



HAL
open science

Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO₄: Simulations numériques et résultats expérimentaux

Roland Kieffer

► **To cite this version:**

Roland Kieffer. Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO₄: Simulations numériques et résultats expérimentaux. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT: . tel-00335098

HAL Id: tel-00335098

<https://theses.hal.science/tel-00335098>

Submitted on 28 Oct 2008

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.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

de l'Université Claude Bernard - Lyon 1

(arrêté du 7 août 2006)

École doctorale de chimie

Spécialité : Génie des procédés

par

M^F Roland KIEFFER

Contacteurs à membrane pour la précipitation du sulfate de baryum : Simulations numériques et résultats expérimentaux.

Soutenue le 1^{er} Juillet 2008 devant le jury composé de :

Directeur de thèse : M^{me} Catherine CHARCOSSET (*HDR, CNRS*)

Rapporteurs : M^F Michel Y. JAFFRIN (*Professeur*)

M^F Eric FAVRE (*Professeur*)

Examineurs : M^F Frédéric GRUY (*Professeur*)

M^F François PUEL (*MC*)

M^F Denis MANGIN (*MC*)

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Présidente du Conseil des Études et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

L. COLLET

J.F. MORNEX

J. LIETO

D. SIMON

G. GAY

SECTEUR SANTÉ

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherches en Biologie Humaine

Comité de coordination des Etudes Médicales

Directeur : P. COCHAT

Directeur : X. MARTIN

Directeur : J. ETIENNE

Directeur : F.N. GILLY

Directeur : O. ROBIN

Directeur : F. LOCHER

Directeur : MATILLON

Directeur : P. FARGE

Directeur : F.N. GILLY

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR de Chimie Biochimie

Observatoire de Lyon

Directeur : S. FLECK

Directeur : H. PINON

Directeur : P. HANTZPERGUE

Directeur : A. GOLDMAN

Directeur : H. PARROT

Directeur : B. GUIDERDONI

SECTEUR SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Composantes

UFR de Génie Électrique et des Procédés

UFR d'Informatique

UFR de Mécanique

UFR STAPS

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

I.U.F.M.

Directeur : G. CLERC

Directeur : S. AKKOUCHE

Directeur : H. BEN HADID

Directeur : C. COLLIGNON

Directeur : J. LIETO

Directeur : M. C. COULET

Directeur : R. LAMARTINE

Directeur : J.C. AUGROS

Directeur : R. BERNARD

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Catherine Charcosset, pour m'avoir permis de faire ce travail et de découvrir le milieu si passionnant qu'est la recherche.

Je voudrais également remercier Denis Mangin et François Puel, qui m'ont apporté leurs expertises dans le domaine de la cristallisation.

D'autre part, je remercie Pr Michel Yves Jaffrin et Pr Eric Favre d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse.

Bien évidemment, je remercie Pr Frédéric Gruy de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je souhaite remercier Pr Hatem Fessi de m'avoir accueilli au sein du LAGEP, où j'ai pu travailler dans de très bonnes conditions.

Je ne saurais oublier de remercier très chaleureusement toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de ces années, Alexandre, Samy, Emilie, Pascale, Isabelle, Bruno, Lama, Walid, Nader, Abir, Mi-Yeon, Nida, Olivier, Hèlène, Nadia, ... (liste non exhaustive). Une pensée toute particulière envers notre irremplaçable technicien et ami, Jean Pierre Valour.

Enfin, je tiens à remercier profondément mes parents, mon frère et Justyna, pour leur soutien et leurs encouragements inconditionnels.

Table des matières

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Introduction | 1 |
| I Étude bibliographique | 3 |
| I.1 Membranes et procédés de filtration membranaire | 3 |
| I.1.1 Procédés de filtration membranaire | 4 |
| I.1.1.1 Modes de filtration | 4 |
| I.1.1.2 Différents procédés de filtration membranaire | 5 |
| I.1.2 Caractéristiques des membranes | 8 |
| I.1.2.1 Matériaux | 8 |
| I.1.2.2 Tailles de pores | 9 |
| I.1.2.3 Géométries des membranes et des modules | 9 |
| I.1.3 Quelques paramètres physiques des membranes | 11 |
| I.1.3.1 Densité de flux | 12 |
| I.1.3.2 Pression seuil de mouillage | 12 |
| I.1.4 Conclusion | 13 |
| I.2 Procédés membranaires pour la préparation d'émulsions et de particules . | 14 |
| I.2.1 Emulsification membranaire | 14 |
| I.2.2 Modélisation du procédé d'émulsification membranaire | 15 |
| I.2.3 Paramètres du procédé d'émulsification membranaire | 18 |
| I.2.3.1 Membranes | 18 |
| I.2.3.2 Taille moyenne de pores | 18 |
| I.2.3.3 Pression transmembranaire | 19 |
| I.2.3.4 Vitesse tangentielle | 19 |
| I.2.3.5 Tensioactifs | 20 |
| I.2.4 Emulsions et particules organiques préparées par procédés à mem- brane | 20 |
| I.2.4.1 Systèmes d'encapsulation de principes actifs | 20 |

| | | |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I.2.4.2 | Emulsions alimentaires | 21 |
| I.2.4.3 | Microsphères | 21 |
| I.2.4.4 | Autres particules | 21 |
| I.2.4.5 | Applications industrielles | 22 |
| I.2.5 | Particules inorganiques préparées par procédés à membrane | 22 |
| I.2.6 | Conclusion | 25 |
| I.3 | Caractéristiques et applications des micro-mélangeurs | 26 |
| I.3.1 | Les différents types d'écoulement | 26 |
| I.3.1.1 | Écoulement laminaire | 27 |
| I.3.1.2 | Écoulement turbulent | 27 |
| I.3.1.3 | Écoulement intermédiaire | 27 |
| I.3.2 | Caractéristiques du mélange | 27 |
| I.3.3 | Les micro-mélangeurs | 28 |
| I.3.3.1 | Micro-systèmes d'analyse | 29 |
| I.3.3.2 | Micro-mélangeurs destinés à la production | 29 |
| I.3.4 | Conclusion | 31 |
| I.4 | Précipitation | 32 |
| I.4.1 | Notions générales sur la précipitation | 32 |
| I.4.2 | Solubilité | 33 |
| I.4.3 | Sursaturation | 34 |
| I.4.4 | Nucléation | 35 |
| I.4.4.1 | La nucléation primaire | 35 |
| I.4.4.2 | La nucléation secondaire | 37 |
| I.4.5 | Croissance | 37 |
| I.4.6 | Amorçage ou ensemencement | 40 |
| I.4.7 | Influence de l'hydrodynamique | 41 |
| I.4.8 | Évolution des systèmes | 42 |
| I.4.8.1 | L'agglomération | 42 |
| I.4.8.2 | Brisure et attrition | 43 |
| I.4.8.3 | Mûrissement d'Ostwald | 43 |
| I.4.9 | Conclusion | 44 |
| II | Simulation numérique du mélange et d'une réaction du second ordre dans un contacteur à membrane | 45 |
| II.1 | Introduction | 45 |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.2 | Théorie | 46 |
| II.2.1 | Modélisation des profils de concentration et de vitesse | 46 |
| II.2.2 | Valeurs numériques des paramètres du modèle | 49 |
| II.2.2.1 | Membranes | 49 |
| II.2.2.2 | Nombre de Reynolds | 49 |
| II.2.2.3 | Vitesse de perméation $v_{in,S}$ | 50 |
| II.2.2.4 | Coefficients de diffusion | 51 |
| II.3 | Résultats | 51 |
| II.3.1 | Profils de vitesses | 51 |
| II.3.2 | Profils de concentrations | 53 |
| II.3.3 | Influence des paramètres du procédé | 57 |
| II.3.4 | Réaction entre A et B | 58 |
| II.3.5 | Influence du rayon interne de la membrane | 60 |
| II.4 | Conclusion | 63 |
| III Simulation numérique de la précipitation du BaSO₄ dans un contacteur à membrane | | 67 |
| III.1 | Introduction | 67 |
| III.2 | Théorie | 68 |
| III.2.1 | Modèle | 68 |
| III.2.2 | Valeurs numériques des paramètres du modèle | 72 |
| III.3 | Résultats | 73 |
| III.3.1 | Simulation du degré de sursaturation et des propriétés des cristaux à la sortie d'une fibre creuse | 73 |
| III.3.2 | Influence du coefficient de diffusion du BaSO ₄ et du coefficient d'activité ionique moyen | 74 |
| III.3.3 | Influence des paramètres opératoires sur les valeurs simulées | 76 |
| III.4 | Conclusion | 81 |
| IV Résultats expérimentaux et comparaison avec les simulations numériques | | 85 |
| IV.1 | Matériels et méthodes | 86 |
| IV.1.1 | Matériels | 86 |
| IV.1.2 | Pilote expérimental | 86 |
| IV.1.3 | Protocole pour la préparation de cristaux de BaSO ₄ | 87 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.1.4 | Mesure de la conversion chimique | 89 |
| IV.1.5 | Etude de la dissolution des cristaux de BaSO ₄ par l'EDTA | 90 |
| IV.1.6 | Microscopie Electronique à Balayage et Analyse d'images | 90 |
| IV.1.7 | Images par rayons X | 91 |
| IV.1.8 | Diffractionométrie rayons X | 91 |
| IV.2 | Résultats | 91 |
| IV.2.1 | Validation des méthodologies expérimentales | 91 |
| IV.2.1.1 | Vitesse de dissolution des cristaux de BaSO ₄ par l'EDTA | 91 |
| IV.2.1.2 | Influence du débit molaire d'EDTA | 93 |
| IV.2.2 | Mesures des débits et pressions d'alimentation | 94 |
| IV.2.3 | Etude du colmatage des modules fibres creuses par imagerie rayons X | 96 |
| IV.2.4 | Observation des cristaux de BaSO ₄ par MEB | 99 |
| IV.2.4.1 | Morphologie des cristaux | 99 |
| IV.2.4.2 | Taille des cristaux | 100 |
| IV.2.5 | Observation des cristaux de BaSO ₄ par diffractionométrie rayons X | 103 |
| IV.2.6 | Taux de conversion | 104 |
| IV.3 | Comparaison résultats expérimentaux et résultats de la simulation numérique | 106 |
| IV.3.1 | Colmatage des fibres creuses | 106 |
| IV.3.2 | Taille des cristaux | 106 |
| IV.3.3 | Taux de conversion | 111 |
| IV.4 | Conclusion | 111 |
| | Conclusion | 113 |
| | Perspectives | 117 |
| | A Calcul du coefficient d'activité ionique moyen γ avec la méthode de Bromley | 119 |
| | B Equation de la position de la zone de mélange | 123 |
| | C Réalisation d'un turbidimètre | 125 |
| C.1 | Electronique | 125 |
| C.1.1 | Nomenclature | 125 |
| C.1.2 | Fonctionnement | 126 |
| C.1.3 | Réglages | 126 |
| C.2 | Tête de mesure | 127 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| D Calcul de l'incertitude pour la mesure du taux de conversion | 129 |
| Bibliographie | 131 |

Nomenclature

Lettres grecques

| | |
|----------------|-----------------------------------------------------------|
| η | Viscosité dynamique du solvant (Pa.s) |
| γ | Coefficient d'activité ionique moyen (-) |
| $\gamma_{l/l}$ | Tension interfaciale liquide/liquide (N.m ⁻¹) |
| ρ | Masse volumique (kg.m ⁻³) |
| σ | Sursaturation relative (-) |
| $\sigma_{g/l}$ | Tension de surface gaz/liquide (N.m ⁻¹) |

Lettres latines

| | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| \mathbf{v} | Vecteur vitesse (m.s ⁻¹) |
| A | Constante cinétique de nucléation ([nb].s ⁻¹ .m ⁻³) |
| B | Constante cinétique de nucléation (-) |
| C_i | Concentration en réactif $i=\mathbf{A}$ ou \mathbf{B} (mol.m ⁻³) |
| C_{EDTA} | Concentration en EDTA (mol.m ⁻³) |
| C_{eq} | Solubilité du composé (mol.m ⁻³) |
| cv | Coefficient de variation de la distribution des tailles de cristaux en nombre (-) |
| d | Epaisseur du milieu filtrant (m) |
| D_i | Coefficient de diffusion du composé i (m ² .s ⁻¹) |
| d_p | Diamètre moyen des pores (m) |
| D_{BaSO_4} | Coefficient de diffusion des particules de BaSO ₄ (m ² .s ⁻¹) |
| G | Vitesse globale de croissance des cristaux (m.s ⁻¹) |
| g | Ordre global de la croissance des cristaux (-) |

| | |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | Intensité lumineuse (Cd) |
| I_0 | Intensité lumineuse incidente (Cd) |
| J | Fréquence de nucléation ($[\text{nb}].\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}$) |
| J_v | Densité de flux ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) |
| k | Constante cinétique de réaction ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
| k_g | Coefficient cinétique de croissance ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) |
| k_v | Facteur volumique (-) |
| K_{sp} | Produit de solubilité ($\text{mol}^2.\text{m}^{-6}$) |
| L | Longueur de la membrane tubulaire (m) |
| L_p | Perméabilité (m^2) |
| $L_{1,0}$ | Taille moyenne des cristaux (m) |
| L_{moy} | Taille moyenne en nombre (m) |
| m_j | Moments de la distribution des tailles de cristaux en nombre, $j = 0 - 2$ |
| N_i | Débits molaires des espèces chimiques i ($\text{mol}.\text{s}^{-1}$) |
| Nb | Nombre de fibres dans un module fibres creuses (-) |
| p | Pression (Pa) |
| P_{tm} | Pression transmembranaire moyenne appliquée de part et d'autre de la membrane (Pa) |
| Q_i | Débit volumique de l'espèce i ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ou $\text{ml}.\text{s}^{-1}$) |
| R | Rayon interne de la membrane tubulaire (m) |
| r^* | Rayon critique des nuclei (m) |
| R_m | Résistance hydraulique (m^{-1}) |
| $r_{N1,hom}$ | Fréquence de nucléation primaire homogène ($[\text{nb}].\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}$) |
| Re | Nombre de <i>Reynolds</i> |
| S | Degré ou rapport de sursaturation (-) |
| S_g | Taux de croissance spécifique du cristal ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) |
| Sc_i | Terme source dans l'équation de transport des espèces chimiques ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) |

| | |
|--------------|------------------------------------------------------------------|
| t_p | Temps de passage (s) |
| v | Norme du vecteur vitesse \mathbf{v} (m.s ⁻¹) |
| v_i | Vitesse moyenne d'écoulement du composé i (m.s ⁻¹) |
| v_r | Vitesse radiale (m.s ⁻¹) |
| v_z | Vitesse axiale (m.s ⁻¹) |
| V_{mod} | volume interne total des fibres creuses (m ³) |
| W_{BaSO_4} | Masse molaire du BaSO ₄ |
| X_i | Taux de conversion de l'espèce i (%) |

Indices

| | |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>exp.</i> | Données expérimentales |
| <i>in, L</i> | Désigne l'entrée de la géométrie cylindrique côté alimentation (“inlet of the lumen side”) |
| <i>in, S</i> | Désigne l'entrée côté perméat (“inlet of the shell side”) |
| <i>out</i> | Indique que la grandeur est considérée à la sortie de la membrane |
| <i>out, L</i> | Désigne la sortie de la géométrie cylindrique côté rétentat (“outlet of the lumen side”) |
| <i>P</i> | Produit issu de la réaction entre les composés A et B |
| <i>th.</i> | Données théoriques issues des simulations numériques |

Introduction

Les procédés membranaires sont utilisés depuis quelques années pour la préparation d'émulsions et de particules. Ils apparaissent de plus en plus comme un outil d'intensification des procédés. De ce point de vue le principe du contacteur à membrane à phase liquide/liquide est le suivant : une espèce chimique **A** circule tangentiellement à la membrane ; une espèce chimique **B** est introduite à travers la membrane poreuse, grâce à une pression appliquée à l'extérieur de la membrane. Le mélange et la réaction se produisent entre **A** et **B** à l'intérieur de la géométrie cylindrique (ou plane). Ce procédé de mélange apparaît comme une alternative aux mélangeurs usuels comme les réacteurs agités ou les tubes en T.

La précipitation est une opération du génie des procédés complexe qui met en jeu plusieurs mécanismes et processus élémentaires à l'échelle moléculaire. Il est important de contrôler le mélange entre les réactifs pour pouvoir maîtriser la production de cristaux. L'objectif de cette thèse de Doctorat est de déterminer les potentialités des contacteurs à membrane pour la précipitation. La réaction modèle retenue est la formation de sulfate de baryum à partir d'une solution de K_2SO_4 passant à travers les pores d'une membrane poreuse et d'une solution de $BaCl_2$, circulant à l'intérieur des fibres tubulaires, tangentiellement à la surface de la membrane.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de ce procédé, un modèle numérique décrivant le transport de matière dans un contacteur à membrane a été développé et résolu avec le logiciel Comsol. La réaction considérée est une réaction du second ordre entre **A** et **B** (produit **C**). Les profils de vitesses et de concentrations des réactifs **A**, **B** et **C** sont obtenus à partir des équations de *Navier-Stokes* et des équations de convection-diffusion, ceci pour une géométrie cylindrique (tube ou fibre creuse suivant la valeur numérique du rayon).

Afin de modéliser la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses, ce modèle a été modifié en ajoutant les équations des cinétiques de nucléation et de croissance ainsi que les équations des moments pour la Distribution des Tailles de Cristaux (DTC) en nombre. Il est ainsi possible de déterminer le nombre, la taille moyenne, le taux de conversion chimique et le coefficient de variation de la DTC (cv) des cristaux produits par précipitation avec un contacteur à membrane. La précipitation du sulfate de baryum est une réaction modèle très utilisée pour caractériser le mélange dans les réacteurs.

Une étude expérimentale a été menée sur la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à membrane fibres creuses. Afin que les résultats des simulations numériques puissent être comparés aux résultats expérimentaux, un protocole a été établi pour tenter de stopper autant que possible la précipitation immédiatement à la sortie des fibres creuses. La méthodologie développée utilise l'éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) pour complexer les ions Ba^{2+} restant en solution et ainsi stopper la précipitation. Par ailleurs, une technique originale a été développée pour caractériser le colmatage, consistant à observer par rayons X le module fibres creuses après l'étape de précipitation. Cette méthode s'appuie sur les propriétés d'agent contrastant de l'atome de baryum utilisé en imagerie rayons X.

Enfin, des premiers résultats sur la mesure de pressions et de débits, analyses par rayons X, observations des cristaux par Microscopie Electronique à Balayage et mesures du taux de conversion du produit ont donné lieu à une comparaison entre résultats expérimentaux et résultats des simulations numériques.

Étude bibliographique

Ce chapitre bibliographique présente tout d'abord des données générales sur les membranes : les procédés classiques de filtration (osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), ultrafiltration (UF), microfiltration (MF)), certaines caractéristiques (matériau, géométrie), et propriétés physiques (perméabilité, pression seuil de mouillage). Puis, le principe d'un contacteur à membrane en phase liquide/liquide est présenté, ainsi que les applications de cette technique concernant la préparation d'émulsions, de particules, et de cristaux. Les dimensions mises en jeu pour effectuer le mélange dans un module à membrane fibres creuses étant de l'ordre de quelques centaines de microns, il nous a semblé également intéressant de présenter certaines caractéristiques et applications des micro-mélangeurs. La dernière partie de ce chapitre bibliographique présente des données générales sur la cristallisation, et plus particulièrement sur la précipitation qui sera mise en oeuvre lors de la simulation numérique et l'expérimentation développées.

I.1 Membranes et procédés de filtration membranaire

Une membrane est un matériau poreux qui sépare deux milieux permettant un échange contrôlé de matière . Les procédés membranaires les plus utilisés sont les procédés de filtration (OI, NF, UF, MF). Ils permettent de séparer et de concentrer des molécules, des espèces ioniques en solution, des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide ([Zeman et Zydney, 1996](#)).

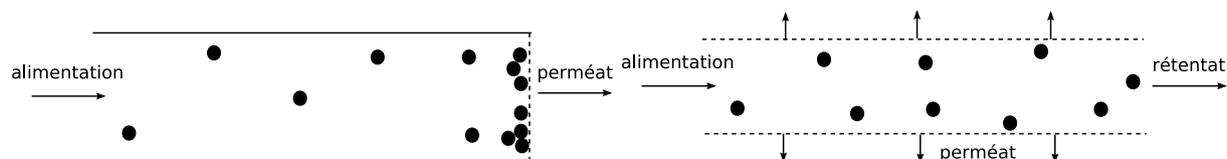


FIG. I.1: Représentation schématique des procédés de filtration frontale (gauche) et filtration tangentielle (droite)

I.1.1 Procédés de filtration membranaire

Les propriétés sélectives des membranes reposent sur la capacité des molécules à diffuser à travers le matériau membranaire, sur la taille des molécules par rapport à celle des pores de la membrane (exclusion stérique), sur une exclusion ionique, ou bien sur une combinaison de ces différents mécanismes. On définit ainsi deux milieux : le fluide d'alimentation, et le perméat (ou filtrat) qui est le liquide ou le gaz traversant le matériau membranaire.

I.1.1.1 Modes de filtration

Les membranes sont principalement utilisées en mode frontal ou tangentiel (figure I.1).

Filtration frontale : Lors de la filtration frontale, le fluide à traiter circule perpendiculairement à la surface de la membrane (Cabane *et coll.*, 2002). La pression nécessaire pour faire passer le fluide d'alimentation à travers la membrane est appelée Pression Transmembranaire (P_{tm}). La P_{tm} est définie comme la différence de pression de part et d'autre de la membrane, c'est à dire la pression moyenne de l'alimentation moins la pression du perméat. Ce mode d'utilisation a pour inconvénient l'apparition d'une couche de dépôt à la surface de la membrane, appelée gâteau de filtration. Cette couche diminue la perméabilité rendant obligatoire un cycle de nettoyage. Lors du nettoyage de la membrane, les impuretés sont éliminées chimiquement ou physiquement, mettant temporairement le système hors service.

Filtration tangentielle : Lorsqu'on effectue une filtration tangentielle, le fluide d'alimentation circule parallèlement à la surface de la membrane (Van Reis et Saksena, 1997). La vitesse du fluide d'alimentation est relativement élevée (typiquement entre 0,1 et 10 m.s⁻¹) et permet de réduire la formation du gâteau de filtration. Les forces d'écoulement permettent d'emporter les solides en suspension dans le rétentat. L'écoulement tangentiel permet de ralentir la diminution du débit de filtration.

I.1.1.2 Différents procédés de filtration membranaire

Dans cette présentation, nous décrivons succinctement les procédés classiques de filtration membranaire : osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF). Ces procédés sont classés en fonction de la taille des espèces à séparer (tableau I.1) (Aptel *et coll.*, 2002).

| | Osmose inverse | Nanofiltration | Ultrafiltration | Microfiltration |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Diamètres des pores (nm) | < 0,5 (*) | ≈ 1 | 1 à 100 | 10^2 à 10^4 |
| Espèces retenues | Sels | Petites molécules ($M \geq 300 \text{ g.mol}^{-1}$) | Macromolécules, colloïdes | Particules, colloïdes |
| Mécanisme de transfert | Solubilisation-diffusion | Solubilisation-diffusion + capillaire | Capillaire | Capillaire |
| Rôle de la pression osmotique | Importante (***) | Moyenne | Faible | Négligeable |
| Pression appliquée (en 10^5 Pa ou bar) | 30 à 80 | 10 à 40 | 2 à 10 | 0,2 à 2 |
| Débits volumiques spécifiques (**) ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-1}$) | 10 à 60 | 50 à 100 | 50 à 500 | 150 à 1500 |
| Procédés concurrents | Evaporation, électrodialyse, échange d'ions | Echange d'ions, chromatographie | Précipitation chimique, chromatographie sur gel, dialyse | Centrifugation, filtration sur diatomées |

(*) Notion assez théorique puisque le mécanisme de transfert est de type diffusif.

(**) Les valeurs données n'ont rien d'absolu.

(***) 25 bar pour l'eau de mer.

TAB. I.1: Techniques séparatives membranaires

a) L'osmose inverse Les membranes utilisées sont “denses”, sans microporosité apparente. Leur sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion. Elles laissent passer le solvant (l'eau le plus souvent) et arrêtent la quasi-totalité des sels. Les pressions appliquées en osmose inverse sont comprises le plus souvent entre 20 et 80 bars. Les applications industrielles concernent principalement le traitement des eaux et la concentration de solutions :

- dessalement des eaux saumâtres (salinité de 1 à 10 g.L⁻¹) et de l'eau de mer pour produire de l'eau potable,
- préparation d'eau “ultra-pure” pour l'électronique et les industries pharmaceutiques,
- concentration de jus de fruits, antibiotiques, acides aminés,
- traitement des lixiviats¹ de décharge d'ordures ménagères,
- réutilisation d'eaux usées.

b) La nanofiltration Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composés dont la taille en solution est de l'ordre du nanomètre. La pression se situe entre 4 et 20 bars. Les principales applications de la nanofiltration concernent :

- le traitement des eaux : adoucissement d'eaux souterraines ou de surface,
- l'industrie laitière et alimentaire : déminéralisation des lactosérums, séparation d'acides aminés et de peptides,
- le traitement d'effluents : industrie du papier, du bois, de la teinture.

c) L'ultrafiltration L'ultrafiltration permet de concentrer des solutions macromoléculaires ou des émulsions en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faible masse molaire. La pression appliquée en amont de la membrane est comprise entre 0,5 et 9 bars. Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont :

- la clarification-désinfection des eaux potables,
- la concentration des protéines de lactosérum et de lait,
- la séparation d'émulsions eau-huile,
- le traitement de bain de peinture associé à l'électrophorèse ...

d) La microfiltration Cette technique se distingue de l'ultrafiltration par la nature des espèces à retenir : on traite en effet des suspensions et non des solutions.

¹Le **lixiviat** (ou percolat) est le liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers un matériau. Ce terme désigne notamment tous les « jus » issus de décharges, de déchets, de composts, etc.

La taille des particules retenues se situe généralement entre 0,2 et 10 μm . Les pressions appliquées sont comprises entre 0,1 et 5 bars. Les applications principales concernent la clarification des eaux, des liquides alimentaires et biologiques.

I.1.2 Caractéristiques des membranes

Il existe une grande diversité de membranes. Parmi leurs caractéristiques, on peut citer leur nature chimique, leur taille de pores, leur géométrie liée à leur mode de fabrication.

I.1.2.1 Matériaux

a) Membranes organiques et minérales Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques restent très utilisés ainsi que les polyamides (en osmose inverse et en nanofiltration) (Hollman *et coll.*, 2004). D'autres polymères résistant mieux à l'oxydation, au pH ou à la température sont de plus en plus utilisés : polyacrylonitrile (PAN), polysulfone (PS), polyethersulfone (PES), polycarbonate (PC)...

Les membranes minérales ont une excellente résistance chimique, mécanique et thermique. Elles sont de type composite (zircone ZrO_2 sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al_2O_3 , ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine), ou totalement en carbone ou en alumine.

b) Membranes asymétriques ou anisotropes Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau, généralement par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère (Matsuyama *et coll.*, 2000). La couche perméselective est une très fine pellicule (de l'ordre de 0,1 μm d'épaisseur) appelée "peau" qui repose sur un support beaucoup plus épais et poreux dont le rôle est d'assurer à l'ensemble une bonne tenue mécanique. La tenue mécanique peut encore être améliorée par l'incorporation d'un support textile. La peau peut être dense ou poreuse selon l'application envisagée. Comme la résistance au transfert de matière est proportionnelle à l'épaisseur de la couche perméselective, ce type de membrane présente un intérêt évident dans tous les procédés de filtration ou de perméation (flux élevé).

c) Membranes composites Ce sont également des membranes à structures asymétriques qui se distinguent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant, lui-même le plus souvent asymétrique

(Brinker *et coll.*, 1994). La peau sélective est formée soit par enduction et évaporation d'un collodion², soit par polymérisation in situ. Les deux matériaux associés ne sont en général pas de même nature chimique.

I.1.2.2 Tailles de pores

a) **Membranes macroporeuses** Les membranes macroporeuses possèdent des pores dont le diamètre est supérieur à 1 μm . Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif : le solvant n'entraîne à travers la membrane que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

b) **Les membranes microporeuses et mésoporeuses** Les membranes microporeuses et mésoporeuses (ou nanoporeuses) ont des pores avec des dimensions de l'ordre du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. Dans l'équation décrivant le transport du solvant, au terme convectif, il convient d'ajouter un terme lié à la pression osmotique d'autant plus importante que la taille des pores diminue. De même pour le soluté, la diffusion est à prendre en compte et l'effet tamis n'est plus le seul à expliquer son transfert. Les charges de surface de la membrane influencent également le passage ou la rétention des solutés, suivant la nature de ces derniers, par effet électrostatique.

c) **Membranes denses** Lorsque les pores se réduisent aux espaces libres (quelques dixièmes de nanomètres) situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés (Mauviel *et coll.*, 2005). L'effet tamis devient négligeable. C'est la solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion qui régissent le transfert de matière.

I.1.2.3 Géométries des membranes et des modules

a) **Différents types de modules** Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibres creuses. Elles sont mises en forme dans des modules comportant un ou plusieurs éléments de base. Les membranes en feuilles sont disposées dans des modules plans de type filtre-pressé (figure I.2), ou dans des modules bobinés en spirale (figure I.3). Les modules tubulaires sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur (figure I.4). Ce type de géométrie est surtout

²Le **collodion** est une solution de nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool, qui se présente comme un vernis séchant rapidement et laissant derrière lui une feuille transparente assez semblable en texture à de la cellophane

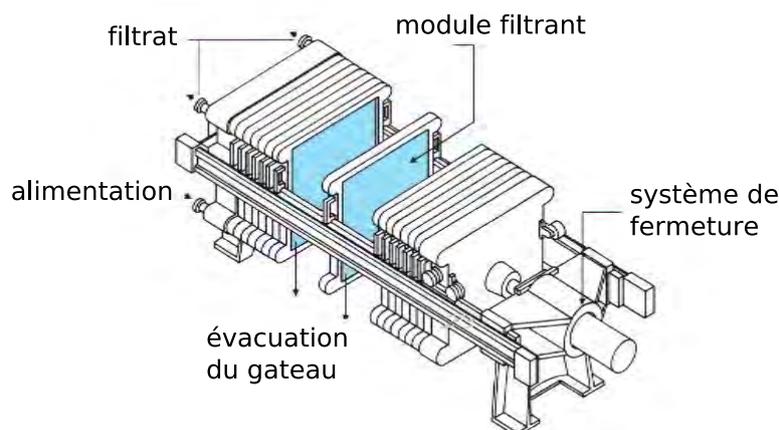


FIG. I.2: Module plan : schéma d'un montage de type filtre-pressé (source : Dicalite Europe nv[®])

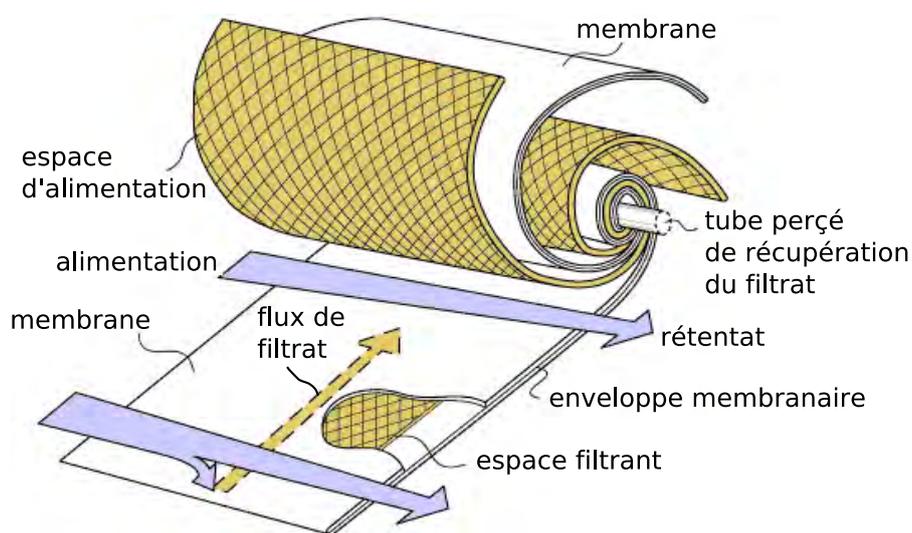


FIG. I.3: Module bobiné en spirale VaporSep[®] : représentation schématique (source : Membrane Technology and Research, Inc.)

utilisée pour les membranes minérales. Les fibres creuses sont également disposées en faisceaux selon le même principe que les tubes.

b) Modules à fibres creuses Les fibres creuses sont de fines membranes tubulaires qui sont assemblées, en parallèle dans un module (figure I.5). Ces fibres poreuses ont un diamètre interne compris entre 0,2 et 1 mm, et une longueur de 10 à 100 cm. Le nombre de fibres dans un module est très variable, de quelques fibres à plusieurs milliers. Les possibilités de composition chimique des fibres sont également très importantes, offrant une large gamme de compatibilité chimique. Les modules fibres creuses sont disponibles sous de très nombreuses configurations (taille des pores, longueur des fibres,



FIG. I.4: Carter Kleansep[®] pour membranes tubulaires céramiques multi-canaux (source : Novasep)



FIG. I.5: Module fibres creuses MiniKros[®] et représentation schématique de son fonctionnement (source : SpectrumLabs.com)

nombre de fibres par modules) permettant de s'adapter à de nombreuses applications en laboratoire et dans l'industrie.

I.1.3 Quelques paramètres physiques des membranes

Les performances d'une opération de filtration dépendent d'un ensemble de paramètres tels que :

- les caractéristiques de la membrane : matériau, taille des pores, porosité, charges,
- la nature et la composition des constituants présents dans la solution,
- les conditions opératoires : température, pression transmembranaire moyenne,
- l'hydrodynamique du système (caractéristiques de l'écoulement).

Une membrane poreuse est caractérisée par de nombreuses grandeurs macroscopiques, parmi lesquelles on a le flux de filtration, et également, un paramètre qui peut avoir une grande importance, la pression de seuil de mouillage.

I.1.3.1 Densité de flux

La densité de flux de la membrane J_v ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) représente le débit volumique traversant la membrane par unité de surface. Dans le cas de la filtration d'un solvant pur sur une membrane neuve, le flux de filtration permet d'évaluer la perméabilité initiale, L_p (m^2). En supposant que la loi de Poiseuille est applicable (écoulement laminaire dans un milieu poreux), le flux de filtration est alors lié aux conditions de fonctionnement et aux caractéristiques de la membrane par la relation :

$$J_v = \frac{L_p P_{tm}}{d \eta} \quad (\text{I.1})$$

avec d l'épaisseur du milieu filtrant (m), η la viscosité dynamique du solvant (Pa.s) et P_{tm} la pression transmembranaire moyenne appliquée de part et d'autre de la membrane (Pa). Cette pression est calculée en faisant la moyenne des pressions en amont et en aval de la membrane, en supposant un profil linéaire à l'intérieur du module. La perméabilité membranaire peut être exprimée sous forme d'une résistance hydraulique, R_m (m^{-1}). On a alors :

$$L_p = \frac{d}{R_m} \quad (\text{I.2})$$

$$J_v = \frac{1}{R_m} \frac{P_{tm}}{\eta} \quad (\text{I.3})$$

I.1.3.2 Pression seuil de mouillage

Une membrane ne présentant aucune trace de liquide est dite sèche, ce qui a pour conséquence de rendre le passage difficile des liquides d'un côté à l'autre du milieu poreux. Un liquide non polaire mouillera une membrane hydrophobe, par exemple en polypropylène, alors qu'un liquide polaire mouillera une membrane hydrophile, par exemple en polyacrylonitrile. Cette caractéristique de mouillage est primordiale pour la mise en oeuvre des membranes selon l'application désirée. Pour une application gaz/liquide, généralement, il faudra éviter que le liquide mouille les pores, en jouant sur les propriétés de mouillage et de pression transmembranaire. En effet, pour une pression transmembranaire supérieure à une valeur seuil P_{tm}^s , le liquide non mouillant peut tout de même pénétrer dans les pores et traverser la membrane, cette pression est nommée pression seuil de mouillage (Vaidya *et coll.*, 1992, 1994). Pour les applications liquide/liquide cette pression est donnée par :

$$P_{tm}^s = (2\gamma_{l/l} \cos \theta)/r \quad (\text{I.4})$$

tandis que pour les applications gaz/liquide l'équation est :

$$P_{tm}^s = (2\sigma_{g/l} \cos \theta)/r \quad (\text{I.5})$$

Où $\gamma_{l/l}$ est la tension interfaciale liquide/liquide (N.m^{-1}), $\sigma_{g/l}$ la tension de surface gaz/liquide (N.m^{-1}), θ l'angle de contact ($^\circ$) et r le rayon des pores (m).

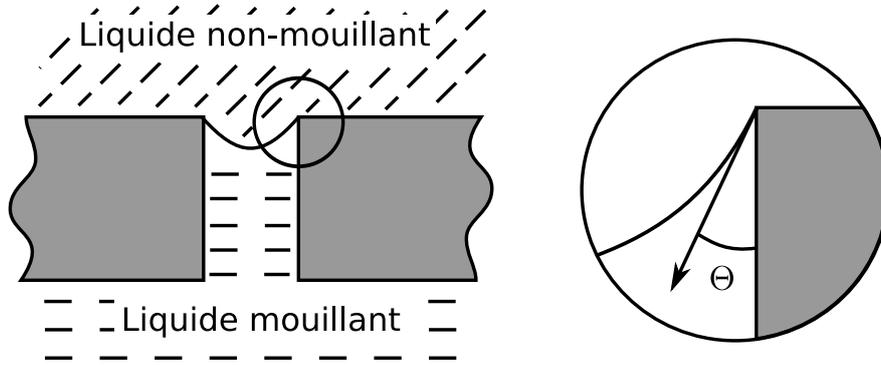


FIG. I.6: Interface liquide/liquide formée à l'intérieur d'un pore

L'angle de contact θ est l'angle formé entre le liquide mouillant et la paroi du pore (figure I.6). Cet angle augmente avec la différence de polarité entre le matériau membranaire et le liquide.

I.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous venons de voir des données très générales sur les membranes et leurs procédés. La partie suivante, présente plus précisément les procédés à membrane pour la préparation d'émulsions, de particules organiques et de particules inorganiques, comme les cristaux.

I.2 Procédés membranaires pour la préparation d'émulsions et de particules

Les procédés de filtration membranaires, développés depuis les années 1960, sont de nos jours largement utilisés dans l'industrie, comme nous avons vu précédemment. Parallèlement à leur utilisation pour la filtration, les membranes font l'objet de nouvelles applications, comme les bioréacteurs membranaires, les membranes chromatographiques, etc. . . Les membranes sont également utilisées depuis une quinzaine d'années pour la préparation d'émulsions et de particules. Le chapitre ci-dessous présente ce procédé membranaire où une première phase s'écoule à travers les pores d'une membrane microporeuse, dans une deuxième phase circulant tangentiellement à la membrane. Suivant la nature de la phase dispersée et de la phase continue, il s'agit d'une émulsification ou bien d'une réaction chimique. Lorsqu'une émulsion est préparée, le procédé est appelé "émulsification membranaire". Lorsqu'il s'agit d'une réaction entre les deux phases, le procédé est un "contacteur à membrane". Le terme "contacteur à membrane" désigne aussi un procédé où les deux phases restent en contact à la sortie de chaque pore, avec un système liquide/liquide ou bien liquide/gaz ([Gabelman et Hwang, 1999](#)). Le transfert de matière se fait alors par diffusion au niveau de cette interface.

I.2.1 Emulsification membranaire

Le procédé d'émulsification membranaire est illustré à la figure [I.7](#). La phase dispersée circule sous pression à travers les pores d'une membrane microporeuse, tandis que la phase continue s'écoule tangentiellement à la surface de la membrane. Des gouttelettes de phase dispersée se forment à la sortie de certains pores et se détachent après avoir atteint une certaine taille. Les molécules de tensioactif présentes dans la phase continue permettent de stabiliser l'interface ainsi formée et d'empêcher la coalescence des gouttelettes. Une caractéristique essentielle de ce procédé est que la taille des gouttelettes obtenues dépend du choix de la membrane. Par ailleurs, le taux de cisaillement qui permet la formation des gouttelettes dans un procédé membranaire est plus faible que celui utilisé dans un procédé classique (régime turbulent) puisque les gouttelettes sont directement formées par perméation de la phase dispersée à travers les micropores (régime laminaire). Il est donc possible d'utiliser des ingrédients sensibles au cisaillement. Des émulsions de type huile/eau, eau/huile et eau/huile/eau peuvent être ainsi produites. D'autre part, les procédés d'émulsification membranaire permettent d'obtenir des émulsions avec une plus

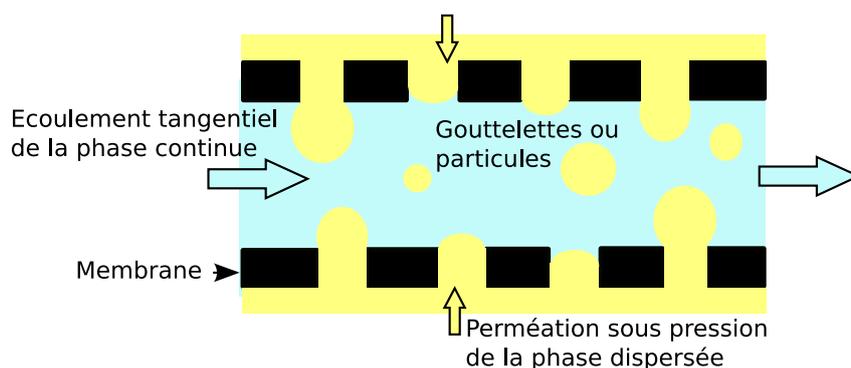


FIG. I.7: Schéma représentatif du procédé d'émulsification membranaire

faible consommation énergétique (10^4 - 10^6 J.m⁻³) que les procédés classiques d'émulsification (10^6 - 10^8 J.m⁻³) (Altenbach-Rehm *et coll.*, 2002).

Les travaux précédents sur l'émulsification membranaire ont porté sur l'étude des phénomènes de formation des gouttelettes, l'influence des paramètres opératoires, la comparaison avec d'autres méthodes d'émulsification et les applications potentielles. Plusieurs synthèses bibliographiques existent sur le sujet (*e.g.* Joscelyne et Trägårdh, 2000; Charcosset *et coll.*, 2004; Vladisavljević et Williams, 2005). Nakashima *et coll.* (2000) ont réalisé également une synthèse bibliographique sur l'émulsification membranaire, qui rappelle que les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par ces auteurs et présentés lors du congrès de la Société de Génie Chimique au Japon en 1988. Vladisavljević et Williams (2005) ont proposé un bilan très complet sur les techniques de fabrication d'émulsions et de particules à partir de membranes, allant de la production d'émulsions simples de type huile/eau et eau/huile, à la production d'une large gamme de particules : dispersions solide/huile/eau, particules de silice, microsphères lipidiques solides, poudres métalliques, microsphères polymériques, microcapsules, etc... Le système comprend une membrane, une pompe et un récipient pressurisé.

Le dispositif expérimental d'un procédé d'émulsification membranaire classique est représenté à la figure I.8. La phase dispersée passe sous pression à travers les pores de la membrane dans la phase continue, qui circule à l'intérieur de la membrane tubulaire.

I.2.2 Modélisation du procédé d'émulsification membranaire

La modélisation du procédé d'émulsification membranaire est obtenue par le calcul de l'ensemble des forces appliquées sur une gouttelette supposée rigide et sphérique

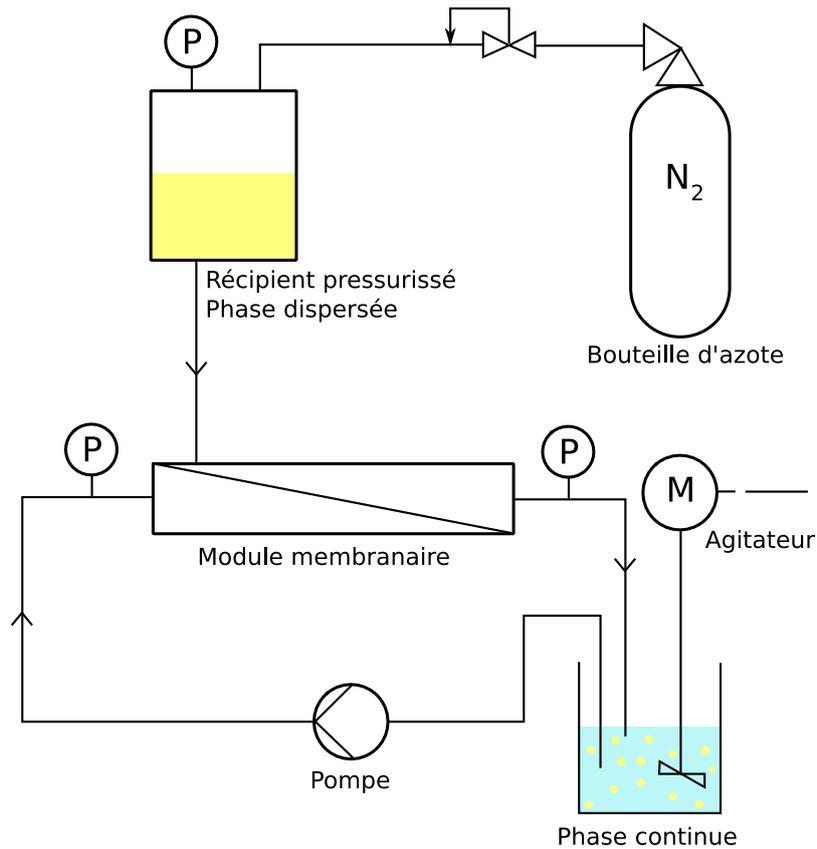


FIG. I.8: Dispositif expérimental du procédé d'émulsification membranaire

(Altenbach-Rehm *et coll.*, 2002; Peng et Williams, 1998a,b; Rayner et Tr g rdh, 2002; De Luca *et coll.*, 2004; De Luca et Drioli, 2006) (Figure I.9). Les principales forces qui agissent sur une gouttelette à la sortie d'un pore sont :

1. la force de tension interfaciale, F_γ , qui représente les effets d'adhérence de la phase dispersée autour de l'ouverture du pore ;
2. la force de différence de pression statique, F_{SP} , due à la différence de pression entre la phase continue et dispersée au niveau de la surface de la membrane ;
3. la force de résistance, F_D , cr e e par le flux de la phase continue passant à côté de la gouttelette parallèlement à la surface de la membrane ;
4. la force de lev e dynamique, F_L , qui résulte du profil asymétrique de vitesse de la phase continue au voisinage de la gouttelette ;
5. la force de flottabilité, F_B , due à la différence de densité entre les phases continues et dispers es ;
6. la force d'inertie F_I , due au flux de la phase dispersée dans la conduite capillaire du pore.

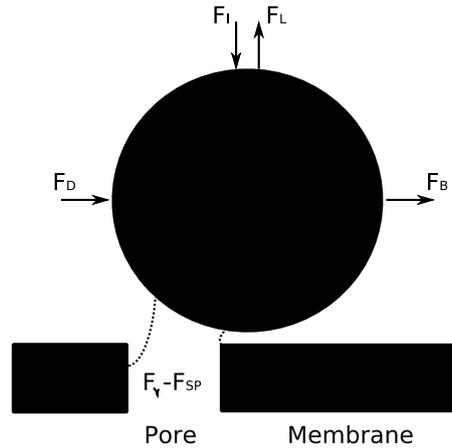


FIG. I.9: Forces s'exerçant sur une gouttelette lors de sa formation en sortie d'un pore de la membrane

L'amplitude relative de ces forces change avec l'augmentation de la taille des gouttelettes. Suivant les hypothèses retenues, différentes expressions analytiques de la taille des gouttelettes peuvent être obtenues.

Parallèlement à ces modèles de bilan de forces, des simulations numériques avec différentes méthodes de calcul ont été proposées pour modéliser la formation des gouttelettes. Abrahamse et coll. (2001) ont réalisé la simulation numérique par CFD (logiciel CFX avec la méthode des volumes finis) du détachement d'une gouttelette pour un pore de $5 \mu\text{m}$ dans un écoulement tangentiel. Les simulations permettent d'établir que la porosité du milieu poreux doit être inférieure à 1,5 % pour prévenir la coalescence de gouttelettes adjacentes lors de leur formation. Récemment, Kobayashi et coll. (2004) et Rayner et coll. (2004; 2005) ont réalisé la simulation numérique de la formation des gouttelettes à la sortie de microcanaux en utilisant un logiciel de CFD (CFD-ACE+) avec les méthodes de "linear interface construction" (PLIC) et de "Surface Evolver", respectivement. La formation des gouttelettes a également été modélisée avec la méthode de Lattice-Boltzmann ("lattice Boltzmann method"), une méthode appropriée pour représenter des phénomènes à l'échelle mésoscopique (Van der Graaf *et coll.*, 2006). Ces auteurs ont étudié expérimentalement et théoriquement le détachement des gouttelettes dans une jonction en T. Les résultats obtenus pour la forme et la taille des gouttelettes correspondent de façon satisfaisante, pour les valeurs de paramètres étudiés.

I.2.3 Paramètres du procédé d'émulsification membranaire

I.2.3.1 Membranes

La membrane "Shirasu porous glass" (SPG) (Ise Chemical Co., Japan) est la plus utilisée pour le procédé d'émulsification membranaire en raison de sa distribution de pores étroite. Sa forme tubulaire est aussi un avantage puisqu'elle permet un écoulement tangentiel de la phase continue (Nakashima *et coll.*, 1991). La membrane SPG est réalisée à partir de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, une cendre volcanique japonaise. Elle présente un réseau interconnecté de micropores (Kandori *et coll.*, 1992; Cheng *et coll.*, 2006), et est commercialisée pour une taille moyenne de pores comprise entre 0,05 et 30 μm .

Des émulsions ont également été préparées avec des membranes de micro-tamassage en silicone ou en nitrile de silicone (Aquamarijn Microfiltration BV, Pays-Bas) (Brans *et coll.*, 2006a,b). Ces membranes sont réalisées par photolithographie d'un support de silicone suivie d'une gravure ou d'un dépôt électrochimique métallique sur un support dans un bain d'électrolyse. Ces membranes ont des propriétés intéressantes, telles qu'une surface lisse et plane, une perméabilité élevée et une distribution de pores étroites.

D'autres membranes de microfiltration sont aussi intéressantes, en raison de leur surface membranaire importante et leur débit élevé à travers les pores de la membrane, notamment : les membranes en céramique d'oxyde d'aluminium ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Membraflow, Germany) (Schröder et Schubert, 1999), les membranes avec couche d' α -alumine et de zirconium (SCT, France) (Joscelyne et Trägårdh, 1999), les membranes en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Advantec Tokyo Ltd., Japan (Suzuki *et coll.*, 1998; Kanichi *et coll.*, 2002) et Goretex Co. Ltd., Japan (Yamazaki *et coll.*, 2002)) et les fibres creuses en polyamide (Giorno *et coll.*, 2005).

I.2.3.2 Taille moyenne de pores

Différents auteurs ont montré que le diamètre moyen des gouttelettes, \bar{d}_d , augmentent avec la taille moyenne du diamètre des pores, \bar{d}_p , de façon linéaire :

$$\bar{d}_d = c\bar{d}_p \quad (\text{I.6})$$

où c est une constante. Pour les membranes SPG, la valeur de c est comprise entre 2 et 10. Cet intervalle est expliqué par les différentes conditions expérimentales et par le type de membrane SPG utilisé (Omi, 1996). Pour les autres membranes, la valeur de c est plus élevée, en général entre 3 à 50. Des émulsions monodispersées sont obtenues si la

distribution de taille des pores de la membrane est suffisamment étroite.

I.2.3.3 Pression transmembranaire

La méthode d'émulsification membranaire repose sur la pression appliquée à la phase dispersée pour la forcer à traverser les pores de la membrane et arriver dans la phase continue. Cette pression transmembranaire est définie comme la différence entre la pression de la phase dispersée, P_d , et la pression de la phase continue :

$$P_{tm} = P_d - \frac{(P_{c,in} + P_{c,out})}{2} \quad (\text{I.7})$$

où $P_{c,in}$ et $P_{c,out}$ sont les pressions, respectivement à l'entrée et la sortie du module membranaire. La pression transmembranaire nécessaire pour que la phase dispersée puisse traverser le milieu poreux peut être estimée à partir de la pression capillaire, les pores étant supposés cylindriques :

$$P_c = \frac{4\gamma_{l/l} \cos \theta}{\bar{d}_p} \quad (\text{I.8})$$

où P_c est la pression critique, $\gamma_{l/l}$ est la tension interfaciale huile/eau, θ l'angle de contact de la goutte d'huile à la surface de la membrane mouillée par la phase continue et \bar{d}_p le diamètre moyen des pores. La pression réellement nécessaire est supérieure à celle indiquée par l'équation I.8 en raison de la tortuosité des pores, l'irrégularité de l'ouverture des pores à la surface de la membrane et des effets de mouillabilité de la surface (Williams *et coll.*, 1998).

Le flux de la phase dispersée à travers la membrane augmente avec la pression transmembranaire, en accord avec la loi de Darcy. Pour un flux élevé, la taille moyenne des gouttelettes ainsi que la distribution de taille seront supérieures en raison de l'augmentation de la coalescence à la surface de la membrane. Par conséquent, une augmentation du flux peut être au détriment de la distribution de taille des gouttelettes. Par ailleurs, l'influence de la pression transmembranaire est liée à d'autres paramètres opératoires, comme la vitesse d'écoulement tangentiel et le type de tensionactif (Schröder *et coll.*, 1998; Schröder *et Schubert*, 1999; Yuyama *et coll.*, 2000).

I.2.3.4 Vitesse tangentielle

Les gouttelettes formées à la surface de la membrane se détachent grâce au taux de cisaillement créé par l'écoulement tangentiel de la phase continue. Le paramètre caractéristique de l'écoulement de la phase continue est la vitesse d'écoulement ou le taux de cisaillement à la paroi de la membrane. Il est démontré que la taille des gouttes diminue

quand le taux de cisaillement à la paroi augmente (Williams *et coll.*, 1998; Joscelyne et Trägårdh, 1999). L'effet du taux de cisaillement sur la diminution de la taille des gouttes dépend de la taille des pores de la membrane et est plus important pour les faibles diamètres de pores (Schröder et Schubert, 1999).

I.2.3.5 Tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. L'influence du tensioactif sur le procédé d'émulsification membranaire a été étudiée par plusieurs auteurs (Schröder *et coll.*, 1998; Schröder et Schubert, 1999; Van der Graaf *et coll.*, 2004). Le tensioactif joue principalement deux rôles au cours de la formation d'une émulsion par procédé membranaire. D'une part, il abaisse la tension interfaciale entre l'huile et l'eau, ce qui facilite la formation des gouttelettes et diminue la pression minimum nécessaire à l'émulsification. Deuxièmement, le tensioactif stabilise les gouttelettes et permet d'éviter la coalescence.

I.2.4 Emulsions et particules organiques préparées par procédés à membrane

I.2.4.1 Systèmes d'encapsulation de principes actifs

Différentes techniques d'encapsulation sont possibles avec l'émulsification membranaire. La première application proposée est la préparation d'une double émulsion eau/huile/eau pour le traitement par chimiothérapie du cancer du foie par injection artérielle (Higashi *et coll.*, 1993; Higashi et Setoguchi, 2000). La solution aqueuse contenant le principe actif (épirubicine ou carboplatine) est émulsionnée avec la phase huileuse (huile de graines de pavot iodé ou lipiodol) avec un sonicateur pour obtenir une émulsion submicronique du type eau/huile. Cette émulsion est ensuite utilisée comme phase dispersée dans un procédé d'émulsification à membrane SPG où la phase continue est composée d'une solution glucosée, permettant d'obtenir une double émulsion. Des microsphères de taille uniforme ont été aussi préparées pour contrôler la libération de divers principes actifs tels que la lanthracycline (Costa et Cardoso, 2006), l'astaxanthine caroténoïde (Ribeiro *et coll.*, 2005), et l'insuline (Toorisaka *et coll.*, 2003; Liu *et coll.*, 2006).

I.2.4.2 Emulsions alimentaires

Les émulsions ont un rôle important en agroalimentaire pour la production de sauces, de laits artificiels, de liqueurs de crèmes, et de toutes les préparations à base d'émulsions eau/huile comme les margarines. Différentes émulsions alimentaires ont été réalisées à l'aide d'un procédé membranaire (Joscelyne et Trägårdh, 1999; Vladisavljević et Schubert, 2002). Lors de la production d'émulsions alimentaires de type eau/huile, Katoh et coll. (1996) ont montré que le flux de la phase dispersée augmente d'un facteur 100 lorsque les membranes hydrophiles utilisées sont préalablement immergées dans la phase huileuse. Ces auteurs préparent des pâtes à tartiner allégées avec 25 % de matière grasse. Ils concluent sur la faisabilité d'une production à grande échelle d'émulsions alimentaires eau/huile.

I.2.4.3 Microsphères

Les microsphères polymériques avec une étroite distribution de taille sont nécessaires pour de nombreuses applications, comme support de chromatographie, dans les toners de photocopieuses ou pour l'encapsulation de principes actifs. Plusieurs auteurs décrivent la préparation de telles particules. Par exemple, Omi et coll. (2000) fabriquent des microsphères de diamètres compris entre 2 et 100 μm en solution aqueuse, en utilisant l'émulsification par membrane suivie d'une polymérisation. Les gouttelettes de monomère contenant aussi un solvant, un agent de réticulation, un amorceur de polymérisation sont formées par perméation à travers les pores de la membrane. Ces gouttelettes, en suspension dans une solution aqueuse contenant un agent stabilisant, sont ensuite transférées dans un réacteur pour l'étape de polymérisation. Ces préparations incluent par exemple les microsphères de polystyrène, de polyméthacrylate, de poly(styrène-*co*-méthyle méthacrylate) et de poly(méthyle méthacrylate) (Omi *et coll.*, 1994; Ma *et coll.*, 2003). D'autres microsphères ont été également préparées par ces mêmes auteurs, en utilisant l'émulsification membranaire suivie d'une évaporation de solvant (Ma *et coll.*, 1999, 2001).

I.2.4.4 Autres particules

De nombreuses autres particules ont été préparées par procédé membranaire. Par exemple, des particules lipidiques ont été réalisées à partir de lipides chauffés à une température supérieure à leur point de fusion. Les particules lipidiques sont obtenus par refroidissement à température ambiante de l'émulsion préparée ou bien par solidification dans l'écoulement tangentiel porté à une température inférieure à celle de la phase lipi-

dique (Charcosset *et coll.*, 2005; El-Harati *et coll.*, 2006). Des nanoparticules polymériques ont aussi été obtenues par une technique de nanoprécipitation ou bien de polymérisation interfaciale entre les phases continues et dispersées (Charcosset et Fessi, 2005). Yuan and Williams (2007) ont préparé des particules polymériques magnétiques de taille nano ou micrométrique en encapsulant des composés magnétiques dans des polymères préformés ou bien formés *in situ*.

I.2.4.5 Applications industrielles

Les procédés membranaires conviennent particulièrement à des applications industrielles par augmentation d'échelle ("scale-up "). Pour augmenter la quantité de produit préparé, il est possible d'augmenter la surface membranaire ou de mettre plusieurs modules en parallèle. Williams et coll. (1998) ont montré que l'émulsification membranaire peut être réalisée industriellement en batch ou en mode semi-continu. Toutefois, à ce jour, il n'existe qu'un seul produit fabriqué en utilisant le procédé d'émulsification membranaire : "Yes light", une pâte à tartiner allégée (Moringa Milk Industry, Japan) (Nakashima *et coll.*, 2000).

I.2.5 Particules inorganiques préparées par procédés à membrane

Le contacteur à membrane a été également utilisé par plusieurs auteurs pour la préparation de particules inorganiques, en particulier de cristaux. Le principe est identique à celui utilisé pour la préparation d'émulsions : une première phase circule sous pression à travers les pores et s'écoule dans une deuxième phase qui circule tangentiellement à la membrane. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont toutefois très différents : les deux phases se mélangent et réagissent l'une avec l'autre.

Jia et Liu (2002) et Chen et coll. (2004) ont préparé des nanoparticules de sulfate de baryum (BaSO_4) avec un contacteur à membrane : une solution de Na_2SO_4 est introduite à travers les pores de fibres creuses d'ultrafiltration, à l'intérieur desquelles circule une solution de BaCl_2 . Les réactifs sont mis en contact graduellement, ce qui permet d'après ces auteurs, de contrôler la sursaturation, et ainsi les taux de nucléation et de croissance au cours de la précipitation (figure I.10). L'influence des différents paramètres opératoires sur la taille des cristaux est mise en évidence. Les résultats montrent que des nanocristaux avec une taille moyenne de 70 nm sont obtenus avec une membrane de seuil de coupure

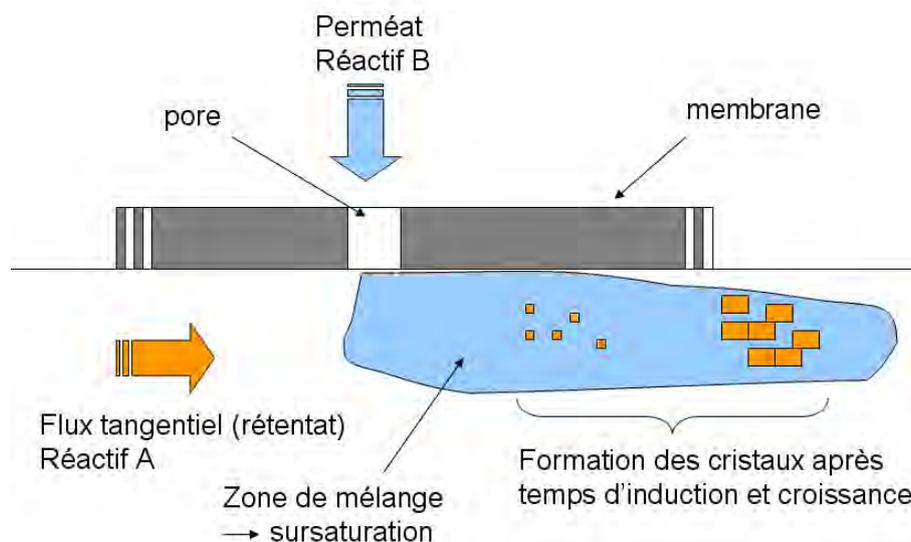


FIG. I.10: Schéma de principe du contacteur membranaire appliqué à la cristallisation.

de 1 000 daltons³. Les paramètres favorables à la préparation de nanocristaux sont un faible seuil de coupure de la membrane et de faibles concentrations en réactif et pression transmembranaire. Le flux à travers la membrane diminue au cours du temps, indiquant un colmatage des pores de la membrane et/ou un bouchage progressif des fibres creuses. Ces auteurs ont également étudié avec ce procédé l'influence d'additifs sur la précipitation (Jia *et coll.*, 2003). Des nanocristaux de BaSO_4 (taille moyenne 15 nm) et de CaCO_3 (taille moyenne 30-60 nm) sont ainsi obtenus. Il est souligné que des additifs très polaires, comme le méthanol et l'éthanol, ont un effet marqué sur l'inhibition de la croissance des cristaux. La taille des cristaux obtenus diminue donc lorsqu'on augmente la concentration de ces alcools.

He *et coll.* (2003; 2004; 2005) ont préparé des particules de chlorure de polyaluminium, un flocculant utilisé pour le traitement des eaux. Le chlorure de polyaluminium se compose de trois formes : Al_a , Al_b , et Al_c . Al_b , correspondant à Al_{13} , est principalement à l'origine des performances de flocculant du chlorure de polyaluminium en raison de sa charge positive élevée et de sa stabilité (He *et Jia*, 2005). Ces auteurs utilisent une configuration de contacteur à membrane : une solution de NaOH passe progressivement à travers les pores d'une membrane poreuse et réagit avec une solution de AlCl_3 qui s'écoule à l'intérieur des fibres creuses. L'influence des différents paramètres opératoires est étudiée. Il est montré que ce procédé permet d'augmenter la proportion d' Al_b obtenue avec d'autres méthodes. Ce phénomène est expliqué par le fait que les micropores de la membrane d'UF

³Le dalton est la masse d'un atome d'hydrogène ($1,67 \times 10^{-24}$ g). Il est symbolisé par Da

permettent de diminuer la taille des gouttes de NaOH ainsi que le temps caractéristique de diffusion, ce qui conduit à des conditions de micromélange plus satisfaisantes.

Récemment, Zarkadas et Zirkar (2006) ont étudié la cristallisation du L-asparagine avec la méthode de cristallisation par effet antisolvant avec des fibres creuses comme contacteur à membrane. Deux configurations sont considérées. La première consiste à injecter par la membrane un antisolvant du produit à cristalliser qui circule à l'intérieur des fibres creuses. La deuxième configuration fait passer l'antisolvent à travers la membrane, de l'intérieur des fibres à l'extérieur (sens inverse de la première configuration), la cristallisation se produit alors à l'extérieur des fibres entre l'antisolvent et le produit à cristalliser. Les résultats expérimentaux montrent que la taille moyenne des cristaux de L-asparagine obtenus avec le contacteur fibres creuses est environ deux fois plus petite que la taille moyenne mesurée lors d'une cristallisation discontinue en réacteur agité. Ces auteurs soulignent que dans le cas de la configuration classique (cristallisation à l'intérieur des fibres), un bouchage des fibres est observé, ce qui n'est pas le cas pour la deuxième configuration (cristallisation à l'extérieur des fibres). Toutefois, on peut noter que dans le cas d'une cristallisation à l'extérieur des fibres le contrôle de la sursaturation et des différents paramètres de la cristallisation est moins important, puisque le profil de vitesse n'est plus aussi régulier.

Dans un autre procédé, Chen et coll. (2004) préparent des particules de CaHPO_4 à partir d'émulsions huile/eau et eau/huile par contacteur à membrane. Les cristaux de CaHPO_4 sont utilisés comme additif dans l'industrie alimentaire et de la boisson. Le procédé consiste à injecter par les pores d'une membrane poreuse une solution d'acétate de calcium (auquel est ajouté du SDS comme tensioactif, éventuellement) comme phase aqueuse, et du butanol auquel est ajouté de l'acide phosphorique comme phase huileuse. Les deux types d'émulsions huile/eau et eau/huile peuvent être préparés. Comme la sursaturation est établie, des cristaux de CaHPO_4 se forment. Des particules de CaHPO_4 sont ainsi obtenues avec une distribution de taille étroite. La taille moyenne des cristaux dépend de la structure du module membranaire utilisé, du temps de résidence, de la concentration en réactifs. Des particules avec une taille moyenne comprise entre 0,2 et 0,6 μm sont préparées dans un module de 12,5 mm^2 de surface utile, alors que les particules ont une taille moyenne entre 10 et 20 μm pour le module de surface utile de 400 mm^2 .

Un autre procédé membranaire développé récemment pour la cristallisation est la distillation membranaire, utilisé pour éliminer le solvant (Curcio *et coll.*, 2001). Ce procédé emploie des modules à fibres creuses hydrophobiques pour créer une sursaturation uniforme, tandis que la cristallisation a lieu dans un cristalliseur avec circulation. Les mécanismes de transport se décomposent en trois étapes : évaporation du solvant à la surface de la membrane, migration du solvant vaporisé à travers les pores, et condensation sur la surface opposée. Avec le chlorure de sodium comme composé modèle, une distribution en taille avec un coefficient de variation relativement faible est obtenue (entre 42 et 57 %) (Curcio *et coll.*, 2001). Cette technique a été appliquée à la préparation de cristaux d'acide fumarique dans des solutions aqueuses d'acide L-malique (Curcio *et coll.*, 2003), de cristaux de lysozyme destinés à l'analyse par rayons X avec le chlorure de sodium comme agent précipitant (Curcio *et coll.*, 2002, 2003), et de cristaux de trypsin avec le sulfate d'ammonium comme agent précipitant (Di Profio *et coll.*, 2005b,a).

I.2.6 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les procédés membranaires pour la préparation d'émulsions et de particules. Nous avons vu que les mécanismes mis en oeuvre lors de la préparation d'émulsions sont la formation de gouttes en sortie des pores de la membrane, qui se détachent sous l'effet du taux de cisaillement créé par l'écoulement de la phase dispersée. Ces gouttes sont stabilisées par le tensioactif présent dans la phase continue. Le procédé d'émulsification membranaire a été utilisé pour de nombreuses applications, comme la préparation d'émulsions destinées à l'agroalimentaire et la préparation de particules contenant un principe actif pour la pharmacologie.

Le contacteur à membrane mettant en jeu une réaction chimique entre deux phases présente une configuration identique à celle utilisée pour l'émulsification membranaire, cependant les mécanismes physico-chimiques mis en jeu sont très différents : d'une part le mélange des espèces en présence dans le module membranaire, et d'autre part la réaction entre les deux phases. Les conditions de mélange sont donc primordiales. En raison des dimensions des modules membranaires utilisés (pour les modules à fibres creuses, le diamètre intérieur des fibres peut être compris entre 200 et 1000 μm), on parlera de micromélange. Dans le paragraphe suivant, nous présentons différents aspects du mélange dans les réacteurs, et plus particulièrement des données générales sur le micromélange.

I.3 Caractéristiques et applications des micro-mélangeurs

Les molécules à haute valeur ajoutée des industries chimiques et pharmaceutiques sont produites essentiellement dans des réacteurs à agitation dont la conception n'a guère évolué depuis des siècles. Les réactions chimiques sont très souvent exothermiques et rapides impliquant des schémas de réactions complexes qui peuvent induire des problèmes de sélectivité et de rendement en raison de la faible efficacité du mélange. Par ailleurs, il est reconnu que pour des réactions en chaîne, l'introduction d'un co-réactif est synonyme de perte de sélectivité. Ce problème est induit par les phénomènes limitatifs du mélange dans les réacteurs à agitation. Depuis les années 1980, une alternative à l'utilisation de ces systèmes de mélange est de réaliser la ou les réactions de façon contrôlée à l'intérieur d'un dispositif miniature nommé micro-mélangeur.

I.3.1 Les différents types d'écoulement

Le contrôle du mélange est primordial, par exemple en cristallisation, où le profil de sursaturation est dans certains cas influencé par le mélange. De nombreuses recherches ont été menées pour comprendre et modéliser le mélange dans les réacteurs classiques (*e.g.* Mann *et coll.*, 1995; Vicum *et coll.*, 2004). Optimiser la conception des réacteurs permet de contrôler les écoulements.

Le nombre de *Reynolds* (Re) caractérise la nature du régime d'un écoulement (laminaire, intermédiaire, turbulent). Il représente le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses, ou le rapport (qualitatif) entre le transfert par convection et le transfert par diffusion de la quantité de mouvement. Il s'écrit de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho V L}{\eta} \quad (\text{I.9})$$

où, ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}) et η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), V est la vitesse du fluide (m.s^{-1}) et L la dimension caractéristique (m) du phénomène, c'est à dire :

- le diamètre pour une conduite (circulaire), diamètre hydraulique pour les autres conduites,
- la dimension jugée la plus pertinente pour une conduite ou un obstacle de forme quelconque,
- l'abscisse depuis le bord d'attaque pour une plaque plane ou un profil d'aile.

I.3.1.1 Écoulement laminaire

Un écoulement est dit laminaire lorsqu'il est régulier, c'est-à-dire si on modifie l'écoulement, il retourne vers la solution laminaire. En écoulement laminaire, le nombre de *Reynolds* est inférieur à 2100 pour une conduite. Il s'agit d'une solution stable des équations de *Navier-Stokes* (I.10) :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \eta \Delta \mathbf{v} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nabla p &= \mathbf{0} \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

où \mathbf{v} , p , ρ et η sont respectivement le vecteur vitesse, la pression, la masse volumique du fluide et la viscosité dynamique.

I.3.1.2 Écoulement turbulent

Un écoulement est dit turbulent quand un liquide présente des instabilités, matérialisées la plupart du temps par des vortex. En règle générale, un écoulement devient turbulent lorsque les forces d'inertie sont grandes comparées aux forces de diffusion visqueuse. En régime turbulent, le nombre de *Reynolds* (Re) est supérieur à 4 000 pour une conduite.

I.3.1.3 Écoulement intermédiaire

Ce régime d'écoulement est généralement non désiré pour un procédé, car d'un comportement imprévisible. Il s'agit d'un écoulement instable, très sensible aux perturbations extérieures. On estime être en régime intermédiaire pour un nombre de *Reynolds* compris entre 2 100 et 4 000 pour une conduite.

I.3.2 Caractéristiques du mélange

Un mélange est considéré parfait lorsque pour un élément de volume infinitésimal de la solution, la concentration est constante en tout point de ce volume. Le phénomène sous-jacent au mélange de différentes espèces est toujours la diffusion ionique. La diffusion est d'une efficacité relativement faible. Si la diffusion seule est mise en jeu, le temps pour atteindre un mélange parfait peut être considérable. Le phénomène de diffusion est décrit par l'équation de *Fick* :

$$\mathbf{j}_i = -D_i \cdot \nabla (C_i) \quad (\text{I.11})$$

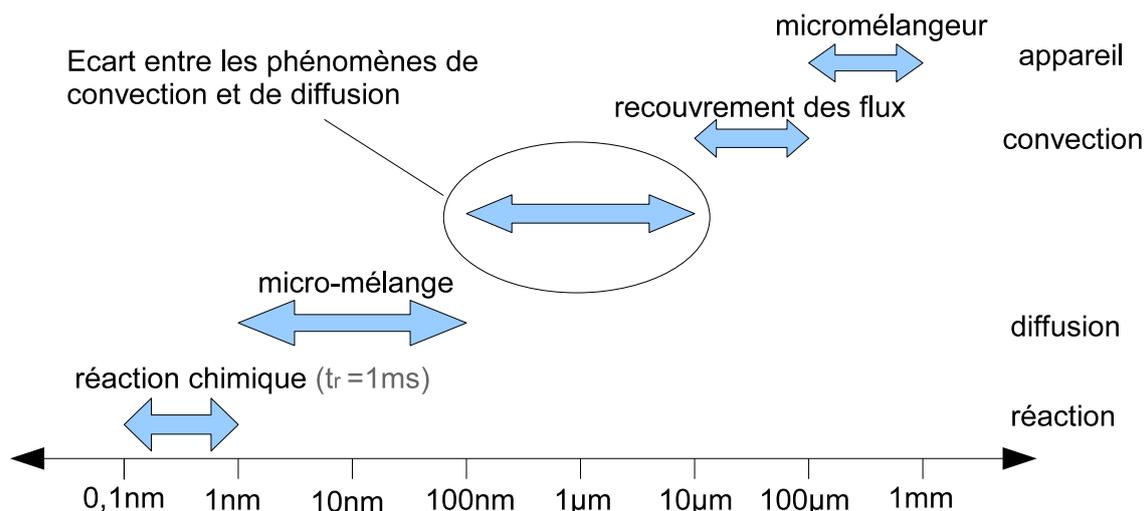


FIG. I.11: Hiérarchie des échelles pour les phénomènes de mélange, exemple d'un micro-mélangeur en T (Bothe *et coll.*, 2008)

où \mathbf{j}_i (molécules. s^{-1} . m^{-2}) est le vecteur densité de courant des molécules i , C_i (molécules. m^{-3}) leur concentration et D_i (m^2 . s^{-1}) le coefficient de diffusion.

Si l'on veut effectuer un mélange efficace, c'est-à-dire dans un temps court, il est nécessaire de diminuer la distance entre les régions de concentrations élevées et faibles des différentes espèces chimiques. Un écoulement turbulent vise à dissiper l'énergie cinétique injectée par les sources en créant une cascade de structures (tourbillons) de plus en plus petites jusqu'aux échelles où la dissipation visqueuse est efficace. Ces vortex font que les lignes d'écoulement sont étirées et repliées sur elles même, diminuant la distance entre les régions de concentrations élevées et faibles des différentes espèces chimiques (Bothe *et coll.*, 2006, 2008; Vicum *et coll.*, 2004) (figure I.11).

Le mélange peut être optimisé de plusieurs façons, parmi lesquelles la création d'un régime turbulent, ou bien l'utilisation d'un micro-mélangeur pour lequel la distance entre les régions des différentes espèces est proches de celle de la diffusion ionique, grâce à l'utilisation de micro-canaux.

I.3.3 Les micro-mélangeurs

Les micro-mélangeurs peuvent être utilisés en phases liquide/liquide et en phases liquide/gaz (Worz *et coll.*, 2001). La plupart des micro-mélangeurs, du fait de la taille des canaux de circulation, mettent en jeu un régime d'écoulement laminaire. L'utilisation de pression élevée et de géométrie spécifique permet un fonctionnement en régime turbulent. Le domaine d'application des micro-mélangeurs concerne d'une part l'obtention de pro-

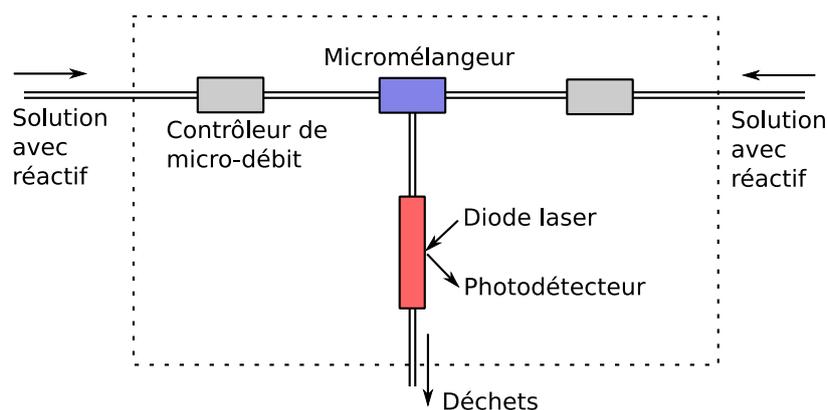


FIG. I.12: Diagramme schématique d'un micro système d'analyse total (μ TAS)

duits à haute valeur ajoutée et d'autre part la conception de détecteurs automatisés et miniaturisés.

I.3.3.1 Micro-systèmes d'analyse

Une application importante de la technique des micro-canaux comme mélangeur est le μ TAS (micro total analytical systems) ou "Lab-on-a chip". L'objectif de ce dispositif est la détection ou l'analyse d'échantillons. Les avantages principaux des micro-mélangeurs pour la détection sont la possibilité d'automatiser les différentes étapes, la rapidité de l'analyse et les faibles quantités d'échantillons nécessaires. Il s'agit d'une technologie qui s'apparente à celle des circuits intégrés. Une solution circule dans des canaux généralement obtenus par lithographie de supports de silicium ou de verre/quartz. Ces dispositifs miniaturisés permettent de faire un cycle complet d'analyse : prétraitement de l'échantillon, réactions chimiques et détection. Cette technologie a pris tout son intérêt pour le séquençage de l'ADN humain (Regnier *et coll.*, 1999). Le point commun entre les différents μ TAS est la présence d'un micro-mélangeur, aussi bien pour réaliser les réactions de prétraitement que les réactions pour la détection proprement dite (Huikko *et coll.*, 2003). Généralement, il s'agit de contacteur en T ou en Y (figure I.12).

I.3.3.2 Micro-mélangeurs destinés à la production

Il s'agit d'un domaine où les champs d'applications sont très vastes, où la synthèse de produits chimiques peut être contrôlée précisément (Wiles *et coll.*, 2005; Worz *et coll.*, 2001). Ces dispositifs ont de nombreux avantages, comme une sélectivité et une conversion chimique importante (Tagawa *et coll.*, 2007). Il est souvent mis en avant la facilité du

scale-up de ce type de réacteur (Chambers *et coll.*, 2007).

Une des caractéristiques des micro-réacteurs est leur surface d'échange très importante. De ce fait, il existe un très bon échange thermique entre les solutions et les parois du réacteur, ce qui permet un contrôle thermique précis. Il est ainsi possible de réaliser des réactions chimiques dangereuses de façon contrôlée et sûre (Lob *et coll.*, 2004).

Une autre conséquence des grandes surfaces d'échange est la possibilité d'utiliser des catalyseurs ou des enzymes en faible quantité au sein même du système de mélange (Kroll *et coll.*, 2007).

D'autre part, les micro-photoréacteurs, grâce aux grandes surfaces d'échange permettent d'augmenter de 4 à 400 fois la conversion chimique par rapport à un procédé classique de photocatalyse (figure I.13) (Gorges *et coll.*, 2004).

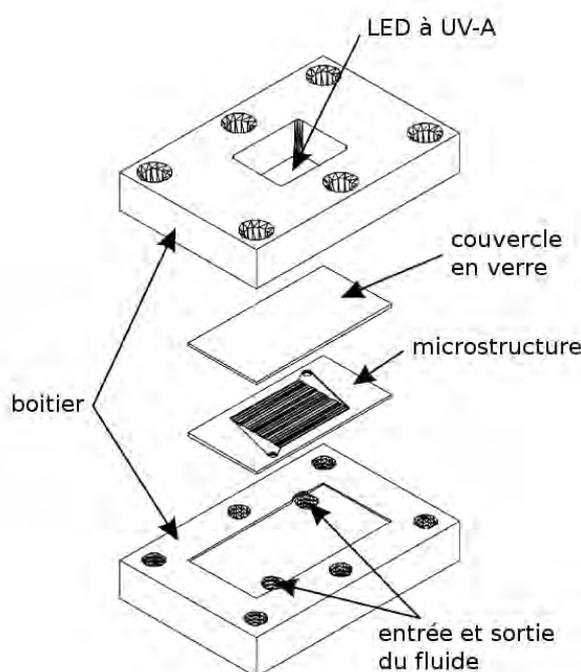


FIG. I.13: Schéma d'un micro-photoréacteur

Malgré ces différents avantages, ces dispositifs restent cependant difficiles à mettre en oeuvre. Il est nécessaire de contrôler les débits dans les nombreux modules mis en parallèle lors d'une production industrielle (Worz *et coll.*, 2001). Il est également nécessaire de maîtriser l'hydrodynamique au sein des micro-mélangeurs. De ce point de vue, les simulations numériques permettent une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de matière au sein des dispositifs et ainsi de dimensionner les micro-mélangeurs pour l'application voulue. Le procédé de production ainsi optimisé permet, généralement, de consommer moins d'énergie qu'un dispositif classique.

I.3.4 Conclusion

Les micro-mélangeurs sont constitués de micro-canaux, de dimensions proche de celle mise en jeu lors de la diffusion ionique. L'écoulement au sein des micro-canaux est laminaire, et peut être calculé à partir des équations de *Navier-Stokes*. Les micro-mélangeurs permettent un contrôle efficace des réactions, comme dans un μ TAS. En raison de la faible dimension des canaux, il est possible d'en avoir un grand nombre, d'où de grandes surfaces d'échange qui permettent aux micro-réacteurs d'être utilisés pour des applications industrielles nécessitant un contrôle précis et sécurisé des réactions complexes.

I.4 Précipitation

I.4.1 Notions générales sur la précipitation

La cristallisation d'un point de vue physique, est un changement d'état qui conduit à partir d'une phase liquide (solution ou bain fondu) ou gazeuse, à un solide de structure organisée, appelé cristal. Elle correspond au déplacement vers un état d'équilibre dans des conditions données de température, de pression et de concentration. L'écart à cet état d'équilibre constitue la force motrice de la cristallisation ou sursaturation, que nous définirons précisément par la suite. La définition d'une précipitation par opposition au terme plus général de cristallisation a toujours été délicate tant la frontière entre les deux phénomènes est peu marquée. Pour définir la précipitation, on préfère parler de cristallisation rapide (Söhnel et Garside, 1992), caractérisée par des écarts très élevés entre solubilité et concentrations mises en jeu. La précipitation peut aussi être considérée comme la production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. Il est intéressant de préciser que la cristallisation est généralement une opération d'ordre physique réversible et est obtenue à partir d'une seule et unique solution de départ, par :

- refroidissement ou chauffage,
- évaporation du solvant,
- addition d'un solvant miscible au solvant de la solution, mais dans lequel le soluté est moins soluble (relargage).

La précipitation est souvent irréversible et réalisée par mélange de plusieurs solutions réactives. La réaction chimique et la cristallisation ont lieu simultanément. Chacune d'elles possède sa propre cinétique devant être prise en compte. L'étude d'un processus de précipitation est donc plus difficile que l'étude d'une cristallisation du fait du couplage de la réaction chimique avec le processus physique d'apparition du solide. Cette complexité d'un processus de précipitation rend nécessaire l'étude des trois points suivants :

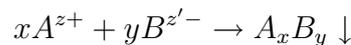
- la cinétique de la réaction chimique engendrant la sursaturation,
- les cinétiques de cristallisation,
- les cinétiques de macromélange et de micromélange.

La maîtrise d'une précipitation requiert la connaissance de ces phénomènes et de leurs interactions. Par la suite, nous définirons les grandeurs essentielles et rappellerons les différents mécanismes intervenant au cours de la précipitation.

I.4.2 Solubilité

La solubilité d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans une certaine quantité de solvant pour une température et une pression donnée. Elle s'exprime en moles de soluté par unité de volume de solution. En précipitation, on distinguera deux cas :

1. La réaction chimique conduit à une substance **P** plus ou moins soluble qui cristallise. C'est le cas, par exemple, de la précipitation de l'acide salicylique à partir de salicylate de sodium et d'acide sulfurique (Blandin *et coll.*, 2001; Nallet, 1997). La solubilité du composé **P** correspond alors à sa concentration molaire C_{eq} dans la solution mesurée à l'équilibre thermodynamique.
2. Il n'y a pas d'intermédiaire soluble et le solide cristallise directement à partir de la réaction. C'est le cas, par exemple, de la précipitation du sulfate de baryum (Aoun *et coll.*, 1996). Nous sommes en présence d'une réaction ionique entre un cation A^{z+} et un anion $B^{z'-}$ conduisant à un sel très peu soluble :



avec la condition d'électroneutralité $xz = yz'$.

La solubilité C_{eq} se détermine alors à partir des concentrations $[A^{z+}]$ et $[B^{z'-}]$ mesurées en solution à l'équilibre thermodynamique. Si les ions ont été introduits en quantités stoechiométriques, on a :

$$C_{eq} = \frac{[A^{z+}]_{eq}}{x} = \frac{[B^{z'-}]_{eq}}{y} \quad (\text{I.12})$$

Elle peut également s'exprimer dans le cas général à partir du produit de solubilité K_{sp} :

$$K_{sp} = [A^{z+}]_{eq}^x \cdot [B^{z'-}]_{eq}^y \quad (\text{I.13})$$

On a alors :

$$C_{eq} = \left(\frac{K_c}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (\text{I.14})$$

En général, la solubilité augmente avec la température. Ostwald et Freundlich (Mersmann, 2001) ont montré que la solubilité dépend également de la taille des monoparticules : elle augmente quand la taille diminue.

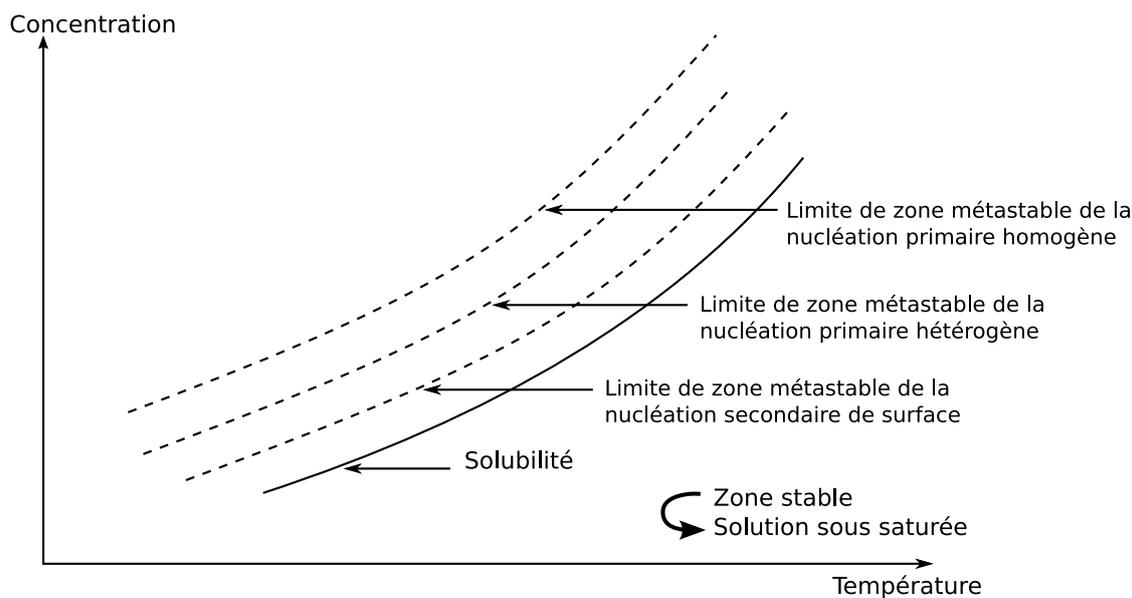


FIG. I.14: Courbes de solubilité

I.4.3 Sursaturation

Pour que la précipitation d'un solide à partir d'une solution ait lieu, la concentration en solution doit être supérieure à la solubilité. Pour décrire cet état, la notion de sursaturation peut être définie comme l'écart entre la concentration du soluté en solution et la solubilité (figure I.14). La sursaturation constitue la force motrice de la précipitation (driving force).

Dans le cas de la précipitation de molécules présentant une certaine solubilité C_{eq} , la sursaturation peut être définie par l'une des relations suivantes :

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (\text{I.15})$$

$$\sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} = S - 1 \quad (\text{I.16})$$

S est le degré ou rapport de sursaturation pouvant être noté également β et σ la sursaturation relative. Cependant, la force motrice d'une précipitation correspond en réalité à la différence entre le potentiel chimique du soluté dans la phase liquide et le potentiel chimique correspondant à l'état thermodynamiquement stable pour lequel les cristaux existent. Les équations I.15 et I.16 ne sont valables que pour des solutions diluées. Un coefficient d'activité ionique moyen γ est nécessaire pour des concentrations de réactifs supérieurs à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ce coefficient permet d'obtenir une relation entre l'activité d'un ion et sa concentration $a = \gamma \cdot C$. La sursaturation pour un composé ionique peut donc

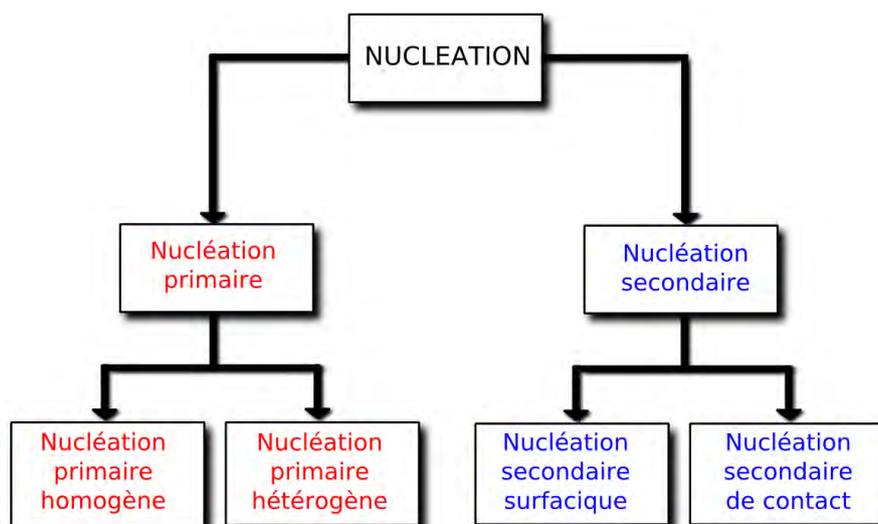


FIG. I.15: Les différents mécanismes de nucléation

s'écrire (Oncul *et coll.*, 2005) :

$$S = \gamma \left(\frac{[A^{z+}]^x \cdot [B^{z'-}]^y}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (\text{I.17})$$

γ peut être calculé à partir de la méthode de Bromley (Bromley, 1973) (voir Annexe A).

I.4.4 Nucléation

La nucléation est le processus d'apparition des germes au sein d'une solution sursaturée. Pour cela, il faut que les molécules se rencontrent, forment des embryons pour donner naissance à des germes (ou nuclei), qui à leur tour forment des cristaux par croissance. Différents mécanismes de nucléation sont possibles comme nous le montre la figure I.15. La nucléation peut être différenciée en nucléation primaire et en nucléation secondaire.

I.4.4.1 La nucléation primaire

La nucléation primaire peut être soit homogène, soit hétérogène.

a) **Nucléation primaire homogène** On parle de nucléation primaire homogène lorsque les cristaux apparaissent spontanément dans la solution, sans contact particulier avec les parois du cristalliseur ou avec toutes autres particules solides. Dans ce cas, des embryons constitués de plusieurs molécules coexistent. Quand ils atteignent une taille suffisante, ces agglomérats se réarrangent pour former un réseau cristallin et une interface solide-liquide. C'est l'apparition des nuclei. L'équation de *Gibbs-Thomson* nous donne,

pour ce cas de nucléation, et dans l'hypothèse d'un nuclei sphérique, le rayon critique r^* :

$$r^* = \frac{2v\gamma_{SL}}{kT \ln(S)} \quad (\text{I.18})$$

où γ_{SL} est l'énergie de surface à l'interface germe-liquide (J.m^{-2}), v le volume d'une molécule (m^3), k la constante de *Boltzmann* ($k=1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température absolue (K) et S la sursaturation (-).

Comme pour une réaction chimique, une barrière énergétique de nucléation ΔG^* (énergie libre d'activation critique de germination) doit être franchie pour former le premier germe stable.

En précipitation, généralement, la réaction chimique provoquant une sursaturation élevée, les nuclei obtenus sont de très petites tailles. Le rayon critique est également d'autant plus faible que l'énergie de surface cristal/solution γ_{SL} est plus faible et que la température est plus élevée.

En supposant que la vitesse de formation des germes ou fréquence de nucléation primaire homogène $r_{N1,hom}$ (exprimée en nombre de nuclei formés par unité de volume et de temps) suive une loi d'*Arrhenius*, on a :

$$r_{N1,hom} = A_{I,hom} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{I.19})$$

où $A_{I,hom}$ est fonction de la température ($[\text{nb}].\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$).

La relation [I.19](#) s'écrit encore :

$$r_{N1,hom} = A_{I,hom} \exp\left(-\frac{B_{I,hom}}{\ln^2(S)}\right) \quad (\text{I.20})$$

avec

$$B_{I,hom} = f \frac{v^2 \gamma_{SL}^3}{(kT)^3} \quad (\text{I.21})$$

où f est le facteur de forme, $f = \frac{16\pi}{3}$ dans l'hypothèse d'une germe de forme sphérique. Il existe une sursaturation critique au dessous de laquelle la nucléation est pratiquement nulle et au dessus de laquelle elle devient très intense.

b) Nucléation primaire hétérogène On parle de nucléation primaire hétérogène lorsque la nucléation se produit à la surface d'une phase solide différente telle que les parois du cristalliseur, des particules solides étrangères ou l'agitateur. Les germes se forment sur un support solide, pouvant être constitué de poussières, de défauts de surface

des parois de la cuve, de l'agitateur ou des contre pâles.

Dans les appareils discontinus, l'apparition des tous premiers cristaux se fait plus probablement par nucléation primaire hétérogène. En effet, d'une part il est relativement difficile d'éviter la présence de poussières ou de particules résiduelles de l'opération précédente, d'autre part, l'agitation elle-même introduit ces effets d'interface de par sa rotation ou par incorporation de bulles de gaz.

I.4.4.2 La nucléation secondaire

Dans le cas de la nucléation secondaire, les nouveaux germes proviennent des cristaux de la même phase, existant déjà en solution. Différents mécanismes peuvent intervenir, souvent simultanément, et sont répertoriés en deux catégories distinctes : la nucléation secondaire surfacique et de contact.

a) Nucléation secondaire surfacique Elle correspond à la formation de nuclei sous l'effet d'interactions entre les cristaux et la solution. Ce phénomène met en jeu une énergie d'activation. La nucléation secondaire de surface nécessite donc une sursaturation critique.

b) Nucléation secondaire de contact C'est le phénomène le plus étudié et le plus significatif en cuve agitée. Il résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur (paroi ou agitateur). Cette nucléation dépend de la fréquence de collisions et par conséquent de la vitesse d'agitation et du type d'agitateur. Elle dépend également de la sursaturation du fait que de petits cristaux nécessitent une sursaturation plus importante que des gros pour ne pas se redissoudre (voir équation I.18)

Il faut ajouter que le phénomène de nucléation secondaire peut avoir des conséquences désastreuses, car il est source permanente de nouveaux germes.

I.4.5 Croissance

La croissance est, au même titre que la nucléation, un des processus clés de la précipitation (Puel *et coll.*, 2005). Le processus de nucléation a conduit à la formation de germes d'un rayon critique r^* qui vont pouvoir intégrer des éléments de croissance et diminuer ainsi leur énergie libre. Cette étape constitue la croissance cristalline et se poursuit tant

que la phase liquide reste sursaturée. Une approche mécanistique décompose la croissance cristalline en trois étapes successives (Jancic et Grootsholten, 1984) :

- transfert des éléments de croissance jusqu’à la surface du cristal (étape de transfert de matière),
- intégration des éléments de croissance au réseau cristallin (étape d’intégration), cette étape constitue la croissance cristalline à proprement parler,
- dissipation de la chaleur libérée par l’intégration.

Du point de vue cinétique, la dernière étape n’est généralement pas prise en compte, car elle est très rapide en solution en comparaison des deux autres étapes et n’est donc jamais limitante en cristallisation en solution (Garside, 1985). Par contre, l’une ou l’autre des deux autres étapes est généralement limitante. Si la première étape est limitante, on parle de limitation diffusionnelle et la croissance est dite en **régime diffusionnel**. Ce cas se produit lorsque le transfert des unités de croissance est lent par rapport à la vitesse d’intégration. Lorsque la seconde étape est limitante, on parle de croissance en **régime d’intégration**. Les cristaux reçoivent autant de matière de la solution qu’ils peuvent en incorporer. Lorsqu’il existe un intermédiaire soluble, le calcul de la cinétique de croissance globale s’effectue à partir des vitesses de croissance au niveau de chaque face cristalline (Söhnel et Garside, 1992).

Dans le *modèle du film*, la croissance est décomposée en deux étapes successives (figure I.16). Dans un premier temps, le transfert du soluté se fait par convection forcée et diffusion moléculaire à travers un film de solution entourant le cristal. L’épaisseur de cette couche limite de solution, δ , est de l’ordre de 20 à 150 μm , mais elle dépend bien sûr des conditions d’agitation et de la taille de la particule en croissance. La couche d’adsorption contient le soluté adsorbé à la surface du cristal mais non intégré dans le réseau. Son épaisseur, δ_a , est très faible puisqu’elle correspond à la taille de l’unité de croissance (environ 10 Å). La concentration au niveau du cristal est égale à la solubilité C_{eq} . Au niveau de la couche d’adsorption, la concentration C_i est intermédiaire entre la solubilité et la concentration de la solution C .

La vitesse globale de croissance G s’exprime de la façon suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} = \Gamma k_d (C - C_i) = \Gamma k_i (C_i - C_{eq})^j \quad (\text{I.22})$$

L taille caractéristique du cristal (m)

k_d constante cinétique de transfert de matière par diffusion ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

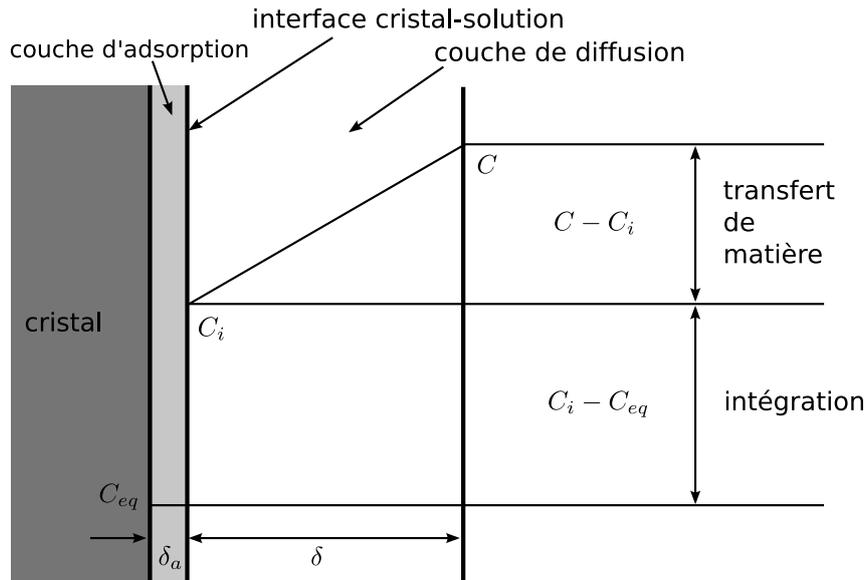


FIG. I.16: Croissance cristalline décrite par le modèle du film

k_i constante cinétique de transfert de matière par intégration ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

j ordre de la cinétique d'intégration, souvent compris entre 1 et 2

C concentration du soluté dans la solution ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

C_i concentration du soluté à la surface du cristal ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

Γ constante dépendant des caractéristiques du cristal ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

Dans le cas d'un contrôle diffusionnel, tous les solutés arrivant à la surface du cristal sont immédiatement intégrés, on a donc $C_i \approx C_{eq}$, k_i tend vers l'infini on utilise l'équation :

$$G = \Gamma k_d (C - C_{eq}) \quad (\text{I.23})$$

En régime limité par l'étape d'intégration, l'apport de matière jusqu'à la surface du cristal est toujours assuré, on a donc $C_i \approx C$, k_d tend vers l'infini on utilise l'équation :

$$G = k_i (C - C_{eq})^j \quad (\text{I.24})$$

En ce qui concerne l'étape d'intégration, la plupart des modèles existants aboutissent à une expression de la vitesse de croissance d'une face indexée i de la forme suivante (Mersmann, 2001) :

$$\nu_i = k_i \sigma^j \quad (\text{I.25})$$

Dans la pratique, on ne peut mesurer qu'une croissance globale :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g \left(\frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \right)^g = k_g \sigma^g \quad (\text{I.26})$$

où k_g est la constante cinétique de croissance globale (m.s^{-1}) fonction de k_d et k_i , et g est l'ordre global de la croissance ($1 < g < j$). Trois cas peuvent être dégagés suivant la vitesse de chaque étape. Si la diffusion du soluté est lente devant l'intégration du soluté au réseau cristallin, l'étape de transfert est limitante et g est égal à 1. Par analogie avec le génie de la réaction chimique, on peut alors parler de *régime physique*. Dans le cas contraire, le processus d'intégration est limitant et g est égal à j . Ce régime correspond au *régime chimique*. Si aucune des étapes n'est limitante, la vitesse globale de croissance est une combinaison des vitesses des deux processus.

Dans le cas de la précipitation d'un solide ionique sans intermédiaire soluble, la situation est plus complexe car la diffusion et l'intégration ont lieu simultanément pour les deux espèces ioniques. Chiang et Donohue (1988), et, Klein et David (1995) ont décrit les mécanismes d'intégration dans ce cas, où chaque ion a sa cinétique d'intégration associée et de croissance.

Il existe un grand nombre de théories ou modèles de la croissance cristalline, nous retiendrons que de nombreux facteurs affectent plus ou moins la croissance des cristaux :

- la sursaturation,
- les conditions hydrodynamiques (importantes dans le transfert de matière),
- la température,
- la taille des cristaux,
- la nature des faces et les défauts qu'elles présentent.

I.4.6 Amorçage ou ensemencement

Amorcer une cristallisation consiste à introduire dans le cristalliseur, lorsque la solution se situe en zone métastable (figure I.14), une quantité connue, appelée semence, de cristaux du produit à cristalliser de taille connue, avec deux conséquences possibles (Klein, 1994) :

- si cette introduction est faite à une température légèrement supérieure à celle de la limite de zone métastable, le rôle de ces cristaux sera de provoquer une nucléation primaire hétérogène à leur contact, et cela, toujours à la même température si la température d'introduction est constante. Il en résulte une régulation de la

nucléation primaire avec, comme conséquence complémentaire, une limitation des phénomènes d'encroûtement de paroi ;

- si cette introduction est faite à une température légèrement inférieure à l'équilibre de solubilité, et en quantité suffisante, et si la vitesse de croissance est élevée, alors cette semence se mettra à croître et la nucléation primaire pourra être évitée.

C'est généralement cette deuxième méthode qui doit être privilégiée car elle permet à coup sûr d'éviter l'encroûtement et aussi d'assurer un meilleur contrôle de la taille finale des cristaux. On admet l'absence de nucléation dans une opération de ce type et on écrit alors l'égalité du nombre de particules entre le début (amorce) et la fin de l'opération.

I.4.7 Influence de l'hydrodynamique

L'hydrodynamique agit sur le mélange des espèces mise en jeux lors de la cristallisation, ce qui influence à la fois la cinétique de nucléation et de croissance, d'où une modification de la distribution de la taille des cristaux (DTC). Plusieurs travaux ont montré que les paramètres de mise en oeuvre du procédé, tels que le mode d'introduction des réactifs, les débits d'alimentation, l'emplacement des alimentations, les concentrations, le type d'agitation, et la vitesse d'agitation modifient la DTC (*e.g.* Franke et Mersmann, 1995; Houcine *et coll.*, 1997; Baldyga et Orciuch, 2001). Différents mélangeurs ont été proposés pour surmonter les limites des mélangeurs classiques (réacteurs agités continus ou semi-batch. . .) et ainsi assurer un meilleur contrôle de la mise en contact des réactifs et de leur mélange. Les dispositifs les plus simples incluent les tubes en T et Y, et les plus sophistiqués, le mélangeur de Hartridge-Roughton, les dispositifs à jets d'impact, à surface glissante, et les réacteurs à vortex (Mahajan et Kirwan, 1996; Rousseaux *et coll.*, 1999; Benet *et coll.*, 2002).

De nombreuses simulations numériques ont été proposées pour prédire les résultats de la cristallisation et de la précipitation dans différents types de mélangeurs. Par exemple, Gerstlauer *et coll.* (2002), Jaworski et Nienow (2003), Logashenko *et coll.* (2006) et Wei *et coll.* (2001) ont modélisé le mélange et la cristallisation en réacteur parfaitement agité. Wei et Garside (1997), Baldyga et Orcuich (1997; 2001), Schaer et Falk (2001), et Marchisio et Barresi (2003) ont présenté des modèles similaires pour des réacteurs tubulaires et des réacteurs de Taylor-Couette. Fox (1998), Marchisio *et coll.* (2002) et Marchisio et Barresi (2003) prennent en compte les phénomènes de micromélanges pour de telles configurations. Baldyga et Orcuich (1997) ont proposé une méthode utilisant la fonction

de densité de population couplée à la Mécanique des Fluides Numérique (Computational Fluid Dynamics : CFD), pour la résolution du profil de vitesse. En négligeant les phénomènes d'agrégation, la fonction de densité de population est calculée en utilisant la méthode standard des moments, m_i tel que :

$$m_i = \int_0^{\infty} L^i n(L) dL \quad (\text{I.27})$$

où $n(L)$ est le nombre de particule de la taille L . Dans une autre étude ([Marchisio et coll., 2001](#)), la fonction de densité de population est couplée à la CFD pour étudier la précipitation dans un réacteur de Taylor-Couette semi-batch.

I.4.8 Évolution des systèmes

D'autres phénomènes peuvent intervenir après les étapes de nucléation et de croissance, comme l'agglomération et le mûrissement d'Ostwald, qui entraînent une augmentation de la taille des cristaux. Par contre, la brisure a pour effet de la réduire. Ces mécanismes ne se produisent pas nécessairement au cours d'une cristallisation, cependant il convient de les maîtriser, car ils peuvent avoir une influence considérable sur la qualité du produit obtenu.

I.4.8.1 L'agglomération

L'agglomération est un processus qui accompagne le procédé de précipitation, et qui peut quelquefois avoir une énorme influence sur la distribution de taille des particules. L'agglomération est l'unification de particules primaires qui sont ensuite cimentées entre elles par des ponts cristallins. En cristallisation ou en précipitation, la sursaturation peut en effet permettre de lier fortement entre elles les particules agrégées. L'agglomération diffère ainsi de la floculation et de l'agrégation qui peuvent se produire en solution saturée ou sous saturée et qui mettent en jeu des forces de liaison inter particulaires beaucoup plus faibles comme les forces de *Van der Waals* ou les forces hydrophobes. Dans les travaux théoriques, si la nucléation et la croissance ont été très bien étudiées, les différents processus intervenant au cours de l'agglomération sont souvent sous estimés. Il peut s'ensuivre des erreurs importantes dans la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance et dans l'extrapolation à l'échelle industrielle d'appareils. On distingue l'agglomération primaire et l'agglomération secondaire :

a) **l'agglomération primaire** Une particule cristalline peut en effet subir une forme de croissance "anormale" en rapport avec sa structure cristalline et se composer

de cristaux individuels en structure parallèle (croissance parallèle par superposition de germes), ou bien en macles⁴ ou en dendrites⁵. Cette formation de cristaux composites définit l'agglomération primaire. La croissance des agglomérats primaires est supposée résulter de l'action des impuretés ou de l'existence de champs de limitation diffusionnelle dans le cas de vitesse globale de croissance élevée (Walton, 1967; Jones, 1989).

b) l'agglomération secondaire Lorsque les cristaux sont en suspension dans un liquide, ils peuvent s'agréger par deux types de processus différents :

- les processus mécaniques, comme le mouvement des particules primaires dans le fluide et les collisions des particules entre elles,
- les processus cinétiques, comme la croissance de ponts cristallins entre deux particules primaires dans une solution sursaturée.

Cet édifice ou agrégat peut se rompre et se redisperser, ou bien se consolider par cimentation due à la croissance des particules les unes aux autres pour former un agglomérat secondaire.

I.4.8.2 Brisure et attrition

La brisure est le processus au cours duquel un cristal se casse en plusieurs morceaux sous l'action du cisaillement du fluide, des chocs contre les parties solides (parois du réacteur ou pales de l'agitateur) ou entre cristaux. C'est un phénomène purement mécanique qui dépend d'un nombre important de facteurs : structure, forme, cohésion et taille du cristal, trajectoire et vitesse des particules, etc. Il ne dépend pas de la sursaturation, et provoque une modification des tailles et des faciès des cristaux. L'attrition se distingue de la brisure, car le cristal qui subit une érosion, conserve à peu près sa taille en libérant de très petites particules dans la suspension.

I.4.8.3 Mûrissement d'Ostwald

Ostwald a été le premier à observer la dissolution des plus petits cristaux dans une solution saturée à température constante, processus appelé mûrissement d'*Ostwald* (Matz, 1985). Ce processus a lieu du fait de la différence de la solubilité entre petits et gros cristaux. Pour les petits cristaux très solubles, le mûrissement est rapide. Pour les cristaux

⁴Une **macle** est une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques reliés par une opération de groupe ponctuel de symétrie.

⁵Une **dendrite** est un cristal ramifié, en forme d'arbre (du grec *dendron*) : il présente un tronc avec des branches, exemple : le flocon de neige.

plus gros, le temps de dissolution est très important, et ce phénomène est donc négligeable. On observe ainsi une diminution du nombre total des cristaux et une augmentation de leur taille moyenne.

I.4.9 Conclusion

La précipitation est une opération du génie des procédés complexe qui met en jeu plusieurs mécanismes et processus élémentaires à l'échelle moléculaire. La complexité provient de la nature même du processus qui implique la transformation d'une phase désorganisée et dispersée dans un solvant en une phase solide bien organisée. De nombreux paramètres peuvent, sans toucher à la structure interne fondamentale du cristal, en affecter l'organisation externe de manière très forte. Dans les cas défavorables, il en résulte à la sortie des cristallisoirs des problèmes de filtrabilité, de séchage et de manipulation du produit sec obtenu. C'est pourquoi il est très souvent demandé de contrôler non seulement la taille moyenne des cristaux, mais aussi leur distribution en taille.

Simulation numérique du mélange et d'une réaction du second ordre dans un contacteur à membrane

II.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le principe du contacteur à membrane en phase liquide/liquide pour la préparation de particules et d'émulsions est le suivant : une espèce chimique **A** circule tangentiellement à la membrane ; une espèce chimique **B** est introduite à travers la membrane poreuse, grâce à une pression appliquée à l'extérieur de la membrane. Le mélange et la réaction se produisent entre **A** et **B** à l'intérieur de la géométrie cylindrique (ou plane). Ce procédé de mélange apparaît comme une alternative aux mélangeurs usuels comme les réacteurs agités, les tubes en T et les réacteurs plus sophistiqués comme les mélangeurs à jets d'impact, à surfaces glissantes ou à vortex (Benet *et coll.*, 2002).

Ce chapitre présente la simulation par CFD ("Computational Fluid Dynamics" : Mécanique des Fluides Numériques), des profils de vitesse et de concentrations à l'intérieur d'un contacteur à membrane de géométrie cylindrique, pour un écoulement laminaire. La CFD a été largement utilisée pour la modélisation de procédés de filtration membranaire (Belfort, 1989; Ghidossi *et coll.*, 2006). Par exemple, les équations de Navier-Stokes ont été résolues pour estimer la perte de charge de part et d'autre de la membrane et le taux de cisaillement à sa surface. Plusieurs études considèrent le modèle de polarisation de concentration (*e.g.* Jönsson *et coll.*, 2006). D'autres études prédisent l'écoulement à

l'intérieur du milieu poreux proprement dit. Ces simulations numériques ont été réalisées pour différents procédés membranaires : microfiltration et ultrafiltration (*e.g.* Ghidossi *et coll.*, 2006; Pellerin *et coll.*, 1995; Wiley et Fletcher, 2003), nanofiltration et osmose inverse (*e.g.* Geraldès *et coll.*, 2000). De nombreuses configurations de modules filtrants ont été envisagées : module plan (Pellerin *et coll.*, 1995; Wiley et Fletcher, 2003; Geraldès *et coll.*, 2000), membrane tournante (Serra et Wiesner, 2000), membrane tubulaire avec obstacles (Bellhouse *et coll.*, 2001), et membrane associée à une centrifugation (Pharoah *et coll.*, 2000). La CFD a également été utilisée pour comprendre la diminution du colmatage des membranes à l'aide de promoteurs de turbulence placés à l'intérieur des modules, en déterminant l'impact des obstacles sur les turbulences ainsi générées et leur efficacité pour augmenter le cisaillement dans certaines zones (*e.g.* Cao *et coll.*, 2001; Dendukuri *et coll.*, 2005).

Dans ce chapitre, la simulation numérique du transport de matière dans un contacteur à membrane a pour objectif d'obtenir une meilleure compréhension de ce procédé plutôt qu'un modèle prédictif exact. Les profils de vitesse et des concentrations des réactifs **A**, **B** et **C** dans une géométrie cylindrique (tube ou fibre creuse suivant la valeur numérique du rayon) sont obtenus à partir des équations de *Navier-Stokes* et des équations de convection-diffusion. L'influence des paramètres du procédé (coefficients de diffusion, concentrations en réactifs **A** et **B**, vitesses, rayon interne de la géométrie cylindrique) est étudiée. La réaction considérée est une réaction du second ordre entre **A** et **B** (produit **C**). Les résultats numériques sont discutés en termes de mélange et de réaction entre **A** et **B**.

II.2 Théorie

II.2.1 Modélisation des profils de concentration et de vitesse

On considère une membrane cylindrique de longueur L et de rayon R . La membrane peut être une membrane tubulaire ou une fibre creuse selon la valeur numérique du rayon R . Seul l'intérieur de la membrane cylindrique est considéré (figure II.1). Le système est écrit en coordonnées cylindriques. La géométrie 3-D peut être obtenue à partir de la géométrie 2-D par symétrie axiale. Les notations adoptées utilisent des abréviations de langue anglaise : “*in, L*” désigne l'entrée de la géométrie cylindrique côté alimentation (“inlet of the lumen side”), “*out, L*” la sortie de la géométrie cylindrique côté rétentat

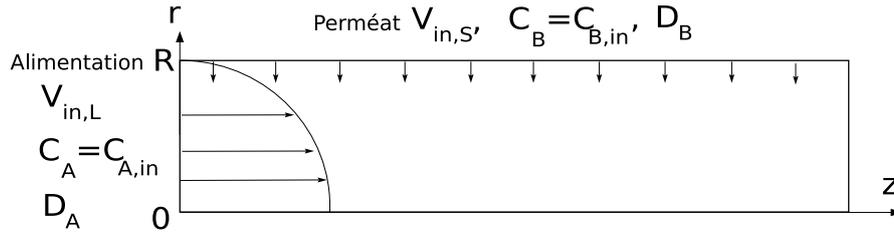


FIG. II.1: Représentation schématique (symétrie axiale) du tube intérieur d'une membrane cylindrique. Le matériau membranaire proprement dit est à $r=R$.

(“outlet of the lumen side”), et “*in, S*” l'entrée côté perméat (“inlet of the shell side”).

L'espèce **A** est introduite côté alimentation, avec une concentration $C_{A,in}$ et une vitesse moyenne $v_{in,L}$. Le coefficient de diffusion de l'espèce chimique **A** est noté D_A . L'espèce chimique **B** est transportée à travers le milieu poreux, du milieu extérieur sous pression, à l'intérieur de la membrane cylindrique, avec une concentration $C_{B,in}$ et une vitesse $v_{in,S}$. Le coefficient de diffusion de l'espèce chimique **B** est noté D_B . La vitesse de perméation $v_{in,S}$ est supposée uniforme sur toute la longueur de la membrane et égale au débit de perméation divisé par la surface membranaire ($2\pi RL$). Nous verrons plus loin que l'on peut en effet négliger dans un premier temps la variation de $v_{in,S}$ due à la perte de charge entre l'entrée et la sortie du tube (ou de la fibre). Par ailleurs, l'hypothèse $v_{in,S}$ uniforme implique que la porosité de la membrane est relativement élevée (l'effet individuel des pores devient alors négligeable). Une autre hypothèse est qu'il n'y pas de colmatage des pores ni de bouchage progressif des fibres par les espèces chimiques en présence.

Pour un écoulement laminaire, les équations de *Navier-Stokes* établissent que :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \eta \Delta \mathbf{v} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nabla p &= \mathbf{0} \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

où \mathbf{v} , p , ρ et η sont respectivement le vecteur vitesse, la pression, la masse volumique du fluide et la viscosité dynamique. Par la suite, la norme du vecteur vitesse, \mathbf{v} , sera noté v .

L'équation modélisant le transport de matière des espèces en présence est l'équation de convection-diffusion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{v}) = 0 \quad i = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \quad (\text{II.2})$$

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

avec C_i et D_i la concentration et le coefficient de diffusion pour les espèces chimiques considérées ($i=\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$).

Les conditions limites sont indiquées ci-dessous :

$$\begin{array}{c|c|c|c} z = 0 & \left\| \begin{array}{l} v_r = 0 \\ v_z = 2v_{in,L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \end{array} \right. & \left. \begin{array}{l} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{A}} = C_{A,in}v_{in,L} \\ -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{B}} = C_{B,in}v_{in,S} \end{array} \right. \\ \hline r = R & \left\| \begin{array}{l} v_r = -v_{in,S} \\ v_z = 0 \end{array} \right. & \left. \begin{array}{l} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{A}} = C_{A,in}v_{in,L} \\ -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{B}} = C_{B,in}v_{in,S} \end{array} \right. \end{array}$$

Le vecteur \mathbf{n} est le vecteur unitaire sortant perpendiculaire à la frontière considérée. A l'entrée de la géométrie cylindrique, le profil de vitesse axiale, v_z , est parabolique, avec $v_{in,L}$ la vitesse moyenne. Sur toute la surface interne de la membrane, la vitesse radiale d'introduction du perméat, v_r , est égal à $-v_{in,S}$. A la sortie de la géométrie cylindrique, la pression relative est fixée à 0 (la solution s'écoule en sortie du module à pression atmosphérique). Les flux molaires des espèces \mathbf{A} et \mathbf{B} , ($\mathbf{N}_i = C_i \cdot \mathbf{v}$, $i=\mathbf{A}, \mathbf{B}$), sont indiqués à l'entrée de la géométrie cylindrique ($z=0$) et à surface de la membrane ($r=R$). Au centre de la géométrie tubulaire ($r=0$), les conditions de symétrie axiale sont imposées.

Dans le cas d'une réaction entre \mathbf{A} et \mathbf{B} pour la production de \mathbf{C} ($\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$), un terme de réaction, R_C , doit être ajouté à droite de l'équation II.2. Ce terme est négatif pour $i=\mathbf{A}$ et \mathbf{B} , et positif pour $i=\mathbf{C}$. Dans ce chapitre, une réaction du second ordre est étudiée. Les simulations numériques donnent alors une indication générale sur les profils de concentration et sur l'influence des paramètres qui seraient obtenus avec des réactions d'un autre ordre. Pour une réaction du second ordre, R_C , s'écrit :

$$R_C = kC_A C_B \quad (\text{II.3})$$

où k ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est la constante cinétique de la réaction.

La performance du procédé est évaluée en termes de taux de conversion X_i de l'espèce i ($i=\mathbf{A}$ et \mathbf{B}) défini pour les réacteurs (Schweich, 2001) :

$$X_i = 1 - \frac{N_{i,out}}{N_{i,in}} \quad i = \mathbf{A} \text{ ou } \mathbf{B} \quad (\text{II.4})$$

où $N_{i,in}$ et $N_{i,out}$ sont les débits molaires des espèces chimiques i , respectivement aux entrées ($i=\mathbf{A}$ ou $i=\mathbf{B}$) et à la sortie de la géométrie cylindrique. Ce paramètre adimensionnel permet d'évaluer les performances d'un réacteur pour une espèce chimique considérée, en

mesurant ou en calculant la proportion de réactif consommé au cours de la réaction à l'intérieur du réacteur. $N_{i,out}$ est calculé par intégration du débit molaire local sur la section de sortie de la géométrie cylindrique ($z=L$) :

$$N_{i,out} = \iint_{z=L} C_i(r) \cdot v(r) \, dS \quad (\text{II.5})$$

où C_i et v sont respectivement la concentration de l'espèce chimique i et la vitesse du fluide à la sortie de la membrane ($z=L$). Les débits molaires d'entrée $N_{i,in}$ sont calculés à partir des vitesses et des concentrations d'entrée ($N_{A,in} = C_{A,in} \cdot v_{in,L} \cdot \pi R^2$, $N_{B,in} = C_{B,in} \cdot v_{in,S} \cdot 2\pi RL$).

Le logiciel COMSOL MultiphysicsTM (Grenoble, France) est utilisé pour résoudre le système d'équations différentielles (équations II.1 à II.3), en utilisant la méthode des éléments finis (solveur SPOOLES).

II.2.2 Valeurs numériques des paramètres du modèle

II.2.2.1 Membranes

Plusieurs rayons internes ont été retenus pour notre étude, faisant référence à des membranes commercialisées :

- $R = 3 \times 10^{-3}$ m est le rayon interne des membranes tubulaires vendues par Orelis (Miribel, France) utilisées en nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration,
- $R = 3 \times 10^{-4}$ m est le rayon interne des fibres creuses commercialisées par Spectrumlab (Rancho Dominguez, USA) pour l'ultrafiltration et la microfiltration,
- $R = 1 \times 10^{-4}$ m est le rayon interne des fibres creuses vendues par Liqui-Cel (Charlotte, USA) pour des applications de gazage ou dégazage de solutions liquides par contacteur membranaire (par exemple pour éliminer ou ajouter du CO_2 , O_2 ou N_2).

Ces membranes sont disponibles dans une large gamme de taille de pores, de longueur, de surface utile et/ou de matériaux. La longueur retenue pour les simulations numériques est $L=0,4$ m.

II.2.2.2 Nombre de Reynolds

L'écoulement le long de la membrane est laminaire, si le nombre de *Reynolds* est partout inférieur à 2100, notamment à la sortie, $Re_{out} < 2100$. Le régime d'écoulement

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

est intermédiaire si le nombre de Reynolds est compris entre 2100 et 4000, et turbulent pour une valeur supérieure. Le nombre de Reynolds à la sortie de la membrane cylindrique est donné par :

$$Re_{out} = \frac{\rho \cdot v_{out} \cdot 2R}{\eta} \quad (\text{II.6})$$

où v_{out} est la vitesse moyenne d'écoulement en sortie. La masse volumique et la viscosité dynamique sont celles de l'eau ($\rho=1 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\eta=1 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

La vitesse moyenne à la sortie de la membrane est calculée à partir d'un bilan de matière :

$$v_{out} = \frac{2L}{R} \cdot v_{in,S} + v_{in,L} \quad (\text{II.7})$$

A partir des équations II.6 et II.7, on obtient le nombre de *Reynolds* à la sortie de la géométrie cylindrique :

$$Re_{out} = \frac{2\rho}{\eta} (2L \cdot v_{in,S} + R \cdot v_{in,L}) \quad (\text{II.8})$$

Les simulations numériques sont réalisées pour une large gamme de valeurs pour chaque paramètre du procédé (vitesse d'entrée du liquide d'alimentation, vitesse à la paroi) en accord avec les propriétés des modules commercialisés. Les débits de perméation $Q_{in,S}$ ont été mesurés expérimentalement pour les différents modules. La vitesse $v_{in,S}$ se déduit de la valeur du débit par l'expression : $v_{in,S} = Q_{in,S}/2\pi RL$. Des vitesses de perméation comprises entre $1,3$ et $39 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ont été retenues, et la valeur de $3,75 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ a été utilisée pour la plupart des simulations numériques. Pour une vitesse de perméation de $3,75 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, l'écoulement est laminaire dans la géométrie tubulaire pour une vitesse moyenne d'alimentation inférieure à $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ pour un rayon interne de $3 \times 10^{-3} \text{ m}$, inférieure à $2,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour $3 \times 10^{-4} \text{ m}$ de rayon interne, et inférieure à $7,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ de rayon interne.

II.2.2.3 Vitesse de perméation $v_{in,S}$

Dans cette partie, nous calculons la variation de la vitesse de perméation $v_{in,S}$ le long de la membrane. L'objectif est de vérifier si l'hypothèse $v_{in,S}$ constante est justifiée, c'est-à-dire si la perte de charge le long de la membrane modifie relativement peu la vitesse de perméation $v_{in,S}$. La géométrie considérée est celle de la figure II.1, à laquelle est ajoutée une membrane d'épaisseur δ entre $r = R$ et $r = R + \delta$, sur toute la longueur $z = L$. Le

logiciel COMSOL MultiphysicsTM est utilisé pour résoudre les équations de *Navier-Stokes* pour cette géométrie, en particulier pour déterminer la vitesse de perméation le long de la membrane ($r=R$).

Sur la figure II.2, les vitesses de perméation $v_{in,S}$ sont représentées en fonction de la distance axiale z . Les paramètres utilisés pour les simulations numériques correspondent à des grandeurs obtenues expérimentalement. Pour la membrane tubulaire ($R=3\times 10^{-3}$ m, $L=0,2$ m), la pression imposée côté perméat est fixée à 70 000 Pa. La variation de la vitesse, $v_{in,S}$, entre l'entrée du module ($z=0$) et sa sortie ($z=L$) est négligeable, inférieure aux variations dues aux incertitudes. Pour la fibre creuse ($R=2,5\times 10^{-4}$ m, $L=0,208$ m), la pression extérieure est fixée à 70 000 Pa. La vitesse de perméation, $v_{in,S}$, varie alors de 3 % entre l'entrée du module ($z=0$) et sa sortie ($z=L$). Pour la fibre creuse ($R=1\times 10^{-4}$ m, $L=0,1$ m), la pression extérieure est fixée à 70 000 Pa, la vitesse de perméation $v_{in,S}$, varie de 10 % entre l'entrée du module ($z=0$) et sa sortie ($z=L$).

L'hypothèse d'une vitesse de perméation constante le long de la membrane peut donc être, dans une première approche, justifiée. Pour des conditions où la vitesse de perméation ne pourrait être supposée uniforme, il serait alors nécessaire de résoudre le système d'équations différentielles sur la géométrie complète : membrane + intérieur de la géométrie cylindrique. Cet aspect n'est pas pris en compte pour la suite de ce chapitre.

II.2.2.4 Coefficients de diffusion

Deux valeurs de coefficient de diffusion ont été choisies pour être représentatives d'une large plage de coefficients de diffusion ionique. Il s'agit des coefficients de diffusion de l'ion sulfate, $2,13\times 10^{-9}$ m².s⁻¹, et de l'ion hydronium (H₃O⁺), $9,3\times 10^{-9}$ m².s⁻¹ à 25°C (Lide, 2003).

II.3 Résultats

II.3.1 Profils de vitesses

Tout d'abord, nous calculons les profils de vitesse et de concentration des différentes espèces. Pour ces premiers calculs, le rayon interne retenu est celui d'une membrane tubulaire (diamètre interne 3×10^{-3} m), plutôt que celui d'une fibre creuse (diamètre interne 3×10^{-4} ou 1×10^{-4} m), parce que l'influence des différents paramètres du procédé apparaît

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

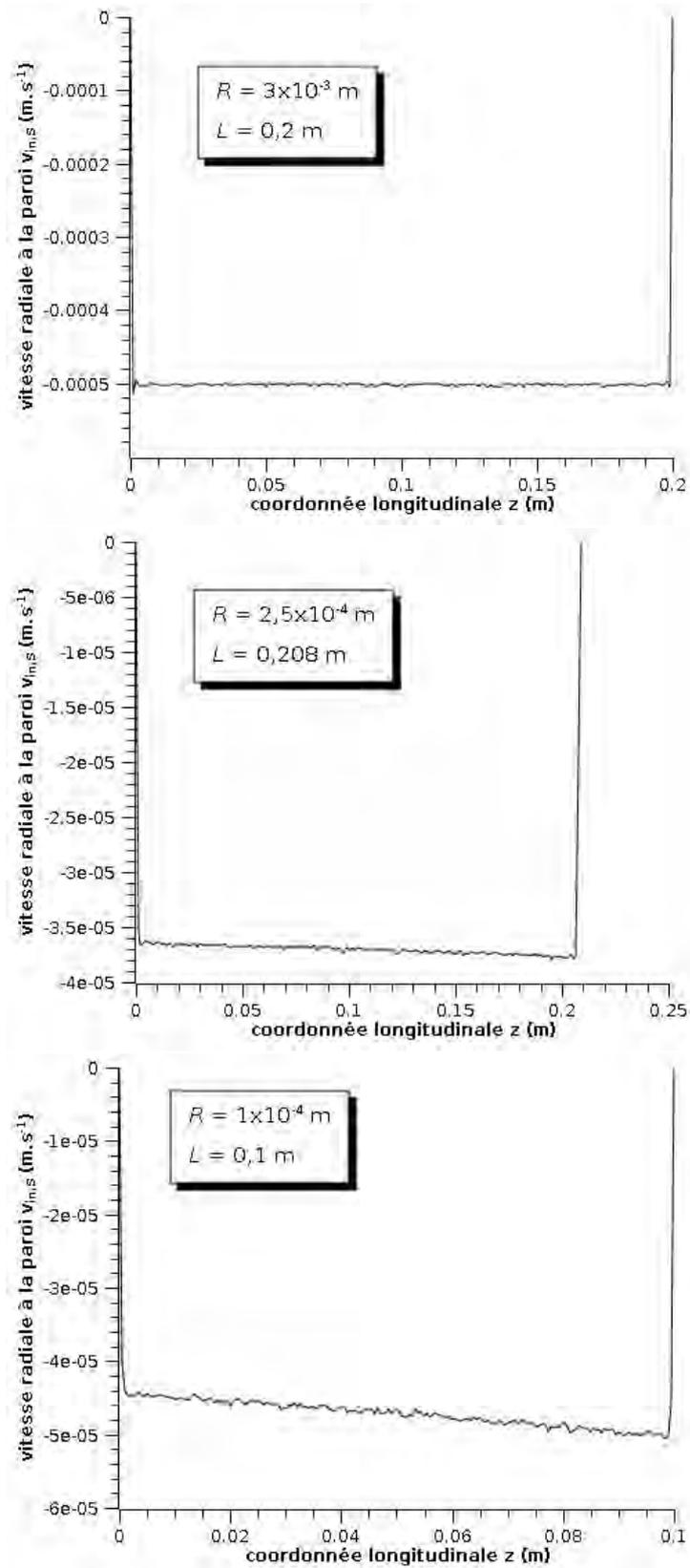


FIG. II.2: Vitesses de perméation à la paroi obtenues par simulation numérique pour 3 fibres de géométries différentes. Les paramètres sont : pression du côté perméat de 70 000 Pa, $v_{in,L} = 0,055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $Q_{in,L} = Q_{in,S}$.

alors plus clairement. Il doit aussi être souligné que pour toutes les figures présentées les échelles des axes $0r$ et $0z$ sont différentes, pour une meilleure lisibilité des différents profils.

La figure II.3 montre les profils de vitesse dans un contacteur à membrane tubulaire pour les vitesses d'entrée $v_{in,L}=0,1 \text{ m.s}^{-1}$ et $v_{in,S} = 3,75 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Les débits sont alors identiques $Q_{in,L}=Q_{in,S}=2,83 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. La norme du vecteur vitesse, v , est représentée sur la figure II.3-a, la vitesse axiale, v_z , sur la figure II.3-b et la vitesse radiale v_r sur la figure II.3-c. Le profil de la vitesse axiale est de forme parabolique avec une vitesse moyenne qui augmente le long de la membrane en raison de la perméation continue de $z=0$ à $z=L$. Le profil de vitesse axiale, v_z , est très proche de la solution analytique obtenue par un bilan de matière dans la direction z , donnée par l'équation :

$$v_z = 2 \left[v_{in,L} + \frac{2v_{in,S}}{R}z \right] \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{II.9})$$

Cette équation prédit une augmentation linéaire de la vitesse moyenne en fonction de z .

La vitesse maximale en sortie ($z=L$) donnée par la simulation numérique est égale à $0,38 \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est légèrement différente de la valeur $4 \times v_{in,L}$ ($0,4 \text{ m.s}^{-1}$) prédite par l'équation II.9 pour deux débits identiques ($Q_{in,L} = Q_{in,S}$ d'où $v_{in,L}R = v_{in,S}2L$). Toutefois, le bilan de matière est bien vérifié à la sortie ($z=L$) du contacteur ($Q_{out}=Q_{in,L}+Q_{in,S} = 5,66 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

La vitesse radiale, v_r , très nettement inférieure à la vitesse axiale v_z , est négligeable par rapport à cette dernière (figure II.3-c). Tout le long de la membrane, elle ne change pas et est nulle au centre de la membrane tubulaire ($r=0$). Par ailleurs, la petite augmentation de vitesse radiale observée près de la surface de la membrane ($r=R$) peut être retrouvée à partir d'un bilan de matière dans la géométrie tubulaire.

II.3.2 Profils de concentrations

Tous les résultats des simulations présentés ci-après sont obtenus pour un état stationnaire. L'étape de transition précédant cet état stationnaire, pendant laquelle les concentrations des réactifs évoluent au cours du temps, a une durée proche de $t = L/v_{in,L}$ (simulations numériques non montrées).

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

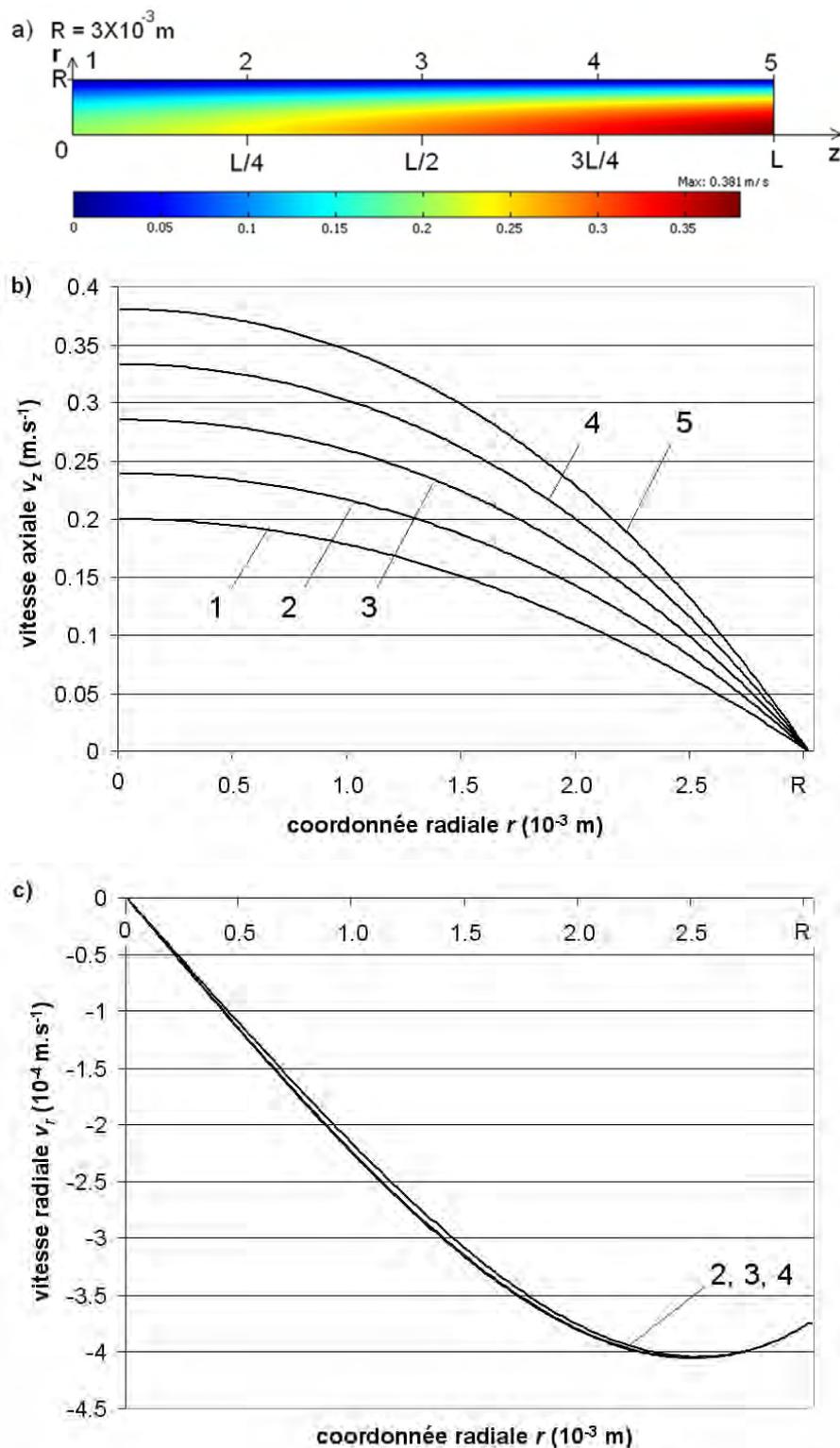


FIG. II.3: Profils de vitesse dans un contacteur membranaire tubulaire à différentes sections 1 : $z=0$, 2 : $z=L/4$, 3 : $z=L/2$, 4 : $z=3L/4$, 5 : $z=L$ with $L=0,4 \text{ m}$; a) représentation 2-D, b) vitesse axiale, c) vitesse radiale ($v_{in,L}=0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{in,S}=3,75 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les concentrations des espèces chimiques **A** et **B** dans la géométrie cylindrique sont représentées en 2D (figure II.4-a), et à la sortie de la membrane ($z=0,4$ m) pour des coefficients de diffusion égaux à $D_A=D_B=2,13\times 10^{-9}$ m².s⁻¹, et $D_A=D_B=9,3\times 10^{-9}$ m².s⁻¹ (figure II.4-b et II.4-c, respectivement). Les vitesses d'alimentation sont : $v_{in,L}=0,1$ m.s⁻¹ et $v_{in,S}=3,75\times 10^{-4}$ m.s⁻¹. Les débits sont alors identiques $Q_{in,L}=Q_{in,S}=2,83\times 10^{-6}$ m³.s⁻¹. Les concentrations des solutions aux entrées (côté alimentation et côté perméat) sont égales à $C_{A,in}=C_{B,in}=100$ mol.m⁻³. Pour une meilleure lisibilité, les concentrations de **A** et **B** sont représentées séparément. La figure II.4-a montre que les réactifs **A** et **B** sont répartis de part et d'autre de la ligne d'écoulement commençant à la position ($z=0$; $r=R$). Le mélange s'effectue alors par diffusion le long de cette ligne dans une "zone de mélange".

A partir d'un bilan de matière et en considérant pour ce calcul que les deux fluides sont non miscibles, on peut déterminer analytiquement la coordonnée radiale de cette ligne, r_c , en fonction de z , correspondant au centre de la zone de mélange. On obtient ainsi l'équation (pour des débits d'entrée identiques $Q_{in,L}=Q_{in,S}$) :

$$r_c = R \sqrt{1 - \sqrt{\frac{z}{z+L}}} \quad (\text{II.10})$$

Les calculs réalisés pour obtenir cette équation sont indiqués en Annexe B. Cette équation analytique pour la ligne de courant séparant les deux espèces est en accord avec les résultats des simulations numériques.

Les figures II.4-b et II.4-c montrent que la concentration de **A** est nulle à la paroi de la membrane ($r=R$) et augmente pour atteindre $C_{A,in}$ au centre de la membrane ($r=0$). La concentration de **B** est égale à $C_{B,in}$ à la paroi ($r=R$), et devient nulle au centre. Quand les concentrations de **A** et de **B** sont simultanément différentes de zéro, les deux réactifs se mélangent et peuvent réagir. La largeur de cette zone de mélange/réaction a un rôle majeur pour l'efficacité du procédé.

L'influence des coefficients de diffusion sur les profils de concentration de **A** et de **B** est représentée sur les figures II.4-b et II.4-c, ceci pour les valeurs de coefficient de diffusion $D_A=D_B=2,13\times 10^{-9}$ m².s⁻¹ et $D_A=D_B=9,3\times 10^{-9}$ m².s⁻¹, respectivement. La largeur de la zone de mélange est de 400 µm pour $D_A=D_B=2,13\times 10^{-9}$ m².s⁻¹, et 850 µm pour $D_A=D_B=9,3\times 10^{-9}$ m².s⁻¹.

Dans le procédé de contacteur à membrane, le mélange des réactifs est obtenu par

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

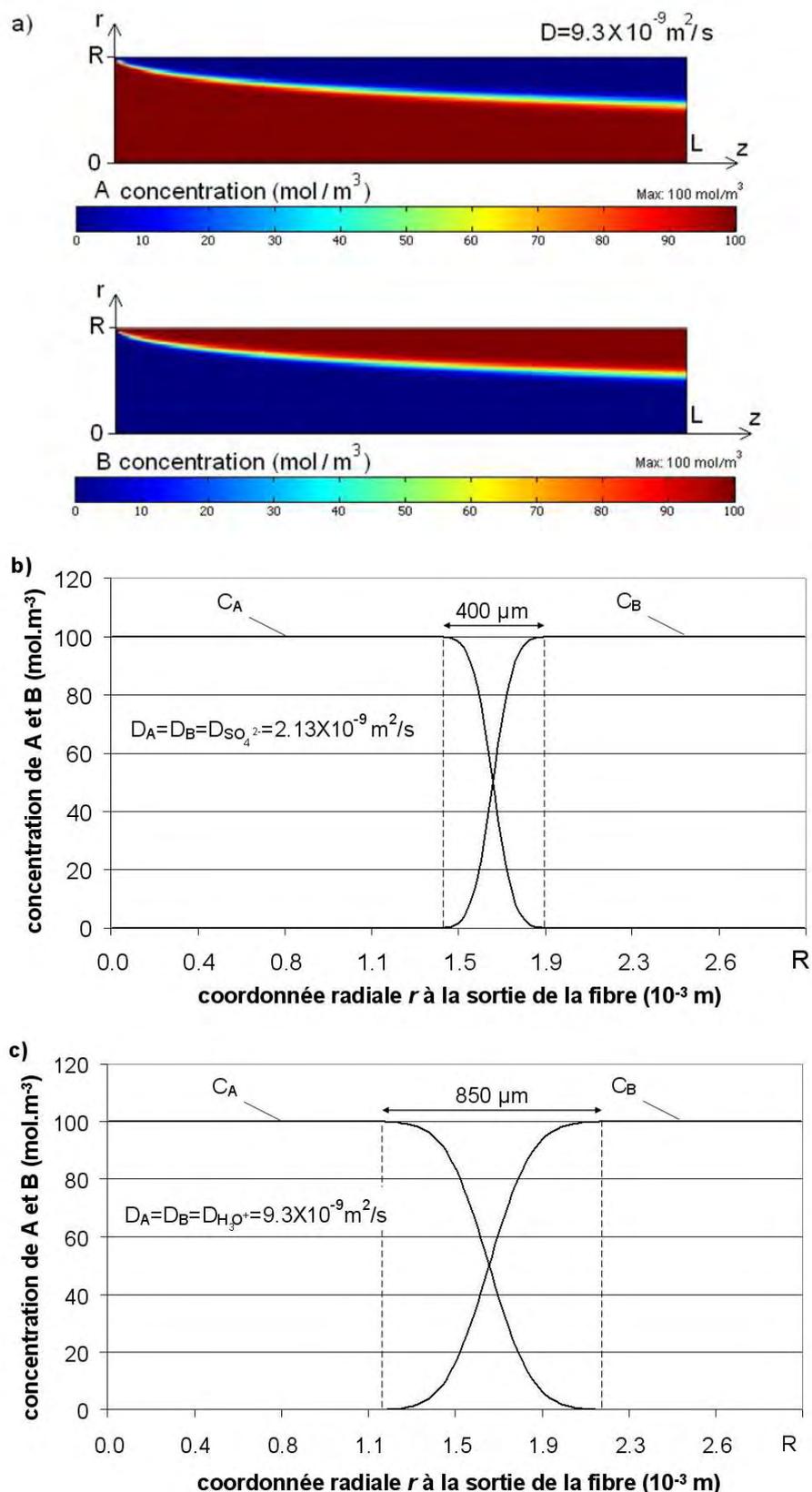


FIG. II.4: Profils de concentrations des réactifs **A** et **B** dans le contacteur membranaire. (a) représentation 2-D ($D_A=D_B=9,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), b) $D_A=D_B=2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (à la sortie de la membrane $z=0,4 \text{ m}$), et c) $D_A=D_B=9,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (à la sortie de la membrane $z=0,4 \text{ m}$). Valeurs des paramètres : $v_{in,L}=0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{in,S}=3,75 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $C_{A,in}=C_{B,in}=100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

diffusion des espèces chimiques. Par conséquent, les performances du mélange dépendent fortement des valeurs des coefficients de diffusion. La largeur de la zone de mélange augmente avec les coefficients de diffusion des espèces. Si les coefficients de diffusion de **A**, D_A , et de **B**, D_B , sont différents, la largeur de la zone de mélange dépend alors de ces deux valeurs. D'une façon générale, la largeur de la zone de mélange sera supérieure à la largeur obtenue si l'on avait deux coefficients de diffusion égaux à $\min(D_A, D_B)$, et plus petite que celle obtenue si l'on avait deux coefficients de diffusion égaux à $\max(D_A, D_B)$.

II.3.3 Influence des paramètres du procédé

Les simulations numériques présentées ci-dessous ont pour but de déterminer la variation de la largeur de la zone de mélange, ainsi que sa position, en fonction des paramètres de mise en oeuvre du procédé. L'effet des concentrations d'entrée des réactifs, de la longueur de la membrane et des vitesses d'introduction est donc étudié. L'influence de la masse volumique et de la viscosité dynamique des solvants n'est pas considérée dans ce travail, mais pourrait être obtenue de façon identique. La géométrie utilisée pour les simulations est une membrane tubulaire avec un rayon interne de 3×10^{-3} m. La figure II.5 représente les résultats des simulations à la sortie de la membrane ($z=0,4$ m), pour les coefficients de diffusion $D_A=D_B=9,3 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹. Pour des coefficients de diffusion inférieur (*i.e.* $D_A=D_B=2,13 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹), l'influence des paramètres étudiés serait identique avec une largeur de zone de mélange plus petite.

La figure II.5-a montre l'influence de la concentration d'entrée de **B**, $C_{B,in}$, sur le profil de concentration de cette espèce. Une gamme de concentration d'entrée de 5 à 100 mol.m⁻³ a été choisie. Les simulations numériques montrent que la largeur de la zone de mélange et sa position ne changent pas avec la concentration d'entrée de **B**, seules les concentrations à la surface de la membrane ($r=R$) sont modifiées. Lorsque la concentration adimensionnelle, $C_B/C_{B,in}$, est tracée, les différentes courbes se superposent alors exactement. Ce résultat est en accord avec la loi de diffusion de *Fick* qui prédit que la concentration initiale d'une espèce n'a pas d'influence sur la largeur de la zone de diffusion. L'influence de la concentration d'entrée, $C_{A,in}$, sur le profil de concentration de **A**, n'est pas montrée dans ce chapitre; elle est identique à l'influence de la concentration d'entrée de **B**, $C_{B,in}$, sur le profil de concentration de **B**.

La figure II.5-b montre la variation de la concentration de l'espèce **B** à l'intérieur du la géométrie cylindrique à différentes sections le long de la longueur totale ($L/4$, $L/2$, $3L/4$,

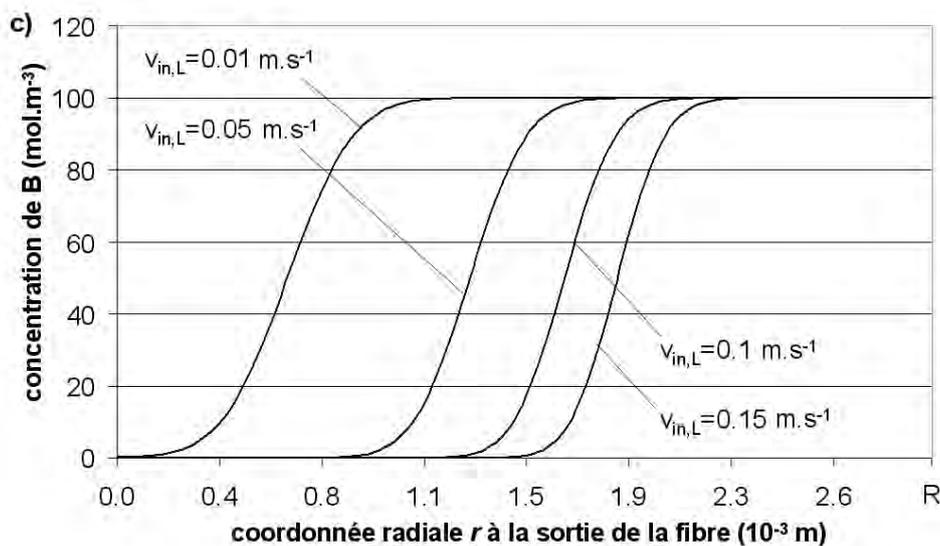
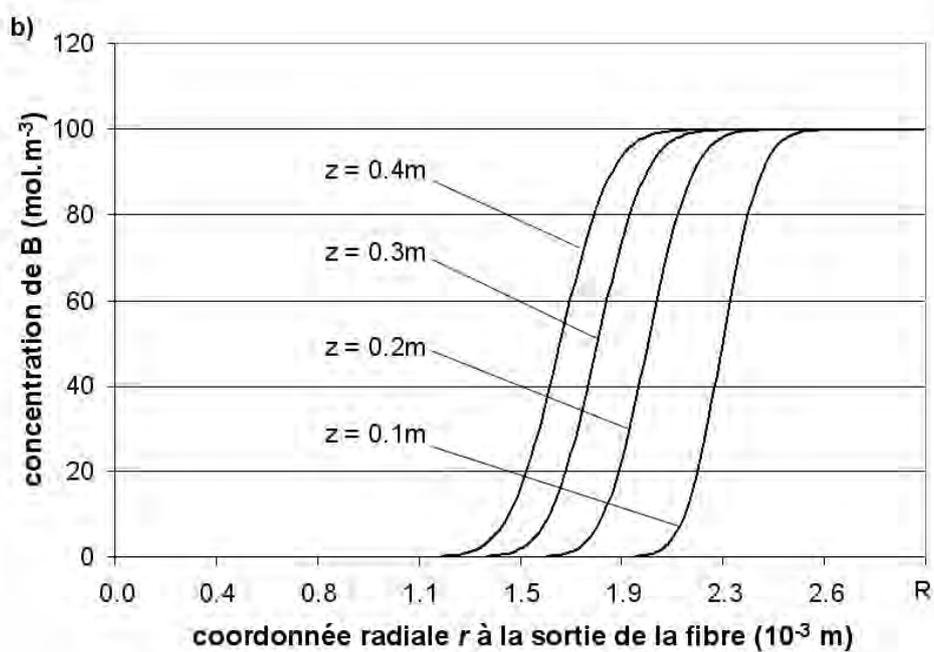
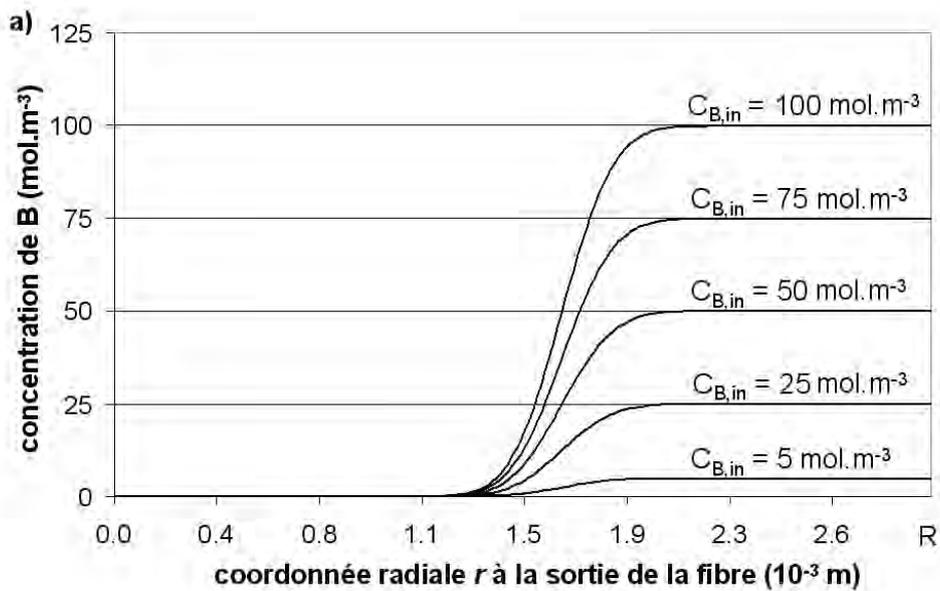
L). Il apparaît que la zone de mélange/réaction se déplace vers le centre de la géométrie cylindrique. Par ailleurs, la largeur de la zone de mélange augmente légèrement avec la longueur, puisque la diffusion se produit alors pendant un temps plus long.

La figure II.5-c montre l'effet de la vitesse à l'entrée de la géométrie cylindrique, $v_{in,L}$, sur le profil de concentration de **B**. Cette vitesse varie de 0,01 à 0,15 m.s⁻¹ ($\times 15$). Les simulations numériques prédisent qu'une augmentation de $v_{in,L}$ déplace la zone de mélange vers la paroi de la membrane et que sa largeur diminue légèrement. La figure II.5-d montre l'effet de la vitesse de perméation, $v_{in,S}$, sur le profil de la concentration de **B**. Cette vitesse varie de $1,3 \times 10^{-4}$ à $3,9 \times 10^{-3}$ m.s⁻¹ ($\times 30$). Une augmentation de $v_{in,S}$ a pour effet de déplacer la zone de mélange au centre de la géométrie tubulaire et de diminuer sa largeur. L'influence de la taille de pores de la membrane devrait être identique à celle de la vitesse perméation, $v_{in,S}$, puisque les deux paramètres sont liés : la vitesse de perméation diminue avec le diamètre de pores à pression transmembranaire identique.

II.3.4 Réaction entre **A** et **B**

Les simulations ont été réalisées pour une réaction du second ordre entre **A** et **B**, dont le produit est nommé **C**. Cette réaction simple est caractérisée par une constante cinétique k . Les concentrations d'entrée de **A** et **B**, $C_{A,in}$ et $C_{B,in}$, sont identiques ($C_{A,in} = C_{B,in} = 100$ mol.m⁻³), ainsi que les coefficients de diffusion ($D_A = D_B = D_C = 9,3 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹). Les valeurs des vitesses sont : $v_{in,L} = 0,1$ m.s⁻¹ et $v_{in,S} = 3,75 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹ (les débits sont alors identiques $Q_{in,L} = Q_{in,S} = 2,83 \times 10^{-6}$ m³.s⁻¹). Les concentrations de **A**, **B** et **C** sont calculées : pour une réaction du second ordre avec $k = 1$ m³.mol⁻¹.s⁻¹ (figure II.6-a, pour comparer on donne également les concentrations de **A** et **B** en absence de réaction. Comme prévu, la réaction a lieu dans la zone de mélange, qui est une caractéristique de ce procédé de contacteur à membrane. Quand la réaction se produit entre **A** et **B**, leur concentration diminue, en raison de leur consommation.

La figure II.6-b montre l'influence de la constante k sur le profil de la concentration de **C** calculé à la sortie de la géométrie cylindrique ($z = 0,4$ m). La constante cinétique k varie entre 0,001 et 1 m³.mol⁻¹.s⁻¹. Les simulations numériques montrent qu'une augmentation de k entraîne une augmentation du produit **C** dans la zone de mélange/réaction, mais ne change pas sa largeur.



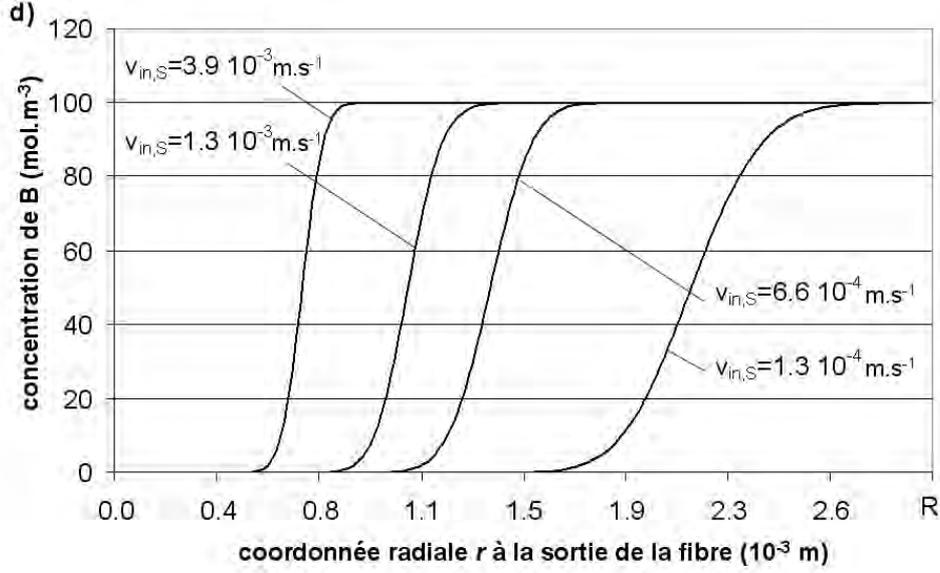


FIG. II.5: Influence des paramètres du procédé sur les profils de concentration de **B** à $z=0,4$ m et pour $D_B=9,3\times 10^{-9}$ m.s $^{-1}$. (a) influence de la concentration $C_{B,in}$ ($v_{in,L}=0,1$ m.s $^{-1}$, $v_{in,S}=3,75\times 10^{-4}$ m.s $^{-1}$); (b) influence de la longueur de la membrane ($C_{A,in}=C_{B,in}=100$ mol.m $^{-3}$, $v_{in,L}=0,1$ m.s $^{-1}$, $v_{in,S}=3,75\times 10^{-4}$ m.s $^{-1}$); (c) influence de la vitesse d'alimentation $v_{in,L}$ ($v_{in,S}=3,75\times 10^{-4}$ m.s $^{-1}$, $C_{B,in}=100$ mol.m $^{-3}$); (d) influence de la vitesse du perméat $v_{in,S}$ ($v_{in,L}=0,1$ m.s $^{-1}$, $C_{B,in}=100$ mol.m $^{-3}$).

Par ailleurs, il peut être intéressant de comparer les cinétiques respectives des deux mécanismes consécutifs : (i) le mélange qui amène les réactifs en contact, et (ii) la réaction elle-même. Ainsi, la figure II.6-a indique que les espèces sont consommées dans la zone de mélange, pour $k=1$ m 3 .mol $^{-1}$.s $^{-1}$. Il n'existe pas de zone où **A** et **B** sont présents simultanément, ce qui indique que la réaction est très rapide et que le mélange est le phénomène limitant. Pour $k=0,1$ m 3 .mol $^{-1}$.s $^{-1}$ (Figure II.6-b), ceci est toujours le cas puisque le profil de concentration de **C** est proche de celui obtenu avec $k=1$ m 3 .mol $^{-1}$.s $^{-1}$. Au contraire, pour k plus petit que $0,1$ m 3 .mol $^{-1}$.s $^{-1}$, la réaction et le mélange modifient tous deux la conversion.

II.3.5 Influence du rayon interne de la membrane

L'influence du rayon interne sur les profils de concentration de **A**, **B** et **C** est étudiée pour des concentrations $C_{A,in}$ et $C_{B,in}$, identiques ($C_{A,in}=C_{B,in}=100$ mol.m $^{-3}$), et les coefficients de diffusion $D_A=D_B=D_C=2,13\times 10^{-9}$ m 2 .s $^{-1}$. La vitesse moyenne d'entrée de l'alimentation est la même pour les différentes simulations ($v_{in,L}=0,1$ m.s $^{-1}$). Les débits d'alimentation et de perméat sont supposés identiques ($Q_{in,L}=Q_{in,S}=2,83\times 10^{-6}$ m 3 .s $^{-1}$).

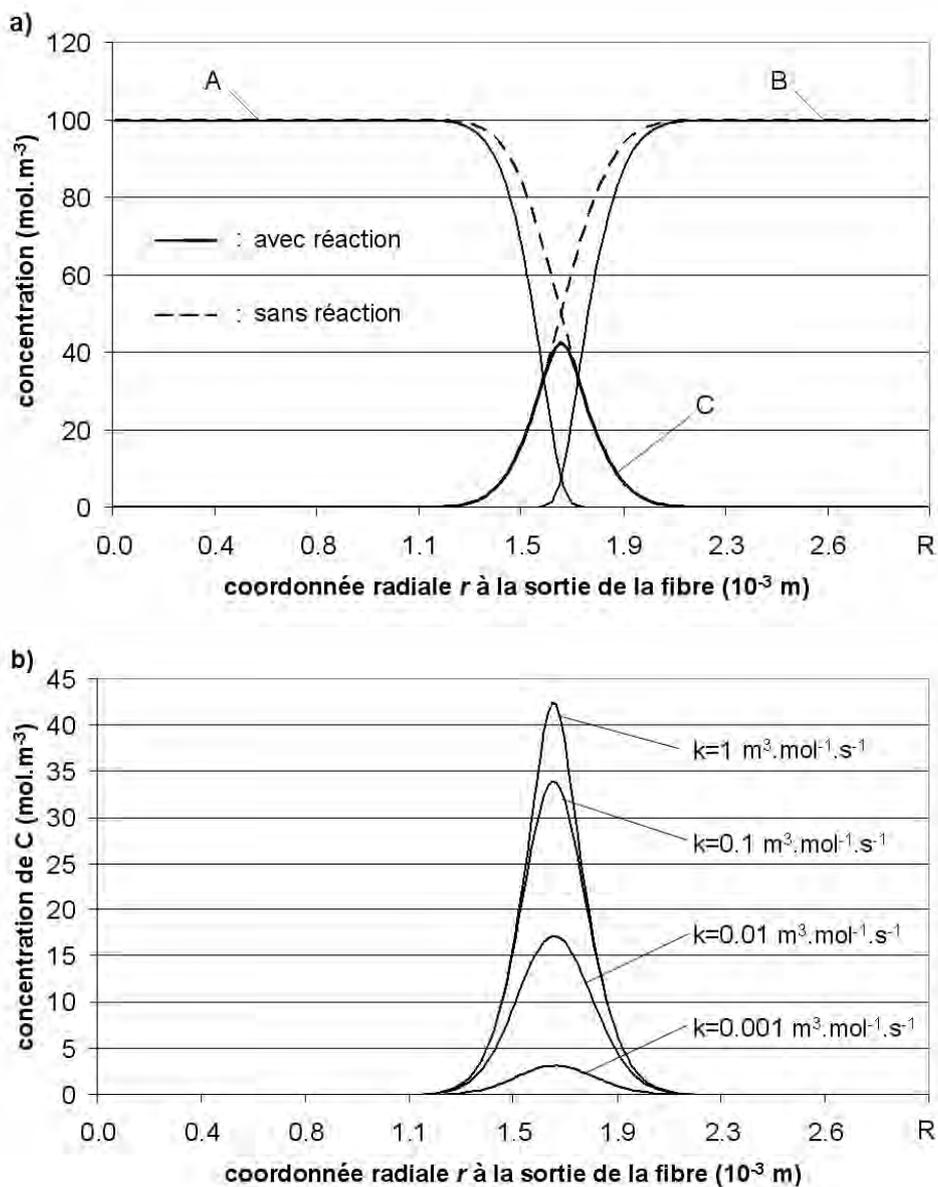


FIG. II.6: Profils de concentration de **A**, **B** et **C** pour une réaction du second degré calculés à $z=0,4$ m. (a) concentrations de **A**, **B** et **C** avec et sans réaction ($k=1$ m³.mol⁻¹.s⁻¹), b) influence de la constante cinétique de la réaction. Valeurs des paramètres : $v_{in,L}=0,1$ m.s⁻¹, $v_{in,S}=3,75 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹, $C_{A,in}=C_{B,in}=100$ mol.m⁻³, $D_A=D_B=D_C=9,3 \times 10^{-9}$ m⁻².s⁻¹.

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

La vitesse de perméation $v_{in,S}$, est donc calculée à partir de celle de l'alimentation en entrée de la membrane $v_{in,L}$: $v_{in,S} = v_{in,L} \times R/2L$. La longueur de la membrane est $L=0,4$ m.

Les simulations sont présentées à la figure II.7, pour des rayons internes de 3×10^{-3} m, 3×10^{-4} m, et 1×10^{-4} m. Les profils 2D de concentration de **C** sont représentés sur les figures II.7-a1, II.7-a2 et II.7-a3, et les profils de concentration de **A**, **B** et **C** obtenus à la sortie de la géométrie cylindrique ($z=0,4$ m) sur les figures II.7-b1, II.7-b2 et II.7-b3, respectivement. Comme précédemment, les échelles des axes $0r$ et $0z$ sont différentes pour une meilleure lisibilité des résultats. Le mélange des composés **A** et **B** se fait par diffusion le long de la ligne de courant séparant ces deux espèces. Pour une fibre creuse, le mélange et donc la réaction a lieu dans presque toute la fibre en raison de son faible rayon interne (Figure II.7-a2 et II.7-a3). Dans le cas d'une membrane tubulaire, le mélange/réaction a lieu dans une très faible proportion de la géométrie tubulaire (Figure II.7-a1).

Les figures II.7-b1, II.7-b2 and II.7-b3 montrent les profils de concentration de **A**, **B** et **C** obtenus à la sortie de la géométrie cylindrique ($z=0,4$ m). Les taux de conversion de **A** et de **B** sont calculés pour les différents rayons. Pour la membrane tubulaire de rayon 3×10^{-3} m, les taux de conversion sont de $X_A=0,055$ et $X_B=0,058$ (cette légère différence est due à l'incertitude des simulations). Pour la fibre creuse de 3×10^{-4} m, on obtient $X_A=0,50$ et $X_B=0,50$, et pour celle de 1×10^{-4} m, $X_A=0,87$ et $X_B=0,87$. Les taux de conversion des deux réactifs **A** et **B** sont identiques, puisque leurs débits molaires sont choisis égaux. Les taux de conversion augmentent quand le rayon interne diminue. Les valeurs élevées de taux de conversion obtenus avec des fibres creuses confirment le potentiel des contacteurs liquide/liquide, pour réaliser un mélange suivi d'une réaction.

Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus récemment avec des contacteurs à membrane. Zarkadas et Sirkar (2006) ont réalisé des expériences avec des modules à fibres creuses pour évaluer le mélange entre de l'isopropanol (introduit par perméation) et l'eau (introduit à l'alimentation). Ces auteurs soulignent que ce procédé membranaire peut être plus économique que les procédés classiques de mélange, et qu'ils n'utilisent pas de composants mécaniques (agitateurs, etc..). Jia et coll. (Jia et coll., 2006) ont récemment étudié expérimentalement l'efficacité du mélange obtenu avec un module à fibres creuses en utilisant des réactions parallèles (réaction de *Dushman*). Ils concluent que les contacteurs à fibres creuses peuvent avoir des propriétés de micromélange plus

rapide à celles d'autres réacteurs classiques.

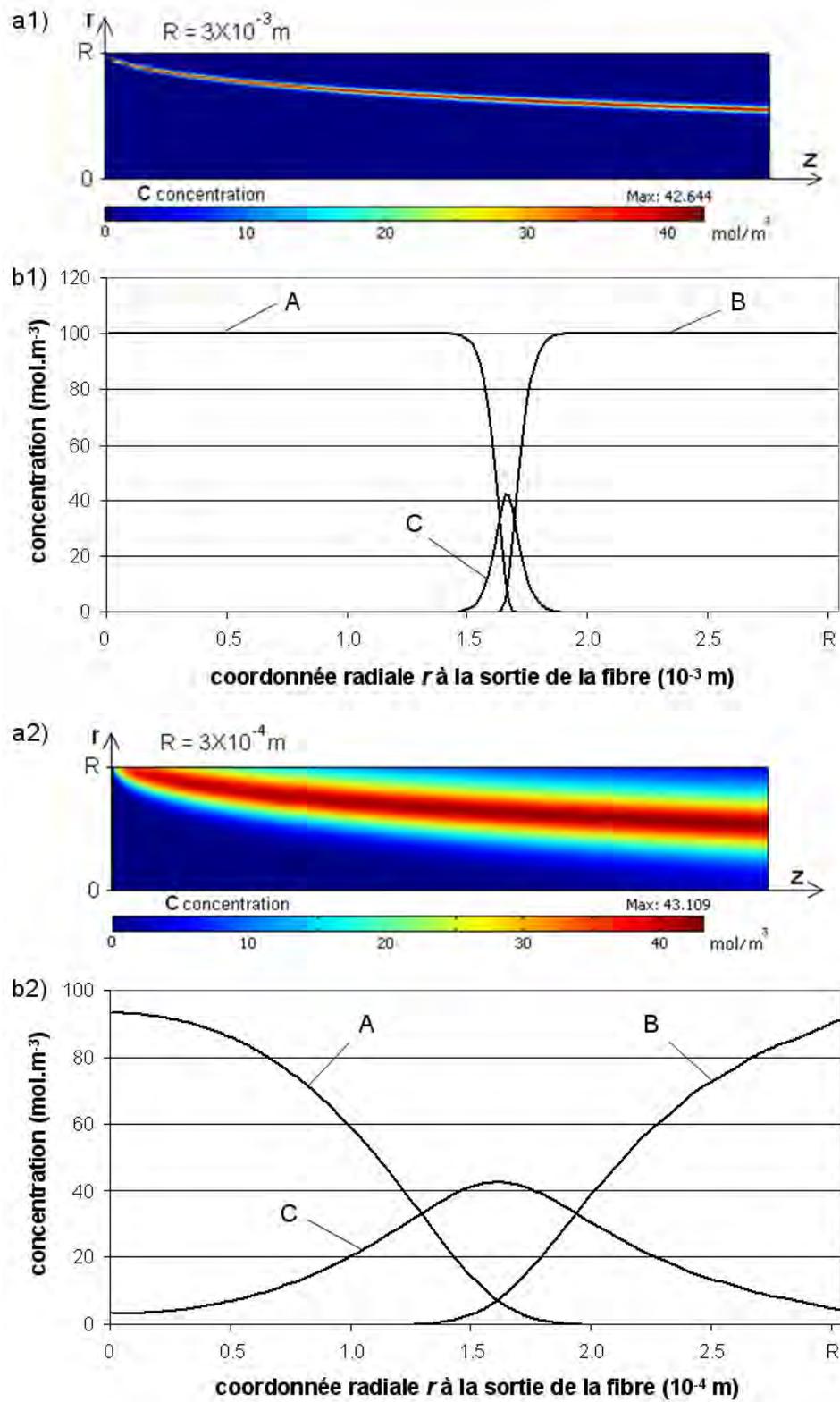
II.4 Conclusion

Ce deuxième chapitre présente les résultats des simulations numériques des profils de vitesse et de concentration pour un contacteur à membrane en phases liquide/liquide, pour des conditions d'écoulement laminaire. La vitesse et les concentrations des réactifs **A** et **B** et du produit **C** ont été obtenues par résolution des équations de *Navier-Stokes* et de convection-diffusion. Nos résultats montrent que le mélange des espèces **A** et **B** est obtenu par diffusion des deux espèces le long des lignes de courant séparant les deux réactifs. La largeur de la zone de mélange est de quelques centaines de microns. Sa valeur est fonction des coefficients de diffusion des espèces **A** et **B** et des vitesses d'introduction de l'alimentation et du perméat. Un module à fibres creuses est intéressant comme contacteur, car le faible rayon interne des fibres conduit les espèces **A** et **B** à être présentes dans toute la fibre, permettant d'obtenir une conversion élevée.

Ainsi, les contacteurs à membrane semblent être une alternative intéressante à d'autres géométries de micro-mélangeurs. Comme dans un micro-réacteur, où il n'y a pas de turbulence, le mélange se produit par diffusion. Le flux diffusif d'un soluté est égal à $D.A.\nabla C$, c'est-à-dire le coefficient de diffusion multiplié par la surface d'échange et par le gradient de concentration du soluté. En accord avec cette équation, le mélange peut être optimisé en maximisant un de ces facteurs. "L'art du micromélange" revient souvent à optimiser la surface interfaciale et le gradient de concentration (Hessel *et coll.*, 2005), ce que permettent les contacteurs à fibres creuses. Un autre avantage des contacteurs à membrane est leur facilité de dimensionnement par l'augmentation de la surface membranaire et/ou la mise en parallèle de plusieurs modules (Zarkadas et Sirkar, 2006; Charcosset et Fessi, 2005).

Le chapitre suivant présente les résultats des simulations numériques de la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses. Un module fibres creuses est retenu plutôt qu'une membrane tubulaire, puisque le mélange y est beaucoup plus efficace. La réaction de précipitation est modélisée à partir de moments m_i ($i=0-2$) qui représentent la distribution de taille des cristaux. Un des objectifs est de confirmer les résultats de ce premier chapitre, c'est-à-dire la possibilité d'effectuer un mélange efficace

II. SIMULATION NUMÉRIQUE DU MÉLANGE ET D'UNE RÉACTION DU SECOND ORDRE DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE



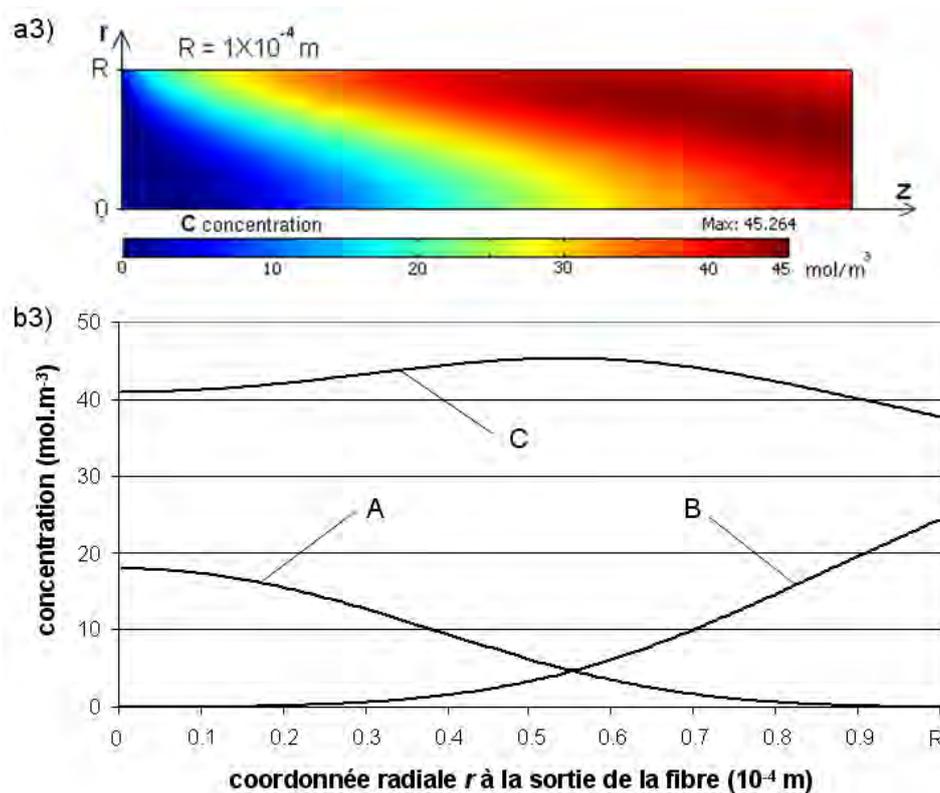


FIG. II.7: Influence du rayon interne : (1) $3 \times 10^{-3} \text{ m}$, (2) 3×10^{-4} , (3) $1 \times 10^{-4} \text{ m}$, (a) représentation 2-D des profils de concentration de **C**, (b) profils des concentration de **A**, **B** et **C** à la sortie de la membrane ($z=0,4 \text{ m}$). Valeurs de paramètres : $v_{in,L}=0,1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S}=3,75 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, $3,75 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ and $1,25 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, respectivement pour $3 \times 10^{-3} \text{ m}$, $3 \times 10^{-4} \text{ m}$ et $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ en rayon interne, $C_{A,in}=C_{B,in}=100 \text{ mol.m}^{-3}$, $D_A=D_B=D_C=2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $k=1 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

et une réaction dans un contacteur à fibres creuses.



Simulation numérique de la précipitation du BaSO_4 dans un contacteur à membrane

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de proposer une modélisation de la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses. Cette étude apparaît comme un complément nécessaire aux études expérimentales antérieures sur la précipitation dans un contacteur à fibres creuses (Jia et Liu, 2002; Chen *et coll.*, 2004; Zarkadas et Sirkar, 2006) afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et ainsi d'optimiser le procédé. Le modèle comprend les équations de *Navier-Stokes* pour décrire l'écoulement, les équations de transport pour déterminer les profils de concentration des espèces chimiques et les moments pour la Distribution des Tailles de Cristaux (DTC) en nombre, les cinétiques de nucléation et de croissance. Les simulations permettent la détermination du nombre de particules, de leur taille moyenne, du taux de conversion chimique du produit, et du coefficient de variation de la DTC (*cv*) qui est le rapport entre l'écart type et la taille moyenne.

Le sulfate de baryum a été choisi comme produit modèle, car la précipitation de ce composé a été étudiée par de nombreux auteurs, expérimentalement (*e.g.* Nielsen, 1964; Nielsen et Toft, 1984; Aoun *et coll.*, 1996; Judat et Kind, 2004) et par simulations numériques (*e.g.* Jaworski et Nienow, 2003; Oncul *et coll.*, 2005, 2006). Par ailleurs, le sulfate de baryum est un produit d'importance industrielle, utilisé pour de nombreuses applica-

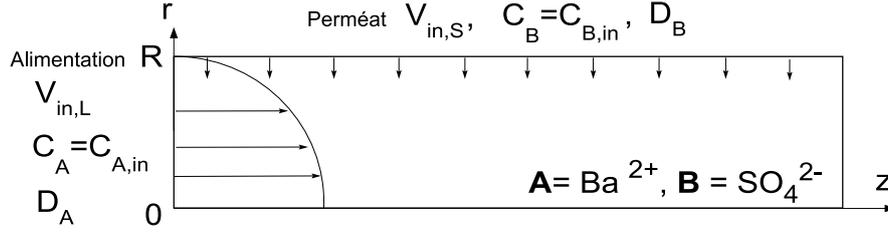


FIG. III.1: Représentation schématique (symétrie axiale) de l'intérieur d'une membrane cylindrique. Le matériau membranaire proprement dit est à $r=R$.

tions telles que la fabrication du papier, la production de peintures, de pigments et en tant que contrastant pour l'imagerie par rayons X en radiologie.

Dans ce chapitre, nous verrons successivement une présentation du modèle développé, puis les résultats des simulations numériques : la simulation du degré de sursaturation et des propriétés des cristaux à la sortie d'une fibre creuse, l'influence des valeurs du coefficient de diffusion du produit et du coefficient d'activité ionique moyen, et enfin l'influence des paramètres opératoires.

III.2 Théorie

III.2.1 Modèle

La figure III.1 montre une fibre creuse de longueur L et de rayon R (géométrie 2D), dans un système de coordonnées cylindriques. La géométrie complète 3-D peut être obtenue à partir de cette représentation par symétrie axiale. La solution d'ions baryum, Ba^{2+} (**A**) est introduite à l'entrée de la fibre, avec une concentration $C_{A,in}$. La solution d'ions sulfate, SO_4^{2-} (**B**) traverse le milieu poreux vers l'intérieur de la fibre, avec une concentration $C_{B,in}$. La vitesse à l'entrée de la fibre, $v_{in,L}$, représente la vitesse moyenne de l'écoulement. La vitesse d'entrée au niveau de la paroi de la fibre, $v_{in,S}$, est supposée uniforme et égale au débit de perméat, divisée par la surface de la paroi interne ($2\pi RL$). Comme au chapitre précédent, cette hypothèse implique que la porosité à la surface membranaire est relativement élevée (l'effet individuel des pores est négligeable). Elle implique également que la perte de charge le long de la fibre creuse est relativement faible par rapport à la pression appliquée côté perméat. Une autre hypothèse est qu'il n'y a pas de colmatage des pores ni de bouchage des fibres par les espèces chimiques en présence.

Les équations de *Navier-Stokes* s'écrivent :

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \eta \Delta \mathbf{v} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nabla p &= \mathbf{0} \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0\end{aligned}\tag{III.1}$$

où \mathbf{v} , p , ρ et η sont respectivement le vecteur vitesse, la pression, la masse volumique du fluide et la viscosité dynamique. Par la suite, la norme du vecteur vitesse, \mathbf{v} , sera noté v .

Les phénomènes d'agrégation et de sédimentation de la phase solide sont négligés. Ces hypothèses ont été retenues par d'autres auteurs ([Jaworski et Nienow, 2003](#); [Oncul et coll., 2005, 2006](#)). Le modèle de précipitation est basé sur les équations de transport des espèces chimiques et sur les moments de la DTC en nombre. Les équations de transport des différentes espèces chimiques s'écrivent :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{v}) = S c_i\tag{III.2}$$

avec D_i , le coefficient de diffusion de l'espèce chimique i , et C_i , sa concentration ($i = \text{Ba}^{2+}$, SO_4^{2-}).

Le terme source $S c_i$ est égal au taux de croissance spécifique du cristal, S_g (équation [III.3](#)), avec un signe moins pour les espèces Ba^{2+} et SO_4^{2-} . Le taux de croissance spécifique du cristal est lié au deuxième moment de la DTC, m_2 ([Jaworski et Nienow, 2003](#); [Oncul et coll., 2005, 2006](#)) :

$$S_g = (3m_2 G) k_v \frac{\rho_{\text{BaSO}_4}}{W_{\text{BaSO}_4}}\tag{III.3}$$

où G est la vitesse de croissance globale des cristaux, k_v , le facteur de forme volumique, ρ_{BaSO_4} , la masse volumique des cristaux de BaSO_4 (kg.m^{-3}) et W_{BaSO_4} , la masse molaire du BaSO_4 (kg.mol^{-1}).

Le degré de sursaturation, S , est calculé à partir des concentrations locales des réactifs, du produit de solubilité de BaSO_4 , K_{sp} , et du coefficient d'activité ionique moyen, γ :

$$S = \gamma \left[\frac{C_{\text{Ba}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{sp}} \right]^{1/2}\tag{III.4}$$

La cinétique de cristallisation est constituée de la vitesse de croissance globale des cristaux, G , et de la fréquence de nucléation, J , qui sont fonction du degré de sursaturation,

S (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul *et coll.*, 2005, 2006) :

$$G = k_g (S - 1)^g \quad (\text{III.5})$$

$$J = A \exp \left[-\frac{B}{\ln^2 S} \right] \quad (\text{III.6})$$

où k_g est le coefficient cinétique de croissance, g l'exposant cinétique, A et B les constantes cinétiques de nucléation.

Les moments m_j de la DTC sont calculés à partir des équations de transport (Randolph et Larson, 1988). En prenant en compte les trois premiers moments (m_0 , m_1 et m_2), il est possible d'écrire :

$$\frac{\partial m_j}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_j \nabla m_j + \mathbf{v} m_j) = 0^j J + \rho_j G m_{j-1} \quad (j = 0 - 2) \quad (\text{III.7})$$

où $D_0 = D_1 = D_2 = D_{\text{BaSO}_4}$, D_{BaSO_4} est déterminé à partir de l'expression d'*Einstein* décrivant la diffusion de particules dans une solution colloïdale (voir section III.3.2, page 74).

Deux grandeurs qui caractérisent les DTC sont calculées, $L_{1,0}$, la taille moyenne en nombre des cristaux :

$$L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} \quad (\text{III.8})$$

et cv , le coefficient de variation qui est utilisé pour représenter la largeur de la DTC :

$$cv = \left(\frac{m_0 m_2}{m_1^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

A la sortie de la fibre, la taille moyenne et le coefficient de variation de la DTC sont calculés à partir des intégrales des différents moments :

$$L_{1,0} = \frac{\iint_{z=L} m_1(r) \cdot v(r) \, dS}{\iint_{z=L} m_0(r) \cdot v(r) \, dS} \quad (\text{III.10})$$

$$cv = \left(\frac{\iint_{z=L} m_0(r) \cdot v(r) \, dS \quad \iint_{z=L} m_2(r) \cdot v(r) \, dS}{(\iint_{z=L} m_1(r) \cdot v(r) \, dS)^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

$$\begin{array}{c|c|c|c}
z = 0 & v_r = 0 & v_z = 2v_{in,L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] & -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{A}} = C_{A,in}v_{in,L} \\
\hline
r = R & v_r = -v_{in,S} & v_z = 0 & -\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{B}} = C_{B,in}v_{in,S}
\end{array}$$

On a les mêmes conditions aux limites qu'au chapitre II, rappelées ci-dessous :

A l'entrée de la fibre, la vitesse axiale, v_z , a un profil parabolique, avec $v_{in,L}$ la vitesse moyenne. Au niveau de la paroi, la vitesse radiale du perméat, v_r , est égale à $-v_{in,S}$. A la sortie de la fibre, la pression relative est égale à zéro (la solution s'écoule à la sortie de la fibre à la pression atmosphérique). Les débits molaires de Ba^{2+} (**A**) et SO_4^{2-} (**B**), ($N_i = C_i \cdot v$; $i=\mathbf{A}, \mathbf{B}$), sont fixés à l'entrée de la fibre et au niveau de la paroi.

Les conditions aux limites pour les moments m_j ($j=0-2$) sont de les considérer égaux à zéro à l'entrée de la fibre et à la paroi. Par ailleurs, la symétrie axiale est spécifiée à $r=0$.

La performance du contacteur à membrane est évaluée en terme de conversion chimique de solide à la sortie de la fibre $X_{P,out}$, définie comme le rapport entre le débit molaire à la sortie de la fibre des particules formées, $Q_{P,out}$, et le débit molaire d'un des deux réactifs d'alimentation.

$$X_{P,out} = \frac{Q_{P,out}}{v_{in,L}\pi R^2 C_{A,in}} \quad (\text{III.12})$$

où $Q_{P,out}$ est calculé par l'intégration du débit molaire local à la sortie de la fibre ($z=L$), en supposant que les particules formées sont sphériques :

$$Q_{P,out} = \frac{1}{6}\pi L_{1,0}^3 \frac{\rho_{\text{BaSO}_4}}{W_{\text{BaSO}_4}} \iint_{z=L} m_0(r) \cdot v(r) \, dS \quad (\text{III.13})$$

Le logiciel COMSOL MultiphysicsTM (Grenoble, France) est utilisé pour résoudre le système d'équations différentielles par la méthode des éléments finis, en utilisant les solveurs linéaires directs UMFPACK et SPOOLES. Le maillage utilisé est triangulaire avec 40 000 à 70 000 éléments pour les équations de *Navier-Stokes*, et de 1 000 à 4 000 éléments pour les équations de convection-diffusion, le nombre d'éléments dépendant de la géométrie considérée. Les profils des vitesses d'écoulement sont calculés au préalable, enregistrés puis utilisés pour la résolution des équations de convection-diffusion. L'interdépendance des différents paramètres a été étudiée avec le logiciel Modde (Sigma Plus). La modélisa-

tion de la surface de réponse (RSM : Response Surface Modeling) utilise le modèle CCF (Central-Composite Face) avec le type de régression PLS (Partial Least Square).

III.2.2 Valeurs numériques des paramètres du modèle

Les paramètres cinétiques des différents mécanismes de la cristallisation utilisés dans les simulations sont les suivants, la cinétique de croissance repose sur un ordre, g , égal à 2 et le coefficient, k_g , égal à $4 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$. Pour le calcul de la fréquence de nucléation on a pour $S \geq 1000$, $A = 1 \times 10^{36} \text{ cristaux.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et $B = 2686$, pour $1 \geq S \geq 1000$, $A = 1,46 \times 10^{12} \text{ cristaux.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et $B = 67,3$. Cette cinétique de nucléation a d'abord été établie par Nielsen (1964) et montre une bonne concordance avec les mesures expérimentales de Nielsen et Toft (1984) correspondant à des sursaturations S comprise entre 10 et 10^4 . Ces valeurs ont été utilisées précédemment pour la simulation numérique de la cristallisation du sulfate de baryum (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul *et coll.*, 2005, 2006).

Le facteur de forme volumique, k_v , est égal à $\pi/6$ (les particules formées sont supposées être de forme sphérique). La masse volumique des cristaux de BaSO_4 , ρ_{BaSO_4} , est 4480 kg.m^{-3} et leur masse molaire, W_{BaSO_4} , est $233,39 \text{ kg.kmol}^{-1}$ (Oncul *et coll.*, 2005, 2006). Le produit de solubilité K_{sp} est $1,1 \times 10^{-10} \text{ kmol}^2.\text{m}^{-6}$ à 25°C (Wei et Garside, 1997). Les coefficients de diffusion utilisés pour les simulations sont $2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'ion SO_4^{2-} , et $1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'ion Ba^{2+} (Lide, 2003).

Les coefficients d'activité ioniques moyens ont été calculés à partir d'expressions fournies par Bromley (Bromley, 1973). La méthode de Bromley permet de prédire les coefficients d'activité ionique moyen jusqu'à de fortes concentrations (6M), cette condition étant vérifiée pour notre étude. Un calcul détaillé de l'activité ionique moyen à partir des coefficients de Bromley est décrit par Öncül *et coll.* (2006) (Annexe A).

III.3 Résultats

III.3.1 Simulation du degré de sursaturation et des propriétés des cristaux à la sortie d'une fibre creuse

Le degré de sursaturation et le nombre de cristaux obtenus à la sortie d'une fibre sont calculés pour des vitesses en entrées de $v_{in,L} = 0,025 \text{ m.s}^{-1}$ et $v_{in,S} = 1,309 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Les débits sont alors égaux $Q_{in,L} = Q_{in,S} = 9,5 \times 10^{-10} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Les concentrations initiales des deux solutions sont également égales $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$. Le rayon de la fibre creuse est de $1,1 \times 10^{-4} \text{ m}$ et sa longueur de $0,105 \text{ m}$.

Les profils de sursaturation sont calculés à l'intérieur de la fibre aux temps $t = 1,5 \text{ s}$, $2,5 \text{ s}$ et 5 s (figures III.2-a, III.2-b, III.2-c respectivement). La sursaturation est comprise entre 0 et 638. À $t = 1,5 \text{ s}$, la sursaturation est élevée près de l'entrée de la fibre et au voisinage de la paroi. Par la suite, des valeurs élevées de sursaturation sont obtenues dans la totalité de la fibre. Pour les valeurs de paramètres retenues, le régime permanent est atteint au bout de 5 s (figure III.2-c). Cette valeur est proche du temps de passage : $V_{fibre}/(Q_{in,L} + Q_{in,S}/2) = 4,2 \text{ s}$, où V_{fibre} est le volume d'une fibre et $(Q_{in,L} + Q_{in,S}/2)$ le débit volumique moyen à l'intérieur d'une fibre.

Le nombre de cristaux est représenté sur les figures III.2-d, III.2-e, III.2-f, respectivement, aux temps $1,5 \text{ s}$, $2,5 \text{ s}$, et 5 s . Le nombre de cristaux au sein de la fibre creuse est compris entre 0 et $8,18 \times 10^{11}$ cristaux. Les cristaux commencent à apparaître près du bord de la fibre, à l'entrée côté alimentation, puis le long de la fibre, en suivant la zone qui sépare les deux réactifs. Le nombre de cristaux est plus petit à la surface de la membrane qu'au centre de la fibre creuse en raison de la perméation continue du fluide le long de la fibre creuse (figure III.2-f).

La taille moyenne et le coefficient de variation moyen de la DTC en nombre, calculés à la sortie de la fibre, sont égaux respectivement à $10,94 \text{ }\mu\text{m}$ et $0,81$. Les valeurs prédites par le modèle : nombre de cristaux produits, taille moyenne et coefficient de variation sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues dans la littérature, pour la précipitation du BaSO_4 dans un réacteur agité et un mélangeur tubulaire coaxial (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul et coll., 2005, 2006).

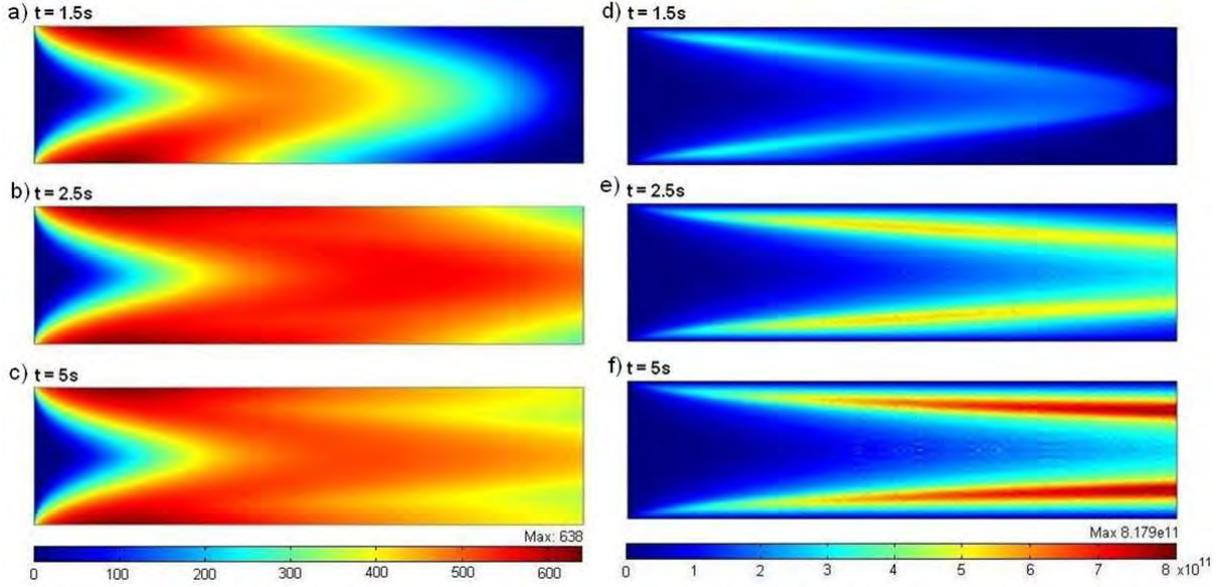


FIG. III.2: Degré de sursaturation et nombre de cristaux à l'intérieur d'une fibre creuse, à $t=1,5$ s (respectivement, figure 3a et 3d), à $t=2,5$ s (respectivement, figure 3b et 3e), et à $t=5$ s (respectivement, figure 3c et 3f). Les paramètres du procédé sont : vitesses d'alimentation $v_{in,L}=0,025$ m.s⁻¹ et $v_{in,S}=1,309 \times 10^{-5}$ m.s⁻¹, concentrations des deux réactifs $C_{A,in}=C_{B,in}=100$ mol.m $\times 10^{-3}$, rayon interne de la fibre creuse, $R=1,1 \times 10^{-4}$ m, et longueur, $L=0,105$ m.

| S (-) | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 500 | 1000 |
|------------|------|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| d^* (nm) | 13,8 | 6 | 4,2 | 3,2 | 2,4 | 2,1 | 1,5 | 1,4 |

TAB. III.1: Diamètre des nuclei de BaSO_4 , $d^* = 2r^*$, en fonction de la sursaturation (Equation I.18, page 36).

III.3.2 Influence du coefficient de diffusion du BaSO_4 et du coefficient d'activité ionique moyen

Les simulations sont réalisées pour différents coefficients de diffusion des particules de BaSO_4 , D_{BaSO_4} , pour les mêmes valeurs de paramètres que précédemment. L'objectif de ces calculs est de déterminer si la valeur du coefficient de diffusion des particules de BaSO_4 a une influence sur les résultats.

Dans les conditions d'une solution colloïdale, le coefficient de diffusion des particules, D , est lié à la taille des particules par l'expression d'*Einstein* $D = kT/(6\pi\eta r_p)$.

Par ailleurs, il est possible de connaître la taille de nuclei par la relation de *Gibbs-Thomson* (équation I.18, page 36). Le tableau III.1 présente le diamètre critique des nuclei en fonction du taux de sursaturation.

Il a été testé dans le modèle l'effet de la valeur du coefficient de diffusion, pour D_{BaSO_4}

| D_p ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | C ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$) | $v_{in,L}$ ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) | R (m) | L (m) | $N_{P,out}$ ($[\text{nb}].\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) | $L_{1,0,out}$ (m) | cv_{out} (-) | $X_{P,out}$ (%) | S_{out} (-) |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|------------|------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| $1,0 \times 10^{-10}$ | 100 | 0,025 | 0,00011 | 0,105 | $2,49 \times 10^{10}$ | $10,3 \times 10^{-6}$ | 0,87 | 11,03 | 361 |
| $1,0 \times 10^{-11}$ | 100 | 0,025 | 0,00011 | 0,105 | $2,63 \times 10^{10}$ | $10,9 \times 10^{-6}$ | 0,82 | 13,89 | 380 |
| $1,0 \times 10^{-12}$ | 100 | 0,025 | 0,00011 | 0,105 | $2,64 \times 10^{10}$ | $11,1 \times 10^{-6}$ | 0,82 | 14,52 | 377 |

TAB. III.2: Influence du coefficient de diffusion du produit sur les résultats de la précipitation du BaSO_4 à la sortie de la fibre creuse : débit de particules ($N_{P,out}$), taille moyenne des particules ($L_{1,0,out}$), coefficient de variation de la DTC (cv_{out}), conversion chimique du produit ($X_{P,out}$), et degré de sursaturation (S_{out}). Les paramètres du procédé sont fixés pour : la concentrations des deux réactifs ($C=C_A=C_B$), la vitesse d'alimentation en entrée de la fibre ($v_{in,L}$) [la vitesse de perméation ($v_{in,S}$) est calculée pour que les débits de perméation et d'alimentation soient identiques], le rayon interne de la fibre creuse (R), et sa longueur (L).

= 1×10^{-10} , 1×10^{-11} et 1×10^{-12} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, correspondant aux tailles respectives de particules, 2,18 nm, 21,8 nm et 218 nm. Les résultats des simulations sont présentés dans le tableau III.2 : taille moyenne, coefficient de variation, flux de particules et conversion chimique obtenus à la sortie de la fibre. Le coefficient de diffusion des cristaux de BaSO_4 a un faible effet sur les valeurs calculées.

Pour des raisons de faisabilité de calcul, il est nécessaire d'introduire dans le modèle une diffusion D_{BaSO_4} constante. D'après le tableau III.2 l'influence du coefficient de diffusion sur les simulations est faible, il a donc été possible de choisir le coefficient de diffusion des particules égale à 1×10^{-11} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le reste des simulations.

Les résultats de la simulation numérique de la précipitation du sulfate de baryum dépendent de la valeur retenue pour le coefficient d'activité ionique moyen (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul et coll., 2005, 2006). Pour mettre en évidence cet effet, les simulations numériques ont été réalisées pour différentes valeurs du coefficient d'activité ionique moyen, et les mêmes valeurs de paramètres que précédemment (tableau III.3). Deux concentrations en réactifs ont été étudiées : $C=C_{A,in}=C_{B,in}=10$ $\text{mol}.\text{m}^{-3}$, et $C=C_{A,in}=C_{B,in}=30$ $\text{mol}.\text{m}^{-3}$. Le coefficient d'activité ionique moyen calculé à partir des expressions de Bromley est égal à $\gamma = 0,406$ pour 10 $\text{mol}.\text{m}^{-3}$, et $\gamma = 0,264$ pour 30 $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ (Annexe A). Il est montré que l'utilisation d'un coefficient d'activité ionique moyen plus petit que cette valeur conduit à sous estimer la taille moyenne, le coefficient de variation, le débit de particules, et la conversion chimique à la sortie de la fibre creuse, et qu'un coefficient d'activité ionique moyen plus élevé conduit à une surestimation de ces paramètres. Par la suite, le coefficient d'activité ionique moyen sera considéré constant et ne dépendant que des concentrations initiales des réactifs, au lieu de le calculer localement

III. SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA PRÉCIPITATION DU BaSO_4 DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

| γ | C (mol.m ⁻³) | $v_{in,L}$ (m.s ⁻¹) | R (m) | L (m) | $N_{P,out}$ ([nb].m ⁻² .s ⁻¹) | $L_{1,0,out}$ (m) | cv_{out} (-) | $X_{P,out}$ (%) | S_{out} (-) |
|----------|-------------------------------|------------------------------------|------------|------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 0,2 | 10 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $4,27 \times 10^9$ | $0,09 \times 10^{-6}$ | 0,78 | $\simeq 0$ | 83 |
| 0,4 | 10 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $1,04 \times 10^{10}$ | $0,36 \times 10^{-6}$ | 0,77 | $\simeq 0$ | 166 |
| 0,6 | 10 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $1,56 \times 10^{10}$ | $0,83 \times 10^{-6}$ | 0,77 | 0,01 | 251 |
| 0,8 | 10 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $1,88 \times 10^{10}$ | $1,42 \times 10^{-6}$ | 0,78 | 0,05 | 332 |
| 1 | 10 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $2,24 \times 10^{10}$ | $2,27 \times 10^{-6}$ | 0,77 | 0,26 | 419 |
| 0,2 | 30 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $1,51 \times 10^{10}$ | $0,80 \times 10^{-6}$ | 0,77 | $\simeq 0$ | 249 |
| 0,4 | 30 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $2,44 \times 10^{10}$ | $3,16 \times 10^{-6}$ | 0,78 | 0,26 | 493 |
| 0,6 | 30 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $3,07 \times 10^{10}$ | $6,60 \times 10^{-6}$ | 0,79 | 2,96 | 672 |
| 0,8 | 30 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $3,51 \times 10^{10}$ | $8,77 \times 10^{-6}$ | 0,86 | 7,95 | 676 |
| 1 | 30 | 0,1 | 0,00011 | 0,105 | $3,76 \times 10^{10}$ | $9,04 \times 10^{-6}$ | 0,91 | 9,33 | 617 |

TAB. III.3: Influence du coefficient d'activité ionique moyen sur les résultats de précipitation du BaSO_4 à la sortie de la fibre creuse. Les paramètres sont identiques à ceux du tableau III.2

en fonction de l'avancement de la réaction. Cette hypothèse a été retenue par plusieurs auteurs (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul et coll., 2005, 2006).

III.3.3 Influence des paramètres opératoires sur les valeurs simulées

Afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la précipitation du sulfate de baryum dans un module fibres creuses, 25 simulations ont été réalisées. Les paramètres étudiés sont : la concentration des réactifs, la vitesse moyenne à l'entrée de la fibre, le rayon interne de la fibre creuse et sa longueur. Les simulations sont réalisées pour trois concentrations différentes $C=C_{A,in}=C_{B,in}$ (5, 52,5, 100 mol.m⁻³), trois vitesses moyennes à l'entrée de la fibre $v_{in,L}$ (0,025, 0,1125, 0,2 m.s⁻¹) ($v_{in,S}$ est déduit de la valeur de $v_{in,L}$ pour avoir $Q_{in,L} = Q_{in,S}$), trois rayons internes de la fibre creuse R (1×10^{-3} , $5,5 \times 10^{-4}$, 1×10^{-4} m) et trois longueurs L (0,1, 0,25, 0,4 m). Pour les 25 simulations ainsi obtenues, les valeurs moyennes du débit de particules ($N_{P,out}$), de taille moyenne ($L_{1,0,out}$), du coefficient de variation (cv_{out}), de la conversion chimique du produit ($X_{P,out}$) et de la sur-saturation (S_{out}), sont calculées à la sortie de la fibre (tableau III.4). Les résultats obtenus sont analysés en utilisant le logiciel Modde qui permet une interpolation des valeurs calculées aux valeurs comprises dans l'intervalle d'étude. La représentation retenue permet de tracer la variation d'une grandeur en fonction de la vitesse et de la concentration, pour les 9 géométries. Par la suite, seules les 4 géométries extrêmes sont présentées : $L=0,1$ m, $R=1 \times 10^{-4}$ m : fibre de faible longueur et petit rayon intérieur, $L=0,1$ m, $R=1 \times 10^{-3}$ m :

| Simu. | C (mol.m ⁻³) | $v_{in,L}$ (m.s ⁻¹) | R (m) | L (m) | $N_{P,out}$ ([nb].m ⁻² .s ⁻¹) | $L_{1,0,out}$ (m) | cv_{out} (-) | $X_{P,out}$ (%) | S_{out} (-) |
|-------|-------------------------------|------------------------------------|------------|------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| N1 | 5 | 0,025 | 0,0001 | 0,1 | $6,78 \times 10^9$ | $0,57 \times 10^{-6}$ | 0,70 | 0,01 | 119 |
| N2 | 100 | 0,025 | 0,0001 | 0,1 | $2,48 \times 10^{10}$ | $10,87 \times 10^{-6}$ | 0,81 | 18,84 | 395 |
| N3 | 5 | 0,2 | 0,0001 | 0,1 | $4,86 \times 10^9$ | $0,06 \times 10^{-6}$ | 0,82 | $\simeq 0$ | 92 |
| N4 | 100 | 0,2 | 0,0001 | 0,1 | $2,37 \times 10^{10}$ | $2,17 \times 10^{-6}$ | 0,84 | 0,01 | 537 |
| N5 | 5 | 0,025 | 0,001 | 0,1 | $1,47 \times 10^9$ | $0,51 \times 10^{-6}$ | 0,89 | $\simeq 0$ | 29 |
| N6 | 100 | 0,025 | 0,001 | 0,1 | $7,17 \times 10^9$ | $7,83 \times 10^{-6}$ | 1,05 | 1,38 | 107 |
| N7 | 5 | 0,2 | 0,001 | 0,1 | $5,81 \times 10^8$ | $0,07 \times 10^{-6}$ | 0,87 | $\simeq 0$ | 11 |
| N8 | 100 | 0,2 | 0,001 | 0,1 | $3,20 \times 10^9$ | $2,07 \times 10^{-6}$ | 1,02 | $\simeq 0$ | 62 |
| N9 | 5 | 0,025 | 0,0001 | 0,4 | $2,63 \times 10^{10}$ | $2,05 \times 10^{-6}$ | 0,69 | 1,83 | 114 |
| N10 | 100 | 0,025 | 0,0001 | 0,4 | $5,87 \times 10^{10}$ | $8,86 \times 10^{-6}$ | 0,93 | 16,43 | 150 |
| N11 | 5 | 0,2 | 0,0001 | 0,4 | $2,44 \times 10^{10}$ | $0,27 \times 10^{-6}$ | 0,77 | $\simeq 0$ | 116 |
| N12 | 100 | 0,2 | 0,0001 | 0,4 | $1,08 \times 10^{11}$ | $8,73 \times 10^{-6}$ | 0,75 | 3,63 | 601 |
| N13 | 5 | 0,025 | 0,001 | 0,4 | $1,09 \times 10^{10}$ | $1,89 \times 10^{-6}$ | 0,86 | 0,59 | 54 |
| N14 | 100 | 0,025 | 0,001 | 0,4 | $2,89 \times 10^{10}$ | $6,90 \times 10^{-6}$ | 1,06 | 3,82 | 93 |
| N15 | 5 | 0,2 | 0,001 | 0,4 | $4,14 \times 10^9$ | $0,26 \times 10^{-6}$ | 0,90 | $\simeq 0$ | 20 |
| N16 | 100 | 0,2 | 0,001 | 0,4 | $2,37 \times 10^{10}$ | $6,69 \times 10^{-6}$ | 1,02 | 0,35 | 109 |
| N17 | 5 | 0,1125 | 0,00055 | 0,25 | $5,00 \times 10^9$ | $0,28 \times 10^{-6}$ | 0,87 | $\simeq 0$ | 40 |
| N18 | 100 | 0,1125 | 0,00055 | 0,25 | $2,78 \times 10^{10}$ | $6,88 \times 10^{-6}$ | 0,99 | 0,81 | 203 |
| N19 | 52,5 | 0,025 | 0,00055 | 0,25 | $2,87 \times 10^{10}$ | $6,23 \times 10^{-6}$ | 1,00 | 5,33 | 153 |
| N20 | 52,5 | 0,2 | 0,00055 | 0,25 | $1,75 \times 10^{10}$ | $2,59 \times 10^{-6}$ | 0,99 | 0,03 | 126 |
| N21 | 52,5 | 0,1125 | 0,0001 | 0,25 | $5,75 \times 10^{10}$ | $5,53 \times 10^{-6}$ | 0,76 | 1,66 | 472 |
| N22 | 52,5 | 0,1125 | 0,001 | 0,25 | $1,26 \times 10^{10}$ | $4,50 \times 10^{-6}$ | 1,00 | 0,19 | 88 |
| N23 | 52,5 | 0,1125 | 0,00055 | 0,1 | $5,85 \times 10^9$ | $1,89 \times 10^{-6}$ | 0,96 | $\simeq 0$ | 104 |
| N24 | 52,5 | 0,1125 | 0,00055 | 0,4 | $4,38 \times 10^{10}$ | $5,67 \times 10^{-6}$ | 0,96 | 1,36 | 178 |
| N25 | 52,5 | 0,1125 | 0,00055 | 0,25 | $2,31 \times 10^{10}$ | $4,33 \times 10^{-6}$ | 0,95 | 0,32 | 164 |

TAB. III.4: Influence des paramètres du procédé sur les résultats de la précipitation du BaSO₄ à la sortie de la fibre creuse.

fibre de faible longueur et grand rayon intérieur, $L=0,4$ m, $R=1 \times 10^{-4}$ m : fibre de grande longueur et petit rayon intérieur, et $L=0,4$ m, $R=1 \times 10^{-3}$ m : fibre de grande longueur et grand rayon intérieur.

La figure III.3 montre l'influence de la vitesse et de la concentration sur la taille moyenne des cristaux de BaSO₄, pour les 4 géométries extrêmes. D'après le modèle, la taille moyenne des cristaux augmente avec la concentration en réactifs et la longueur de la fibre, ainsi qu'avec la diminution de la vitesse d'alimentation et du rayon interne. Les résultats suggèrent donc que l'obtention de petits cristaux est favorisée par : de faibles concentrations en réactifs, de fortes vitesses d'alimentation, de faible longueurs et des rayons internes plus élevés. La plus petite taille moyenne, 0,06 μm, est obtenue pour $L=0,1$ m, $v_{in,L}=0,2$ m.s⁻¹, $R=1 \times 10^{-3}$ m et $C=C_{A,in}=C_{B,in}= 5$ mol.m⁻³ (Simulation N3

III. SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA PRÉCIPITATION DU BASO_4 DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

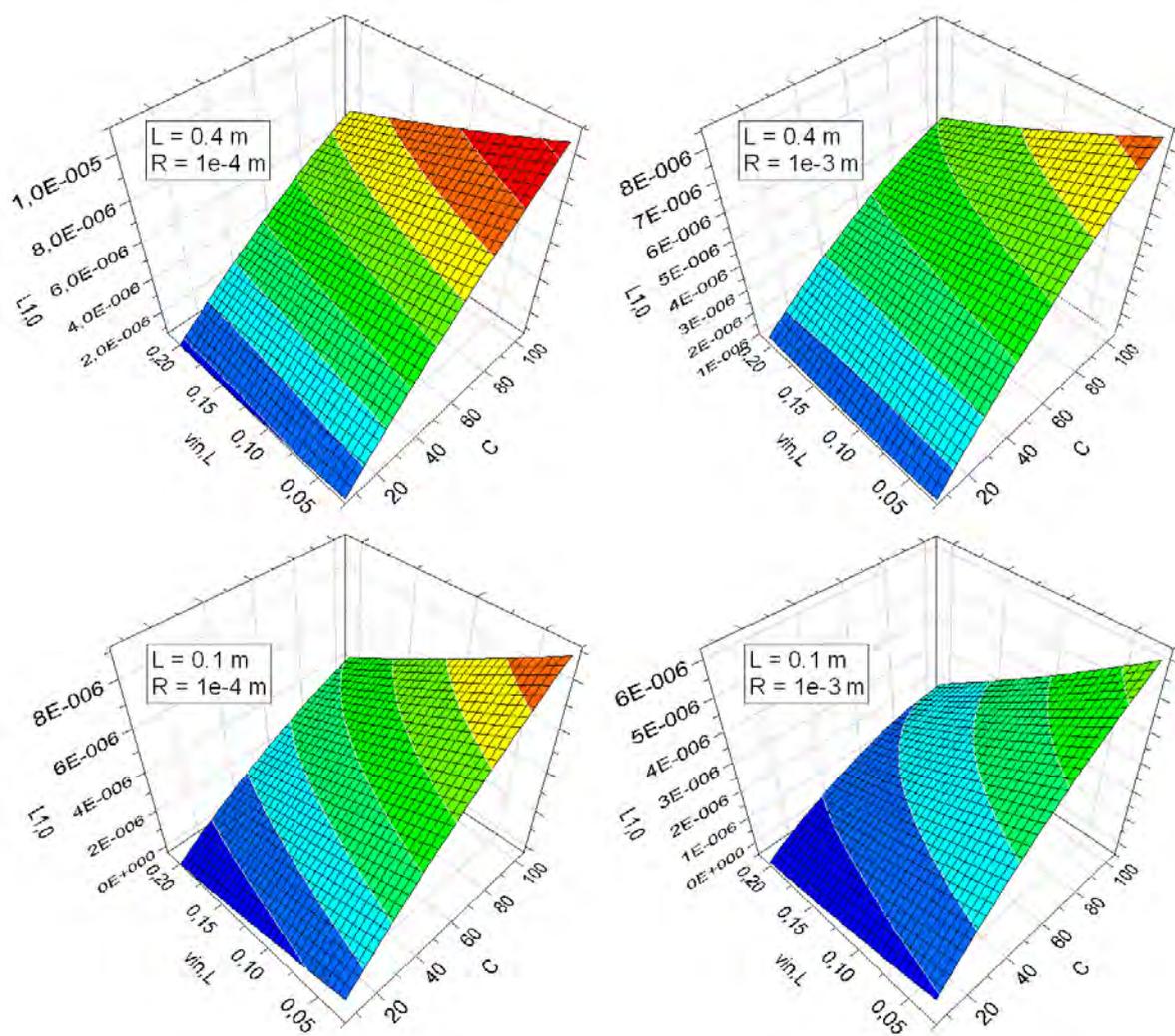


FIG. III.3: Influence des paramètres du procédé sur la taille moyenne des cristaux calculée à la sortie de la fibre creuse, $L_{1,0,out}(m)$. Le paramètre C est exprimé en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et la vitesse $v_{in,L}$ en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

du tableau III.4). Pour les mêmes paramètres et pour des fibres creuses d'une longueur de 0,4 m au lieu de 0,1 m la taille moyenne devient $0,27\ \mu\text{m}$ (Simulation N11).

La valeur moyenne du coefficient de variation (cv) est calculée à la sortie de la fibre (figure III.4). Comme on peut le constater, la distribution en taille des cristaux est fortement influencée par le rayon intérieur de la fibre creuse. Une fibre creuse étroite favorise un faible cv de la DTC. Le coefficient de variation diminue aussi lorsque la concentration des réactifs diminue. Une valeur de cv de 0,7, est obtenue pour $R=1\times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0,4\text{ m}$, $v_{in,L}=0,025\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $C=C_{A,in}=C_{B,in}=5\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Simulation N9). Pour les mêmes paramètres, excepté un rayon de $1\times 10^{-3}\text{ m}$, le coefficient de variation est égal à 0,86 (Simulation N13). Une distribution étroite de la taille des particules est généralement

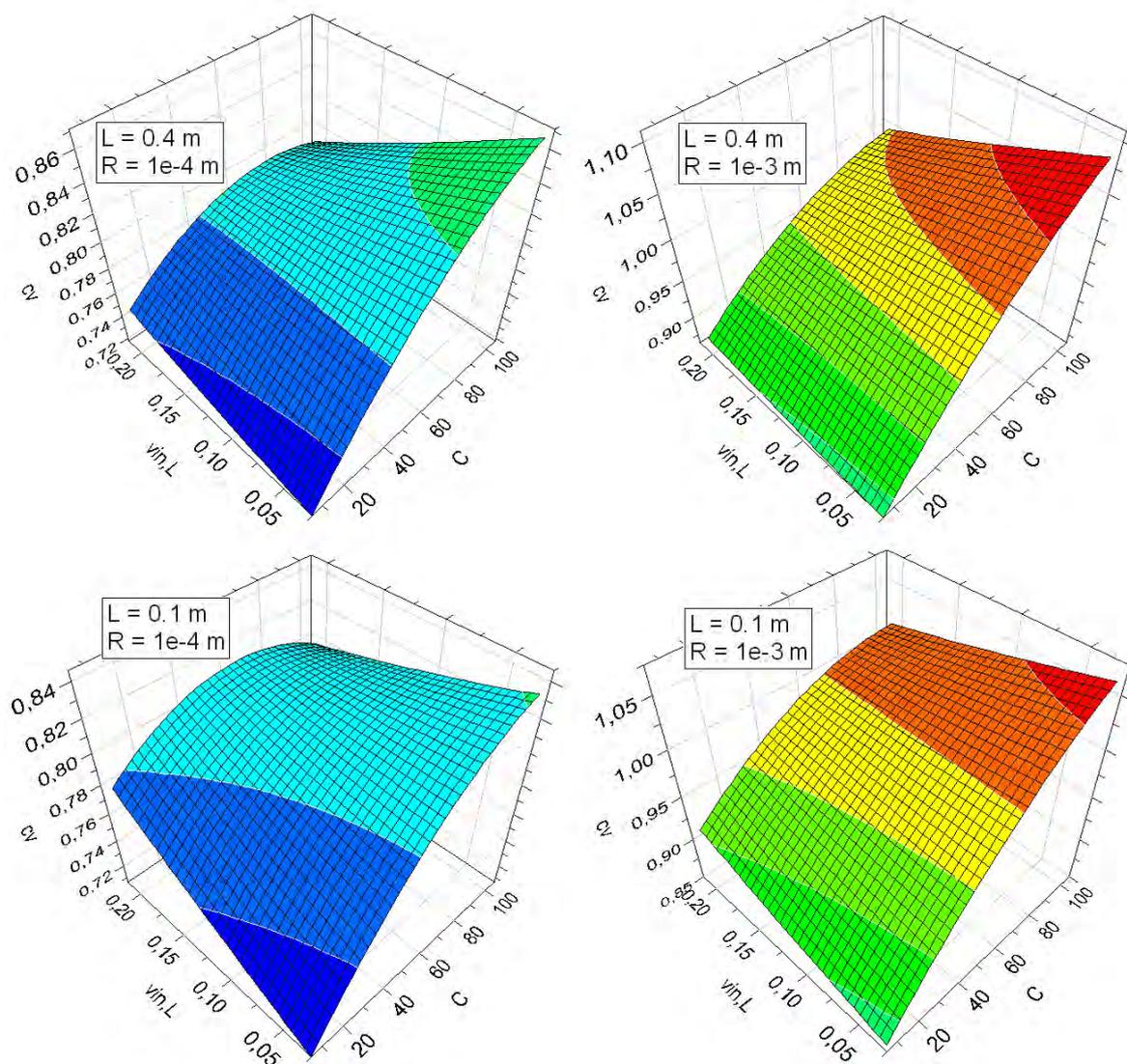


FIG. III.4: Influence des paramètres du procédé sur le coefficient de variation de la distribution en taille des cristaux (DTC), cv_{out} (-) calculé à la sortie de la fibre creuse. Le paramètre C est exprimé en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et la vitesse $v_{in,L}$ en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

préférée pour des applications industrielles. En raison de la distribution de taille étroite obtenue en sortie des fibres creuses de faible rayon, il peut être intéressant d'utiliser de tels modules pour l'ensemencement d'un cristalliseur agité classique (Klein, 1994). La croissance qui a lieu dans le réacteur alimenté par le module fibres creuses permet alors de conserver la distribution de taille étroite.

La figure III.5 montre l'influence des différents paramètres sur le débit moyen de particules calculée à la sortie de la fibre. Les débits de particules obtenus pour la plus petite longueur de fibre et le plus grand rayon intérieur ($R=1\times 10^{-4}$ m et $L=0,1$ m) ne sont pas représentés. L'incertitude des résultats est alors trop élevée pour que l'extrapolation

III. SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA PRÉCIPITATION DU BaSO_4 DANS UN CONTACTEUR À MEMBRANE

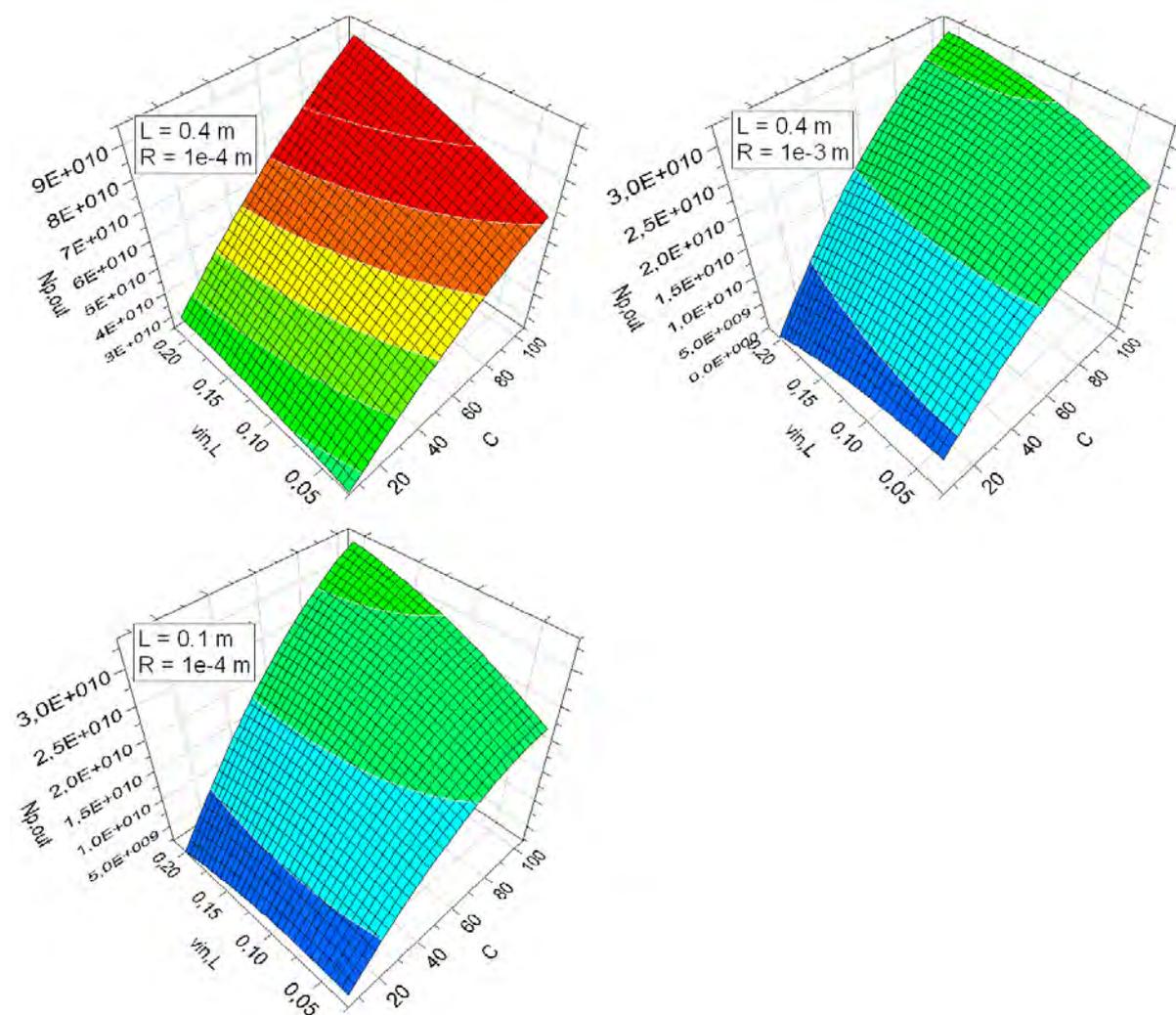


FIG. III.5: Influence des paramètres du procédé sur le flux de particules calculé à la sortie de la fibre creuse, $N_{P,out}$ (particules. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Le paramètre C est exprimé en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ et la vitesse $v_{in,L}$ en $\text{m}.\text{s}^{-1}$.

avec le logiciel Modde soit exploitable. Les simulations numériques montrent que des concentrations élevées, des vitesses élevées, une grande longueur et un faible rayon intérieur permettent d'obtenir un débit élevé de particules. En particulier, on constate une augmentation significative du débit de particules de $2,3 \times 10^{10}$ particules. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Simulation N16) à $1,1 \times 10^{11}$ particules. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Simulation N12) lorsqu'on passe d'un rayon de 1×10^{-3} à 1×10^{-4} m ($L=0,4$ m, $v_{in,L}=0,2$ $\text{m}.\text{s}^{-1}$ et $C=C_{A,in}=C_{B,in}= 100$ $\text{mol}.\text{m}^{-3}$). Ces résultats suggèrent que l'utilisation de fibres creuses étroites et longues favorise des débits de cristaux importants. Des vitesses et des concentrations élevées permettent également d'augmenter le débit de particules.

La figure III.6 (a, b, c) montre l'influence de la concentration des réactifs, le rayon

interne de la fibre creuse et sa longueur sur la conversion chimique du produit à la sortie de la fibre, $X_{P,out}$. Les simulations numériques montrent que c'est seulement pour une vitesse d'introduction $v_{in,L}$ faible, c'est à dire des débits d'alimentation faibles, que l'on obtient des valeurs de $X_{P,out}$ significatives (voir tableau III.4). En effet le temps de passage est lié aux débits des réactifs, la conversion chimique est d'autant plus importante que le temps durant lequel peut se produire la précipitation est important. Les résultats des simulations sont représentés pour une vitesse d'alimentation faible $v_{in,L} = 0,025 \text{ m.s}^{-1}$. Les autres paramètres ont été choisis égaux à la moyenne des plages des valeurs précédemment étudiées, soit : $R = 0,0005 \text{ m}$, $L = 0,2 \text{ m}$ et $C = 50 \text{ mol.m}^{-3}$.

Nous observons qu'un faible rayon, de faibles vitesses d'écoulement, des concentrations élevées en réactifs et, dans une moindre mesure, des fibres longues permettent d'augmenter la conversion chimique. En particulier, on constate une augmentation de la conversion chimique de 3,8% à 16,4%, lorsque le rayon interne varie de 1×10^{-3} à $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ (respectivement Simulations N14 et N10). Cette valeur de la conversion chimique, $X_{P,out}=16,4\%$, est obtenue pour $R=1 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0,4 \text{ m}$, $v_{in,L}=0,025 \text{ m.s}^{-1}$, et $C=C_{A,in}=C_{B,in}=100 \text{ mol.m}^{-3}$. Ces résultats suggèrent que des fibres étroites et longues sont particulièrement adaptées pour obtenir des conversions chimiques plus élevées. La conversion chimique du produit pourrait, en théorie, atteindre 100 % (avec une sursaturation nulle en sortie du module fibres creuses) pour de très grandes longueurs de fibres. Des concentrations élevées en réactifs pourront être aussi privilégiées.

III.4 Conclusion

Ce chapitre de thèse présente une modélisation de la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses. Ce modèle est basé sur des travaux antérieurs décrivant la simulation numérique de la précipitation du sulfate de baryum dans un réacteur agité et un mélangeur tubulaire coaxial (Jaworski et Nienow, 2003; Oncul *et coll.*, 2005, 2006). Ce modèle permet de déterminer le profil des différents paramètres à l'intérieur d'une fibre creuse : vitesse, degré de sursaturation, taille moyenne en nombre des cristaux, coefficient de variation de la DTC, débit de cristaux, et conversion chimique du produit. Par ailleurs, les valeurs moyennes de ces différents paramètres en sortie de la fibre creuse sont obtenues par intégration des valeurs locales.

Comme dans le chapitre II, le mélange entre les deux espèces **A** et **B** se fait par

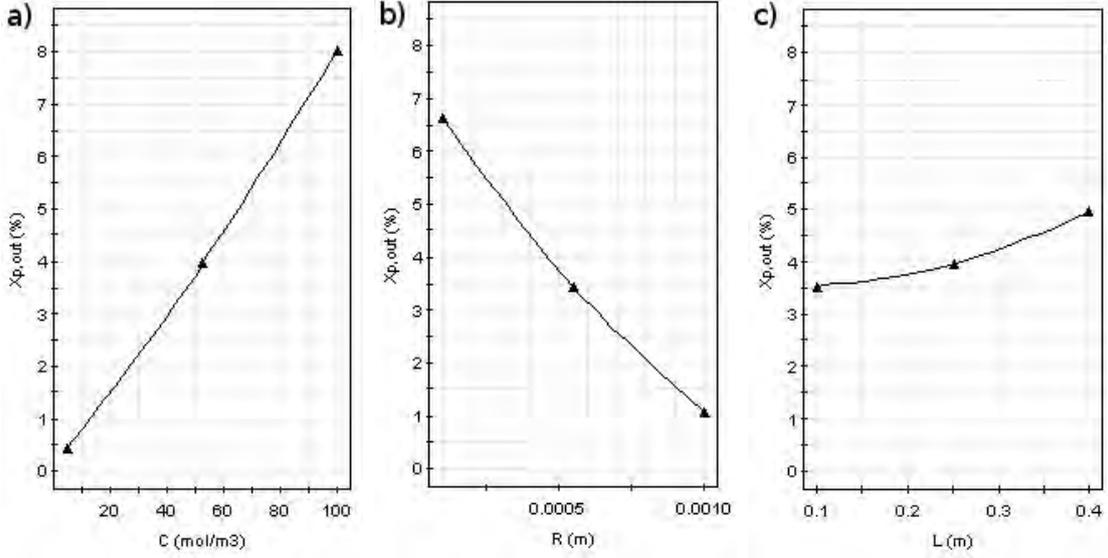


FIG. III.6: Influence des paramètres du procédé sur la conversion chimique du produit calculée à la sortie de la fibre creuse, $X_{P,out}$ (%). Les paramètres utilisés sont : **a)** $v_{in,L} = 0,025 \text{ m.s}^{-1}$, $R = 0,0005 \text{ m}$, $L = 0,2 \text{ m}$; **b)** $v_{in,L} = 0,025 \text{ m.s}^{-1}$, $L = 0,2 \text{ m}$, $C = 50 \text{ mol.m}^{-3}$; **c)** $v_{in,L} = 0,025 \text{ m.s}^{-1}$, $R = 0,0005 \text{ m}$, $C = 50 \text{ mol.m}^{-3}$

diffusion le long des lignes de courant séparant les deux réactifs. Par conséquent, les grandeurs relatives à la précipitation apparaissent préférentiellement dans cette zone : la sursaturation, puis la nucléation et la croissance des cristaux. Certaines parties de la fibre développent ainsi une sursaturation plus élevée, et l'on peut envisager qu'elles seront propices au phénomène de bouchage. Le modèle prédit en sortie de la fibre des valeurs moyennes de sursaturation non nulles, indiquant que la précipitation entre les deux réactifs continue après la sortie de la fibre.

Le modèle permet de prédire l'influence de plusieurs paramètres du procédé : concentrations des réactifs, vitesses, rayon intérieur de la fibre creuse et longueur. Les résultats des simulations numériques montrent que des fibres creuses longues et étroites permettent d'obtenir des débits élevés de cristaux et les taux de conversion les plus élevés. D'autre part, des fibres creuses avec un faible rayon intérieur permettent d'obtenir un relativement faible coefficient de variation de la DTC, ce qui pourrait être intéressant pour une application d'ensemencement ou de nucléateur (voir I.4.6, page 40). Des fibres creuses courtes peuvent permettre d'obtenir des cristaux de petite taille moyenne. Il apparaît que la géométrie du module, les vitesses et les concentrations des réactifs peuvent être choisies dans une certaine mesure en fonction des caractéristiques souhaitées : DTC, taux de conversion et débit de cristaux.

Le chapitre suivant présente les résultats expérimentaux obtenus pour la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à membrane fibres creuses. Une méthodologie adaptée est mise en place, en prenant en compte, en particulier, les conclusions obtenues à partir des simulations numériques. Une comparaison entre résultats des simulations et résultats expérimentaux est également présentée.

Résultats expérimentaux et comparaison avec les simulations numériques

Ce chapitre de thèse présente les résultats expérimentaux obtenus pour la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à membrane fibres creuses, ainsi qu'une comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques. Le principe du procédé est décrit dans le chapitre III : une solution de BaCl_2 circule à l'intérieur des fibres creuses. Elle réagit avec une solution de K_2SO_4 qui traverse les pores de la membrane. Le protocole expérimental est établi pour tenter de prendre en compte les observations déduites du chapitre III concernant la simulation numérique de la précipitation du sulfate de baryum. Comme le suggèrent les résultats des simulations numériques, la sursaturation en sortie des fibres creuses peut être relativement élevée, et les phénomènes de nucléation et de croissance des cristaux continuent à la sortie des fibres creuses. Afin que les résultats des simulations numériques puissent être comparés aux résultats expérimentaux, un protocole a donc été établi pour tenter de stopper autant que possible la précipitation immédiatement à la sortie des fibres creuses. La méthodologie développée utilise l'éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) pour complexer les ions Ba^{2+} restant en solution et ainsi stopper la précipitation. Par ailleurs, une technique originale est développée pour caractériser le colmatage, consistant à observer par rayons X le module fibres creuses après l'étape de précipitation suivie d'un lavage à l'eau. Cette méthode s'appuie sur les propriétés d'agent contrastant du sulfate de baryum utilisé en imagerie rayons X.

Dans ce chapitre, nous verrons successivement un descriptif des matériels et des mé-

| | Nombre de fibres (-) | Taille de pores (μm) | Rayon interne (μm) | Longueur fibre (m) | Surface (m^2) |
|------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| MiniKros | 545 | 0,2 | 250 | 0,208 | 0,18 |
| MiniModule | 2300 | 0,03 | 110 | 0,115 | 0,18 |

TAB. IV.1: Caractéristiques des modules à fibres creuses utilisés.

thodes utilisés, des premiers résultats ayant pour objet de valider les méthodologies retenues, la caractérisation du colmatage par mesure de pression et de débit et analyse par rayons X, l'observation des cristaux au Microscopie Electronique à Balayage et la mesure du taux de conversion du produit. Dans une dernière partie, nous comparerons les résultats expérimentaux et les résultats des simulations numériques.

IV.1 Matériels et méthodes

IV.1.1 Matériels

Les réactifs K_2SO_4 et BaCl_2 sont fournis par Acros Organics. Le sel éthylène-diamine-tétraacétique tétrasodium est acheté chez Sigma.

Deux modules à fibres creuses ont été testés. Le premier module est le module MiniKros (Référence M22E-300-01N) commercialisé par Spectrum (CellD, Roquemaure, France). Ce module contient 545 fibres en polyéthylènesulfone (PES) avec un rayon interne de 250 μm , une longueur effective de 0,208 m et une surface utile de 0,18 m^2 . La taille moyenne de pores est de 0,2 μm .

Le deuxième module est le MiniModule 1 \times 5,5 fourni par Liqui-Cel (Alternative Marketing, Hoerdt, France). Ce module, constitué de fibres en polypropylène, est principalement utilisé pour l'extraction de gaz dissout en solution, par exemple l'oxygène ou le dioxyde de carbone dans de l'eau. Le module contient 2300 fibres avec un rayon interne de 110 μm et une taille moyenne de pore de 0,03 μm . La surface utile est égale à 0,18 m^2 . Les caractéristiques de ces deux modules sont données dans le tableau IV.1 : nombres de fibres (Nb), diamètre moyen des pores (d_p), rayon interne des fibres creuses (R), longueur des fibres creuses (L), et surface totale utile (A).

IV.1.2 Pilote expérimental

Le pilote expérimental comprend une pompe à piston (Quattroflow-1 000S, Siemens), un amortisseur de pulsation, un module à membrane fibres creuses, deux manomètres et

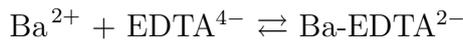
un débitmètre à flotteur placé à l'entrée du module mesurant $Q_{in,L}$. A l'entrée du circuit, un réservoir contient la solution **A**, et un autre réservoir la solution de nettoyage (eau ou EDTA). Un réservoir pressurisé grâce à une pression d'azote et équipé d'un manomètre (Millipore), contient la solution **B** (figure IV.1). Le réservoir pressuré est posé sur une balance (Mettler PM 6 000, Sartorius) connectée à un ordinateur par un programme Labview donnant la mesure du débit de perméation $Q_{in,S}$. Une deuxième pompe à piston (Filtron) permet d'envoyer la solution d'EDTA directement à la sortie du module, le débit Q_{EDTA} est réglé sur la pompe.

IV.1.3 Protocole pour la préparation de cristaux de $BaSO_4$

Dans un premier temps, l'eau du récipient d'alimentation circule dans le module fibres creuses (vanne 2 ouverte, vannes 1 et 3 fermées). La solution de K_2SO_4 (**B**) est placée dans le réservoir pressurisé. La vanne 3 est ouverte pour faire circuler la solution (**B**) et établir le profil d'écoulement. Au temps $t = 0$, le réactif $BaCl_2$ (**A**) est introduit par ouverture de la vanne 1 et fermeture de la vanne 2, successivement.

La pression à l'entrée du module membranaire ($P_{in,L}$) est mesurée avec un manomètre. La pression à la sortie du module ($P_{out,L}$) est égale à la pression atmosphérique. La pression du coté perméat ($P_{in,S}$) est fixée à l'aide de la bouteille d'azote sous pression. Les débits d'alimentation à l'entrée du module filtrant et du coté perméat sont, respectivement, ($Q_{in,L}$) et ($Q_{in,S}$). Les vitesses moyennes d'alimentation à l'entrée du module membranaire et du coté perméat sont calculées en divisant les débits d'alimentation par les surfaces respectives : $v_{in,L} = Q_{in,L}/(NbR^2\pi)$, $v_{in,S} = Q_{in,S}/(2NbR\pi L)$.

A la sortie du module, une solution d'EDTA est pompée (figure IV.2), de concentration égale à celle de la solution de $BaCl_2$ (**A**). L'EDTA forme un complexe avec les ions baryum (Dean et Patnaik, 2004), supprimant la sursaturation et ainsi la nucléation et la croissance des cristaux.



La constante d'équilibre $K_{Ba-EDTA} = \frac{[Ba-EDTA^{2-}]}{[Ba^{2+}][EDTA^{4-}]}$ est égal à $6,02 \times 10^7$ (Dean et Patnaik, 2004).

Un échantillon est rapidement pris à la sortie du module fibres creuses à l'aide d'une seringue contenant un certain volume d'eau. Une partie de cette suspension est filtrée sur

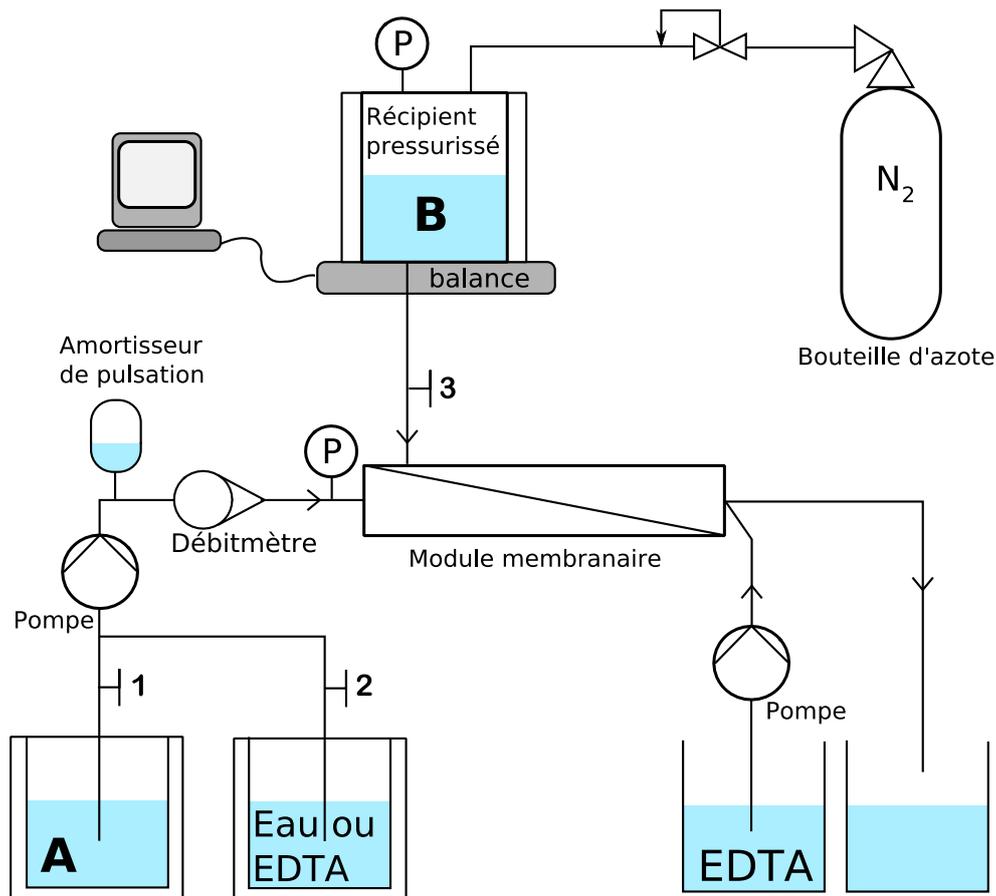


FIG. IV.1: Schéma du dispositif expérimental.

une membrane Anodisc 13 0.02 μm (Whatman[®]). Le facteur de dilution est déterminé pour que l'étape de filtration permette d'obtenir un échantillon observé en MEB dans des conditions favorables. La membrane et les particules ainsi déposées sont rincées à l'eau puis placées dans un dessiccateur avant l'observation en MEB.

Le fluide introduit tout au long des fibres creuses prévient le colmatage de la membrane en éloignant les cristaux nouvellement formés. Par conséquent, il est impératif de garder un écoulement lors de l'arrêt de l'expérience. C'est pourquoi le débit du réactif **A** est gardé constant (vanne 3 ouverte) pendant que l'arrivée du réactif **B** est permutée par l'arrivée d'eau (vanne 2 ouverte et vanne 1 fermée successivement). Lorsqu'il n'y a plus de réactif **A** dans le module fibres creuses, il est alors possible d'interrompre l'expérience sans risque de colmatage. Le module membranaire est nettoyé par perméation de 1 l de solution d'EDTA (100 mol.m^{-3}) suivie d'un nouveau rinçage à l'eau purifiée (2 l), afin d'éliminer les complexes EDTA-Ba formés. Le débit d'introduction de l'EDTA doit être faible $Q_{in,S} \simeq 1,5 \text{ ml.s}^{-1}$ afin que le lavage soit efficace. La perméabilité de la membrane

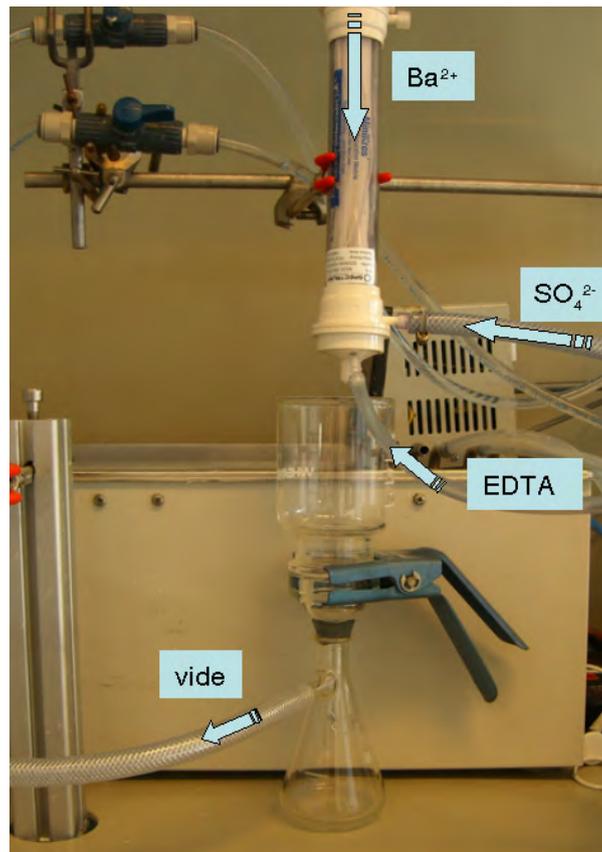


FIG. IV.2: Photographie du pilote expérimental.

est mesurée au début de chaque expérience afin de vérifier que la valeur est proche de la perméabilité initiale. Les expérimentations sont conduites à $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$.

IV.1.4 Mesure de la conversion chimique

Pour mesurer la conversion chimique du produit, on utilise un dispositif constitué d'un porte-filtre Millipore sur lequel est installée une membrane Sartorius-Membranfilter GmbH $0,1\ \mu\text{m}$ (ref : 113 09) et d'une fiole à vide branchée sur une pompe à vide. Pendant l'expérience de précipitation, on filtre un volume V de suspension pendant un intervalle de temps Δt , directement à la sortie du module figure IV.2. La membrane et les particules de BaSO_4 ainsi déposées sont ensuite placées dans une étuve à 100°C pendant 30 min. La masse sèche de particules est égale à la différence entre la masse sèche de la membrane et des particules, et la masse sèche de la membrane.

En supposant que l'EDTA supprime complètement la sursaturation encore présente à la sortie des fibres, on peut calculer la conversion chimique du procédé, $X_{p,out}$, à partir

de la masse de particules filtrée :

$$X_{p,out} = \frac{N_{BaSO_4s}}{N_i} = \frac{\frac{m_{BaSO_4}}{W_{BaSO_4} \cdot \Delta t}}{C_i Q_i} \quad (IV.1)$$

où i est l'espèce **A** ou **B**, N_{BaSO_4s} est le débit molaire de $BaSO_4$ sous forme solide. N_i est le débit molaire en réactif i . Si les concentrations initiales de **A** et **B**, ou bien si les débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$ sont différents, on considère pour le calcul la plus petite valeur de N_i .

IV.1.5 Etude de la dissolution des cristaux de $BaSO_4$ par l'EDTA

Le protocole expérimental consiste à introduire dans un bêcher agité les deux réactifs **A** et **B** de volume et de concentration respectives : $V_{A,in}$, $C_{A,in}$ et $V_{B,in}$, $C_{B,in}$, avec $V_{A,in} = V_{B,in}$ et $C_{A,in} = C_{B,in}$. Lorsque la précipitation est terminée (sursaturation du milieu égale à un), l'EDTA est introduit. On mesure alors en fonction du temps la turbidité de la solution circulant dans une boucle externe comportant une pompe (Pall) (figure IV.3). Le turbidimètre a été réalisé au laboratoire, travaillant à une longueur d'onde de 470nm (Annexe C).

Pour que l'introduction de la solution d'EDTA ne perturbe pas la mesure de turbidité, on procède en plusieurs étapes : (i) introduction des réactifs $BaCl_2$ et K_2SO_4 pour la précipitation, (ii) ajout de la solution d'eau, (iii) injection rapide de la solution d'EDTA dans un très faible volume (pour que l'effet sur la turbidité soit négligeable). A ce moment, la mesure de turbidité est réalisée. La quantité de matière d'EDTA injectée est calculée pour avoir la concentration finale d'EDTA : $C_{EDTA} = C_{A,in} = C_{B,in}$.

IV.1.6 Microscopie Electronique à Balayage et Analyse d'images

Les cristaux échantillonnés en utilisant le filtre Anodisc 13 sont observés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (S800 Hitachi). Les images obtenues sont analysées par traitement d'image avec le logiciel ImageJ (Wayne Rasband, Maryland, USA) afin de déterminer la distribution en taille des cristaux. La taille moyenne en nombre des particules et le coefficient de variation, cv , associés sont déterminés. La taille mesurée est un diamètre équivalent circulaire d'aire projetée.

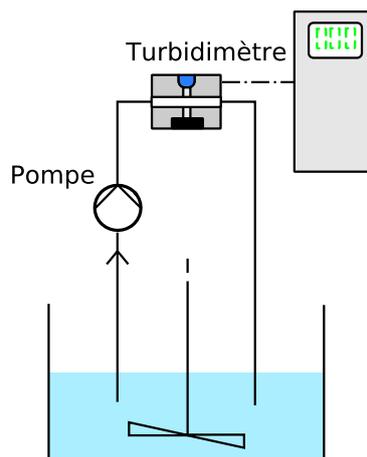


FIG. IV.3: Schéma du dispositif de mesure de la vitesse de dissolution des cristaux de BaSO_4 à l'aide d'un turbidimètre.

IV.1.7 Images par rayons X

Les images rayons X sont réalisées sur un appareil Prestige VH (Général Electricque), au Centre de Radiologie de la Clinique du Tonkin (Villeurbanne, France). Les images sont obtenues par transmission de rayons X. Le sulfate de baryum est un opacifiant utilisé en radiologie (Gourtsoyiannis et Baert, 2002). Cette particularité vient de l'atome baryum qui est un atome lourd.

IV.1.8 Diffractométrie rayons X

Les mesures par diffractométrie rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (Centre de Diffractométrie Henry Longchambon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne).

IV.2 Résultats

IV.2.1 Validation des méthodologies expérimentales

IV.2.1.1 Vitesse de dissolution des cristaux de BaSO_4 par l'EDTA

Dans cette section, nous étudions la vitesse de dissolution des cristaux de BaSO_4 par l'EDTA. La filtration d'un échantillon de la suspension à la sortie du module nécessite environ 5s. Il est nécessaire de connaître la quantité de solide de BaSO_4 redissout.

L'EDTA est un chélatant. La chélation est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur (ou chélatant), et

un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit chélaté. L'EDTA est un chélatant fort qui forme des complexes stables et inertes avec les ions Ba^{2+} .

Dans notre étude, les propriétés chélatantes de l'EDTA ont deux applications. Tout d'abord, l'injection d'EDTA à la sortie des fibres creuses permet de supprimer la sursaturation en captant les ions Ba^{2+} de la solution par chélation. La deuxième application des propriétés chélatantes de l'EDTA est de dissoudre les cristaux de sulfate de baryum formés, pour le nettoyage des membranes.

En effet, au voisinage de la surface du cristal existe un équilibre entre le milieu solide et la forme dissoute du composé. Il s'agit de l'équilibre de solubilité. La solubilité du BaSO_4 est très faible ($K_{sp} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}$). La concentration d'équilibre calculée par $\sqrt{K_{sp}}$ est égale à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. L'EDTA introduit permet de complexer l'ion Ba^{2+} , décalant l'équilibre de la forme solide vers la forme dissoute, jusqu'à la solubilisation complète du cristal. Du fait de la très faible concentration d'équilibre de solubilité le processus de dissolution est lent (Meyer *et coll.*, 1992).

La loi de *Beer-Lambert* établit que l'évolution de la surface des particules éclairée, A_p , est fonction de la transmittance de la solution I/I_0 (Gunn et Murthy, 1972) :

$$I = I_0 \cdot e^{-l \cdot A_p} \quad (\text{IV.2})$$

où I_0 est l'intensité de la source lumineuse incidente (Cd) et I l'intensité de la lumière sortante ayant traversée une épaisseur l (m) du milieu étudié.

La figure IV.4 représente l'évolution de la dissolution des cristaux de sulfate de baryum par l'EDTA pour deux concentrations initiales des réactifs, $C_{A,in} = C_{B,in} = C_{EDTA} = 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et $20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

La pente de la courbe (transmittance en fonction du temps) est indicative de la vitesse de dissolution des cristaux. Nous constatons que la concentration des réactifs ne modifie pas significativement la vitesse de dissolution des cristaux. L'effet de dissolution de l'EDTA est relativement lent. Nous pouvons estimer que durant les cinq premières secondes la quantité de matière dissoute par l'EDTA est négligeable. Il est donc possible d'effectuer le prélèvement et la filtration d'un échantillon de la suspension.

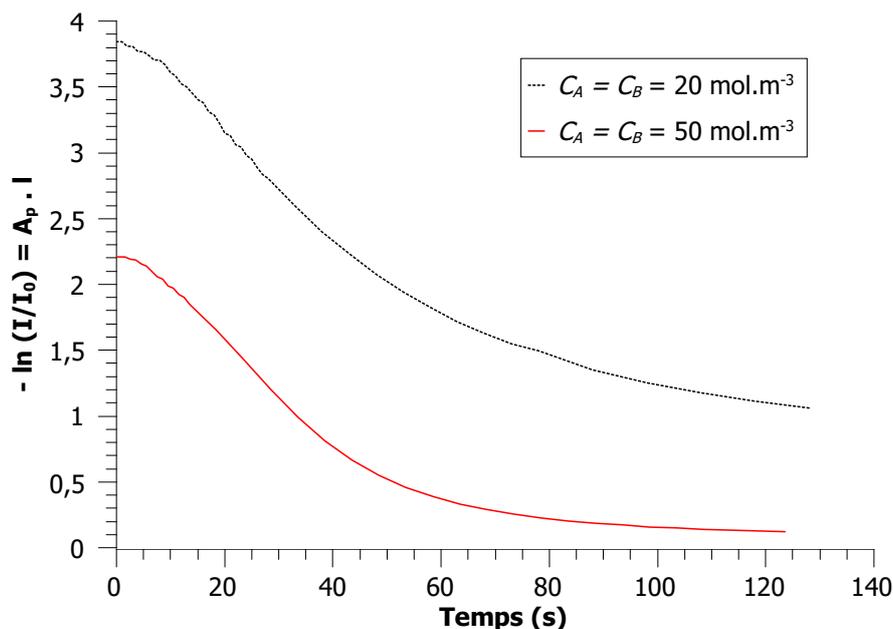


FIG. IV.4: Evolution de la transmittance en fonction du temps. La transmittance est proportionnelle à la surface de cristaux éclairée.

IV.2.1.2 Influence du débit molaire d'EDTA

A la sortie des fibres creuses, une certaine proportion de réactifs **A** et **B** n'a pas réagi, la précipitation n'est donc pas terminée. La solution d'EDTA injectée à la sortie des fibres creuses complexe les ions Ba^{2+} . La réaction de chélation entre EDTA et ions Ba^{2+} et précipitation entre Ba^{2+} et SO_4^{2-} sont deux mécanismes de consommation de Ba^{2+} en compétition. Néanmoins, la chélation de l'EDTA avec l'ion Ba^{2+} est rapide.

Afin de valider l'utilisation de l'EDTA pour supprimer la sursaturation à la sortie des fibres, nous avons mesuré le taux de conversion du produit $X_{p,out}$ pour deux débits molaires d'EDTA identiques mais à débit volumique différent (la concentration en EDTA est calculée pour avoir le même débit molaire). Les débits volumiques différents induisent des énergies de mélange différentes (mélange turbulent).

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau IV.2. De plus une mesure de taux de conversion sans l'utilisation de l'EDTA pompé à la sortie du module a donné une valeur d'environ 100 %.

La modification du taux de conversion lorsque le débit volumique d'EDTA augmente n'est pas significative. On est en présence de deux réactions parallèles avec un réactif commun qui est l'ion Ba^{2+} . Si la modification de la vitesse de mélange n'entraîne pas de

IV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET COMPARAISON AVEC LES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

| C_{EDTA} (mol.m ⁻³) | Q_{EDTA} (ml.s ⁻¹) | N_{EDTA} (mol.s ⁻¹) | $C_A = C_B$ (mol.m ⁻³) | $Q_{in,L}$ (ml.s ⁻¹) | $Q_{in,S}$ (ml.s ⁻¹) | $v_{in,L}$ (m.s ⁻¹) | $v_{in,S}$ (m.s ⁻¹) | $X_{p,out}$ (%) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 50 | 6 | 3×10^{-4} | 50 | 5,5 | 6,2 | 0,05 | $3,5 \times 10^{-5}$ | $20,5 \pm 2,4$ |
| 25 | 12 | 3×10^{-4} | 50 | 5,5 | 6,4 | 0,05 | $3,6 \times 10^{-5}$ | $25,9 \pm 3,2$ |

TAB. IV.2: Taux de conversion obtenu en variant le débit d'EDTA tout en conservant le même débit molaire d'EDTA. Ce test est effectué avec le module MiniKros ($R=250 \mu\text{m}$, $L=0,208 \text{ m}$).

changement significatif du taux de conversion, cela signifie qu'une des deux réactions a consommé tous les ions Ba^{2+} avant que la deuxième réaction n'ait lieu. Il est impossible que cette réaction rapide soit la précipitation, sinon on aurait 100% de taux de conversion. Il est donc possible de conclure que la vitesse de réaction de chélation est plus rapide que la vitesse des mécanismes de précipitation, les ions Ba^{2+} à la sortie des fibres sont très rapidement complexés, supprimant la sursaturation.

IV.2.2 Mesures des débits et pressions d'alimentation

Les débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$ ainsi que la pression $P_{in,L}$ ont été mesurés pour les modules MiniModule et MiniKros au cours de la précipitation du BaSO_4 . La pression à l'entrée côté filtrat $P_{in,S}$ est fixée par la bouteille d'azote, et est donc constante. Les conditions expérimentales sont les mêmes pour les deux modules : $C_{\text{BaCl}_2} = C_{\text{KSO}_4} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, $v_{in,L} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,73 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

Pour le MiniModule, les variations de débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$ et de pression $P_{in,L}$ sont représentées sur la figure IV.5. A l'entrée côté rétentat, le débit $Q_{in,L}$ diminue avant de se stabiliser. La pression à l'entrée côté rétentat $P_{in,L}$ reste stable pendant que le débit diminue (compensation de la pompe). Puis, $P_{in,L}$ augmente rapidement, pour atteindre 150 000 Pa (1,5 bar) après 2 min. Le débit côté filtrat diminue plus lentement. L'augmentation rapide de $P_{in,L}$ et la diminution plus lente de $Q_{in,S}$ indiquent que le colmatage a lieu près de l'entrée du module, principalement par bouchage de l'intérieur des fibres.

La diminution du débit au cours de la précipitation dans des modules à fibres creuses a été soulignée précédemment (Jia et Liu, 2002; Jia et coll., 2003; Zarkadas et Sirkar, 2006). Zarkadas et Sirkar (2006) utilisent une membrane fibres creuses en polypropylène pour la cristallisation par antisolvant du L-asparagine monohydrate. La diminution observée du débit d'antisolvant est attribuée principalement à un bouchage des fibres par des

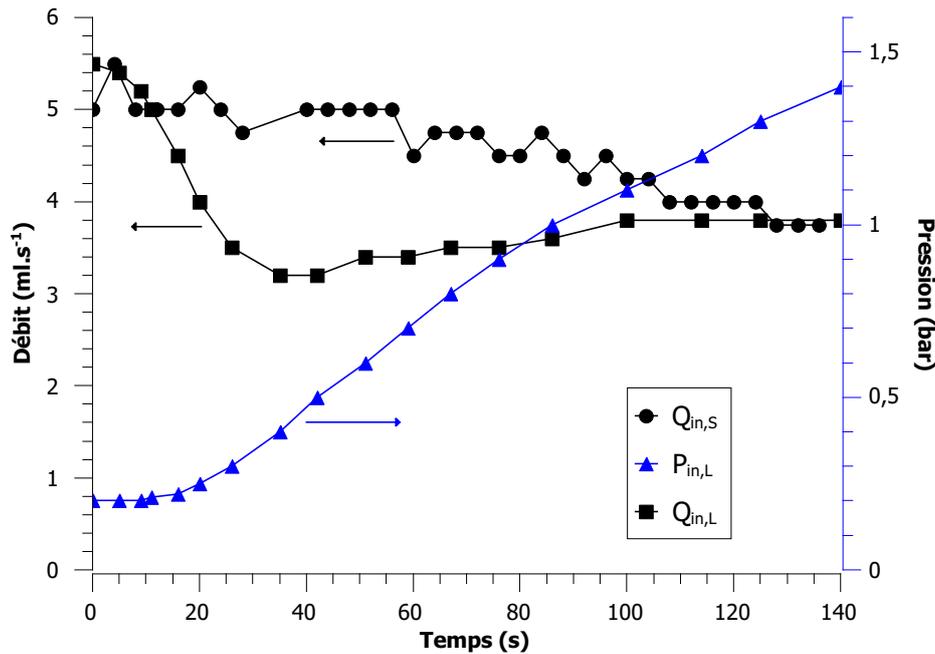


FIG. IV.5: Pression et débit en entrée côté retentat, débit côté perméat lors du colmatage du module MiniModule ($C_A = C_B = 100 \text{ mol.m}^{-3}$).

cristaux nouvellement formés, et dans une moindre mesure par un colmatage des pores. Ces auteurs soulignent la nécessité d'optimiser la géométrie du module fibres creuses pour diminuer le colmatage. Un phénomène similaire de colmatage a été observé dans un procédé de cristallisation par osmose inverse (Azoury *et coll.*, 1986).

Pour le module MiniKros, les débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$, et la pression $P_{in,L}$ sont constants pendant la précipitation du BaSO_4 (figure non montrée). Il n'y a donc pas de bouchage intérieur des fibres ni de colmatage des pores de la membrane. Par conséquent, le choix d'un rayon intérieur approprié peut réduire de façon considérable le bouchage des fibres. Le rayon intérieur des fibres doit être choisi en fonction des propriétés cinétiques de cristallisation du composé à cristalliser.

Les conditions expérimentales utilisées correspondent à une production de 1,5 l de suspension de BaSO_4 préparée en 2 min. Le flux total rapporté à la surface de la membrane est égal à $0,235 \text{ m}^3.\text{h.m}^{-2}$. Ce flux constant et élevé semble donc compatible avec une application industrielle. Les modules MiniKros sont disponibles avec des surfaces membranaires élevées (par exemple $0,66 \text{ m}^2$), avec les mêmes caractéristiques : rayon interne des fibres, taille de pores, longueur de fibres. Un module fibres creuses de $0,66 \text{ m}^2$ permettrait par exemple une production de 5,2 l de produit en 2 min, pour les mêmes conditions expérimentales (concentrations et vitesses d'alimentation des réactifs).

IV.2.3 Etude du colmatage des modules fibres creuses par imagerie rayons X

La précipitation du BaSO_4 a été réalisée pour les deux modules fibres creuses (MiniKros et Minimodule) avec les conditions expérimentales suivantes : $C_{\text{BaCl}_2} = C_{\text{KSO}_4} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, $v_{in,L} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,73 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Après l'étape de précipitation, un lavage à l'eau est réalisé afin d'éliminer les ions, ainsi que les particules de BaSO_4 non fixées dans les modules fibres creuses. Les deux modules étudiés sont observés avant et après précipitation par imagerie rayon X.

Pour le module MiniKros, les figures IV.6-a et -b montrent les images obtenues par rayons X, respectivement, avant et après la production par précipitation de 2l de solution de cristaux de BaSO_4 . Une luminosité élevée indique une absorption importante de rayons X, la couleur noire une faible absorption. La technique d'observation a une résolution de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ m}$, et ne permet donc pas de distinguer l'intérieur de la fibre de la membrane proprement dite. Sur les figures IV.6-a et -b la légère différence de luminosité entre les deux observations du module est due au collage des fibres entre elles, en raison de la présence d'eau. Nous pouvons considérer que l'état des fibres entre les deux images est identique indiquant l'absence de particule de BaSO_4 . Ce résultat confirme les mesures de variation de débits et de pressions, qui n'indiquent pas de colmatage ni de bouchage des fibres pour ce module.

La même étude a été réalisée avec le MiniModule. Les figures IV.7-a et -b montrent les images par rayon X, avant et après précipitation du sulfate de baryum, respectivement. Une différence importante est observée entre les deux images. On observe la présence d'un nombre important d'atome de baryum dans le module fibres creuses près de l'entrée côté alimentation. Ceci est en accord avec les observations faites lors de la mesure des pressions et débits (section IV.2.2, page 94). Le colmatage a lieu près de l'entrée côté alimentation.

La figure IV.7-b montre le module MiniModule (figure IV.7-a) après précipitation. La figure IV.7-c montre ce même module après un lavage à l'EDTA et à l'eau¹. La zone de forte concentration en atomes de baryum, correspondant au colmatage, a disparu. Ceci

¹Avant de mettre en oeuvre cette technique, il est nécessaire de vérifier la compatibilité chimique entre les fibres creuses et l'EDTA (solution basique).

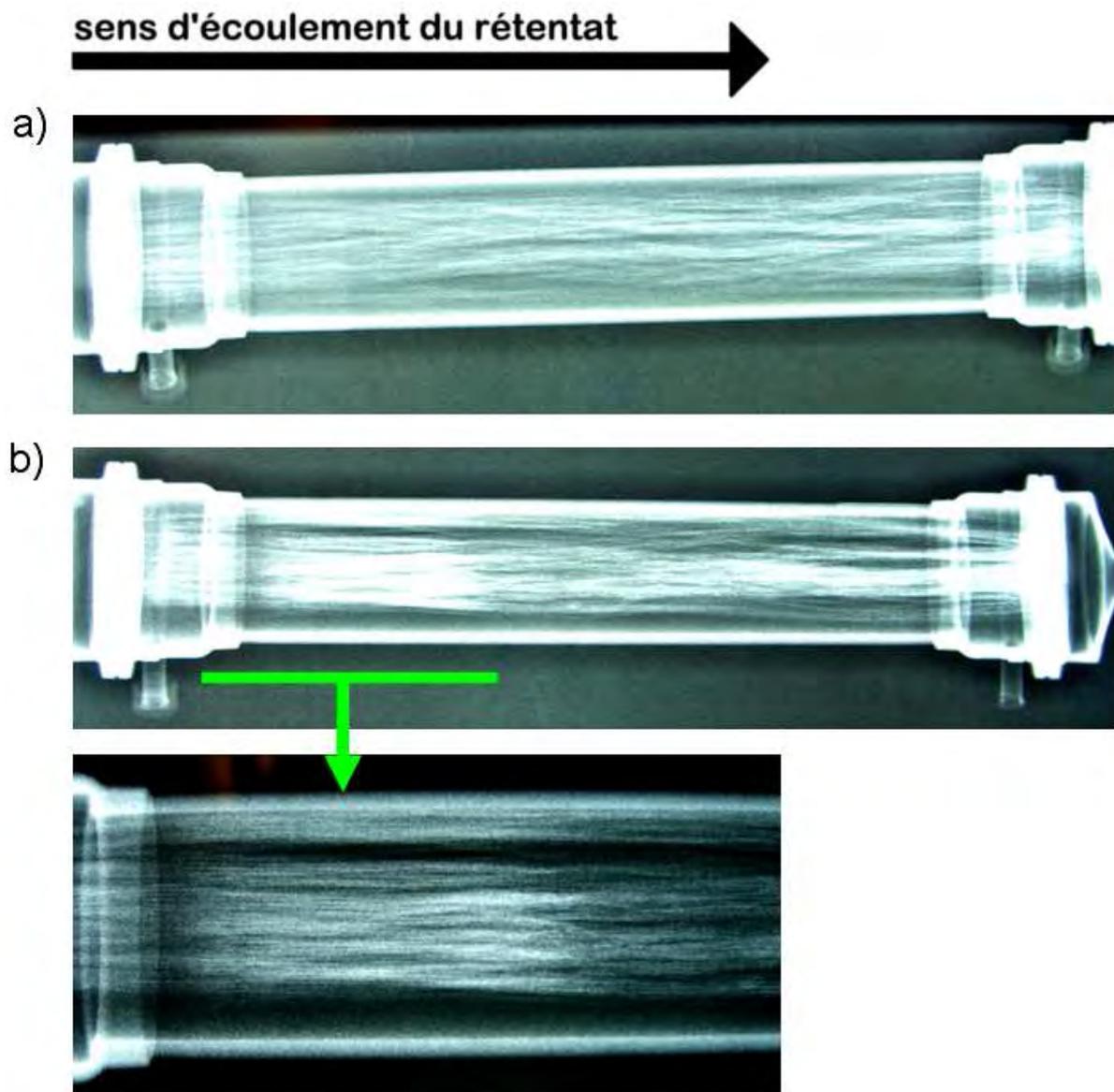


FIG. IV.6: Images obtenues par rayons X du module MiniKros : a) avant et b) après la production de cristaux de BaSO_4 (conditions expérimentales : $C_A = C_B = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, $v_{in,L} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,73 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$).

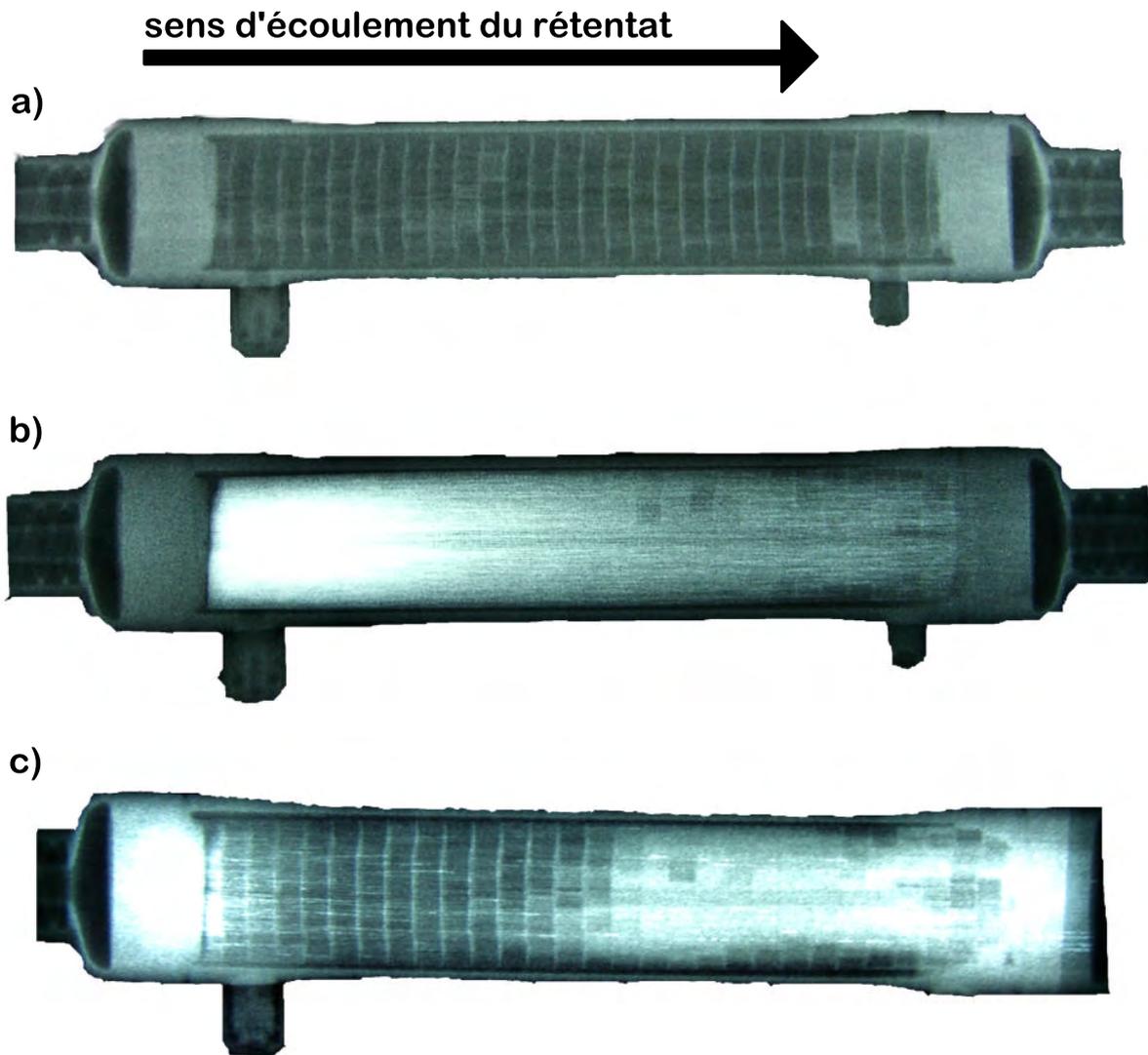


FIG. IV.7: Images obtenues par rayons X du module MiniModule : a) avant précipitation du BaSO_4 , b) après la production de cristaux de BaSO_4 et c) après précipitation, puis rinçage à l'EDTA et eau (conditions expérimentales : $C_A = C_B = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, $v_{in,L} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,73 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$).

est en accord avec la récupération de la perméabilité initiale du module après un protocole de nettoyage à l'EDTA. Une faible concentration en atome de baryum est détectée en aval du module. Il peut s'agir de complexes d'EDTA-Ba dans les fibres, qui n'ont pas d'effet sur les valeurs de débits et pressions d'alimentation.

L'imagerie par rayon X apparaît donc comme une technique intéressante pour caractériser le colmatage de modules membranaires par des particules de BaSO_4 .

IV.2.4 Observation des cristaux de BaSO_4 par MEB

IV.2.4.1 Morphologie des cristaux

Les cristaux de BaSO_4 obtenus dans le module MiniKros ont été observés pour deux concentrations de réactifs $C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$ et $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, respectivement figure IV.8-a et -b. Pour les deux expériences, les débits sont presque identiques et correspondent aux vitesses suivantes : $v_{in,L} = 5,1 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $v_{in,L} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

A faible concentration de réactifs ($C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$), l'image MEB montre des cristaux de deux faciès distincts : des cristaux à structure dendritique de taille de l'ordre de $5 \mu\text{m}$, et des cristaux plans de 15 à $60 \mu\text{m}$ sur lesquels se sont développés des excroissances (figure IV.8-a). A forte concentration de réactifs ($C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$), l'image MEB montre une majorité de cristaux de forme dendritique (figure IV.8-b).

Le faciès des cristaux de BaSO_4 a été étudié en fonction du degré de sursaturation par Judat et coll. (2004). Ces auteurs ont observé au MEB des cristaux de BaSO_4 obtenus avec un mélangeur en T, dilués avec de l'eau en sortie afin de stopper la nucléation (figure IV.9). A faible degré de sursaturation, des cristaux en forme d'étoile à 4 branches sont obtenus. Cette forme correspondrait dans notre étude aux structures dendritiques, qui ont été stoppées dans leur croissance par l'ajout d'EDTA. L'EDTA permet de supprimer la sursaturation et ainsi de stopper à la fois la nucléation et la croissance. La méthode de Judat et coll. (2004) consiste à ajouter de l'eau distillée, qui permet de stopper la nucléation, mais seulement de ralentir la croissance. Cette observation est confirmée par l'image MEB des cristaux de BaSO_4 obtenus pour une faible concentration de réactif $C_{A,in} = C_{B,in} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ dont la croissance n'a pas été stoppée (sans ajout d'EDTA)(figure IV.10). Par ailleurs, Judat et coll. (2004) observent pour des taux de sursaturation importants le développement d'excroissances, comme observé sur la figure IV.8-a.

D'après Judat et coll. (2004) les cristaux de taille plus importante (15 à $60 \mu\text{m}$) ont né-

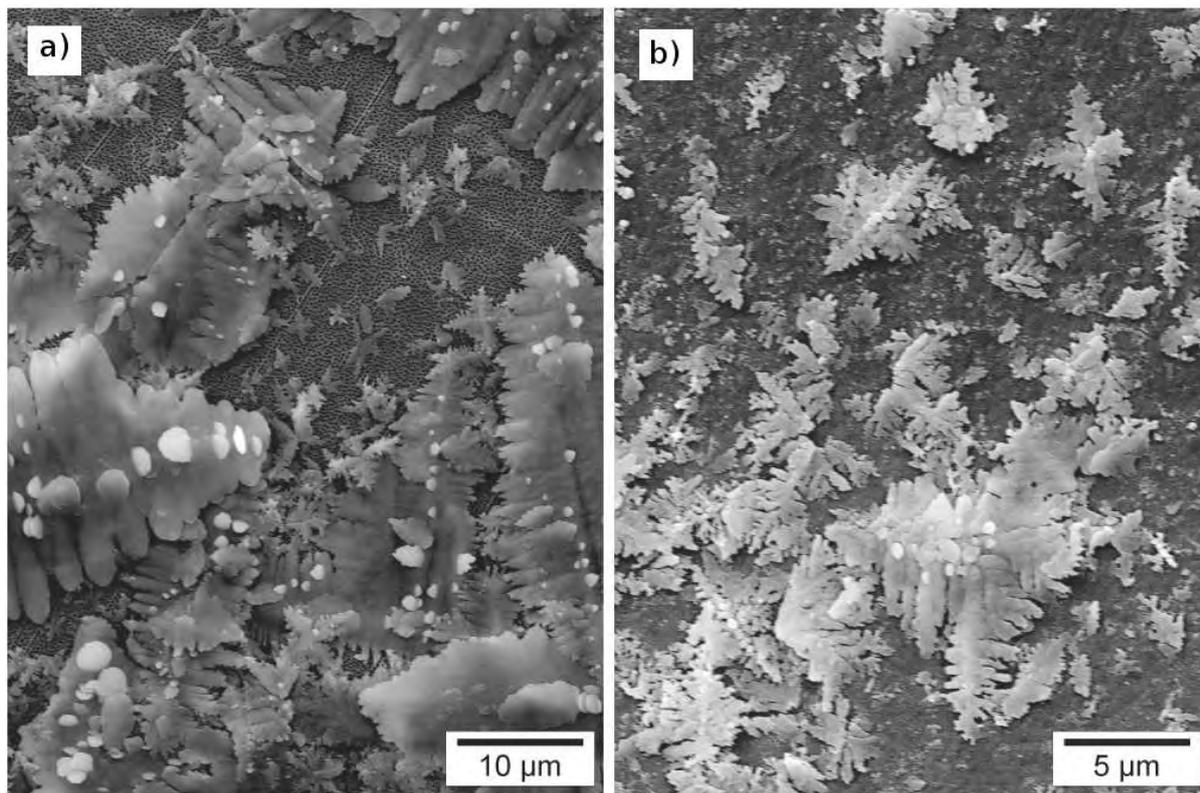


FIG. IV.8: Images MEB de cristaux de BaSO_4 avec : a) $C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$ ($Q_{in,L}=5,4 \text{ ml.s}^{-1}$, $Q_{in,S}=5,7 \text{ ml.s}^{-1}$), b) $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$ ($Q_{in,L}=4,5 \text{ ml.s}^{-1}$, $Q_{in,S}=4,5 \text{ ml.s}^{-1}$).

cessité de forte sursaturation pour permettre la croissance des excroissances (figure IV.9). Il est donc probable que ces cristaux se sont formés au début des fibres creuses, où la sursaturation est la plus forte. De plus leur grande taille s'explique par leur temps de passage important le long de la fibre, ils ont pu croître préférentiellement par rapport aux dendrites apparues plus loin.

A plus forte sursaturation, une nucléation importante et une croissance dendritique ont lieu. La sursaturation est alors consommée rapidement par la précipitation très productive de solide, ce qui limite la croissance des cristaux pour atteindre des tailles importantes observées à faibles concentrations de réactif.

IV.2.4.2 Taille des cristaux

La taille moyenne en nombre des particules de BaSO_4 est obtenue par analyse des images MEB des échantillons prélevés durant la précipitation. La taille moyenne d'une particule est égale au diamètre du disque de surface équivalente. Des expériences ont été réalisées (7 expériences retenues), pour 3 concentrations différentes en réactifs $C_A=C_B=20$,

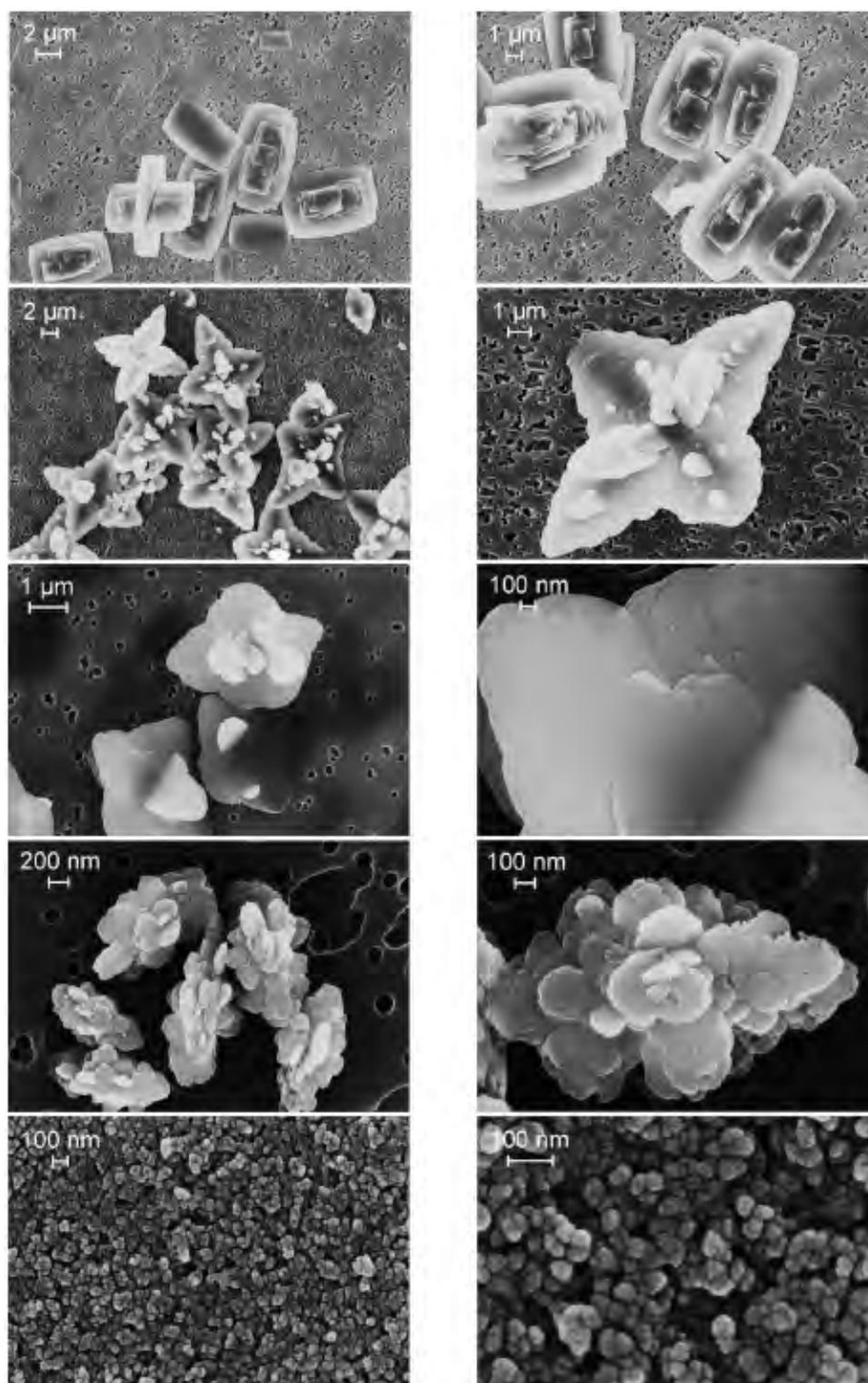


FIG. IV.9: Image MEB de cristaux de BaSO_4 obtenu par Judat et coll. (2004) représentant le faciès en fonction de la sursaturation initiale, de la ligne en haut à la ligne en bas, $S = 50, 250, 1000, 2500$ et 5000 .

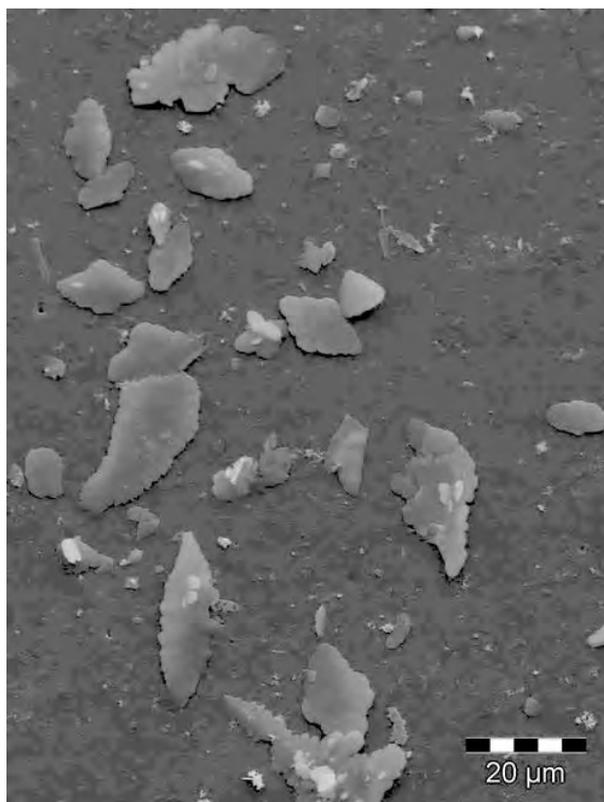


FIG. IV.10: Image MEB de cristaux de BaSO_4 obtenu pour $C_{A,in} = C_{B,in} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ sans l'utilisation d'EDTA. Le contacteur à membrane utilise un module à fibres creuses MiniKros M21M-030-01N (taille moyenne des pore $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, $R = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $L = 20 \text{ cm}$, surface total d'échange $0,026 \text{ m}^2$); $v_{in,L} = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

| Exp. | Nb | C_i (mol.m^{-3}) | $Q_{in,L}$ (ml.s^{-1}) | $Q_{in,S}$ (ml.s^{-1}) | $v_{in,L}$ (m.s^{-1}) | $v_{in,S}$ (m.s^{-1}) | L_{moy} (μm) | cv (-) |
|------|------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------|
| E5 | 488 | 100 | 8,3 | 5,6 | $7,8 \times 10^{-2}$ | $3,1 \times 10^{-5}$ | 0,78 | 0,79 |
| E1 | 1132 | 100 | 6 | 5,6 | $5,6 \times 10^{-2}$ | $3,1 \times 10^{-5}$ | 1,25 | 0,93 |
| E6 | 357 | 100 | 4,5 | 4,5 | $4,2 \times 10^{-2}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ | 0,81 | 1,12 |
| E2 | 129 | 100 | 3,2 | 5,4 | $3,0 \times 10^{-2}$ | $3,0 \times 10^{-5}$ | 0,95 | 0,73 |
| E3 | 393 | 50 | 6 | 6,5 | $5,6 \times 10^{-2}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ | 1,79 | 1,12 |
| E4 | 383 | 50 | 3,7 | 6,5 | $3,5 \times 10^{-2}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ | 2,18 | 1,36 |
| E7 | 546 | 20 | 5,4 | 5,7 | $5,0 \times 10^{-2}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 3,89 | 1,21 |

TAB. IV.3: Mesure de taille sur des échantillons prélevés durant la production de cristaux de BaSO_4 par précipitation dans un module MiniKros.

50 et 100 mol.m^{-3} et différents débits d'alimentation. Les valeurs de concentrations en réactifs et de débits d'alimentation sont indiquées dans le tableau IV.3 ainsi que la taille moyenne en nombre (L_{moy}) et le coefficient de variation (cv) associés. Il est également indiqué le nombre de cristaux (Nb) considéré lors du traitement d'image.

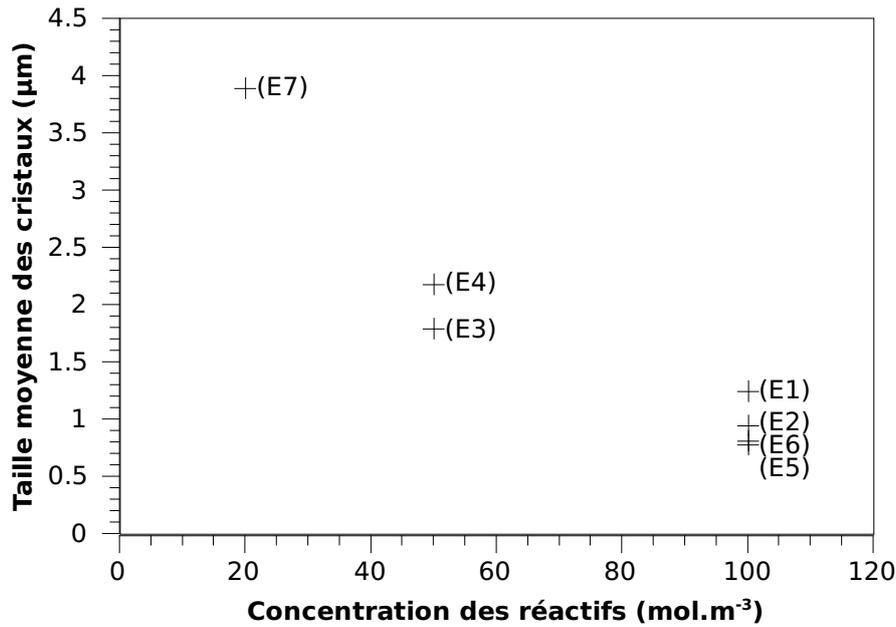


FIG. IV.11: Taille moyenne des cristaux en fonction de la concentration des réactifs indépendamment des conditions d'écoulement.

La figure IV.11 représente la taille moyenne des particules de BaSO₄ en fonction des concentrations des réactifs, indépendamment des conditions d'écoulement. On observe une influence importante de la concentration des réactifs sur la taille moyenne des particules. Lorsque la concentration des réactifs augmente, la taille moyenne des particules diminue. La figure IV.12 représente la distribution en nombre de la taille moyenne des cristaux pour trois concentrations, 20, 50 et 100 mol.m⁻³, et pour approximativement les mêmes conditions d'écoulement $Q_{in,L} \simeq Q_{in,S}$ (Expérience E1, E3 et E7). Lorsque la concentration des réactifs augmente, la diminution de la taille des cristaux s'accompagne d'une augmentation du coefficient de variation (tableau IV.3). Les débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$ ont une influence plus faible sur la distribution en taille que la concentration des réactifs (figure IV.12). Ceci est conforme à la littérature, pour un réacteur avec un écoulement non modifié (Mersmann, 2001).

IV.2.5 Observation des cristaux de BaSO₄ par diffractométrie rayons X

L'observation par diffractométrie rayons X (DRX) d'un échantillon permet d'identifier si le solide est amorphe ou comporte des structures cristallines. Dans le cas d'un cristal, il est possible d'identifier la composition du solide grâce à la position angulaire des pics de diffraction.

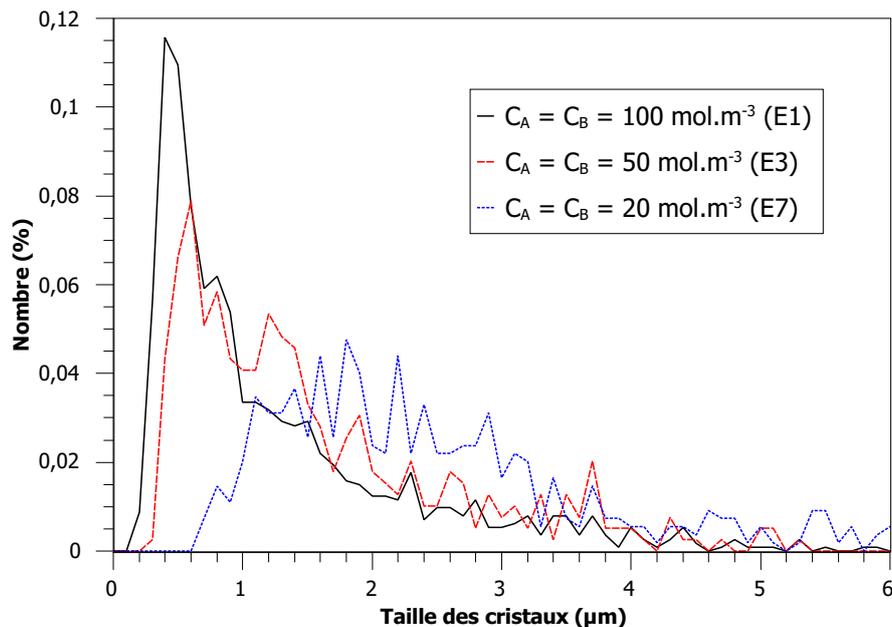


FIG. IV.12: Granulométries en nombre des cristaux de BaSO_4 obtenus pour $Q_{in,L} \simeq Q_{in,S} \simeq 6 \text{ ml.s}^{-1}$ et pour $C_A = C_B = 20, 50$ et 100 mol.m^{-3} .

Les cristaux de BaSO_4 obtenus par précipitation dans les modules fibres creuses ont été caractérisés par la diffractométrie rayons X. Deux concentrations de réactifs ont été étudiées $C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$ et $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$ avec pour les deux cas $v_{in,L} = 5,2 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $v_{in,L} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (soit $Q_{in,S} \simeq Q_{in,L}$). Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.13, respectivement pour les concentrations $C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$ et $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$. Pour les deux concentrations, nous observons des pics caractéristiques d'un solide cristallin, avec l'absence de phase amorphe. Il s'agit d'une structure de baryte.

IV.2.6 Taux de conversion

Le taux de conversion en BaSO_4 , $X_{p,out}$, à la sortie des fibres creuses est mesuré pour une concentration de la solution d'EDTA égale à $C_A = C_B$. D'autre part, le débit d'EDTA, Q_{EDTA} , est égal au débit d'alimentation en ion baryum, c'est-à-dire $Q_{in,L}$.

L'influence de la concentration des réactifs et des débits d'alimentation sur le taux de conversion est étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4, le calcul des incertitudes est détaillé en Annexe D.

Nous observons que le taux de conversion augmente nettement avec la concentration, de 3,7% à 20,5% pour les concentrations respectives de 20 et 50 mol.m^{-3} (C4 et C3).

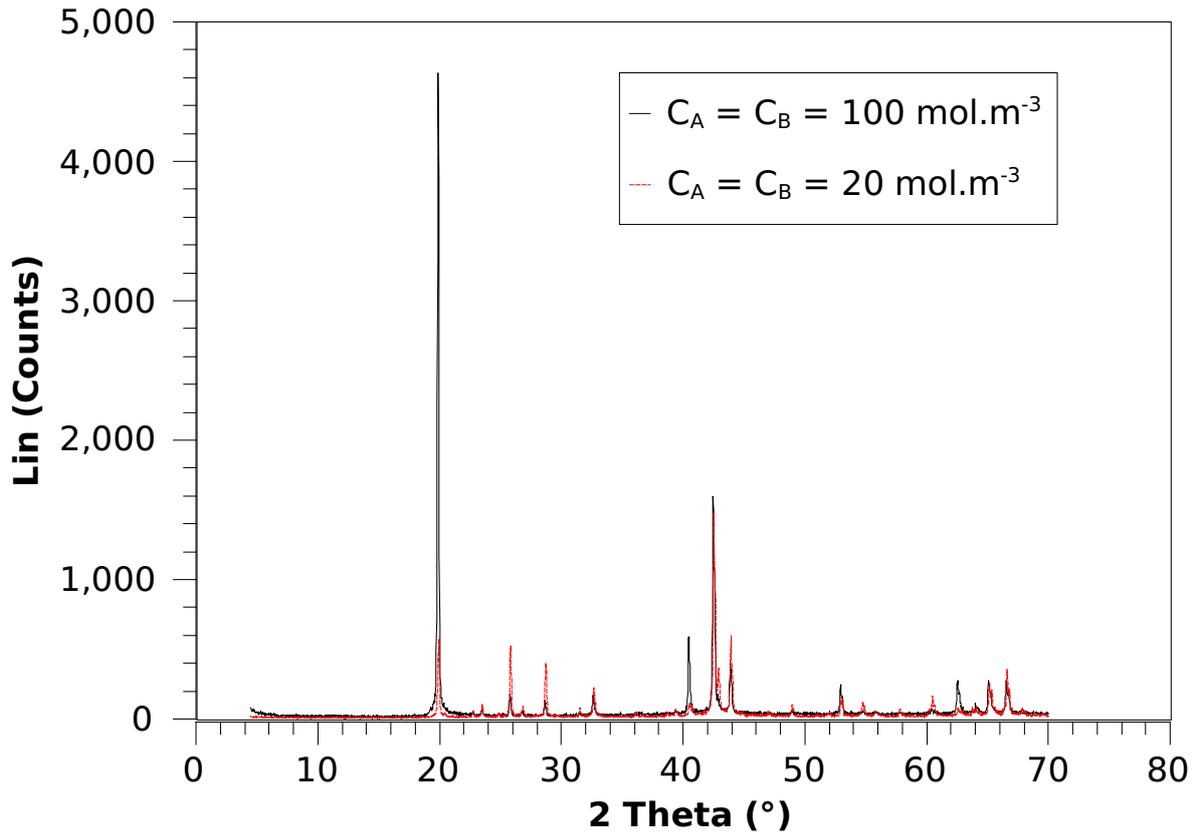


FIG. IV.13: Diffractométrie rayons X d'échantillons de particules de BaSO_4 obtenues pour les concentrations de réactifs $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$ et $C_{A,in} = C_{B,in} = 20 \text{ mol.m}^{-3}$.

| exp. | $C_A=C_B=C_{EDTA}$ (mol.m^{-3}) | $Q_{in,L}=Q_{EDTA}$ (ml.s^{-1}) | $Q_{in,S}$ (ml.s^{-1}) | t_p (s) | $v_{in,L}$ (m.s^{-1}) | $v_{in,S}$ (m.s^{-1}) | $X_{p,out}$ (%) |
|------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| C1 | 100 | 5,5 | 6 | 2,6 | $5,1 \times 10^{-2}$ | $3,37 \times 10^{-5}$ | $23,3 \pm 1,7$ |
| C2 | 100 | 4,3 | 4,6 | 3,4 | $4,0 \times 10^{-2}$ | $2,58 \times 10^{-5}$ | $28,0 \pm 1,7$ |
| C3 | 50 | 5,5 | 6,2 | 2,6 | $5,1 \times 10^{-2}$ | $3,48 \times 10^{-5}$ | $20,5 \pm 2,4$ |
| C4 | 20 | 5,35 | 5,75 | 2,7 | $5,0 \times 10^{-2}$ | $3,23 \times 10^{-5}$ | $3,7 \pm 0,5$ |

TAB. IV.4: Taux de conversion en BaSO_4 mesuré à la sorties des fibres creuses.

Néanmoins, le passage de 50 à 100 mol.m^{-3} est suivi d'une moindre augmentation de 20,5 à 23,3% (C3 et C1). L'augmentation de la concentration des réactifs entraîne une sursaturation plus importante à l'intérieur des fibres (et donc une nucléation et croissance supérieure), qui se traduit par une augmentation de la conversion chimique.

La diminution des débits d'alimentation entraîne une augmentation du temps de passage t_p ,

$$t_p = \frac{V_{mod}}{Q_{in,S}/2 + Q_{in,L}} \quad (\text{IV.3})$$

où $V_{mod} = 22,25 \text{ ml}$ est le volume interne total des fibres creuses du module MiniKros. Pour

une augmentation de 30 % du temps de passage (C1 à C2) on observe une augmentation de 20 % du taux de conversion.

IV.3 Comparaison résultats expérimentaux et résultats de la simulation numérique

La comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques portent sur deux aspects : (i) la localisation du bouchage dans les fibres creuses, et (ii) la taille moyenne des cristaux et le taux de conversion du produit.

IV.3.1 Colmatage des fibres creuses

Le colmatage progressif des fibres creuses peut être expliqué par les profils de concentration des deux solutions de réactifs à l'intérieur des fibres. Les deux réactifs **A** et **B** sont répartis de part et d'autre des lignes d'écoulement, et le mélange se fait par diffusion dans cette zone. Dans le cas de la précipitation, la sursaturation y apparaît, puis la nucléation et la croissance. Si la sursaturation est très proche de la paroi de la fibre, le colmatage est alors possible.

Les simulations du chapitre III, permettent de prédire les zones de sursaturation dans une fibre creuse. La figure IV.14 montre l'image du module MiniModule obtenue par rayons X et la simulation numérique de la sursaturation dans une fibre creuse, pour les mêmes conditions de concentrations en réactifs et de vitesses. La simulation numérique montre une zone de sursaturation élevée au voisinage immédiat de la fibre sur le premier tiers de la longueur. L'hypothèse d'un dépôt de solide à la paroi du fait des cinétiques de nucléation et de croissance est en accord avec la concentration en atome de baryum observée au rayons X.

IV.3.2 Taille des cristaux

La comparaison entre résultats expérimentaux (tableau IV.3) et résultats des simulations numériques est donnée dans le tableau IV.5. On constate que les résultats des simulations sont en accord avec la taille mesurée des cristaux seulement pour une faible concentration des réactifs ($C_A = C_B = 20 \text{ mol.m}^{-3}$).

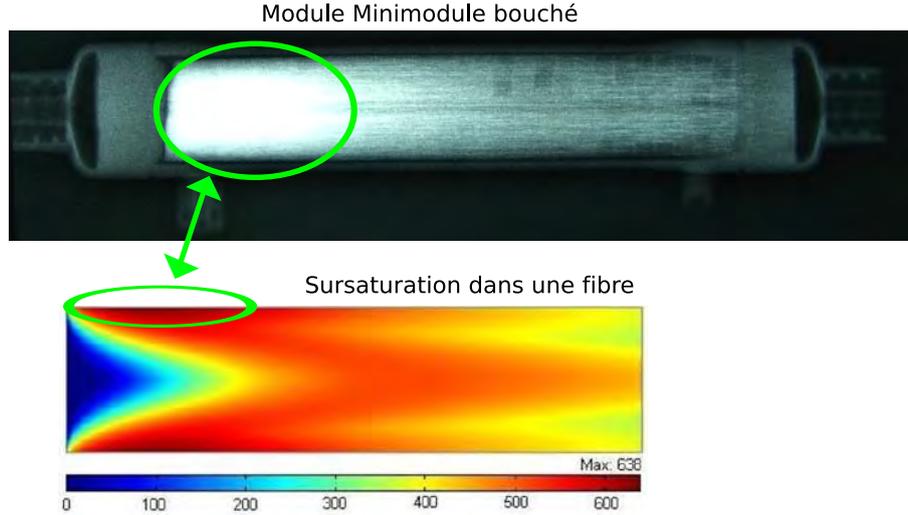


FIG. IV.14: Comparaison entre la zone de forte concentration en atome de baryum observée sur le module MiniModule par rayons X et la zone de forte sursaturation, à la paroi, obtenue par simulation ($R = 110 \mu\text{m}$, $L = 0,115 \text{ m}$, $C_A = C_B = 100 \text{ mol.m}^{-3}$, $v_{in,L} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} = 2,73 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$).

Le modèle prévoit l'augmentation de la taille moyenne des cristaux avec la concentration. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'augmenter les concentrations des réactifs conduit à augmenter la sursaturation dans les fibres et ainsi la croissance des cristaux. Cependant, les résultats expérimentaux prédisent une évolution contraire. En effet, il est montré dans ce chapitre qu'une augmentation de la concentration des réactifs conduit à une nette diminution de la taille moyenne des cristaux. Cette différence peut avoir deux interprétations, (i) les constantes de nucléation et de croissance retenues de la littérature (équations III.5 et III.6, page 70) ne sont pas adaptées à notre procédé, (ii) les lois de nucléation et de croissance ne décrivent pas de façon complète les phénomènes intervenant pendant la cristallisation.

i) Afin d'évaluer la première hypothèse, les constantes de nucléation et de croissance ont été modifiées. Dans un premier temps, la constante de nucléation A ($A=1,46 \times 10^{12} \text{ [nb].m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de l'équation III.6, page 70 est augmentée d'un facteur 100, 1000 et 10 000. L'augmentation de cette constante se traduit par une augmentation de la nucléation. Les résultats des simulations sont présentés dans le tableau IV.6. Nous constatons que l'augmentation de la nucléation entraîne une diminution de la taille des cristaux, mais n'inverse pas la tendance de l'évolution de la taille en fonction de la concentration des réactifs.

Une modification de la constante cinétique de croissance des cristaux, k_g , a également

IV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET COMPARAISON AVEC LES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

| Exp. | C_i (mol.m ⁻³) | $Q_{in,L}$ (ml.s ⁻¹) | $Q_{in,S}$ (ml.s ⁻¹) | $v_{in,L}$ (m.s ⁻¹) | $v_{in,S}$ (m.s ⁻¹) | $L_{moy}^{exp.}$ (μ m) | $cv^{exp.}$ (-) | $L_{moy}^{th.}$ (μ m) | $cv^{th.}$ (-) |
|------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| E5 | 100 | 8,3 | 5,6 | $7,8 \times 10^{-2}$ | $3,1 \times 10^{-5}$ | 0,78 | 0,79 | 8,98 | 0,92 |
| E1 | 100 | 6 | 5,6 | $5,6 \times 10^{-2}$ | $3,1 \times 10^{-5}$ | 1,25 | 0,93 | 9,02 | 0,92 |
| E6 | 100 | 4,5 | 4,5 | $4,2 \times 10^{-2}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ | 0,81 | 1,12 | 9,12 | 0,92 |
| E2 | 100 | 3,2 | 5,4 | $3,0 \times 10^{-2}$ | $3,0 \times 10^{-5}$ | 0,95 | 0,73 | 9,55 | 0,92 |
| E3 | 50 | 6 | 6,5 | $5,6 \times 10^{-2}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ | 1,79 | 1,12 | 6,55 | 0,83 |
| E4 | 50 | 3,7 | 6,5 | $3,5 \times 10^{-2}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ | 2,18 | 1,36 | 6,64 | 0,88 |
| E7 | 20 | 5,4 | 5,7 | $5,0 \times 10^{-2}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 3,89 | 1,21 | 3,29 | 0,80 |

TAB. IV.5: Comparaison entre la taille mesurée expérimentalement pour des échantillons prélevés durant la production de cristaux de BaSO₄ par précipitation dans un module MiniKros, et la taille obtenue par la simulation numérique développée dans le chapitre III.

| | A | A × 100 | A × 1000 | A × 10000 |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $C_A=C_B=52,5$ mol.m ⁻³ | $L_{1,0,out}=4,32$ μ m | $L_{1,0,out}=1,90$ μ m | $L_{1,0,out}=0,98$ μ m | $L_{1,0,out}=0,58$ μ m |
| $C_A=C_B=100$ mol.m ⁻³ | $L_{1,0,out}=6,88$ μ m | $L_{1,0,out}=2,24$ μ m | $L_{1,0,out}=1,18$ μ m | $L_{1,0,out}=0,65$ μ m |

TAB. IV.6: Tailles moyennes obtenues par simulation pour deux concentrations des réactifs **A** et **B** de 52,5 et 100 mol.m⁻³ et pour la constante de nucléation A multipliée par 100, 1 000 et 10 000 ($A=1,46 \times 10^{12}$ [nb].m⁻³.s⁻¹). $L=0,25$ m, $R=5,5 \times 10^{-4}$ m, $v_{in,L}=0,1125$ m.s⁻¹, $v_{in,S}=1,237 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹

été envisagée (équation III.5, page 70). La taille moyenne en nombre des cristaux de BaSO₄ a été calculée pour les valeurs $k_g/2$, k_g et $2k_g$. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.7

| | $k_g/2$ | k_g | $2k_g$ |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $C_A=C_B=52,5$ mol.m ⁻³ | $L_{1,0,out}=2,26$ μ m | $L_{1,0,out}=4,32$ μ m | $L_{1,0,out}=6,93$ μ m |
| $C_A=C_B=100$ mol.m ⁻³ | $L_{1,0,out}=4,07$ μ m | $L_{1,0,out}=6,88$ μ m | $L_{1,0,out}=8,93$ μ m |

TAB. IV.7: Tailles moyennes obtenues par simulation pour deux concentrations des réactifs **A** et **B** de 52,5 et 100 mol.m⁻³ et pour la constante cinétique de croissance k_g multipliées par 1/2, 1 et 2 ($k_g=4 \times 10^{-11}$ m.s⁻¹). $L=0,25$ m, $R=5,5 \times 10^{-4}$ m, $v_{in,L}=0,1125$ m.s⁻¹, $v_{in,S}=1,237 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹

L'augmentation de la cinétique de croissance induit une augmentation de la taille de cristaux. Cependant, l'évolution de la taille moyenne des cristaux avec la concentration des réactifs n'est toujours pas inversée.

Les modifications effectuées sur les constantes A de la nucléation primaire hétérogène et k_g ne permettent donc pas d'obtenir une diminution de la taille moyenne des cristaux avec la concentration.

ii) Une autre explication possible est que les lois de nucléation et de croissance retenues ne décrivent pas de façon suffisante les phénomènes intervenant pendant la cristallisation. Les différentes lois de nucléation et de croissance proposées dans la littérature ont été présentées par Aoun et coll. (1999).

La loi de nucléation utilisée dans le modèle (page 72) utilise un seuil de sursaturation fixé à $S = 1000$. Cette valeur de sursaturation correspond à un point de croisement entre nucléation primaire hétérogène et primaire homogène (figure IV.16). En dessous de cette valeur, seule la nucléation primaire hétérogène est prise en compte. Au dessus de la valeur seuil, seule la nucléation primaire homogène est prise en compte (Wei et Garside, 1997). Dans toutes les simulations effectuées, la sursaturation est toujours inférieure à 1000 impliquant que seule la nucléation primaire hétérogène est prise en compte. La modification de ce point de croisement impliquerait une modification complète de la cinétique de nucléation dans les simulations.

Les lois de nucléation et de croissance pourraient par exemple être modifiées pour : (i) augmenter de façon significative la nucléation primaire homogène pour les sursaturations inférieures à 1000, (ii) prendre en compte deux types de croissance correspondants aux deux faciès observés en MEB (les dendrites et les structures de taille plus importante avec excroissances) apparaissant à différentes sursaturations, (iii) prendre en compte un mécanisme d'agglomération primaire.

Les agglomérats formés par agglomération primaire sont issus d'une croissance anormale des cristaux sous forme de dendrites, de macles (association régulière de cristaux de la même espèce cristalline selon des directions bien déterminées) ou, plus fréquemment, de polycristaux ne possédant pas de symétrie (Puel et coll., 2005). Le processus peut être décrit en imaginant que des nuclei de surface émergent et restent collés à la particule mère. L'agglomération primaire peut être importante lors de la précipitation de composés peu solubles, ce qui est le cas du sulfate de baryum, où la nucléation primaire forme des particules autour desquelles se développent très rapidement des nuclei secondaires. En raison de la faible taille des particules mères, ces amas restent groupés et formés tout ou partie des agglomérats fortement désorganisés et donc microporeux souvent observés avec des composés peu solubles. L'agglomération primaire pourrait correspondre aux structures que nous avons observées à fort grossissement (figure IV.15).

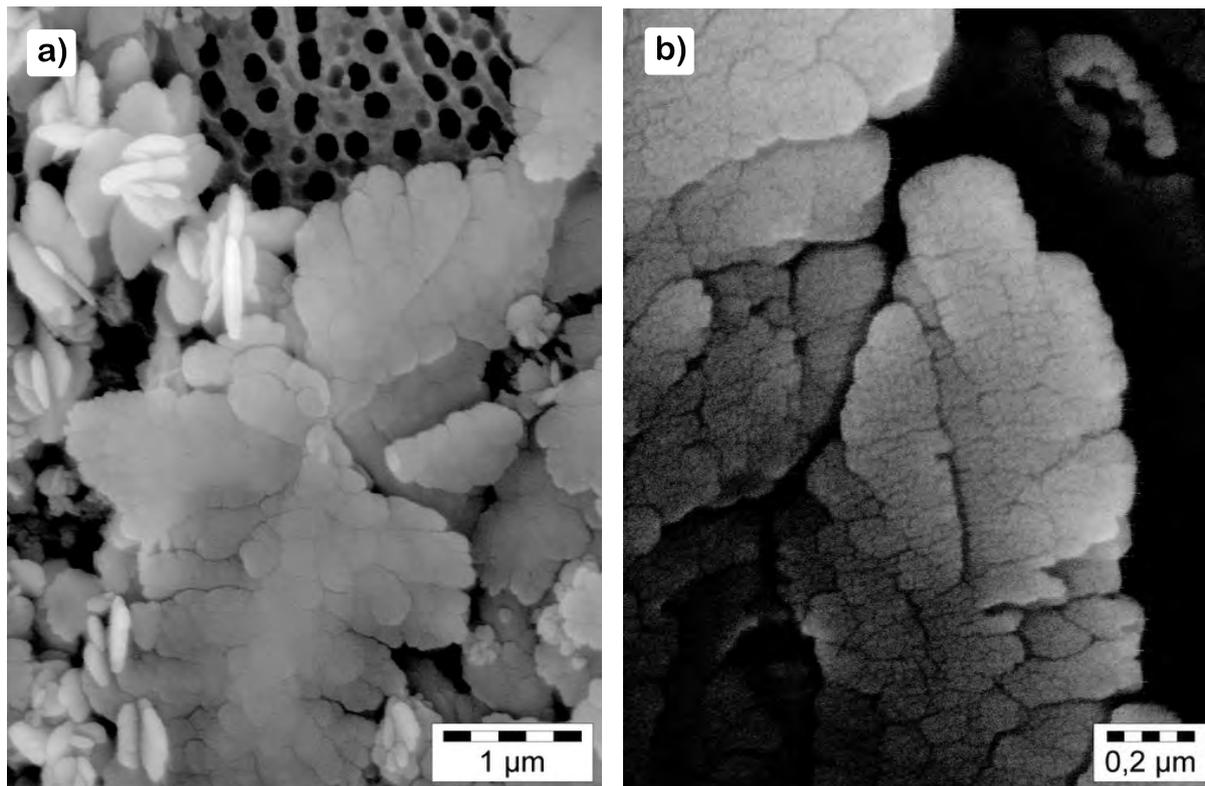


FIG. IV.15: Images MEB de cristaux de BaSO_4 obtenu pour $C_{A,in} = C_{B,in} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$. L'image b) est le zoom de l'image a). Paramètres expérimentaux : module à fibres creuses MiniModule ($R = 110 \text{ }\mu\text{m}$, $L = 11,5 \text{ cm}$, surface total d'échange $0,18 \text{ m}^2$); $v_{in,L} \simeq 5,7 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $v_{in,S} \simeq 2,7 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

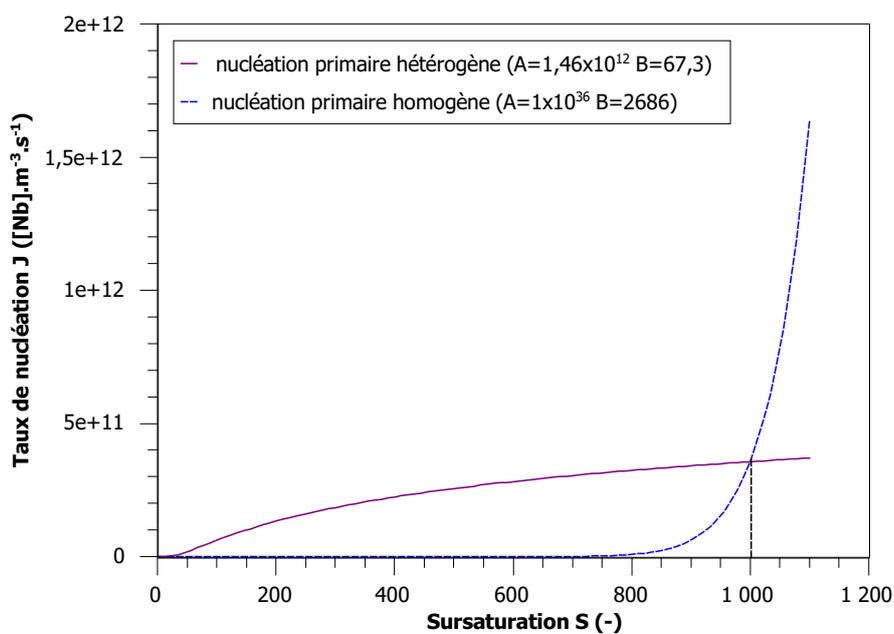


FIG. IV.16: Lois de nucléation, primaire hétérogène et homogène, en fonction du taux sursaturation (Equation III.6).

IV.3.3 Taux de conversion

Le tableau IV.8 présente les taux de conversion obtenus expérimentalement à la sortie du module MiniKros, ainsi que les valeurs des simulations numériques pour les mêmes conditions (concentrations des réactifs, vitesses d'alimentation et géométrie).

| exp. | $C_A = C_B$ (mol.m ⁻³) | $Q_{in,L}$ (ml.s ⁻¹) | $Q_{in,S}$ (ml.s ⁻¹) | $v_{in,L}$ (m.s ⁻¹) | $v_{in,S}$ (m.s ⁻¹) | $X_{p,out}^{exp.}$ (%) | $X_{p,out}^{th.}$ (%) |
|------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| C1 | 100 | 6 | 6 | $5,1 \times 10^{-2}$ | $3,37 \times 10^{-5}$ | $23,3 \pm 1,7$ | 6,4 |
| C2 | 100 | 4,3 | 4,6 | $4,0 \times 10^{-2}$ | $2,58 \times 10^{-5}$ | $28,0 \pm 1,7$ | 8,1 |
| C3 | 50 | 6 | 6,2 | $5,1 \times 10^{-2}$ | $3,48 \times 10^{-5}$ | $20,5 \pm 2,4$ | 4,1 |
| C4 | 20 | 5,35 | 5,75 | $5,0 \times 10^{-2}$ | $3,23 \times 10^{-5}$ | $3,7 \pm 0,5$ | 1 |

TAB. IV.8: Comparaison entre le taux de conversion à la sorties des fibres creuses mesuré expérimentalement, $X_{p,out}^{exp.}$, et théoriquement $X_{p,out}^{th.}$ avec le modèle décrit au chapitre III.

Le taux de conversion est sous estimé par les simulations. Néanmoins, l'évolution prédite par les simulations et celle observée expérimentalement sont identiques. L'augmentation des concentrations des réactifs entraîne une augmentation du taux de conversion, de plus la diminution des débits d'alimentation conduit à augmenter le taux de conversion.

Ces observations ne sont pas incompatibles avec l'hypothèse de l'apparition de la nucléation primaire homogène avant le point de croisement entre nucléation primaire hétérogène et primaire homogène fixé à $S = 1000$ par le modèle. En effet, une nucléation ou/et une croissance plus importante dans le modèle pourrait permettre d'obtenir un taux de conversion supérieur.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre de thèse présente les résultats expérimentaux obtenus pour la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à membrane fibres creuses. La méthodologie retenue cherche à prendre en compte les résultats des simulations numériques pour : (i) stopper la précipitation autant que possible à la sortie des fibres creuses par ajout d'EDTA, (ii) observer le colmatage par Rayons X. Ce chapitre présente aussi la comparaison entre simulations numériques et résultats expérimentaux.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants. Le colmatage des fibres par le sulfate de baryum est effectivement observable par rayons X. La technique d'observation a une résolution de l'ordre de 400 μm . Une fibre individuelle (110 à 500 μm) apparaît comme un trait sur l'image obtenue, et il n'est pas possible de distinguer l'intérieur de la fibre de la membrane proprement dite. Toutefois, la pression à l'entrée du module qui augmente rapidement, et le flux de perméat qui diminue plus lentement confirment que le colmatage des fibres a lieu principalement par bouchage de l'intérieur des fibres par des cristaux nouvellement formés. L'imagerie par rayons X permet d'observer la position de ce colmatage qui commence à l'entrée du module. Par ailleurs, il apparaît qu'un choix approprié du rayon intérieur de la fibre creuse (passer d'une fibre creuse de rayon intérieur de $1,1 \times 10^{-4}$ m à $2,5 \times 10^{-4}$ m) permet de ralentir considérablement le colmatage, au détriment du taux de conversion. Le module MiniKros (rayon intérieur des fibres : $2,5 \times 10^{-4}$ m) ne présente pas de colmatage lors de la préparation de 1,5 l de solution de cristaux de sulfate de baryum.

La comparaison entre résultats de simulations numériques et résultats expérimentaux porte sur deux aspects : (i) localisation du bouchage interne des fibres, et (ii) comparaison des tailles de cristaux et des taux de conversion. Le modèle confirme effectivement la position du bouchage des fibres qui commence près de l'entrée côté alimentation. Cependant, les tailles de cristaux et les taux de conversion mesurés expérimentalement concordent relativement peu avec les valeurs prédites par les résultats des simulations numériques en particulier l'évolution de la taille des cristaux avec la concentration en réactifs.

Ceci peut être dû à des constantes de cinétiques de nucléation et de croissance inadaptées à notre protocole qui permet de stopper la formation des cristaux à un temps donné. En effet, l'utilisation de l'EDTA permet de stopper la nucléation et la croissance à la sortie des fibres creuses, alors que le phénomène de croissance n'est pas terminé. La détermination des constantes de précipitation est difficile, en raison des valeurs élevées de nucléation et de croissance. Elles sont généralement mesurées après quelques minutes (Aoun *et coll.*, 1996), alors que le temps de passage dans les fibres est de l'ordre de 2 à 4 s. Il apparaît donc nécessaire d'étudier plus précisément les constantes cinétiques de la précipitation du BaSO_4 dans le cas d'un contacteur à fibres creuses.

Conclusion

Les procédés membranaires sont utilisés depuis quelques années pour la préparation d'émulsions et de particules. Les mécanismes mis en oeuvre lors de la préparation d'émulsions sont la formation de gouttes en sortie des pores de la membrane, qui se détachent sous l'effet du taux de cisaillement créé par l'écoulement de la phase dispersée.

Le contacteur à membrane mettant en jeu une réaction chimique entre deux phases miscibles présente une configuration de mise en oeuvre identique à celle utilisée pour l'émulsification membranaire. Cependant les mécanismes physico-chimiques mis en jeu sont très différents : d'une part le mélange des espèces en présence dans le module se fait par diffusion, et d'autre part, a lieu une ou plusieurs réactions chimiques entre les réactifs. Les conditions de mélange sont donc primordiales.

La précipitation est une opération du génie des procédés qui met en jeu plusieurs mécanismes et processus élémentaires à l'échelle moléculaire. Il est important de contrôler le mélange entre les réactifs pour pouvoir maîtriser la production de cristaux. Les potentialités d'un contacteur à fibres creuses pour la précipitation sont envisagées dans cette thèse de Doctorat.

Un modèle numérique résolu avec un logiciel de modélisation multiphysique Comsol a été développé afin de déterminer l'écoulement et la répartition des espèces chimiques au sein d'un contacteur membranaire pour une réaction du second degré. La vitesse et les concentrations des réactifs **A** et **B** et du produit **C** ont été obtenues par résolution des équations de *Navier-Stokes* et de convection-diffusion.

Nos résultats montrent que le mélange des espèces **A** et **B** est obtenu par diffusion des deux espèces le long des lignes de courant séparant les deux réactifs. La largeur de la zone de mélange est de quelques centaines de microns. Sa valeur est fonction des coefficients de diffusion des espèces **A** et **B** et des vitesses d'introduction côté rétentat et perméat. Pour cette application, un module à fibres creuses est particulièrement intéressant, car le faible rayon interne conduit les espèces **A** et **B** à être présentes dans toute la fibre,

permettant d'obtenir une conversion élevée. Le diamètre intérieur des fibres d'un module fibres creuses peut être compris entre 200 et 1000 μm), on peut parler alors de dispositif de micro-mélange. En raison de la faible dimension des fibres, il est possible d'en avoir un grand nombre, d'où de grandes surfaces d'échange. Les membranes fibres creuses pourraient ainsi être une alternative aux micro-réacteurs destinés pour des applications industrielles nécessitant un contrôle précis et sécurisé des réactions complexes.

Le modèle portant sur la réaction du second degré a été modifié afin de modéliser la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses. La précipitation du sulfate de baryum est une réaction modèle très utilisée pour caractériser les conditions de mélange des réacteurs. Cette modification du modèle a consisté à ajouter les équations des cinétiques de nucléation et de croissance ainsi que les équations des moments pour la Distribution des Tailles de Cristaux (DTC) en nombre.

Ce modèle permet de déterminer le profil des différents paramètres à l'intérieur d'une fibre creuse : vitesse, degré de sursaturation, taille moyenne en nombre des cristaux, coefficient de variation de la DTC, débit de cristaux, et conversion chimique du produit.

Le mélange entre les deux espèces **A** et **B** se fait par diffusion le long des lignes de courant séparant les deux réactifs. Par conséquent, les grandeurs relatives à la précipitation apparaissent préférentiellement dans cette zone : la sursaturation, puis la nucléation et la croissance des cristaux. Certaines parties de la fibre développent ainsi une sursaturation plus élevée proche de la paroi, et l'on peut envisager qu'elles seront propices au phénomène de bouchage.

Le modèle prédit en sortie de la fibre des valeurs moyennes de sursaturation non nulles, indiquant que la précipitation entre les deux réactifs continue après la sortie des fibres.

Afin d'évaluer la validité du modèle, un protocole expérimental a été mis au point pour étudier la précipitation du sulfate de baryum dans un contacteur à fibres creuses. Un protocole a été établi pour arrêter la précipitation immédiatement à la sortie des fibres creuses grâce à l'ajout d'EDTA. En effet, l'utilisation de l'EDTA permet de stopper la nucléation et la croissance à la sortie des fibres creuses.

Pour un petit rayon interne des fibres, il se produit un colmatage dû aux cristaux nouvellement formés. Une méthode de caractérisation du colmatage par rayons X a été développée. Il a été possible d'observer la position du colmatage qui commence à l'entrée du module. Le modèle confirme effectivement la position du bouchage des fibres com-

mençant près de l'entrée côté alimentation. Cependant, les tailles de cristaux et les taux de conversion mesurés expérimentalement concordent relativement peu avec les valeurs prédites par les résultats des simulations numériques, en particulier l'évolution de la taille des cristaux avec la concentration en réactifs.

Ceci peut être dû à des lois de nucléation et/ou de croissance inadaptées à notre protocole qui nous permet de stopper la formation des cristaux à un temps donné. En effet, l'utilisation de l'EDTA permet de stopper la nucléation et la croissance à la sortie des fibres creuses, alors que le phénomène de croissance n'est pas terminé, de plus le temps de passage dans les fibres est rapide, de l'ordre de 2 à 4 s.

Il est également possible que des phénomènes non pris en compte par le modèle, comme l'agglomération primaire, ait lieu durant la production de cristaux, jusqu'à présent négligé dans d'autres procédés. En effet, le taux de conversion mesuré est très nettement supérieur à celui prédit par les simulations montrant que soit le modèle sous-estime la nucléation et/ou la croissance, soit un autre mécanisme de production de masse solide se produit, comme l'agglomération primaire. Il apparaît donc nécessaire, par l'analyse d'image MEB des cristaux formés, d'identifier les différents mécanismes de croissance et d'agglomération qui se produisent dans les premières secondes de la précipitation afin de modifier les lois de précipitation utilisées dans le modèle.

Au cours de cette thèse, il a été démontré l'intérêt de l'utilisation des contacteurs à fibre creuses pour le contrôle d'une réaction chimique, ainsi que la faisabilité d'utiliser ce procédé pour la production de cristaux par précipitation. Le protocole expérimental développé a mis en évidence les lacunes des lois habituellement utilisées dans la littérature pour modéliser la précipitation du sulfate de baryum. Il est par conséquent suggéré de réaliser une recherche approfondie sur les lois de précipitation à utiliser dans le modèle numérique.

Perspectives

Les perspectives de mon travail de thèse portent sur différents aspects autres que l'amélioration du modèle, notamment : (i) l'optimisation du procédé de précipitation par membranes fibres creuses et sa validation, (ii) l'utilisation de la technique d'injection d'EDTA pour caractériser la précipitation du sulfate de baryum, (iii) le développement de nouvelles méthodologies associant précipitation et procédés membranaires.

L'optimisation du procédé de précipitation par membrane fibres creuses nécessite un développement de la conception des modules fibres creuses. Comme nous l'avons vu, le débit de fluide tout au long de la fibre permet d'éloigner les cristaux nouvellement formés et de prévenir dans une certaine mesure le colmatage des fibres. Cependant, le débit plus faible près de l'entrée des fibres n'empêche pas le colmatage pour les fibres de plus faible rayon. Afin de prévenir ce phénomène, il serait intéressant de concevoir un dispositif, permettant par exemple (i) d'annuler la précipitation près de l'entrée en créant une zone d'injection d'eau seule, (ii) de modifier la perméabilité le long des fibres afin de contrôler les débits de perméat.

Le procédé de précipitation par membrane fibres creuses doit aussi être validé par la comparaison avec d'autres dispositifs de précipitation, comme le micro-mélangeur en T, ou le jet d'impact. La comparaison avec ces autres techniques devra porter sur : la distribution de la taille des cristaux obtenus, le taux de conversion du produit, et les débits traités. Dans cet objectif, la précipitation d'un produit destiné à une production industrielle pourra être étudiée.

La technique d'injection d'EDTA que j'ai développée au cours de ma thèse peut également être intéressante pour établir de nouvelles connaissances sur la précipitation du sulfate de baryum. L'injection d'EDTA peut permettre de figer à un instant (t) les cristaux de sulfate de baryum formés en stoppant les phénomènes de nucléation et de croissance.

La technique d'EDTA pourrait être mise en oeuvre dans un mélangeur en T : les deux produits précipitent à la sortie du mélangeur en T, tandis que l'EDTA est injecté à une longueur (l) d'un capillaire placé en sortie du mélangeur en T. En faisant varier la longueur (l), on stoppe le développement des cristaux à différents temps de formation. Ce protocole permettrait d'acquérir des informations sur la formation des cristaux du sulfate de baryum au cours du temps. De plus, cette technique est transposable à la précipitation d'autres produits comme le carbonate de calcium.

Un autre aspect porte sur le développement d'autres procédés associant précipitation et membranes. Dans la partie bibliographique, nous avons décrit en détail l'émulsification membranaire développée depuis une quinzaine d'années pour la préparation d'émulsions. Une perspective de ce travail de thèse est d'étudier le procédé membranaire pour la cristallisation en émulsion. La cristallisation en émulsion consiste à préparer deux émulsions contenant chacune une substance, à partir desquelles se produit la cristallisation ([Adityawarman *et coll.*, 2005](#)). Cette méthodologie permet d'obtenir des particules de petite taille avec un faible coefficient de variation. Ce travail devra comporter une étude des paramètres expérimentaux pour un produit donné, le développement d'un modèle pour prédire les caractéristiques du produit cristallisé, et la comparaison avec d'autres techniques de cristallisation en émulsion.

Par ailleurs, le modèle numérique est modifié actuellement dans le cadre d'un sujet de recherche de Master en Génie des Procédés pour l'étude approfondie des conditions de mélange dans un contacteur à fibres creuses. Ce travail comprend une simulation numérique ainsi qu'une validation expérimentale à partir des réactions parallèles dites de Dushman ([Fournier *et coll.*, 1996](#)).

Calcul du coefficient d'activité ionique moyen γ avec la méthode de Bromley

Le coefficient d'activité ionique moyen d'un sel 12, γ_{12} , se trouvant dans une solution constituée de plusieurs espèces chimiques est donné par (Bromley, 1973) :

$$\log \gamma_{12} = \frac{-A_\gamma |Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|Z_1 Z_2|}{|Z_1| + |Z_2|} \left[\frac{F_1}{|Z_1|} + \frac{F_2}{|Z_2|} \right] \quad (\text{A.1})$$

où A_γ est la constante de *Debye-Hückel*, égale à $0,511 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ à 25°C , I est la force ionique de la solution, Z_1 et Z_2 désignent les nombres de charges, respectivement, des cations et des anions, et F_1 et F_2 sont des fonctions calculées par les équations suivantes :

$$F_1 = \dot{B}_{12} \bar{Z}_{12}^2 C_2 + \dot{B}_{14} \bar{Z}_{14}^2 C_4 + \dot{B}_{16} \bar{Z}_{16}^2 C_6 + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$F_2 = \dot{B}_{12} \bar{Z}_{12}^2 C_1 + \dot{B}_{32} \bar{Z}_{32}^2 C_3 + \dot{B}_{52} \bar{Z}_{52}^2 C_5 + \dots \quad (\text{A.3})$$

Il convient de noter que les nombres impairs, dans les indices des équations précédentes, désignent les cations alors que les nombres pairs désignent les anions de la solution. La moyenne des nombres de charge (\bar{Z}_{+-}) et les variables, \dot{B}_{+-} , sont calculées à partir des équations suivantes :

$$\bar{Z}_{+-} = \frac{|Z_+| + |Z_-|}{2} \quad (\text{A.4})$$

$$\dot{B}_{+-} = \frac{(0,06 + 0,6B_{+-})|Z_+ Z_-|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_+ Z_-|} I\right)^2} + B_{+-} \quad (\text{A.5})$$

A. CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ IONIQUE MOYEN γ AVEC LA MÉTHODE DE BROMLEY

| Cation | B_+ (kg.mol ⁻¹) | δ_+ | Anion | B_- (kg.mol ⁻¹) | δ_- |
|------------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| K ⁺ | -0,0452 | -0,079 | Cl ⁻ | 0,0643 | -0,067 |
| Ba ²⁺ | 0,0022 | 0,098 | SO ₄ ²⁻ | 0,0000 | -0,400 |

TAB. A.1: Valeurs des constantes B_+ , B_- , δ_+ et δ_- de la méthode de *Bromley* pour des ions dans une solution aqueuse à 25°C ([Bromley, 1973](#)).

La constante B_{+-} du sel est définie par l'équation :

$$B_{+-} = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_- \quad (\text{A.6})$$

Les termes de l'équation [A.6](#) du calcul de B_{+-} sont spécifiques à chaque ion et les valeurs individuelles peuvent être trouvées dans la littérature (par exemple ([Bromley, 1973](#))).

De plus, la force ionique de la solution peut être calculée par :

$$I = \frac{\sum C_i Z_i^2}{2} \quad (\text{A.7})$$

Le coefficient d'activité ionique moyen est calculé, comme exemple, pour une solution de 0,1 mol.m⁻³ de BaCl₂ et de 0,1 mol.m⁻³ de K₂SO₄. Les valeurs des constantes B_+ , B_- , δ_+ et δ_- des ions associés à cette solution sont données dans le tableau [A.1](#). Le tableau [A.2](#) donnent les valeurs de γ_{12} pour quelques valeurs de concentration de BaCl₂ et K₂SO₄.

Assignons des nombres à chaque ion :

$$1 \rightarrow \text{Ba}^{2+} \quad 3 \rightarrow \text{K}^+$$

$$2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \quad 4 \rightarrow \text{Cl}^-$$

$$|Z_1| = |Z_2| = 2$$

$$|Z_3| = |Z_4| = 1$$

$$I = \frac{(0,1 \times 2^2) + (0,1 \times 2^2) + (0,2 \times 1^2) + (0,2 \times 1^2)}{2} = 0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\bar{Z}_{12} = \frac{2+2}{2} = 2; \quad \bar{Z}_{14} = \frac{2+1}{2} = 1,5; \quad \bar{Z}_{32} = \frac{1+2}{2} = 1,5$$

$$B_{12} = 0,0022 + 0 + 0,098 \times (-0,4) = -0,037 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$B_{14} = 0,0022 + 0,0643 + 0,098 \times (-0,067) = 0,06 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$B_{32} = -0,0452 + 0 + (-0,079) \times (-0,4) = -0,0136 \text{ kg.mol}^{-1}$$

| | | | | | |
|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{BaCl_2} = C_{K_2SO_4}$ (mol.m ⁻³) | 5 | 20 | 50 | 52.5 | 100 |
| γ_{12} | 0,506 | 0,313 | 0,210 | 0,205 | 0,162 |

TAB. A.2: Valeurs de γ_{12} pour quelques valeurs de concentration de BaCl₂ et K₂SO₄

$$\dot{B}_{12} = \frac{(0,06 + 0,6 \times (-0,037)) \times 4}{\left(1 + \frac{1,5}{4} \times 0,6\right)^2} + (-0,037) = 0,0562 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$\dot{B}_{14} = \frac{(0,06 + 0,6 \times 0,06) \times 2}{\left(1 + \frac{1,5}{2} \times 0,6\right)^2} + 0,06 = 0,1513 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$\dot{B}_{32} = \frac{(0,06 + 0,6 \times (-0,0136)) \times 2}{\left(1 + \frac{1,5}{2} \times 0,6\right)^2} + (-0,0136) = 0,0357 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$F_1 = 0,1513 \times 2^2 \times 0,1 + 0,1513 \times 1,5^2 \times 0,2 = 0,1286$$

$$F_2 = 0,1513 \times 2^2 \times 0,1 + 0,0357 \times 1,5^2 \times 0,2 = 0,0765$$

$$\log \gamma_{12} = \frac{-0,511 \times 4 \times \sqrt{0,6}}{1 + \sqrt{0,6}} + \frac{4}{2+2} \left[\frac{0,1286}{2} + \frac{0,0765}{2} \right] = -0,789$$

$$\gamma_{12} = 0,162$$

Equation de la position de la zone de mélange

Il s'agit de déterminer la position de la zone de mélange dans un contacteur à membrane tubulaire. Nous considérons deux liquides **non miscibles**. Les débits en alimentation en entrée $Q_{in,L}$ et côté perméat $Q_{in,S}$ sont égaux :

$$Q_{in,L} = Q_{in,S} \quad (\text{B.1})$$

Nous considérons la vitesse de perméation, $v_{in,S}$, continue et constante le long de la paroi interne de la membrane.

L'écoulement est laminaire, nous avons donc un profil parabolique d'écoulement :

$$v(r, z = 0) = 2 \left[v_{in,L} + \frac{2v_{in,S}}{R} z \right] \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{B.2})$$

où v est la vitesse d'écoulement à la position r , $v_{in,L}$ la vitesse moyenne d'alimentation à l'entrée de la membrane et R le rayon interne de la membrane.

Le débit introduit côté perméat le long de la membrane de 0 à z , $Q'_{in,S}$ est donné par :

$$Q'_{in,S}(z) = v_{in,S} 2R\pi z \quad (\text{B.3})$$

A $z = L$, nous avons :

$$Q_{in,S} = v_{in,S} 2R\pi L \quad (\text{B.4})$$

Par ailleurs, on connaît le débit en alimentation côté rétentat $Q_{in,L}$ qui n'est pas fonction de z :

$$Q_{in,L} = v_{in,S} R^2 \pi \quad (\text{B.5})$$

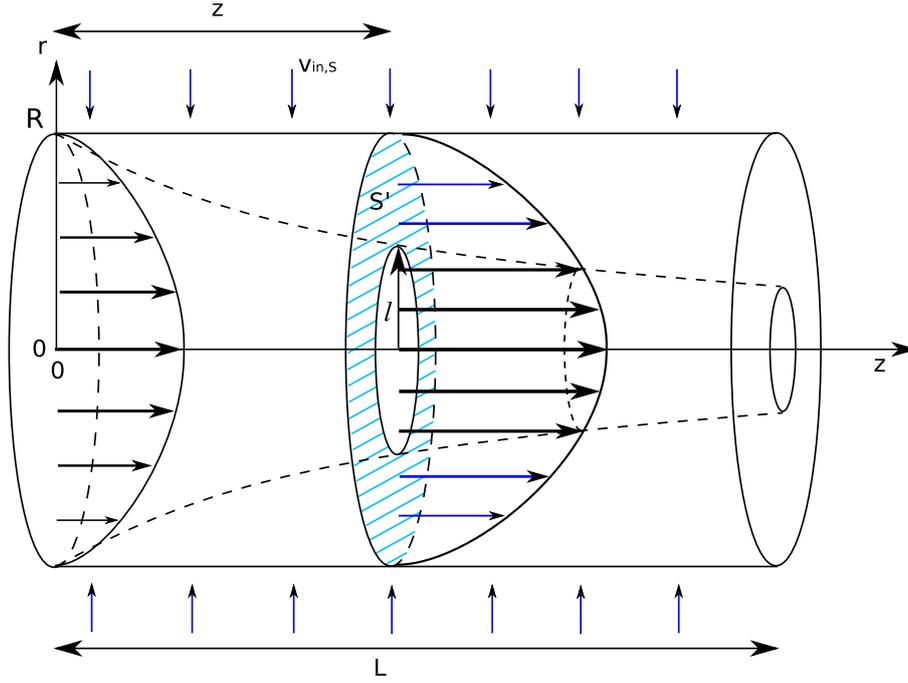


FIG. B.1: Représentation de l'écoulement laminaire à l'intérieur d'un contacteur membranaire tubulaire.

Puisque les deux liquides sont non miscibles, on peut déterminer le débit $Q'_{in,S}$ à la section de position z en intégrant la vitesse locale. Le débit introduit côté perméat de 0 à z est égal au débit intégré sur la surface S' qui correspond à la révolution de la position $R - l$ à R autour de l'axe $(0-z)$, voir figure B.1 :

$$Q'_{in,S}(z) = \iint_{S'} v \, dr dz \quad (\text{B.6})$$

On obtient :

$$Q'_{in,S}(z) = v_{in,L} \pi R^2 \left(\frac{z}{L} + 1 \right) \left(1 - \frac{l^2}{R^2} \right)^2 \quad (\text{B.7})$$

D'après les équations B.1, B.4 et B.5, on a :

$$v_{in,S} = v_{in,L} \frac{R}{2L} \quad (\text{B.8})$$

En remplaçant $v_{in,S}$ par $v_{in,L}$ dans l'équation B.3, on obtient :

$$Q'_{in,S} = v_{in,L} \pi \frac{R^2}{L} z \quad (\text{B.9})$$

Les deux équations B.7 et B.9 nous permettent alors de déterminer la position de la zone de mélange l en fonction de z :

$$l(z) = R \sqrt{1 - \sqrt{\frac{z}{z+L}}} \quad (\text{B.10})$$

Réalisation d'un turbidimètre

J'ai réalisé un turbidimètre, l'électronique provenant en grande partie d'un schéma de montage d'un luxmètre¹ et la tête de mesure a été réalisée au LAGEP avec l'aide du technicien Jean-Pierre VALOUR.

C.1 Electronique

La partie mesure est basée sur le schéma d'un luxmètre élaboré à partir d'une photodiode BPW21 (figure C.1). Une alimentation symétrique a été réalisée pour son alimentation ainsi qu'une alimentation stabilisée de précision pour l'alimentation d'une LED (bleu - 470nm) utilisée comme source lumineuse pour la mesure.

C.1.1 Nomenclature

| | | |
|-----------------|----------------|---------------------------------|
| Résistances | R1 | 18 k Ω |
| | R2, R7 | 15 k Ω |
| | R3, R5 | 11 k Ω - 1% |
| | R4, R6, R8, R9 | 100 k Ω - 1% |
| | R10 | 470 ohms |
| | Ajustable | P1, P3 |
| P2 | | 2,2 k Ω - 20 tours |
| Condensateur | C1 | 10 μ F - Tantale goutte |
| | C2, C3 | 10 μ F ou 22 μ F - 16 V |
| Capteur | D1 | BPW 21 |
| Circuit intégré | CI1, CI2, CI3 | TL 081 + support 8 broches DIL |

¹Il s'agit d'un montage de luxmètre proposé sur le site : <http://pagesperso-orange.fr/doumai/Luxm%E8tre/Luxm%E8tre%202.htm>

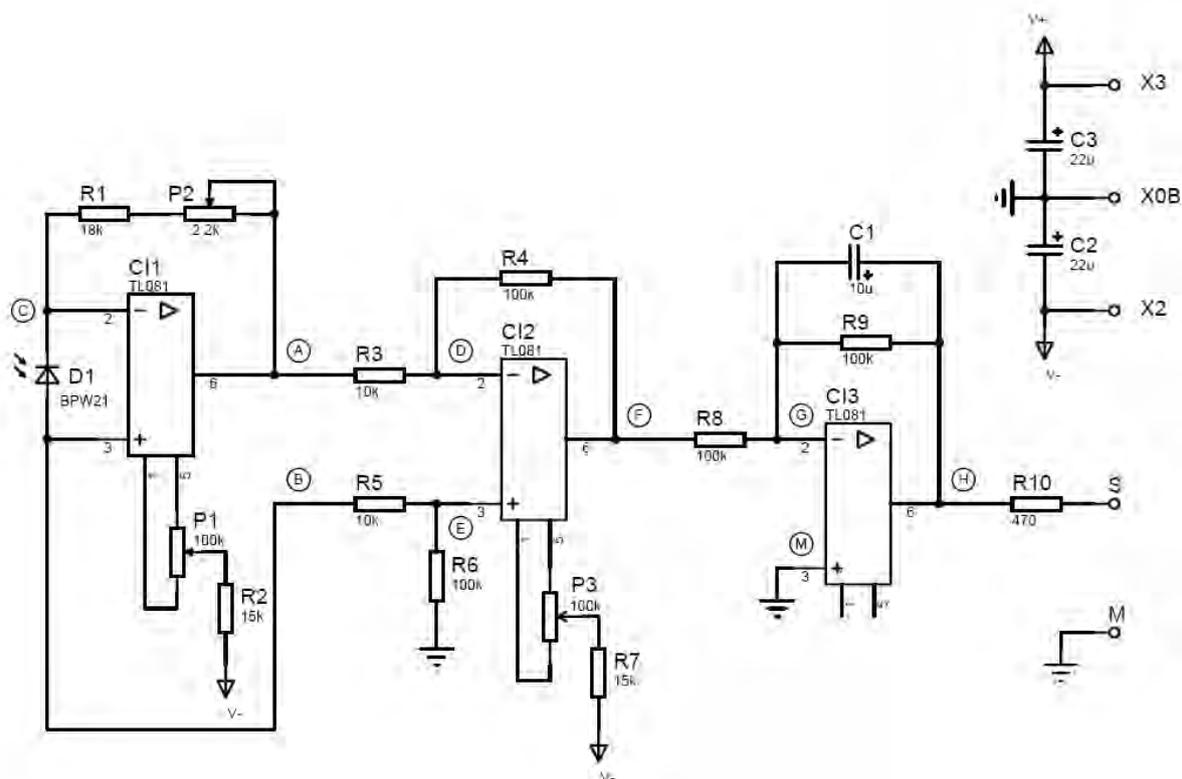


FIG. C.1: Schéma structurel de la partie de mesure de l'intensité lumineuse

C.1.2 Fonctionnement

La photodiode BPW 21 a une sensibilité de $10 \text{ nA} / \text{lux}$. Le circuit IC1 est monté en convertisseur courant / tension. On considère que l'ensemble R1+P2 a pour valeur $20 \text{ k}\Omega$. Pour 1 lux, la tension de sortie différentielle sera de $10 \text{ nA} \times 20 \text{ k} = 200 \text{ }\mu\text{V}$. Le circuit IC2 est un amplificateur différentiel avec comme caractéristique un coefficient d'amplification de 10. Pour 1 lux, la tension de sortie sera donc de $200 \text{ }\mu\text{V} \times 10 = 2 \text{ mV}$. Le circuit IC3 est un filtre passe bas du premier ordre. Le coefficient d'amplification de la structure est de 1. Pour un éclairage de 1000 lux, la grandeur de la tension de sortie du circuit sera donc de $1000 \times 2 \text{ mV} = 2 \text{ V}$.

C.1.3 Réglages

Il faut dans un premier temps obturer la photodiode avec un ruban adhésif noir, ensuite on peut ajuster P1 pour que la tension V_{AM} soit nulle. Le calibre du voltmètre doit être le plus petit possible. On ajuste alors P3 pour que la tension V_{SM} soit nulle. Les deux composants R1 et P2 peuvent être remplacés par deux résistances de $10 \text{ k}\Omega$ à 1% si la mesure de l'intensité n'est pas critique.

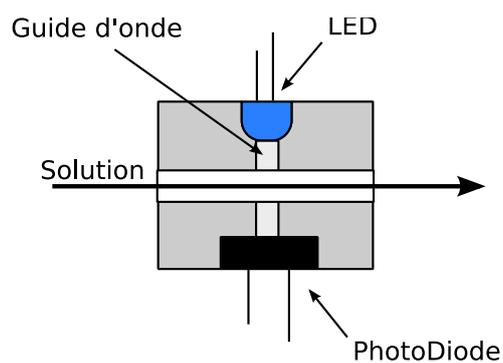


FIG. C.2: Schéma de la tête de mesure du turbidimètre

C.2 Tête de mesure

Il s'agit d'un cylindre en plastique opaque à l'intérieur duquel circule la solution à étudier. Perpendiculairement à l'écoulement, une LED éclaire la solution via un guide d'onde. En face de ce dernier, un deuxième guide d'onde recueille la luminosité incidente et l'envoie sur la photodiode (figure C.2). Ce jeu de guide d'onde permet de minimiser la perturbation de la mesure due à la luminosité de diffusion.

Calcul de l'incertitude pour la mesure du taux de conversion

L'équation permettant de calculer le taux de conversion $X_{p,out}$ est donnée par (équation IV.1, page 90 :

$$X_{p,out} = \frac{N_{BaSO_4s}}{N_i} = \frac{m_{BaSO_4}}{W_{BaSO_4} \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{C_i Q_i} \quad (D.1)$$

où i est l'espèce **A** ou **B**, N_{BaSO_4s} est le débit molaire de $BaSO_4$ sous forme solide. N_i est le débit molaire en réactif i . Si les concentrations initiales de **A** et **B**, ou bien si les débits d'alimentation $Q_{in,L}$ et $Q_{in,S}$ sont différents, on considère pour le calcul la plus petite valeur de N_i .

L'équation D.1 peut également s'écrire :

$$X_{p,out} = \frac{m_{BaSO_4} Q_{tot}}{W_{BaSO_4} \Delta V C_i Q_i} \quad (D.2)$$

où $Q_{tot} = Q_{in,L} + Q_{in,S} + Q_{EDTA}$.

L'équation D.2 est écrite sous forme logarithme :

$$\ln(X_{p,out}) = \ln(m_{BaSO_4}) + \ln(Q_{tot}) - \ln(W_{BaSO_4}) - \ln(\Delta V) - \ln(C_i) - \ln(Q_i) \quad (D.3)$$

| Incertitude | $\Delta Q_{in,L}$ | $\Delta Q_{in,S}$ | ΔQ_{EDTA} | Δm_{BaSO_4} | $\Delta(\Delta V)$ |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Valeur | 0,1 ml.s ⁻¹ | 0,1 ml.s ⁻¹ | 0,1 ml.s ⁻¹ | 5 × 10 ⁻⁴ g | 1 × 10 ⁻² ml |

TAB. D.1: Valeurs des incertitudes pour le calcul de l'erreur sur le taux de conversion.

L'équation D.3 est dérivée puis majorée :

$$\frac{\Delta X_{p,out}}{X_{p,out}} = \frac{\Delta m_{BaSO_4}}{m_{BaSO_4}} + \frac{\Delta Q_{in,L}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta Q_{in,S}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta Q_{EDTA}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta W_{BaSO_4}}{W_{BaSO_4}} + \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} + \frac{\Delta C_i}{C_i} + \frac{\Delta Q_i}{Q_i} \quad (D.4)$$

Les incertitudes ΔW_{BaSO_4} et ΔC_i sont considérées négligeables. Le tableau D.1 donne les valeurs des autres incertitudes.

$$\Delta X_{p,out} = X_{p,out} \left[\frac{\Delta m_{BaSO_4}}{m_{BaSO_4}} + \frac{\Delta Q_{in,L}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta Q_{in,S}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta Q_{EDTA}}{Q_{tot}} + \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} + \frac{\Delta Q_i}{Q_i} \right] \quad (D.5)$$

Bibliographie

- A. ABRAHAMSE, A. Van der PADT, R. BOOM et W. HEIJ : Process fundamentals of membrane emulsification : Simulation with CFD. *AIChE Journal*, 47:1285–1291, 2001.
- D. ADITYAWARMAN, A. VOIGT, P. VEIT et K. SUNDMACHER : Precipitation of BaSO₄ nanoparticles in a non-ionic microemulsion : Identification of suitable control parameters. *Chemical Engineering Science*, 60(12):3373–3381, 2005.
- J. ALTENBACH-REHM, K. SUZUKI et H. SCHUBERT : Production of O/W-emulsions with narrow droplet size distribution by repeated premix membrane emulsification. *In 3ème Congrès mondial de l'émulsion*, Lyon, France, 24-27 September 2002.
- M. AOUN, E. PLASARI, R. DAVID et J. VILLERMAUX : Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? *Chemical Engineering Science*, 51(10):2449–2458, 1996.
- M. AOUN, E. PLASARI, R. DAVID et J. VILLERMAUX : A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chemical Engineering Science*, 54(9):1161–1180, 1999.
- P. APTEL, P. MOULIN et F. QUEMENEUR : *Les Cahiers du CFM n°2*. Club Français des Membranes, 2002.
- R. AZOURY, J. GARSIDE et W. G. ROBERTSON : Crystallization processes using reverse osmosis. *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3, Part 2):654–657, 1986.
- J. BALDYGA et W. ORCIUCH : Closure Problem for Precipitation. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(2):160–170, 1997.
- J. BALDYGA et W. ORCIUCH : Some hydrodynamic aspects of precipitation. *Powder Technology*, 121(1):9–19, 2001.

- G. BELFORT : Fluid mechanics in membrane filtration : recent developments. *Journal of Membrane Science*, 40:2479–2501, 1989.
- B. J. BELLHOUSE, G. COSTIGAN, K. ABHINAVA et A. MERRY : The performance of helical screw-thread inserts in tubular membranes. *Separation and Purification Technology*, 22-23:89–113, 2001.
- N. BENET, H. MUHR, E. PLASARI et J. M. ROUSSEAU : New technologies for the precipitation of solid particles with controlled properties. *Powder Technology*, 128(2-3):93–98, 2002.
- A. F. BLANDIN, D. MANGIN, V. NALLET, J. P. KLEIN et J. M. BOSSOUTROT : Kinetics identification of salicylic acid precipitation through experiments in a batch stirred vessel and a T-mixer. *Chemical Engineering Journal*, 81(1-3):91–100, 2001.
- D. BOTHE, C. STEMICH et H.-J. WARNECKE : Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer. *Chemical Engineering Science*, 61(9):2950–2958, 2006.
- D. BOTHE, C. STEMICH et H.-J. WARNECKE : Computation of scales and quality of mixing in a T-shaped microreactor. *Computers & Chemical Engineering*, 32(1-2):108–114, 2008.
- G. BRANS, J. KROMKAMP, N. PEK, J. GIELEN, J. HECK, C. VAN RIJN, R. Van der SMAN, C. SCHRÖEN et R. BOOM : Evaluation of microsieve membrane design. *Journal of Membrane Science*, 278:344–348, 2006a.
- G. BRANS, J. KROMKAMP, N. PEK, J. GIELEN, J. HECK, C. VAN RIJN, R. Van der SMAN, C. SCHRÖEN et R. BOOM : Optimization of the membrane and pore design for micro-machined membranes. *Journal of Membrane Science*, 278:239–250, 2006b.
- C. J. BRINKER, R. SEHGAL, S. L. HIETALA, R. DESHPANDE, D. M. SMITH, D. LOY et C. S. ASHLEY : Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. *Journal of Membrane Science*, 94(1):85–102, 1994.
- L. A. BROMLEY : Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19, n°2:313–320, 1973.
- B. CABANE, M. MEIRELES et P. AIMAR : Cake collapse in frontal filtration of colloidal aggregates : mechanisms and consequences. *Desalination*, 146(1-3):155–161, 2002.

-
- Z. CAO, D. E. WILEY et A. G. FANE : CFD simulations of net-type turbulence promoters in a narrow channel. *Journal of Membrane Science*, 185:157–176, 2001.
- R. D. CHAMBERS, G. SANDFORD et J. TRMCIC : Continuous flow glassware reactors for the laboratory : Synthesis of 2-alkoxy-4-aminotrifluoropyridine derivatives from pentafluoropyridine. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128(12):1439–1443, 2007.
- C. CHARCOSSET, A. EL-HARATI et H. FESSI : Preparation of solid lipid nanoparticles for controlled drug delivery using a membrane contactor. *J. Control Release*, 108:112–120, 2005.
- C. CHARCOSSET et H. FESSI : Preparation of nanoparticles with a membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 266:115–120, 2005.
- C. CHARCOSSET, I. LIMAYEM et H. FESSI : The membrane emulsification process - A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79:209–218, 2004.
- G. CHEN, G. LUO, J. XU et J. WANG : Membrane dispersion precipitation method to prepare nanoparticles. *Powder Technology*, 139:180–185, 2004.
- C. CHENG, L. CHU et R. XIE : Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes. *Journal Colloid Interface Science*, 300:375–382, 2006.
- P.-P. CHIANG et M. D. DONOHUE : A kinetic approach to crystallization from ionic solution : I. Crystal Growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(1):230–250, 1988.
- M. COSTA et M. CARDOSO : Effect of uniform sized polymeric microspheres prepared by membrane emulsification technique on controlled release of anthracycline anti-cancer drugs. *Desalination*, 200:498–500, 2006.
- E. CURCIO, A. CRISCUOLI et E. DRIOLI : Membrane crystallizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:2679–2684, 2001.
- E. CURCIO, G. DI PROFIO et i. E. DRIOL : Membrane crystallization of macromolecular solutions. *Desalination*, 145:137–177, 2002.
- E. CURCIO, G. DI PROFIO et E. DRIOLI : A new membrane-based crystallization technique : tests on lysozyme. *Journal Crystal Growth*, 247:166–176, 2003.

- G. DE LUCA et E. DRIOLI : Force balance conditions for droplet formation in cross-flow membrane emulsifications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294:436–448, 2006.
- G. DE LUCA, A. SINDONA, L. GIORNO et E. DRIOLI : Quantitative analysis of coupling effects in cross-flow membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*, 229:199–209, 2004.
- J. A. DEAN et P. PATNAIK : *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Professional, 2004.
- D. DENDUKURI, S. K. KARODE et A. KUMAR : Flow visualization through spacer filled channels by computational fluid dynamics-II : improved feed spacer designs. *Journal of Membrane Science*, 249:41–49, 2005.
- G. DI PROFIO, E. CURCIO et E. DRIOLI : Trypsin crystallization by membrane-based techniques. *J. Struct. Biol.*, 150:41–49, 2005a.
- G. DI PROFIO, G. PERRONE, E. CURCIO, A. CASSETTA, D. LAMBA et E. DRIOLI : Preparation of enzyme crystals with tunable morphology in membrane crystallizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:10005–10012, 2005b.
- A. EL-HARATI, C. CHARCOSSET et H. FESSI : Influence of the formulation for solid lipid nanoparticles prepared with a membrane contactor. *Pharmaceutical Development and Technology*, 11:153–157, 2006.
- L. FALK et E. SCHAEER : A PDF modelling of precipitation reactors. *Chemical Engineering Science*, 56(7):2445–2457, 2001.
- M. C. FOURNIER, L. FALK et J. VILLERMAUX : A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency–Determination of micromixing time by a simple mixing model. *Chemical Engineering Science*, 51(23):5187–5192, 1996.
- R. O. FOX : On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics. *Chemical Engineering and Processing*, 37(6):521–535, 1998.
- J. FRANKE et A. MERSMANN : The influence of the operational conditions on the precipitation process. *Chemical Engineering Science*, 50(11):1737–1753, 1995.
- A. GABELMAN et S.-T. HWANG : Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1-2):61–106, 1999.

-
- J. GARSIDE : Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, 40 (1):3–26, 1985.
- V. GERALDES, V. SEMIÃO et M. N. PINHO : Numerical modelling of mass transfer in slits with semi-permeable membrane walls. *Engineering Computing*, 17,3:192–217, 2000.
- A. GERSTLAUER, S. MOTZ, A. MITROVIC et E. D. GILLES : Development, analysis and validation of population models for continuous and batch crystallizers. *Chemical Engineering Science*, 57(20):4311–4327, 2002.
- R. GHIDOSI, D. VEYRET et P. MOULIN : Computational fluid dynamics applied to membranes : State of the art and opportunities. *Chemical Engineering and Processing*, 45:437–454, 2006.
- L. GIORNO, R. MAZZEI, M. ORIOLO, G. DE LUCA, M. DAVOLI et E. DRIOLI : Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287:612–623, 2005.
- R. GORGES, S. MEYER et G. KREISEL : Photocatalysis in microreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 167(2-3):95–99, 2004.
- N. GOURTSOYIANNIS et A. BAERT : *Radiological imaging of the small intestine*. Springer, 2002.
- D. J. GUNN et M. S. MURTHY : Kinetics and mechanisms of precipitations. *Chemical Engineering Science*, 27(6):1293–1313, 1972.
- F. HE et Z. JIA : Synthesis of polyaluminium chloride with a membrane reactor : parameters optimization for the in situ synthesis. *Journal of Membrane Science*, 247:221–226, 2005.
- F. HE, Z. JIA, Y. PENG, P. WANG et Z. LIU : A novel method to synthesize polyaluminium chloride with a membrane reactor. *Journal Environment Science*, 16:482–486, 2004.
- F. HE, P. WANG, Z. JIA et Z. LIU : Synthesis of polyaluminium chloride with a membrane reactor : effects of operation mode. *Journal of Membrane Science*, 227:15–21, 2003.
- V. HESSEL, H. LÖWE et F. SCHÖNFELD : Micromixers—a review on passive and active mixing principles. *Chemical Engineering Science*, 60:2479–2501, 2005.

- S. HIGASHI et T. SETOGUCHI : Hepatic arterial injection chemotherapy for hepatocellular carcinoma with epirubicin aqueous solution as numerous vesicles in iodinated poppy-seed oil microdroplets : clinical application of water-in-oil-in-water emulsion prepared using a membrane emulsification technique. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45:57–64, 2000.
- S. HIGASHI, M. SHIMIZU et T. SETOGUCHI : of new lipiodol-emulsion containing water soluble anticancer agent by membrane emulsification technique. *Drug Delivery Systems*, 8:59–61, 1993.
- A. M. HOLLMAN, N. T. SCHERRER, A. CAMMERS-GOODWIN et D. BHATTACHARYYA : Separation of dilute electrolytes in poly(amino acid) functionalized microporous membranes : model evaluation and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 239(1):65–79, 2004.
- I. HOUCINE, E. PLASARI, R. DAVID et J. VILLERMAUX : Influence of Mixing Characteristics on the Quality and Size of Precipitated Calcium Oxalate in a Pilot Scale Reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(2):252–256, 1997.
- K. HUIKKO, R. KOSTIAINEN et T. KOTIAHO : Introduction to micro-analytical systems : bioanalytical and pharmaceutical applications. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20(2):149–171, 2003.
- S. JANCIC et P. GROOTSCHOLTEN : *Industrial Crystallization*. Delft University Press, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1984.
- Z. JAWORSKI et A. W. NIENOW : CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3):167–174, 2003.
- Z. JIA et Z. LIU : Synthesis of nanosized BaSO₄ particles with a membrane reactor : effects of operating parameters. *Journal of Membrane Science*, 209:153–161, 2002.
- Z. JIA, Z. LIU et F. HE : Synthesis of nanosized BaSO₄ and CaCO₃ particles with a membrane reactor : effects of additives on particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266:233–327, 2003.
- Z. JIA, Y. ZHAO, L. LIU, F. HE et Z. LIU : A membrane reactor intensifying micromixing : effects of parameters on segregation index. *Journal of Membrane Science*, 276:295–300, 2006.

-
- A.-S. JÖNSSON, B. JÖNSSON et H. BYHLIN : A concentration polarization model for the ultrafiltration of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (1):191–199, 2006.
- A. JONES : Agglomeration during crystallization and precipitation from solution. *ICHEM-5th International Symposium on Agglomeration*, Brighton:131–144, 1989.
- S. JOSCELYNE et G. TRÄGÅRDH : Food emulsions using membrane emulsification : conditions for producing small droplets. *Journal Food Engineering*, 39:59–64, 1999.
- S. JOSCELYNE et G. TRÄGÅRDH : Membrane emulsification-a literature review. *Journal of Membrane Science*, 169:107–117, 2000.
- B. JUDAT et M. KIND : Morphology and internal structure of barium sulfate-derivation of a new growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269:341–353, 2004.
- K. KANDORI, K. KISHI et T. ISHIKAWA : Preparation of uniform silica hydrogel particles by SPG filter emulsification method. *Colloids Surfaces*, 62:259–262, 1992.
- S. KANICHI, O. YUKO et H. YOSHIO : Properties of solid fat O/W emulsions prepared by membrane emulsification method combined with pre-emulsification. *In 3ème Congrès mondial de l'émulsion*, Lyon, France, September 2002.
- R. KATOH, Y. ASANO, A. FURUYA, K. SOTOYAMA et M. TOMITA : Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. *Journal of Membrane Science*, 113:131–135, 1996.
- J. P. KLEIN : Cristallisation industrielle : aspects pratiques. *Technique de l'ingénieur*, J2788, 1994.
- J. KLEIN et R. DAVID : “Reaction crystallization” *Crystallization Technology Handbook, chap 5*. Edited by A. Mersmann. Marcel Dekker, Inc., 1995.
- I. KOBAYASHI, S. MUKATAKA et M. NAKAJIMA : CFD simulation and analysis of emulsion droplet formation from straight-through microchannels. *Langmuir*, 20:9868–9877, 2004.
- S. KROLL, L. MEYER, A.-M. GRAF, S. BEUTEL, J. GLOKLER, S. DORING, U. KLAUS et T. SCHEPER : Heterogeneous surface modification of hollow fiber membranes for use in micro-reactor systems. *Journal of Membrane Science*, 299(1-2):181–189, 2007.

- D. R. LIDE : *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Londres, 2003.
- R. LIU, S. HUANG, Y. WAN, G. MA et Z. SU : Preparation of insulin-loaded PLA/PLGA microcapsules by a novel membrane emulsification method and its release in vitro. *Colloids Surfaces B*, 51:30–38, 2006.
- P. LOB, H. LOWE et V. HESSEL : Fluorinations, chlorinations and brominations of organic compounds in micro reactors. *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(11):1677–1694, 2004.
- D. LOGASHENKO, T. FISCHER, S. MOTZ, E. GILLES et G. WITTUM : Simulation of crystal growth and attrition in a stirred tank. *Computing and Visualization in Science*, 9:175–183, 2006.
- G. MA, A. CHEN, Z. SU et S. OMI : Preparation of uniform hollow polystyrene particles with large voids by a glass-membrane emulsification technique and a subsequent suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 87:244–251, 2003.
- G. MA, M. NAGAI et S. OMI : Effect of lauryl alcohol on morphology of uniform polystyrene-poly(methyl methacrylate) composite microspheres prepared by porous glass membrane emulsification technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219:110–128, 1999.
- G. MA, M. NAGAI et S. OMI : Study on morphology control of uniform composite microspheres prepared by SPG (Shirasu Porous Glass) membrane emulsification technique. *Current Topics in Colloid and Interface Science*, 4:15–33, 2001.
- A. MAHAJAN et D. KIRWAN : Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator. *AIChE Journal*, 42-7:1801–1814, 1996.
- R. MANN, S. K. PILLAI, A. M. EL-HAMOUZ, P. YING, A. TOGATOROP et R. B. EDWARDS : Computational fluid mixing for stirred vessels : Progress from seeing to believing. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 59(1):39–50, 1995.
- D. MARCHISIO, A. BARRESI et R. FOX : Simulation of turbulent precipitation in a semibatch Taylor-Couette reactor using CFD. *AIChE Journal*, 47:664–676, 2001.
- D. MARCHISIO, A. BARRESI et M. GARBERO : Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. *AIChE Journal*, 48-9:2039–2050, 2002.

-
- L. D. MARCHISIO et A. B. ANTONELLO : CFD simulation of mixing and reaction : the relevance of the micro-mixing model. *Chemical Engineering Science*, 58(16):3579–3587, 2003.
- H. MATSUYAMA, M. YUASA, Y. KITAMURA, M. TERAMOTO et D. R. LLOYD : Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, 179(1-2):91–100, 2000.
- G. MATZ : Ostwald ripening : A modern concept. *German chemical engineering*, 8:255, 1985.
- G. MAUVIEL, J. BERTHIAUD, C. VALLIERES, D. ROIZARD et E. FAVRE : Dense membrane permeation : From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science*, 266(1-2):62–67, 2005.
- A. MERSMANN : *Crystallization technology handbook*. Marcel, Dekker, Inc., 2001.
- T. MEYER, P. A. FLEURY, A. RENKEN, J. DARBELLAY et P. LARPIN : Barium sulfate precipitation as model reaction for segregation studies at pilot scale. *Chemical Engineering and Processing*, 31(5):307–310, 1992.
- T. NAKASHIMA, M. SHIMIZU et M. KUKIZAKI : Membrane emulsification by microporous glass. *Key Engineering Mater*, 61-62:513–516, 1991.
- T. NAKASHIMA, M. SHIMIZU et M. KUKIZAKI : Particle control of emulsion by membrane emulsification and its application. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45:47–56, 2000.
- V. NALLET : *Fabrication de microparticules d'acide salicylique par précipitation en mélangeur en T : étude expérimentale, modélisation et séparation par agglomération en phase liquide*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon1, 1997.
- A. E. NIELSEN : *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- A. E. NIELSEN et J. M. TOFT : Electrolyte crystal growth kinetics. *J. Crystal Growth*, 67:278–288, 1984.
- S. OMI : Preparation of monodisperse microspheres using the Shirasu porous glass emulsification technique. *Colloids Surfaces A*, 109:97–107, 1996.
- S. OMI, K. KATAMI, A. YAMAMOTO et M. ISO : Synthesis of polymeric microspheres employing SPG emulsification technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 51:1–11, 1994.

- S. OMI, G. MA et M. NAGAI : Membrane emulsification -a versatile tool for the synthesis of polymeric microspheres. *Macromolecular Symposia*, 151:319–330, 2000.
- A. ONCUL, K. SUNDMACHER, A. SEIDEL-MORGENSTERN et D. THEVENIN : Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization. *Chemical Engineering Science*, 61(2):652–664, 2006.
- A. ONCUL, K. SUNDMACHER et D. THEVENIN : Numerical investigation of the influence of the activity coefficient on barium sulphate crystallization. *Chemical Engineering Science*, 60(19):5395–5405, 2005.
- E. PELLERIN, E. MICHELITSCH, K. DARCOVICH, S. LIN et C. M. TAM : Turbulent transport in membrane modules by CFD simulation in two dimensions. *Journal of Membrane Science*, 100:139–153, 1995.
- S. PENG et R. WILLIAMS : Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, 76:894–901, 1998a.
- S. PENG et R. WILLIAMS : Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. *Part Part Syst Charact*, 15:21–25, 1998b.
- J. G. PHAROAH, N. DJILALI et G. W. VICKERS : Fluid mechanics and mass transport in centrifugal membrane separation. *Journal of Membrane Science*, 165:19–29, 2000.
- F. PUEL, S. VESSLER et D. MANGIN : Cristallisation : aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J2710, 2005.
- A. D. RANDOLPH et M. A. LARSON : *Theory of particulate processes*. Ed. Academic Press Inc., London, 1988.
- M. RAYNER et G. TRÄGÅRDH : Membrane emulsification modelling : how can we get from characterisation to design? *Desalination*, 145:165–172, 2002.
- M. RAYNER, G. TRÄGÅRDH et C. TRÄGÅRDH : The impact of mass transfer and interfacial expansion rate on droplet size in membrane emulsification processes. *Colloids Surfaces A : Physicochem Eng Aspects*, 266:1–17, 2005.
- M. RAYNER, G. TRÄGÅRDH, C. TRÄGÅRDH et P. DEJMEK : Using the Surface Evolver to model droplet formation processes in membrane emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279:175–185, 2004.

-
- F. E. REGNIER, B. HE, S. LIN et J. BUSSE : Chromatography and electrophoresis on chips : critical elements of future integrated, microfluidic analytical systems for life science. *Trends in Biotechnology*, 17-3:101–106, 1999.
- H. RIBEIRO, L. RICO, G. BADOLATO et H. SCHUBERT : Production of O/W emulsions containing astaxanthin by repeated premix membrane emulsification. *Journal of Food Science*, 70:E117–E123, 2005.
- J. ROUSSEAU, L. FALK, H. MUHR et E. PLASARI : Micromixing efficiency of a novel sliding-surface mixing device. *AIChE Journal*, 45-10:2203–2213, 1999.
- V. SCHRÖDER, O. BEHREND et H. SCHUBERT : Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous, ceramic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202:334–340, 1998.
- V. SCHRÖDER et H. SCHUBERT : Influence of emulsifier and pore size on membrane emulsification. *Spec Publ -R Soc Chem*, 227:70–80, 1999.
- D. SCHWEICH : *Génie de la réaction chimique*. Technique et Documentation, New York, 2001.
- C. A. SERRA et M. R. WIESNER : A comparison of rotating and stationary membrane disk filters using computational fluid dynamics. *Journal of Membrane Science*, 165:19–29, 2000.
- O. SÖHNEL et J. GARSIDE : *Precipitation : Basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992.
- K. SUZUKI, I. FUJIKI et Y. HAGURA : Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes. *Food Science and Technology International*, 4:164–167, 1998.
- T. TAGAWA, S. ALJBOUR, M. MATOUQ et H. YAMADA : Micro-channel reactor with guideline structure for organic-aqueous binary system. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20):5123–5126, 2007.
- E. TOORISAKA, H. ONO, K. ARIMORI, N. KAMIYA et M. GOTO : Hypoglycemic effect of surfactant-coated insulin solubilized in a novel solid-in-oil-in-water (S/O/W) emulsion. *International Journal of Pharmaceutics*, 252:271–274, 2003.

- A. M. VAIDYA, G. BELL et P. J. HALLING : Aqueous-organic membrane bioreactors. Part I. A guide to membrane selection. *Journal of Membrane Science*, 71(1-2):139-149, 1992.
- A. M. VAIDYA, G. BELL et P. J. HALLING : Aqueous-organic membrane bioreactors part II. Breakthrough pressure measurement. *Journal of Membrane Science*, 97:13-26, 1994.
- S. Van der GRAAF, T. NISISAKO, C. SCHRÖEN, R. Van der SMAN et R. BOOM : Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel. *Langmuir*, 22:4144-4152, 2006.
- S. Van der GRAAF, C. SCHRÖEN, R. Van der SMAN et R. BOOM : Influence of dynamic interfacial tension on droplet formation during membrane emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277:456-463, 2004.
- R. VAN REIS et S. SAKSENA : Optimization diagram for membrane separations. *Journal of Membrane Science*, 129(1):19-29, 1997.
- L. VICUM, S. OTTIGER, M. MAZZOTTI, L. MAKOWSKI et J. BALDYGA : Multi-scale modeling of a reactive mixing process in a semibatch stirred tank. *Chemical Engineering Science*, 59(8-9):1767-1781, 2004.
- G. VLADISAVLJEVIĆ et H. SCHUBERT : Production of emulsions with a narrow droplet size distribution using a crossflow Shirasu porous glass (SPG) membrane. *In 3ème Congrès mondial de l'émulsion*, Lyon, France, September 2002.
- G. VLADISAVLJEVIĆ et R. WILLIAMS : Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113:1-20, 2005.
- A. WALTON : *The formation and properties of precipitates*. Wiley Interscience, New York, 1967.
- H. WEI et J. GARSIDE : Application of CFD Modelling to Precipitation Systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(2):219-227, 1997.
- H. WEI, W. ZHOU et J. GARSIDE : Computational fluid dynamics modeling of the precipitation process in a semibatch crystallizer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:5255-5261, 2001.
- C. WILES, P. WATTS, S. J. HASWELL et E. POMBO-VILLAR : The preparation and reaction of enolates within micro reactors. *Tetrahedron*, 61(45):10757-10773, 2005.

-
- D. E. WILEY et D. F. FLETCHER : Techniques for computational fluid dynamics modelling of flow in membrane channels. *Journal of Membrane Science*, 211:127–137, 2003.
- R. WILLIAMS, S. PENG, D. WHEELER, N. MORLEY, D. TAYLOR, M. WHALLEY et D. HOULDSWORTH : Controlled production of emulsions using a crossflow membrane, Part II : Industrial scale manufacture. *Chemical Engineering Research and Design*, 76:902–910, 1998.
- O. WORZ, K. P. JACKEL, T. RICHTER et A. WOLF : Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design. *Chemical Engineering Science*, 56(3):1029–1033, 2001.
- N. YAMAZAKI, H. YUYAMA, M. NAGAI, G. MA et S. OMI : A comparison of membrane emulsification obtained using SPG (Shirasu Porous Glass) and PTFE [poly(tetrafluoroethylene)] membranes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23:279–292, 2002.
- Q. YUAN et R. WILLIAMS : Large scale manufacture of magnetic polymer particles using membranes and microfluidic devices. *China Particuology*, 5:26–42, 2007.
- H. YUYAMA, T. HASHIMOTO, G. MA, M. NAGAI et S. OMI : Mechanism of suspension polymerization of uniform monomer droplets prepared by glass membrane (Shirasu Porous Glass) emulsification technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 78:1025–1043, 2000.
- D. ZARKADAS et K. SIRKAR : Antisolvent crystallization in porous hollow fiber devices. *Chemical Engineering Science*, 61:5030–5048, 2006.
- L. J. ZEMAN et A. L. ZYDNEY : *Microfiltration and ultrafiltration : principles and applications*. Marcel Dekker, Inc., 1996.