètre utilisé est le *Malvern Mastersizer 3000*, accompagné d'un logiciel qui permet :

- l'acquisition et le traitement des données,
- la création des méthodes d'analyse (*SOP, Standard Operating Procedure*).

Il mesure la distribution granulométrique d'un échantillon, en phase liquide, contenant des particules en suspension. Cet appareil peut mesurer des plages de tailles de particules variant entre 0,01 et 3500 µm, en utilisant deux sources de lumière, rouge et bleue à 632,8 nm et 470 nm, respectivement.

A. PROTOCOLE DE MESURE PAR GRANULOMETRIE LASER

Le protocole opératoire comprend sept étapes :

1. **Identification de l'échantillon.**

2. **Entrée des indices de réfraction de l'échantillon :**

   L'échantillon correspond pour l'appareil à des particules de propriétés optiques données dans un milieu continu de propriété optique différente. Les valeurs réelle et imaginaire doivent être entrées afin de générer une matrice de calcul. Les gammes des indices de réfraction (RI) les plus courants pour différentes solutions sont indiquées dans le *Tableau IV.2* :

***Tableau IV.2**- Gammes des indices de réfraction (RI) pour différentes solutions.*

Solution	Indice de réfraction
Plastiques et élastomères	1,38 - 1,57
Composés Organiques	1,4 - 1,7
Sels minéraux	1,52 - 1,8
Oxydes métalliques	1,6 - 2,5

   Généralement, les propriétés optiques du dispersant sont relativement simples à trouver dans la documentation publiée. Ainsi, beaucoup d'instruments intègrent une base de données contenant les indices des dispersants les plus utilisés. Lorsque les propriétés optiques d'un échantillon ne sont pas connues, l'utilisateur peut mesurer ou les estimer à partir d'une approche itérative basée sur le degré d'ajustement entre les données modélisées et les données réelles collectées pour l'échantillon.

3. **Mesure du bruit de fond, de deux origines :**

   Le bruit de fond peut provenir de deux origines :

- *Electronique* : le faisceau laser est interrompu par un obturateur et l'amplitude du signal enregistré sur le détecteur représente le bruit généré par l'électronique.
- *Optique* : si sa valeur est élevée la sensibilité de l'appareil est affectée très négativement. La présence de bulles collées sur les hublots ou bien de particules mal évacuées lors du rinçage précèdent peut être remarqué lors cette étape. La forme de l'image fournie doit être une décroissance régulière.

4. **Ajustement de la concentration de l'échantillon.**

5. **Réglage de l'obscuration :**

   Le niveau d'obscuration doit être stable avant de lancer la mesure, afin d'obtenir une bonne répétabilité. Une variation de l'obscuration signifie : une désagglomération en cours ou une solubilisation du produit à mesurer. Quand, en voie liquide, des tensio-actifs ou des ultrasons sont employés, la suspension est stable.

6. **Lancement de la mesure.**

7. **Analyse des résultats.**

8. **Rinçage de l'équipement.**

B. CALCULS A PARTIR DE LA GRANULOMETRIE

Considérant une suspension, trois grandeurs peuvent être définies :

- La **surface interfaciale « S »** correspond à la somme des surfaces de toutes les particules présentes au sein de la suspension.
- Le **volume de phase dispersée « V »** correspond à la somme des volumes de toutes les particules présentes au sein de la suspension.
- Le **nombre de particules/gouttelettes « N »** correspond au nombre de particules présentes au sein de la suspension.

« ϕ_V » et « ϕ_S » permettent de relier, respectivement, le volume et la surface des cristaux à la taille caractéristique, mesurée par le granulomètre. Ces deux paramètres sont fonction du choix de cette taille caractéristique et donc du granulomètre utilisé pour les analyses.

Les paramètres les plus couramment considérés lors des analyses et du calcul granulométrique sont :

- ***Sphère équivalente***

- D_{max} : sphère ayant le diamètre maximum.
- D_{min} : sphère ayant le diamètre minimum de la particule.
- D_{sed} : sphère ayant la même vitesse de sédimentation que la particule.
- D_m : sphère ayant la même masse que la particule.
- D_v : sphère de volume équivalent à la particule.

- **D_s** : sphère ayant la même surface que la particule.
- **D_{tamis}** : sphère passant dans l'ouverture de la maille de tamis.

- ***Percentiles***

- **dv(10)** : diamètre en dessous duquel se situe 10% du volume de particules. Il suit l'augmentation de la population des fines particules.
- **dv(50)** : diamètre le plus couramment suivi, séparant la distribution en deux parties égales (médian). Il illustre le diamètre en dessous et au-dessus duquel se trouve le 50% du volume de particules. Il donne peu d'importance aux fines particules. Toute variation dans une des classes de l'histogramme n'implique pas une variation de la médiane.
- **dv(90)** : diamètre qui montre les défauts sur la fin de la distribution. Au-dessus de ce diamètre, il ne reste que le 10% du volume des plus grosses particules.

Les diamètres dv(95) et dv(99) sont parfois également utilisés.

- ***Diamètres moyens***

Définis par l'expression générale :

$$D[y,r] = \frac{1}{n_i \cdot d_i^r} \cdot \sum_{i=1}^{n} (n_i \cdot d_i^r) \qquad \text{(IV.6)}$$

, dépendant du *diamètre* « d » et du *nombre de particules* « n », pour chaque *classe de taille « i »*, trois diamètres sont définis :

- **D[1,0]** : *diamètre moyen en nombre*, il correspond à la moyenne des diamètres pondérés au numérateur en fonction du nombre de particules dans chaque classe. Ce diamètre est celui qui peut être relié à une observation microscopique.
- **D[3,2]** : *diamètre moyen en surface*, il représent la moyenne des diamètres pondérée au numérateur et au dénominateur par la surface totale de particules contenue dans chaque classe. Il est aussi appelé *Diamètre de Sauter*, et conserve la surface interfaciale « S » et le volume de phase dispersée « V », mais pas le nombre « N ».
- **D[4,3]** : *diamètre moyen en volume*, il est associé à la moyenne des diamètres pondérée au numérateur et au dénominateur par le volume total des particules contenue dans chaque classe. Il est aussi appelé *Diamètre de Brouker* ou *de Herdan*, diamètre qui conserve le volume de phase disperse « V ». Le numérateur a une puissance supérieure au dénominateur car la valeur doit rester une dimension en micron. Toute variation dans l'une des classes de l'histogramme se traduit par une variation dans la valeur du D[4,3], c'est pourquoi le D[4,3] est la valeur la plus représentative, contrairement à la médiane.

- ***Surface spécifique***

La surface spécifique affichée « S.S.A. » n'est pas une mesure réelle mais plutôt une extrapolation basée sur le diamètre moyen. Le granulomètre laser n'est pas un appareil sensible à l'état de surface des particules.

$$S.S.A. = \frac{\text{Surface totale des particules}}{\text{Poids total}} = \frac{6 \cdot \sum {}^{V_i}/_{d_i}}{\rho \cdot \sum V_i} \quad (IV.7)$$

, avec la *masse volumique des particules* « $\rho = g \cdot cm^{-3}$ », comme donnée d'entrée.

Quand les particules sont **monodisperses** (distribution de tailles homogène/uniforme) :

$$S.S.A. = \frac{6}{\rho \cdot dv(50)} \quad (IV.8)$$

Quand les particules sont **polydisperses** (distribution de tailles hétérogène/uniforme) :

$$S.S.A. = \frac{6}{\rho \cdot D[3,2]} \quad (IV.9)$$

- ***Obscuration***

L'obscuration du faisceau laser correspond à la quantité de lumière dissipée. Cette dissipation est proportionnelle à la quantité de particules en suspension, mais aussi à leurs propriétés optiques. La dissipation se fait par diffraction sur les particules et par absorption par les particules. L'obscuration aide à fixer la concentration de l'échantillon mis en suspension dans le dispersant. La plage idéale s'étend de 5 à 30% selon l'échantillon à analyser.

$$\frac{I}{I_o} = 1 - \text{Obscuration} = \exp(-T \cdot L) \quad (IV.10)$$

, avec le *coefficient d'extinction* « T » et l'*épaisseur éclairée* « L ».

- ***Concentration volumique***

La *concentration volumique* « c » est une valeur très importante qui est proportionnelle à la densité optique de l'échantillon et qui est lue par la photodiode à 0^o. Cette valeur indique la puissance instantanée du laser.

Tous les rapports contiennent cette valeur de concentration calculée par la Loi de Lambert-Beer sur chaque classe de l'histogramme puis moyennée. Une valeur incorrecte de cette concentration est une bonne indication d'un mauvais choix d'indices de réfraction.

$$c = \frac{100 \cdot \log(1 - \text{obscuration})}{-\frac{3}{2} \cdot b \cdot \sum {}^{V_i \cdot Q_i}/_{d_i}} \quad (IV.11)$$

, avec la *longueur du faisceau éclairant les particules* « b », le *pourcentage dans la classe i* « V_i », le *coefficient d'extinction dans la classe i* « Q_i » et le *diamètre moyen de la classe i* « d_i ».

- ***Span***

Le *span* est un indicateur de la largeur de la distribution de l'échantillon. Plus cette valeur est faible, plus la distribution est étroite :

$$Span = \frac{dv(90) - dv(10)}{dv(50)} \quad (IV.12)$$

Il existe d'autres *spans* qui peuvent être ajoutés à la feuille de résultat et que l'on appelle *coefficient de variation* « CV » :

$$\text{Span2} = \frac{dv(86) - dv(14)}{dv(50)} \qquad \text{(IV.13)}$$

- ***Uniformité***

L'uniformité est une mesure de la déviation par rapport à la médiane :

$$\text{Uniformité} = \frac{\sum(n_i \cdot |dv(50) - D_i|)}{dv(50) \cdot \sum n_i} \qquad \text{(IV.14)}$$

, dépendante du *diamètre moyen* « D_i » de la *classe de taille « i »*.

C. REPRESENTATION GRAPHIQUE A PARTIR DE LA GRANULOMETRIE

Le résultat obtenu des analyses granulométriques est illustré sous forme d'histogrammes ou de courbes [ISO 9276-1:1998] :

- ***Histogramme***

Il consiste en une série de rectangles dont l'aire représente la quantité relative « $\Delta Q_{r,i}(d)$ », avec :

$$\Delta Q_{r,i} = \Delta Q_r(d_{i-1}, d_i) = \overline{q_r}(d_{i-1}, d_i) \cdot \Delta d_i \qquad \text{(IV.15)}$$

$$\overline{q_{r,i}} = \overline{q_r}(d_{i-1}, d_i) = \frac{\Delta Q_r(d_{i-1}, d_i)}{\Delta d_i} = \frac{\Delta Q_{r,i}}{\Delta d_i} \qquad \text{(IV.16)}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{r,i} = \sum_{i=1}^{n} \overline{q_{r,i}} \cdot \Delta d_i = 1 = 100\% \qquad \text{(IV.17)}$$

, signifiant que la somme de toutes les quantités relatives « $\Delta Q_{r,i}$ » constitue l'aire située sous l'histogramme « $\overline{q_r}(d)$ » (c.f. *Figure IV.1.a*).

- ***Distribution cumulative***

La distribution cumulative « $Q_r(d_i)$ » (c.f. *Figure IV.1.b*) s'exprime par :

$$Q_{r,i} = \sum_{v=1}^{n} \Delta Q_{r,v} = \sum_{v=1}^{n} \overline{q_{r,v}} \cdot \Delta d_v = 1 = 100\% \quad \text{avec} \quad 1 \le v \le i \le n \qquad \text{(IV.18)}$$

Cette distribution peut être représentée sur abscisse logarithmique :

$$Q_r(d) = Q_r(\text{Ln}(d)) \qquad \text{(IV.19)}$$

- ***Distribution différentielle***

La distribution différentielle représente « $q_r(d_i)$ » (c.f. *Figure IV.1.c*) :

$$q_r(d) = \frac{dQ_{r,i}(d)}{d(d)} \quad \text{(IV.20)}$$

$$Q_{r,i}(d) = \int_{d_{imin}}^{d_i} q_r(d) \cdot d(d) \quad \text{(IV.21)}$$

Cette distribution peut être représentée en abscisse logarithmique (népérienne ou décimale):

$$\overline{\overline{q_{r,v}}}^{*}\left(\text{Ln}(d_{i-1}), \text{Ln}(d_i)\right) = \frac{\overline{q_r}(d_{i-1}, d_i)\cdot\Delta d_i}{\text{Ln}(d_i) - \text{Ln}(d_{i-1})} = \frac{\overline{q_{r,i}}\cdot\Delta d_i}{\text{Ln}\left(d_i/d_{i-1}\right)} = \frac{\Delta Q_{r,i}}{\text{Ln}\left(d_i/d_{i-1}\right)} \quad \text{(IV.22)}$$

, prenant en compte des valeurs dimensionnelles.

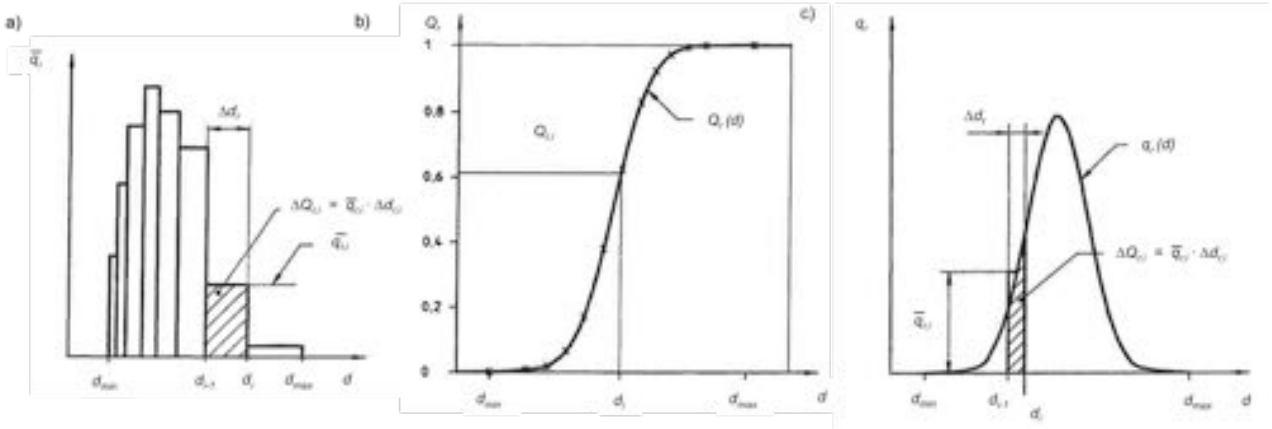


Figure IV.1- *Représentations graphiques des distributions de taille de particules :*

(a) histogramme, (b) distribution cumulative et (c) distribution différentielle.

IV.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), *Scanning Electron Microscopy* (*SEM*) en anglais, est une technique d'analyse par microscopie électronique choisie pour étudier la morphologie et la taille des poudres synthétisées. Sa profondeur de champ, permet de faire des observations directes à des grossissements compris entre 50 et 15000 (en comparaison avec les microscopes optiques limités à 1500). Les avantages de cette méthode est sa rapidité d'examen et les possibilités d'analyse à la fois qualitatives et quantitatives.

Un faisceau d'électrons monocinétique, produit dans un canon à filament de tungstène, effectue un balayage de la surface de l'échantillon par un système de déflexion à bobines électromagnétiques. L'échantillon devient alors le siège de divers phénomènes :

- Diffusion et diffraction d'électrons.
- Émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayon X et de photons.

- Absorption d'électrons.
- Création de défauts, de champs électriques et magnétiques.

Selon le détecteur utilisé, chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image.

Le mode de fonctionnement classique des MEB est le mode d'émission d'électrons secondaires, qui provoquent la génération de divers types de particules et de rayonnements suite à l'interaction électrons-matière. Ils sont captés par un détecteur formé par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur, qui transforme l'effet « objet » en signal électrique.

La surface de l'échantillon est reconstruite dans une image point par point par balayage. La grande profondeur de champ alliée à un contraste d'images particulier conduit à une impression de vision en relief. L'image formée par des électrons rétrodiffusés conduit à de contrastes locaux de composition. L'analyse spectroscopique de l'énergie des rayonnements X émis par le matériau peut fournir également des informations pour connaître sa composition chimique.

Les électrons secondaires, de faible énergie, proviennent des couches superficielles (dizaines d'Å d'épaisseur). Une préparation de l'échantillon par « métallisation » (pulvérisation de l'échantillon avec de l'or, platine,…) ou dépôt de carbone permet d'améliorer la conductivité des échantillons et d'optimiser la résolution.

Les prélèvements sont d'environ 0,2 mg de poudre, en le déposant sur une pastille en carbone pré-collée sur un porte échantillon type MEB en laiton.

La tension d'accélération et la distance de travail sont réglés entre 5-20 kV et à 10 mm, respectivement.

IV.3. DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX), *X-Ray Diffraction* (*XRD*), est une technique indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification de composés solides, permettant la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre. Les informations constituantes la carte d'identité unique de chaque composé présent dans les échantillons étudiés (e.g. l'arrangement géométrique 3D (réseau cristalline) et les distances entre les atomes) sont fournies par la DRX.

Le principe, schématisé sur la *Figure IV.2*, est basé sur un faisceau de rayons X monochromatique incident et diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la Loi de Bragg.

La limite de détection est dépendante de la composition chimique de la matrice. Dans certains cas, la présence d'impuretés est détectable à des taux de concentration de l'ordre de 1-2%, permettant l'identification de polluants dans un matériau supposé pur, entre autre.

IV.3.1. LA LOI DE BRAGG

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde « λ » (comprises entre 0,1-50 Å pour des rayons x durs et mous, respectivement) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle : l'angle de Bragg [Verstraete 2005]. Les angles de Bragg sont définis par l'*Équation 5.35*, qui les lient à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter-réticulaires de la famille de plans {h,k,l} qui diffractent ces rayons (c.f. *Figure IV.2)* :

$$\sin\theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \qquad \text{(IV.23)}$$

, avec la *longueur d'onde du faisceau de rayons X* « λ », la *distance inter-réticulaire* « d », l'*angle d'incidence des rayons X* « θ » et l'*ordre de diffraction* « n ».

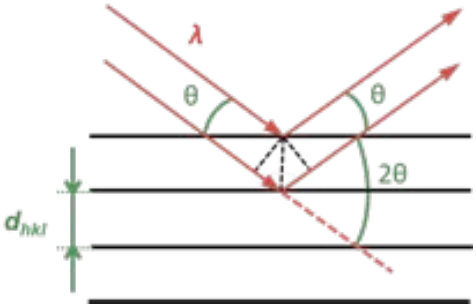


Figure IV.2*- Représentation de la Loi de Bragg.*

IV.3.2. PRINCIPE DE LA DRX

Le rayonnement monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (de tension 40 kV et de 40 mA d'intensité) à la longueur d'onde correspondant à la raie Kα du Cu (1,5418 Å). D'autres anticathodes peuvent être utilisées, comme celles en cobalt, avec une « λ = 1,78897 Å ». L'enregistrement du signal se fait sous forme de diagrammes à l'aide d'un diffractomètre avec un détecteur adapté, qui permet la visualisation des angles et des intensités des pics de diffraction obtenues. En comparant les pics trouvés avec les bases de données existantes, l'identification du ou des composés présents est possible.

Individuellement, les échantillons sont analysés suivant un intervalle en 2θ (de l'ordre de 0,02°) et sur une gamme angulaire définie (5°-40°). Le temps de mesure est fixé à 0,5 secondes pour chaque angle de comptage.

IV.3.3. PREPARATION DES ÉCHANTILLONS

Suivant la nature radioactive ou non, les échantillons suivent un protocole de préparation différent. Dans le cas de l'uranium naturel, une masse de 30 mg est nécessaire. En travaillant sous sorbonne, le produit est déposé sur un monocristal de silicium, puis lissé avec une plaque de verre jusqu'à rendre la surface plane. Pour éviter la dispersion de la poudre, le monocristal est recouvert d'un dôme couteau étanche (non diffractant), puis placé sur un porte échantillon pour l'analyse.

IV.3.4. SPECTRES DRX DES ACTINIDES TETRAVALENTES

les oxalates d'uranium et plutonium tétravalents, certaines compositions chimiques identiques peuvent exister sous différentes formes cristallographiques (polymorphisme).

La DRX est une technique capable de discrétiser les différentes espèces polymorphiques des oxalates. La *Figure IV.3* montre celles possibles pour les oxalates d'uranium IV.

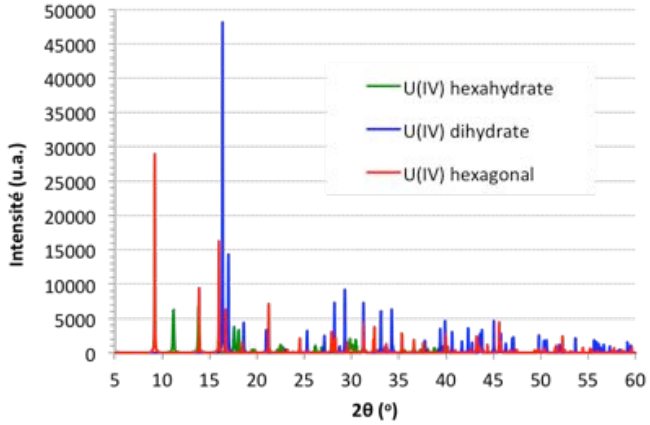


***Figure IV.3** - Spectre DRX théorique des poudres d'oxalates simples d'uranium : $U^{IV}(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$, $U^{IV}(C_2O_4)_2{\cdot}2H_2O$ et du pôle pur.*

Sur la base des études de Tamain et Costenoble pour ce type d'oxalates, la *Figure IV.4* montre les spectres DRX de l'oxalate d'uranium IV hexahydraté en comparaison avec celui généralisé pour les actinides tétravalents du même degré d'hydratation [Tamain 2011] [Costenoble 2009].

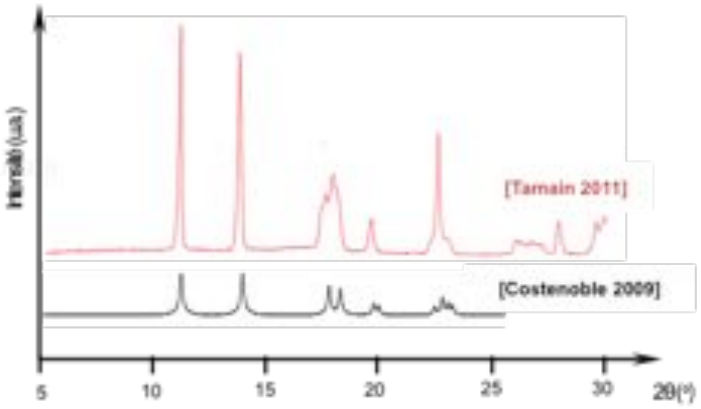


***Figure IV.4** - Spectre DRX théorique des poudres d'oxalates simples d'actinides tétravalentes hexahydratés, $An^{IV}(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$ [Tamain 2011], et du $U^{IV}(C_2O_4)_2{\cdot}6H_2O$ [Costenoble 2009].*

Références

COSTENOBLE, S. 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire: solubilité des solutions solides d'oxalate. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.

DAVID, R. 1996. Génie de la cristallisation et de la précipitation en solution, Cours ENSIC Nancy.

ISO 13320:2009. Particle size analysis - Laser diffraction methods - General principles. In *AFNOR*.

NF ISO 9276-1:1998. Représentation de données obtenues par analyse granulométrique. Partie 1: Représentation graphique. In *AFNOR*.

TAMAIN, C. 2011. Synthèse et caractérisation structurale de composes oxalate à base d'actinides. Thèse de l'Université de Lille, Lille.

VERSTRAETE, J. 2005. Approche multi technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel Université de Mulhouse, Mulhouse.

WADELL, H. 1994. Some new sedimentation formulas. *Physics 5*, 281-291.

V. TABLEAUX DE RESULTATS

V.1. Thermodynamique de la précipitation. Partie Modélisation..... 242

V.1. THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION. PARTIE MODELISATION

V.1.1. FIGURE 2.2.9

Tableau V.1- *Ecarts calculés sur la concentration de l'ion uranium IV libre par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes de [Costenoble 2009].*

[Costenoble 2009]	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$	$[U^{4+}]$	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|
g/L	*g/L*	*g/L*	*%*	*g/L*	*%*
40,0	1,53E-02	1,60E-02	5 %	1,93E-02	26 %
30,0	7,98E-03	8,48E-03	6 %	1,07E-02	34 %
20,0	3,34E-03	3,61E-03	8 %	4,85E-03	45 %
10,0	8,97E-04	9,94E-04	11 %	1,46E-03	63 %
5,0	3,01E-04	3,39E-04	13 %	5,32E-04	77 %
1,0	4,12E-05	4,72E-05	15 %	7,89E-05	92 %
0,25	9,52E-06	1,10E-05	15 %	1,86E-05	95 %
0,10	3,75E-06	4,32E-06	15 %	7,33E-06	96 %
0,1	1,86E-06	2,15E-06	15 %	3,65E-06	96 %
2,50E-02	9,29E-07	1,07E-06	15 %	1,82E-06	96 %
1,25E-02	4,64E-07	5,35E-07	15 %	9,09E-07	96 %
7,40E-03	2,75E-07	3,16E-07	15 %	5,38E-07	96 %
6,25E-03	2,32E-07	2,67E-07	15 %	4,55E-07	96 %
3,73E-03	1,38E-07	1,59E-07	15 %	2,71E-07	96 %

Tableau V.2- *Ecarts calculés sur S_A par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes de [Costenoble 2009].*

[Costenoble 2009]	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$	S_A	S_A	|Ecart relatif|	S_A	|Ecart relatif|
g/L			*%*		*%*
40,0	22,04	22,04	0,00E+00 %	22,04	0,00E+00 %
30,0	20,02	20,02	3,55E-16 %	20,02	3,55E-16 %
20,0	17,49	17,49	0,00E+00 %	17,49	0,00E+00 %
10,0	13,88	13,88	3,84E-16 %	13,88	3,84E-16 %
5,0	11,02	11,02	0,00E+00 %	11,02	0,00E+00 %
1,0	6,44	6,44	2,76E-16 %	6,44	2,76E-16 %
0,25	4,06	4,06	4,38E-16 %	4,06	4,38E-16 %
0,10	2,99	2,99	1,48E-16 %	2,99	0,00E+00 %
0,1	2,37	2,37	1,87E-16 %	2,37	0,00E+00 %
2,50E-02	1,88	1,88	0,00E+00 %	1,88	0,00E+00 %
1,25E-02	1,50	1,50	1,48E-16 %	1,50	1,48E-16 %
7,40E-03	1,26	1,26	3,54E-16 %	1,26	1,77E-16 %
6,25E-03	1,19	1,19	3,74E-16 %	1,19	1,87E-16 %
3,73E-03	1,00	1,00	1,11E-16 %	1,00	0,00E+00 %

Tableau V.3- *Ecarts calculés sur S_B par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes de [Costenoble 2009].*

[Costenoble 2009]	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	S_B	S_B	|Ecart relatif| %	S_B	|Ecart relatif| %
40,0	22,85	22,86	2,38E-04 %	22,88	9,60E-04 %
30,0	20,71	20,72	4,82E-04 %	20,76	2,02E-03 %
20,0	18,01	18,03	9,27E-04 %	18,08	3,94E-03 %
10,0	14,16	14,19	1,80E-03 %	14,27	7,69E-03 %
5,0	11,15	11,18	2,56E-03 %	11,27	1,09E-02 %
1,0	6,46	6,49	3,45E-03 %	6,56	1,47E-02 %
0,25	4,06	4,08	3,65E-03 %	4,13	1,56E-02 %
0,10	2,99	3,00	3,70E-03 %	3,04	1,58E-02 %
0,1	2,37	2,38	3,71E-03 %	2,41	1,58E-02 %
2,50E-02	1,88	1,89	3,72E-03 %	1,91	1,59E-02 %
1,25E-02	1,50	1,50	3,72E-03 %	1,52	1,59E-02 %
7,40E-03	1,26	1,26	3,72E-03 %	1,28	1,59E-02 %
6,25E-03	1,19	1,19	3,72E-03 %	1,21	1,59E-02 %
3,73E-03	1,00	1,00	3,72E-03 %	1,02	1,59E-02 %

Tableau V.4- *Ecarts calculés sur la concentration de l'ion uranium IV libre par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 1N.*

1N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	$[U^{4+}]$ g/L	$[U^{4+}]$ g/L	|Ecart relatif| %	$[U^{4+}]$ g/L	|Ecart relatif| %
40,0	5,37E-03	5,69E-03	6%	7,05E-03	31%
30,0	2,85E-03	3,05E-03	7%	9,43E-04	67%
20,0	1,25E-03	1,36E-03	9%	1,87E-03	50%
10,0	3,71E-04	4,12E-04	11%	6,13E-04	65%
5,0	1,36E-04	1,53E-04	13%	2,39E-04	76%
1,0	2,06E-05	2,35E-05	14%	3,84E-05	86%
0,25	4,88E-06	5,57E-06	14%	9,20E-06	88%
0,10	1,93E-06	2,21E-06	14%	3,65E-06	89%
0,1	9,62E-07	1,10E-06	14%	1,82E-06	89%
2,50E-02	4,80E-07	5,49E-07	14%	9,08E-07	89%
1,25E-02	2,40E-07	2,74E-07	14%	4,54E-07	89%
7,40E-03	1,42E-07	1,62E-07	14%	2,68E-07	89%
6,25E-03	1,20E-07	1,37E-07	14%	2,27E-07	89%
3,73E-03	7,15E-08	8,18E-08	14%	1,35E-07	89%

Tableau V.5- *Ecarts calculés sur S_A par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 1N.*

1N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	S_A	S_A	|Ecart relatif| %	S_A	|Ecart relatif| %
40,0	17,57	17,57	0,00E+00 %	17,57	0,00E+00 %
30,0	15,96	15,96	0,00E+00 %	15,96	0,00E+00 %
20,0	13,94	13,94	0,00E+00 %	13,94	0,00E+00 %
10,0	11,07	11,07	0,00E+00 %	11,07	0,00E+00 %
5,0	8,78	8,78	0,00E+00 %	8,78	4,04E-16 %
1,0	5,14	5,14	1,73E-16 %	5,14	0,00E+00 %
0,25	3,24	3,24	0,00E+00 %	3,24	0,00E+00 %
0,10	2,38	2,38	0,00E+00 %	2,38	1,86E-16 %
0,1	1,89	1,89	1,17E-16 %	1,89	0,00E+00 %
2,50E-02	1,50	1,50	0,00E+00 %	1,50	1,48E-16 %
1,25E-02	1,19	1,19	0,00E+00 %	1,19	0,00E+00 %
7,40E-03	1,00	1,00	0,00E+00 %	1,00	0,00E+00 %
6,25E-03	0,95	0,95	0,00E+00 %	0,95	1,17E-16 %
3,73E-03	0,80	0,80	0,00E+00 %	0,80	1,39E-16 %

Tableau V.6- *Ecarts calculés sur S_B par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 1N.*

1N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	S_B	S_B	|Ecart relatif| %	S_B	|Ecart relatif| %
40,0	17,68	17,67	7,05E-05 %	17,67	4,68E-04 %
30,0	16,06	16,06	1,72E-05 %	16,73	4,16E-02 %
20,0	14,02	14,03	1,72E-04 %	14,03	5,43E-04 %
10,0	11,11	11,12	4,53E-04 %	11,13	1,71E-03 %
5,0	8,80	8,81	6,76E-04 %	8,83	2,64E-03 %
1,0	5,14	5,14	9,19E-04 %	5,16	3,64E-03 %
0,25	3,24	3,24	9,73E-04 %	3,25	3,86E-03 %
0,10	2,38	2,39	9,85E-04 %	2,39	3,91E-03 %
0,1	1,89	1,89	9,88E-04 %	1,90	3,92E-03 %
2,50E-02	1,50	1,50	9,90E-04 %	1,51	3,93E-03 %
1,25E-02	1,19	1,19	9,91E-04 %	1,20	3,94E-03 %
7,40E-03	1,00	1,00	9,91E-04 %	1,00	3,94E-03 %
6,25E-03	0,95	0,95	9,92E-04 %	0,95	3,94E-03 %
3,73E-03	0,80	0,80	9,92E-04 %	0,80	3,94E-03 %

Tableau V.7- *Ecarts calculés sur la concentration de l'ion uranium IV libre par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 2N.*

2N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$	$[U^{4+}]$	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|	$[U^{4+}]$	|Ecart relatif|
g/L	*g/L*	*g/L*	*%*	*g/L*	*%*
40,0	4,33E-03	4,44E-03	3 %	4,90E-03	13 %
30,0	2,86E-03	2,95E-03	3 %	3,30E-03	15 %
20,0	1,64E-03	1,70E-03	4 %	1,94E-03	18 %
10,0	6,85E-04	7,14E-04	4 %	8,39E-04	22 %
5,0	3,08E-04	3,23E-04	5 %	3,85E-04	25 %
1,0	5,62E-05	5,91E-05	5 %	7,15E-05	27 %
0,25	1,38E-05	1,45E-05	5 %	1,76E-05	28 %
0,10	5,50E-06	5,79E-06	5 %	7,03E-06	28 %
0,1	2,75E-06	2,89E-06	5 %	3,51E-06	28 %
2,50E-02	1,37E-06	1,44E-06	5 %	1,75E-06	28 %
1,25E-02	6,86E-07	7,22E-07	5 %	8,77E-07	28 %
7,40E-03	4,06E-07	4,27E-07	5 %	5,19E-07	28 %
6,25E-03	3,43E-07	3,61E-07	5 %	4,38E-07	28 %
3,73E-03	2,05E-07	2,15E-07	5 %	2,62E-07	28 %

Tableau V.8- *Ecarts calculés sur S_A par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 2N.*

2N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$	S_A	S_A	|Ecart relatif|	S_A	|Ecart relatif|
g/L			*%*		*%*
40,0	14,88	14,88	0,00E+00 %	14,88	0,00E+00 %
30,0	13,52	13,52	0,00E+00 %	13,52	0,00E+00 %
20,0	11,81	11,81	0,00E+00 %	11,81	0,00E+00 %
10,0	9,37	9,37	0,00E+00 %	9,37	3,79E-16 %
5,0	7,44	7,44	0,00E+00 %	7,44	0,00E+00 %
1,0	4,35	4,35	0,00E+00 %	4,35	0,00E+00 %
0,25	2,74	2,74	0,00E+00 %	2,74	0,00E+00 %
0,10	2,02	2,02	0,00E+00 %	2,02	0,00E+00 %
0,1	1,60	1,60	1,39E-16 %	1,60	0,00E+00 %
2,50E-02	1,27	1,27	0,00E+00 %	1,27	0,00E+00 %
1,25E-02	1,01	1,01	0,00E+00 %	1,01	0,00E+00 %
7,40E-03	0,85	0,85	0,00E+00 %	0,85	0,00E+00 %
6,25E-03	0,80	0,80	0,00E+00 %	0,80	0,00E+00 %
3,73E-03	0,67	0,67	1,65E-16 %	0,67	1,65E-16 %

Tableau V.9- *Ecarts calculés sur S_B par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 2N.*

2N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ *g/L*	S_B	S_B	|Ecart relatif| %	S_B	|Ecart relatif| %
40,0	14,78	14,78	2,92E-04 %	14,76	1,46E-03 %
30,0	13,45	13,45	3,16E-04 %	13,43	1,59E-03 %
20,0	11,77	11,77	3,40E-04 %	11,75	1,72E-03 %
10,0	9,36	9,35	3,61E-04 %	9,34	1,84E-03 %
5,0	7,43	7,43	3,68E-04 %	7,42	1,89E-03 %
1,0	4,35	4,35	3,72E-04 %	4,34	1,92E-03 %
0,25	2,74	2,74	3,72E-04 %	2,74	1,93E-03 %
0,10	2,02	2,02	3,72E-04 %	2,02	1,93E-03 %
0,1	1,60	1,60	3,72E-04 %	1,60	1,93E-03 %
2,50E-02	1,27	1,27	3,72E-04 %	1,27	1,93E-03 %
1,25E-02	1,01	1,01	3,72E-04 %	1,01	1,93E-03 %
7,40E-03	0,85	0,85	3,72E-04 %	0,85	1,93E-03 %
6,25E-03	0,80	0,80	3,72E-04 %	0,80	1,93E-03 %
3,73E-03	0,67	0,67	3,72E-04 %	0,67	1,93E-03 %

Tableau V.20- *Ecarts calculés sur la concentration de l'ion uranium IV libre par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 3N.*

3N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ *g/L*	$[U^{4+}]$ *g/L*	$[U^{4+}]$ *g/L*	|Ecart relatif| *%*	$[U^{4+}]$ *g/L*	|Ecart relatif| *%*
40,0	1,06E-02	1,08E-02	1 %	1,14E-02	7 %
30,0	7,72E-03	7,84E-03	2 %	8,34E-03	8 %
20,0	4,98E-03	5,07E-03	2 %	5,44E-03	9 %
10,0	2,40E-03	2,45E-03	2 %	2,66E-03	11 %
5,0	1,18E-03	1,20E-03	2 %	1,32E-03	12 %
1,0	2,32E-04	2,38E-04	2 %	2,61E-04	13 %
0,25	5,78E-05	5,92E-05	3 %	6,53E-05	13 %
0,10	2,31E-05	2,37E-05	3 %	2,61E-05	13 %
0,1	1,15E-05	1,18E-05	3 %	1,31E-05	13 %
2,50E-02	5,77E-06	5,92E-06	3 %	6,53E-06	13 %
1,25E-02	2,89E-06	2,96E-06	3 %	3,26E-06	13 %
7,40E-03	1,71E-06	1,75E-06	3 %	1,93E-06	13 %
6,25E-03	1,44E-06	1,48E-06	3 %	1,63E-06	13 %
3,73E-03	8,62E-07	8,83E-07	3 %	9,74E-07	13 %

Tableau V.31- *Ecarts calculés sur S_A par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 3N.*

3N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	S_A	S_A	|Ecart relatif| %	S_A	|Ecart relatif| %
40,0	12,10	12,10	0,00E+00 %	12,10	0,00E+00 %
30,0	10,99	10,99	0,00E+00 %	10,99	0,00E+00 %
20,0	9,60	9,60	0,00E+00 %	9,60	0,00E+00 %
10,0	7,62	7,62	0,00E+00 %	7,62	0,00E+00 %
5,0	6,05	6,05	4,40E-16 %	6,05	4,40E-16 %
1,0	3,54	3,54	0,00E+00 %	3,54	0,00E+00 %
0,25	2,23	2,23	0,00E+00 %	2,23	0,00E+00 %
0,10	1,64	1,64	0,00E+00 %	1,64	0,00E+00 %
0,1	1,30	1,30	0,00E+00 %	1,30	0,00E+00 %
2,50E-02	1,03	1,03	2,15E-16 %	1,03	2,15E-16 %
1,25E-02	0,82	0,82	0,00E+00 %	0,82	0,00E+00 %
7,40E-03	0,69	0,69	1,61E-16 %	0,69	0,00E+00 %
6,25E-03	0,65	0,65	1,70E-16 %	0,65	0,00E+00 %
3,73E-03	0,55	0,55	0,00E+00 %	0,55	0,00E+00 %

Tableau V.42- *Ecarts calculés sur S_B par rapport aux résultats obtenus en absence d'uranium VI, prenant en compte les constantes identifiées dans ce travail à l'acidité 3N.*

3N	$C_{U(VI),total}$				
	0 g/L	1 g/L		5 g/L	
$C_{U(IV),total}$ g/L	S_B	S_B	|Ecart relatif| %	S_B	|Ecart relatif| %
40,0	12,07	12,07	2,61E-04 %	12,05	1,30E-03 %
30,0	10,97	10,97	2,92E-04 %	10,96	1,45E-03 %
20,0	9,59	9,59	3,30E-04 %	9,57	1,64E-03 %
10,0	7,62	7,61	3,79E-04 %	7,60	1,89E-03 %
5,0	6,05	6,05	4,08E-04 %	6,04	2,03E-03 %
1,0	3,54	3,54	4,34E-04 %	3,53	2,17E-03 %
0,25	2,23	2,23	4,39E-04 %	2,22	2,20E-03 %
0,10	1,64	1,64	4,40E-04 %	1,64	2,20E-03 %
0,1	1,30	1,30	4,41E-04 %	1,30	2,20E-03 %
2,50E-02	1,03	1,03	4,41E-04 %	1,03	2,20E-03 %
1,25E-02	0,82	0,82	4,41E-04 %	0,82	2,20E-03 %
7,40E-03	0,69	0,69	4,41E-04 %	0,69	2,20E-03 %
6,25E-03	0,65	0,65	4,41E-04 %	0,65	2,20E-03 %
3,73E-03	0,55	0,55	4,41E-04 %	0,55	2,20E-03 %

VI. NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE

Un cristal est un solide où les atomes, ions ou molécules s'arrangement régulièrement, c'est-à-dire, dans des positions dites ordonnées. Les entités élémentaires du cristal se répètent indéfiniment.

Les cristaux peuvent être représentés par :

- Les réseaux de Bravais, une distribution régulière de nœuds dans l'espace décrivant la périodicité de la distribution atomique d'un cristal,
- Les systèmes cristallins, déclinant et classifiant l'état solide ordonné de la matière (mailles des cristaux), par les paramètres de symétrie spatiale : longueur « α, ß, γ » et angle « a, b, c ». La *Figure VI.1* illustre un exemple de système cristallin, en indiquant les paramètres, détaillés dans le *Tableau VI.1*.

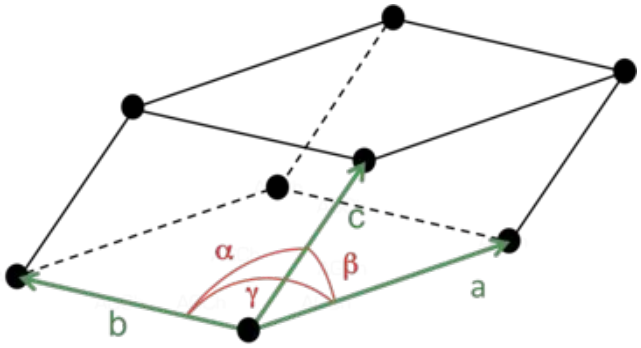


***Figure VI.1** - Système cristallin et ses paramètres caractéristiques.*

***Tableau VI.1 –** Valeur des paramètres, longueur et angle, des systèmes cristallins.*

Paramètres		Système
Longueur	Angle	
a ≠ b ≠ c	$\alpha = \gamma = 90^o$; $\beta > 90^o$	monoclinique
a ≠ b ≠ c	$\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^o$	triclinique
a ≠ b ≠ c	$\alpha = \gamma = \beta = 90^o$	orthorhombique
a = b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^o$; $\gamma = 120^o$	trigonal hexagonale
a = b = c	$\alpha = \gamma = \beta \neq 90^o$	trigonal rhomboédrique
a = b ≠ c	$\alpha = \gamma = \beta = 90^o$	quadratique
a = b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^o$; $\gamma = 120^o$	hexagonal
a = b = c	$\alpha = \gamma = \beta = 90^o$	cubique

VII. OUTILS DE CALCUL

VII.1. Régression linéaire d'une fonction à plusieurs variables 252

VII.2. Indice de corrélation 252

VII.1. REGRESSION LINEAIRE D'UNE FONCTION A PLUSIEURS VARIABLES

Cette annexe décrit la méthode de régression linéaire utilisée dans le cas d'une fonction à plusieurs variables par rapport aux paramètres libres.

Considérons la fonction linéaire « y » à trois variables « x_1 », « x_2 », « x_3 », des valeurs numériques connues et quatre paramètres libres « a_0 », « a_1 », « a_2 » et « a_3 » :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \tag{VII.1}$$

Les valeurs des paramètres libres « a_0 », « a_1 », « a_2 » et « a_3 » sont obtenues en résolvant le système linéaire de quatre équations à quatre inconnues suivant :

$$N\,a_0 + a_1\sum_{i=1}^{N} x_{1i} + a_2\sum_{i=1}^{N} x_{2i} + a_3\sum_{i=1}^{N} x_{3i} = \sum_{i=1}^{N} y_i \tag{VII.2}$$

$$a_0\sum_{i=1}^{N} x_{1i} + a_1\sum_{i=1}^{N} x_{1i}^2 + a_2\sum_{i=1}^{N} x_{1i}x_{2i} + a_3\sum_{i=1}^{N} x_{1i}x_{3i} = \sum_{i=1}^{N} x_{1i}y_i \tag{VII.3}$$

$$a_0\sum_{i=1}^{N} x_{2i} + a_1\sum_{i=1}^{N} x_{1i}x_{2i} + a_2\sum_{i=1}^{N} x_{2i}^2 + a_3\sum_{i=1}^{N} x_{2i}x_{3i} = \sum_{i=1}^{N} x_{2i}y_i \tag{VII.4}$$

$$a_0\sum_{i=1}^{N} x_{3i} + a_1\sum_{i=1}^{N} x_{1i}x_{3i} + a_2\sum_{i=1}^{N} x_{2i}x_{3i} + a_3\sum_{i=1}^{N} x_{3i}^2 = \sum_{i=1}^{N} x_{3i}y_i \tag{VII.5}$$

, N étant le nombre de points expérimentaux.

VII.2. INDICE DE CORRELATION

Pour trouver l'indice de corrélation « R » entre les valeurs théoriques « $y_{théo}$» et expérimentales « y_{exp} », l'*Equation VII.6* est utilisée :

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(y_{théo,i} - y_{exp,i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(y_{exp,i} - \bar{y}\right)^2}} \tag{VII.6}$$

, où :

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_{exp,i} \tag{VII.7}$$

, est la moyenne arithmétique de toutes les valeurs expérimentales.

VIII. MECANISME ORTHOCINETIQUE D'AGGLOMERATION. EQUATION GENERALE ET SYSTEME

VIII.1. Résolution analytique 254
VIII.2. Résolution numérique 255
VIII.3. Comparaison des deux résolutions 262

VIII.1. RESOLUTION ANALYTIQUE

Dans le cas du mécanisme orthocinétique l'équation en moments présente la forme suivante :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N L_0^k + k\,G\,m_{k-1} + \beta_0 G \int_0^{\infty}\int \left[\frac{1}{2}\left(L^3+\lambda^3\right)^{k/3} - L^k\right](L+\lambda)^3\, n(L)\, n(\lambda)\, dL\, d\lambda \qquad \text{(VIII.1)}$$

Pour trouver la solution analytique de l'intégrale double pour « k = 0 » et « k = 6 », il faut développer l'expression :

$$\left[\frac{1}{2}\left(L^3+\lambda^3\right)^{k/3} - L^k\right](L+\lambda)^3 \qquad \text{(VIII.2)}$$

- **Pour « k = 0 » :**

$$\left[\frac{1}{2}\left(L^3+\lambda^3\right)^{0/3} - L^0\right](L+\lambda)^3 = -\frac{1}{2}\left(L^3 + 3L^2\lambda + 3L\lambda^2 + \lambda^3\right) \qquad \text{(VIII.3)}$$

D'où l'on peut en déduire :

$$-\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\int \left(L^3 + 3L^2\lambda + 3L\lambda^2 + \lambda^3\right) n(L)\, n(\lambda)\, dL\, d\lambda =$$

$$= -\frac{1}{2}\left(m_3m_0 + 3\,m_2m_1 + 3\,m_1m_2 + m_0m_3\right) = -m_0m_3 - 3\,m_1m_2 \qquad \text{(VIII.4)}$$

- **Pour « k = 6 » :**

$$\left[\frac{1}{2}\left(L^3+\lambda^3\right)^{0/3} - L^0\right](L+\lambda)^3 = \left(L^3\lambda^3 + \frac{1}{2}\lambda^6 - \frac{1}{2}L^6\right)\left(L^3 + 3L^2\lambda + 3L\lambda^2 + \lambda^3\right) =$$

$$= L^6\lambda^3 + \frac{1}{2}L^3\lambda^6 - \frac{1}{2}L^9 + 3L^5\lambda^4 + \frac{3}{2}L^2\lambda^7 - \frac{3}{2}L^8\lambda + 3L^4\lambda^5 + \frac{3}{2}L\lambda^8 - \frac{3}{2}L^7\lambda^2 + L^3\lambda^6 + \frac{1}{2}\lambda^9 - \frac{1}{2}L^6\lambda^3 \qquad \text{(VIII.5)}$$

De même que précédemment :

$$\int_0^{\infty}\int \left(\begin{array}{c} L^6\lambda^3 + \frac{1}{2}L^3\lambda^6 - \frac{1}{2}L^9 + 3L^5\lambda^4 + \frac{3}{2}L^2\lambda^7 - \frac{3}{2}L^8\lambda + 3L^4\lambda^5 + \\ + \frac{3}{2}L\lambda^8 - \frac{3}{2}L^7\lambda^2 + L^3\lambda^6 + \frac{1}{2}\lambda^9 - \frac{1}{2}L^6\lambda^3 \end{array}\right) n(L)\, n(\lambda)\, dL\, d\lambda =$$

$$= m_6m_3 + \frac{1}{2}m_3m_6 - \frac{1}{2}m_9m_0 + 3\,m_4 + \frac{3}{2}m_2m_7 - \frac{3}{2}m_8m_1 + 3\,m_4m_5 +$$

$$+ \frac{3}{2}m_1m_8 - \frac{3}{2}m_7m_2 + m_3m_6 + \frac{1}{2}m_9m_0 - \frac{1}{2}m_6m_3 =$$

$$= 2\,m_3m_6 + 6\,m_4m_5 \qquad \text{(VIII.6)}$$

En raison de la symétrie entre $\frac{1}{2}L^6$ et $\frac{1}{2}\lambda^6$, nous pouvons simplifier les expressions :

$$\int_0^{\infty}\int \left(L^3\lambda^3 + \frac{1}{2}\lambda^6 - \frac{1}{2}L^6\right)\left(L^3 + 3\,L^2\lambda + 3\,L\,\lambda^2 + \lambda^3\right) n(L)\, n(\lambda)\, dL\, d\lambda =$$

$$\int_0^{\infty}\int L^3\lambda^3\left(L^3 + 3\,L^2\lambda + 3\,L\,\lambda^2 + \lambda^3\right) n(L)\, n(\lambda)\, dL\, d\lambda =$$

$$= 2\, m_3 m_6 + 6\, m_4 m_5 \qquad \text{(VIII.7)}$$

Le système d'*Equations VIII.1* pour déterminer R_N, G et β_0 prend ainsi la forme suivante :

$$\frac{m_0}{\tau} = R_N - \beta_0 G(m_0 m_3 + 3\, m_1 m_2) \qquad \text{(VIII.8)}$$

$$\frac{m_3}{\tau} = 3\, G\, m_2 \qquad \text{(VIII.9)}$$

$$\frac{m_6}{\tau} = 6\, G\, m_5 + 2\, \beta_0 G\, (m_3 m_6 + 3\, m_4 m_5) \qquad \text{(VIII.10)}$$

Tous les moments du système sont calculés à partir des DTP expérimentales. G peut alors être obtenu à partir de la deuxième équation du système. Une fois G connue, β_0 est calculée à l'aide de la troisième équation et R_N se déduit de la première.

VIII.2. RESOLUTION NUMERIQUE

Les cinétiques peuvent également être identifiées à l'aide de la *Méthode de Hounslow* [Hounslow 1990].

A cet effet, un modèle disponible au laboratoire basé sur le logiciel Scilab a été utilisé. Il calcule le système constitué par les *Equations 3.2.6, 3.2.7 et 3.2.8* et fournit directement R_N, G et B_0. Les données d'entrée correspondent aux distributions de tailles granulométriques (en µm), au temps de passage au sein du réacteur (en s) et aux concentrations des cristaux (en mol/kg) des essais de précipitation une fois l'état d'équilibre atteint. Les programmes sont détaillés ci-dessous :

- **Fichier 1 :**

Interface d'entrée de données expérimentales et sortie des résultats.

```
clc ;
clear;
xdel(winsid());
//
demopath = 'C:\...\ identificationParMoments'
chdir(demopath);
exec("biblioIdentification.sci",-1)
//
TabRnG0 = [ ];
//
PathLec = 'granulometrie.txt' ;
```

```
//
TabRnG0 = [ ];
M=fscanfMat(PathLec);
//
PathLec = 'granulometrie.txt' ;
M=fscanfMat(PathLec);
PathLec2 ='Cc.txt' ;
ResuCacl=fscanfMat(PathLec2)';
//
Mc = 0.52203 ; // kg/mol
//
//Phiv = 0.1 ; // Cristallites
Phiv = %pi / 6.  ; // Sphères
Roc = 2600.; // kg/m3
//
chdir(demopath);
//
for Icas =1:size(M,'c')-1
//
Cc = ResuCacl(Icas,1) ; // mol/m3
tau = ResuCacl(Icas,2) ; // s
//
xLi = M(:,1) * 1.D-6;
np = size(xLi,'r');
xLi(np+1,1)=xLi(np,1)*1.1 ; //
fv = M(:,Icas+1) ;
//
Nmoment = 8 ;
[Lm,nL,gL,fvNorme,Md] = TraitGranu(Cc,Phiv,Roc,Mc,xLi,fv,Nmoment);
//
 [D10,D50,D90] = D105090Distri(fv,xLi) ;
//
D43 = Md(5)/Md(4)*1E6 ;
printf('D43 = %6.3e ',D43)
//
 [LIIP1]  = TailleDistri(Nmoment,Md);
//
// Impression des Moments
//
Nmoment = 8 ;
// Recalcul des constantes cinétiques par la méthode d'Hounslow
TypeAgglo = 'Cste';
[Gc,GcAM,GcAggl,Iagg,K1,Betac,Rn] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Cisaillement1';
[Gc1,GcAM1,GcAggl1,Iagg1,K1,Betac1,Rn1] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Cisaillement2';
[Gc2,GcAM2,GcAggl2,Iagg2,K2,Betac2,Rn2] =SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Product';
[Gc3,GcAM3,GcAggl3,Iagg3,K3,Betac3,Rn3] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Sum';
[Gc4,GcAM4,GcAggl4,Iagg4,K4,Betac4,Rn4] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Brownian';
[Gc5,GcAM5,GcAggl5,Iagg5,K5,Betac5,Rn5] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Thompson';
[Gc6,GcAM6,GcAggl6,Iagg6,K6,Betac6,Rn6] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Gravitationnel';
[Gc7,GcAM7,GcAggl7,Iagg7,K7,Betac7,Rn7] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
TypeAgglo = 'Inertiel';
[Gc8,GcAM8,GcAggl8,Iagg8,K8,Betac8,Rn8] = SteadyState_7Mom_Modele (Md,tau,TypeAgglo);
//
TabRnG0 = [
TabRnG0;[ResuCacl(Icas,1),Rn,Gc,Betac,D43,tau,Cc,Rn1,Gc1,Betac1,Md(1),Md(2),Md(3)],Md(4),Md(5),Md(6),Md(7) ] ;
```

```
//
end
ChemSauv = 'Cinetiques.txt';
fprintfMat(ChemSauv ,TabRnG0,'%16e');
```

- **Fichier 2 :**

Code de calcul des cinétiques par la méthode de Hounslow pour différents types de noyau d'agglomération.

```
function [Gc2, GcAMl2, GcAggl2, Iagg2, K2, Betac2, Rn2]=SteadyState_7Mom_Modele(Md, tau, TypeAgglo)

// Calcul des constantes de nucléation, croissance ,agglomération à partir des 7 premiers Moments
//
 [Agglok,w,z] =  TermesAgglo_PD  (Md,8,1.D0,TypeAgglo) ;
//
X1 = Agglok(1,1);
X6 = Agglok(7,1);
//
Gc2 = Md(4)/(3*tau*Md(3));
GcAMl2 = Md(5)/(4*tau*Md(4));
GcAggl2 = GcAMl2 - Gc2;
Betac2=3*(-2*Md(4)*Md(6)+Md(7)*Md(3))/Md(4)/X6;
Rn2 =-(-2*X1*Md(4)*Md(6)+X1*Md(7)*Md(3)-Md(1)*Md(3)*X6)/tau/Md(3)/X6;
//
Iagg2=1-Md(1)/(Rn2*tau);
K2=Rn2*Betac2*tau*tau;
//
endfunction
function [Lm, nL, gL, fvNorme, Md, dLi]=TraitGranu(Cc, Phiv, Roc, Mc, xLi, fv, NMoment, Correction)
//
rhs = argn(2) ;
//
if rhs < 7  then
 NMoment= 6 ;
end
//
if rhs < 8  then
 CorrectionLog = 'aucune' ;
end
//
Kappa = Cc * Mc / (Phiv * Roc) ;
//
//
Nclasses = size(fv,'r') ;
//
// Calcul Moyennes et Delta
//
dLi = zeros(Nclasses,1);
Lm =  zeros(Nclasses,1);
dLogi = zeros(Nclasses,1);
//
for i=1:Nclasses
  Lm(i)=(xLi(i+1)+xLi(i))*0.5D0 ;
 dLi(i)=(xLi(i+1)-xLi(i));
  dLogi(i)=(log10(xLi(i+1)*1.D6)-log10(xLi(i)*1.D6));
end
//
N2 = sum(fv) ;
fvNorme = fv /N2 ;
```

```
//
if 'dL' == CorrectionLog then
  fvNorme = fvNorme. * dLi ;
elseif 'LogdL' == CorrectionLog then
  fvNorme = fvNorme. * dLogi ;
else
  fvNorme = fv ;
end
//
N2 = sum(fvNorme) ;
fvNorme = fvNorme /N2 ;
//
//
// Calcul de la distribution en volume
//
gL = fvNorme. /(dLi + 1.D-60);
nL = Kappa * gL. / (Lm.^3 + 1.D-60);
//
// Calcul des moments
//
Md =  zeros(NMoment,1);
//
for k=1:NMoment
   for i=1:Nclasses
        Md(k)=Md(k)+nL(i)*dLi(i)*Lm(i)^(k-1);
   end
end
//
endfunction
function [D10, D50, D90]=D105090Distri(fv, xLi)
//
// Calcul des diamètres correspondant à 10, 50 ,90 % de la fraction en volume
//
N2 = sum(fv) ;
fvNorme = fv /N2 ;
//
Nclasses = size(fv,'r') ;
P = zeros(Nclasses,1);
//
// Calcul Moyennes et Delta
//
dLi = zeros(Nclasses,1);
Lm =  zeros(Nclasses,1);
//
P(1) = fvNorme(1) ;
for i=1:Nclasses-1
  P(i+1)=fvNorme(i)+P(i) ;
end
//
for i=1:Nclasses
  Lm(i)=(xLi(i+1)+xLi(i))*0.5D0 ;
 dLi(i)=(xLi(i+1)-xLi(i));
end
//
// D10
i = 1 ;
while ((P(i) < 0.1));
   i = i+ 1
end
DxLi=xLi(i)-xLi(i-1) ;
DF=P(i)-P(i-1) ;
D10 = xLi(i-1) + (0.1-P(i-1))*DxLi/DF ;
```

```
// D50
while ((P(i) < 0.5));
   i = i+ 1
end
DxLi=xLi(i)-xLi(i-1) ;
DF=P(i)-P(i-1) ;
D50 = xLi(i-1) + (0.5-P(i-1))*DxLi/DF ;
// D90
while ((P(i) < 0.9));
   i = i+ 1
end
DxLi=xLi(i)-xLi(i-1) ;
DF=P(i)-P(i-1) ;
D90 = xLi(i-1) + (0.9-P(i-1))*DxLi/DF ;
endfunction
//
function [Gc2, GcAMl2, GcAggl2, Iagg2, K2, Betac2, Rn2]=SteadyStateRates_7Mom(Md, tau)
//
Gc2 = Md(4)/(3*tau*Md(3));
GcAMl2 = Md(5)/(4*tau*Md(4));
GcAggl2 = GcAMl2 - Gc2;
Betac2=3*(-2*Md(4)*Md(6)+Md(7)*Md(3))/Md(4)/X6;
Rn2 =-(-2*X1*Md(4)*Md(6)+X1*Md(7)*Md(3)-Md(1)*Md(3)*X6)/tau/Md(3)/X6;
//Betac2bis=(Md(3) * Md(7) - 2 * Md(6) * Md(4)) / Md(3) / X6 / tau; valable pour Beta constant
//Rn2 = -(X1 * Md(3) * Md(7) - 2 * X1 * Md(6) * Md(4) - Md(1) * Md(3) * X6) / Md(3) / X6 / tau; valable pour Beta constant
Iagg2=1-Md(1)/(Rn2*tau);
K2=Rn2*Betac2*tau*tau;
//
endfunction
//
function [Agglok, w, z]=TermesAgglo_PD(Moment, Nmoment, Beta0, TypeAgglo)
//
Agglok=zeros(Nmoment,1);
w = zeros(Nmoment/2,1);
z = zeros(Nmoment/2,1);
//
if 'Sans' <> TypeAgglo then
if (Moment(1) > 1.D-32 ) then
   m0x = Moment(1);
//
   Lref = Moment(2)/Moment(1);
   if (Lref < 1.D-32 ) then
      Lref = 1. ;
  end
   //
   MomRed=zeros(Nmoment,1);
   for k=1:Nmoment
      MomRed(k)=Moment(k)/m0x/Lref^(k-1);
   end
//
   [wPDr,aPDr]=ProductDifference(MomRed,Nmoment);
   w = wPDr*m0x ;
   z = aPDr*Lref ;
else
   w = zeros(Nmoment/2,1);
   z = zeros(Nmoment/2,1);
end
//
// Termes
//
Nq = Nmoment/2 ;
//
```

```
if (TypeAgglo=="Cste") | (TypeAgglo=="Constant") then
else
   end
//                              for k=klist;
     for k=1:Nmoment;
       if (TypeAgglo=="Cste") | (TypeAgglo=="Constant") then
          BetaIJ=Noyau_Agglomeration(Beta0,z(1),z(1),TypeAgglo);
          for i=1:Nq
             Sij=0.;
             for j=1:Nq
                Sij=Sij+w(j)/2.*(z(i)**3+z(j)**3)**((k-1)/3)-z(i)**(k-1)*w(j);
             end
             Agglok(k)=Agglok(k)+Sij*w(i)*BetaIJ;
          end
       else
          for i=1:Nq
             Sij=0.;
             for j=1:Nq
                BetaIJ=Noyau_Agglomeration(Beta0,z(i),z(j),TypeAgglo);
                Sij=Sij+(w(j)/2.*(z(i)**3+z(j)**3)**((k-1)/3)-z(i)**(k-1)*w(j))*BetaIJ;
             end
             Agglok(k)=Agglok(k)+Sij*w(i);
          end
       end
     end
     //
     Agglok = real(Agglok) ;
     Agglok(4)=0.D0 // On force à zero ?
end
     //
endfunction

 // ======================== Debut ========================
 // ProductDifference.sci
 // ========================================================
function [w, a]=ProductDifference(m, n)
//
p=zeros(n+1,n+1);
p(1,1)=1.;
//
for i=1:n
   p(i,2)=(-1)**(i-1)*m(i);
end

for j=3:n+1
   for i=1:n+2-j
      p(i,j)=p(1,j-1)*p(i+1,j-2)-p(1,j-2)*p(i+1,j-1);
   end
end
//
alfa=zeros(n,1);
for i=2:n
   if (p(1,i)*p(1,i-1) > 0.0 )
      alfa(i)=p(1,i+1)/(p(1,i)*p(1,i-1)+1.D-30);
   end
end
//
n2=n/2;
z=zeros(n2,n2);
for i=1:n2
   z(i,i)=alfa(2*i)+alfa(2*i-1);
end
```

```
//
for i=1:n2-1
   z(i,i+1)=(abs(alfa(2*i+1)*alfa(2*i)))**0.5;
   z(i+1,i)=(abs(alfa(2*i+1)*alfa(2*i)))**0.5;
end
//
 [V D]   = spec(z);
//
for i=1:n2
   w(i)=V(1,i)**2*m(1);
end
//
for i=1:n2
   a(i)=D(i,i);
end
//
endfunction
 // ======================== Debut ========================
 // TailleDistri.sci
 // ======================================================
function [LIIP1]= TailleDistri (Nmoment, Moment, IImpr)
//
rhs = argn(2) ;
if rhs < 3  then
IImpr = %T ;
end
//
Nm = Nmoment-1 ;
LIIP1 = zeros(Nm-1,1) ;
for I=1:Nm
  LIIP1 (I,1) = Moment(I+1,1) / Moment(I,1) * 1.D6 ;
  if IImpr then
    printf('La taille L%d%d est de %f\n',I,I-1,LIIP1 (I,1));
  end
end
endfunction
//
 // ======================== Debut ========================
 // Noyau_Agglomeration.sci
 // ======================================================
function [BetaIJ]=Noyau_Agglomeration(Beta0, Li, Lj, Modele)
//
if (Modele=="Cste" | Modele=="Constant") then
 BetaIJ= Beta0;
elseif Modele=="Cisaillement1" then
 BetaIJ= Beta0 * ((Li+Lj)^3) ;
 elseif Modele=="Cisaillement2" then
 BetaIJ= Beta0 * 0.15*((Li+Lj)^3) ;
elseif Modele=="Product" then
 BetaIJ= Beta0 * ((Li*Lj)^3) ;
elseif Modele=="Sum" then
 BetaIJ= Beta0 * ((Li^3)+(Lj^3)) ;
elseif Modele=="Brownian" then
 BetaIJ= Beta0 * ((Li+Lj)*(((Li^(-1))+(Lj^(-1))))) ;
elseif Modele=="Thompson" then
 BetaIJ= Beta0 * (((abs((Li^3)-(Lj^3)))^2)*(((Li^3)+(Lj^3))^(-1))) ;
 elseif Modele=="Gravitationnel" then
 BetaIJ= Beta0 * (((Li+Lj)^2)*abs(Li-Lj)) ;
 elseif Modele=="Inertiel" then
 BetaIJ= Beta0 * ((Li+Lj)^2*abs((Li^2)-(Lj^2))) ;
end
endfunction
```

VIII.3. COMPARAISON DES DEUX RESOLUTIONS

Les résultats obtenus par les deux démarches de résolution des intégrales, dans le cas du noyau d'agglomération orthocinétique, sont comparés pour tous les essais de précipitation au sein du RPA. Le *Tableau VIII.1* montre des écarts très faibles, garantissant ainsi l'équivalence des deux méthodes.

Tableau VIII.1- *Comparaison des méthodes analytique et numérique pour le calcul des cinétiques avec le noyau d'agglomération orthocinétique.*

Réf.	Analytique			Numérique			Ecart en valeur absolue		
	R_N	G	β_0	R_N	G	β_0	ΔR_N	ΔG	$\Delta \beta_0$
	$m^{-3}.s^{-1}$	$m.s^{-1}$	m^{-1}	$m^{-3}.s^{-1}$	$m.s^{-1}$	m^{-1}	%	%	%
1	1,29E+10	5,02E-09	1,07E+07	1,29E+10	5,02E-09	1,07E+07	2,79E-05	1,99E-05	1,17E-04
2	4,18E+10	8,33E-09	1,22E+06	4,18E+10	8,33E-09	1,22E+06	6,75E-06	1,93E-06	3,44E-07
3	2,05E+10	7,53E-09	1,36E+07	2,05E+10	7,53E-09	1,36E+07	1,41E-05	3,49E-07	1,87E-05
4	2,83E+10	5,79E-09	2,90E+07	2,83E+10	5,79E-09	2,90E+07	3,22E-05	5,03E-05	7,07E-05
5	9,35E+10	6,51E-09	9,16E+06	9,35E+10	6,51E-09	9,16E+06	4,09E-06	1,50E-05	2,01E-05
7	9,94E+10	6,28E-09	9,82E+06	9,94E+10	6,28E-09	9,82E+06	5,58E-06	1,31E-05	1,50E-05
8	9,07E+10	6,51E-09	9,39E+06	9,07E+10	6,51E-09	9,39E+06	6,20E-06	4,80E-06	1,90E-05
9	1,12E+11	5,70E-09	1,09E+07	1,12E+11	5,70E-09	1,09E+07	3,42E-05	1,10E-05	1,36E-05
10	3,28E+10	6,57E-09	1,84E+07	3,28E+10	6,57E-09	1,84E+07	2,45E-05	2,30E-06	3,70E-06
11	2,25E+11	6,07E-09	5,44E+06	2,25E+11	6,07E-09	5,44E+06	3,38E-06	1,93E-05	5,15E-05
12	1,38E+11	1,30E-08	9,47E+06	1,38E+11	1,30E-08	9,47E+06	7,91E-06	1,29E-05	5,58E-06
13	1,39E+11	1,32E-08	8,36E+06	1,39E+11	1,32E-08	8,36E+06	1,32E-05	6,50E-06	2,19E-05
14	1,28E+11	1,39E-08	8,03E+06	1,28E+11	1,39E-08	8,03E+06	2,46E-05	1,35E-05	1,09E-05
15	1,32E+11	1,33E-08	8,92E+06	1,32E+11	1,33E-08	8,92E+06	3,96E-05	1,84E-05	1,03E-05
16	1,21E+11	1,37E-08	8,57E+06	1,21E+11	1,37E-08	8,57E+06	3,05E-05	1,53E-05	5,71E-06
17	3,08E+11	1,61E-08	3,30E+06	3,08E+11	1,61E-08	3,30E+06	3,82E-05	1,57E-05	4,79E-05
18	2,17E+11	1,65E-08	3,23E+06	2,17E+11	1,65E-08	3,23E+06	1,41E-05	3,06E-05	2,96E-05
19	8,09E+11	1,62E-08	1,47E+06	8,09E+11	1,62E-08	1,47E+06	1,02E-05	1,87E-05	2,56E-05
20	8,98E+11	1,52E-08	1,57E+06	8,98E+11	1,52E-08	1,57E+06	5,07E-06	1,86E-05	3,61E-05
21	1,29E+11	1,35E-08	8,27E+06	1,29E+11	1,35E-08	8,27E+06	1,95E-05	1,78E-05	9,54E-06
22	1,52E+11	1,21E-08	9,96E+06	1,52E+11	1,21E-08	9,96E+06	2,17E-05	2,09E-05	1,03E-06
23	1,33E+11	1,29E-08	9,48E+06	1,33E+11	1,29E-08	9,48E+06	3,86E-05	1,11E-05	2,65E-06
24	2,27E+11	2,09E-08	9,56E+06	2,27E+11	2,09E-08	9,56E+06	6,21E-06	2,59E-06	1,03E-05
30	2,53E+11	1,22E-08	6,27E+06	2,53E+11	1,22E-08	6,27E+06	3,48E-05	3,79E-05	2,52E-06
31	5,80E+11	1,12E-08	4,27E+06	5,80E+11	1,12E-08	4,27E+06	2,64E-06	9,55E-06	3,71E-05
32	2,34E+11	1,14E-08	7,54E+06	2,34E+11	1,14E-08	7,54E+06	2,24E-05	2,38E-05	9,51E-06
33	5,94E+11	1,17E-08	3,96E+06	5,94E+11	1,17E-08	3,96E+06	6,69E-06	2,50E-06	4,92E-05
34	1,23E+11	1,01E-08	1,62E+07	1,23E+11	1,01E-08	1,62E+07	1,65E-05	5,74E-05	3,95E-05
35	6,12E+11	9,43E-09	6,89E+06	6,12E+11	9,43E-09	6,89E+06	8,90E-06	6,20E-06	1,13E-05
38	2,92E+11	1,12E-08	6,04E+06	2,92E+11	1,12E-08	6,04E+06	9,92E-06	6,81E-05	7,32E-05
44	1,31E+11	1,26E-08	9,01E+06	1,31E+11	1,26E-08	9,01E+06	2,41E-06	2,52E-05	1,29E-05
45	1,59E+11	1,06E-08	1,23E+07	1,59E+11	1,06E-08	1,23E+07	1,48E-05	3,59E-05	3,14E-05
46	5,37E+11	1,32E-08	3,03E+05	5,37E+11	1,32E-08	3,03E+05	1,29E-05	1,65E-05	2,24E-05
47	2,82E+11	1,86E-08	1,05E+07	2,82E+11	1,86E-08	1,05E+07	8,29E-06	3,37E-05	7,84E-06
48	1,23E+11	1,44E-08	8,01E+06	1,23E+11	1,44E-08	8,01E+06	1,96E-05	4,12E-05	2,91E-05

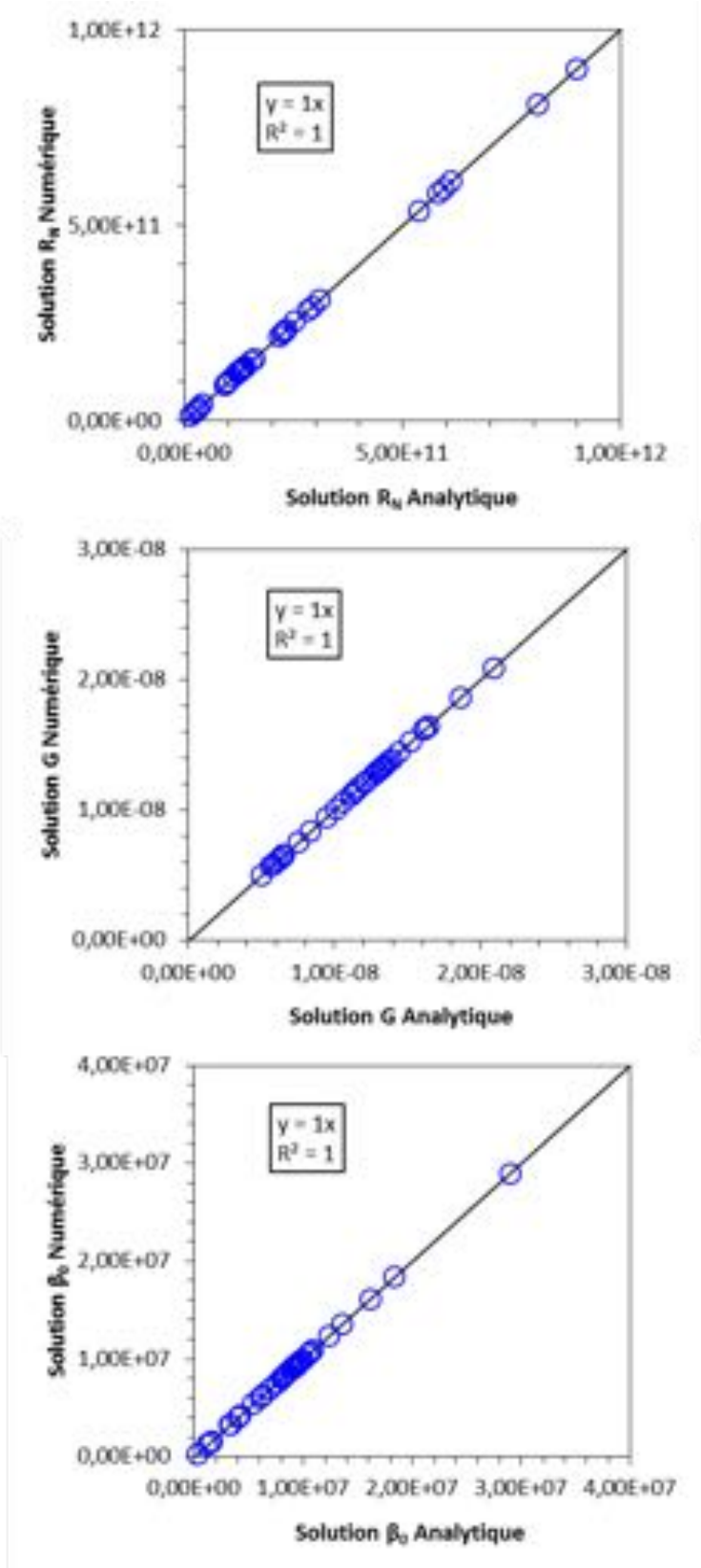


Figure VIII.1 – *Comparaison des méthodes analytique et numérique pour le calcul des cinétiques avec le noyau d'agglomération orthocinétique*

Références

HOUNSLOW, M.J., 1990, Nucleation, Growth and aggregation rates from steady-state experimental data, AIChE Journal, 1990, Vol. 36, n°11.

Titre : ETUDE CINETIQUE AUX BASSES SURSATURATIONS ET MODELE THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION OXALIQUE DE L'URANIUM IV

Mots clés : précipitation, basse sursaturation, solubilité, oxalate, uranium.

La précipitation est largement utilisée dans la chimie, l'hydrométallurgie, l'industrie pharmaceutique, le nucléaire ou de nombreuses autres activités industrielles. Les réactions de précipitation sont très sensibles à de nombreux paramètres de fonctionnement, tels que les concentrations de réactifs, la température, la sursaturation, l'hydrodynamique ou l'intensité du mélange. Ces paramètres jouent un rôle majeur pour contrôler la qualité physique du précipité.

Dans l'industrie nucléaire, la précipitation est une opération très répandue, que ce soient dans l'extraction de l'uranium à partir de minerais d'uranium, dans le retraitement du combustible nucléaire irradié ou pour la gestion des effluents radioactifs. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la précipitation de l'oxalate d'uranium IV. Seules quelques références bibliographiques liées à la précipitation de l'oxalate d'uranium tétravalent sont disponibles dans la littérature, elles concernent les fortes sursaturations (jusqu'à 2000).

La présente étude a permis de proposer un modèle thermodynamique et des lois des cinétiques de précipitation à basse sursaturation à partir d'acquisitions expérimentales. De nouvelles mesures de solubilité de l'oxalate d'uranium à différentes acidités et différents excès oxaliques ont conduit à l'identification des constantes de complexation et du produit de solubilité. Les sursaturations sont calculées à partir des concentrations des ions libres. La comparaison avec l'approche basée sur les ions constitutifs montre que les deux concepts conduisent à des valeurs de sursaturations équivalentes.

En ce qui concerne l'identification des cinétiques, de nombreux essais de précipitation de l'oxalate d'uranium IV en continu ont permis d'analyser l'influence des paramètres opératoires à la fois sur le rendement et les distributions de taille de particules. Les paramètres cinétiques sont obtenus par résolution du bilan de population selon la méthode des moments. Les lois de nucléation et d'agglomération sont exprimées à partir de la croissance cristalline. Le mécanisme de nucléation est de type secondaire et dépend de la puissance dissipée ainsi que de la concentration des cristaux. Quant au noyau d'agglomération, il a été identifié de type orthocinétique.

Title : KINETIC STUDY AT LOW SUPERSATURATIONS AND THERMODYNAMIC MODEL OF URANIUM IV OXALIC PRECIPITATION

Keywords : precipitation, low sursaturation, solubility, oxalate, uranium.

Precipitation is widely used in many other industrial activities. Precipitation reactions are very sensitive to many operating parameters that play a major role in controlling the precipitate quality.

In the nuclear industry, precipitation is a common operation, either in uranium extraction from uranium ore, nuclear fuel reprocessing or radioactive waste management. In this study we are interested in uranium IV oxalate precipitation.

This study proposes a thermodynamic model and precipitation kinetics at low supersaturations on the basis of experimental acquisitions. New measures of uranium IV oxalate solubility at different acidities and oxalic excess led to the identification of the complexation constants and the solubility product. The supersaturation is calculated from free ions concentrations. The comparison with a constituent ions approach shows that the two concepts lead to equivalent supersaturation values.

Regarding the identification of kinetics, many uranium IV oxalate precipitation continuous tests allowed the analysis of the influence of the operating parameters on efficiency and particle size distribution. Kinetic parameters are obtained by solving the population balance equation by the method of moments. Nucleation kinetics and agglomeration kernel are expressed from crystal growth kinetics. The nucleation mechanism corresponds to a secondary type and depends on the power dissipation and crystal concentration. As for the agglomeration kernel, it is identified of orthokinetic type.

Alexandra GUTIÉRREZ CHAVIDA