



HAL
open science

Contribution à l'étude de la mouillabilité dans une colonne pulsée dédiée à la fabrication d'un précipité,

Romain Picard

► To cite this version:

Romain Picard. Contribution à l'étude de la mouillabilité dans une colonne pulsée dédiée à la fabrication d'un précipité,. Autre. Ecole Centrale Paris, 2011. Français. NNT: 2011ECAP0060 . tel-00711473

HAL Id: tel-00711473

<https://theses.hal.science/tel-00711473v1>

Submitted on 25 Jun 2012

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.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS
ET MANUFACTURES
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

THÈSE

Présentée par
M. Romain PICARD

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité Génie des Procédés

Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux

**SUJET : Contribution à l'étude de la mouillabilité dans une colonne pulsée
dédiée à la fabrication d'un précipité**

soutenue le : 19/12/2011

devant un jury composé de :

CLAUSSE Danièle
GIORGI Marie-Laurence
PAREAU Dominique
DUHAMET Jean
GOURDON Christophe
LEGENDRE Dominique

Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Examineur
Rapporteur
Rapporteur

n° 2011ECAP0060

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier Dominique LEGENDRE et Christophe GOURDON pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse, ainsi que Danièle CLAUSSE pour sa présence au sein du jury.

Ce travail a été mené sous la direction de Dominique PAREAU, Jean DUHAMET et Marie-Laurence GIORGI, j'aimerais les remercier pour leur implication et leur écoute durant ces trois dernières années. Je souhaiterais souligner la grande qualité scientifique de leurs raisonnements, ainsi que leur patience dans le partage de ce savoir.

J'aimerais remercier David QUÉRÉ pour m'avoir reçu et pour la discussion riche d'enseignement qui s'en est suivie. Dans le même esprit, j'aimerais remercier Hans RIEGLER de l'institut Max Planck pour avoir partagé ses connaissances de la physique des interfaces et ses films de gouttes assez incroyables.

Je remercie particulièrement Laurence BOISSET pour m'avoir accueilli au Service de Génie Chimique et Systèmes, et pour m'avoir suivi et conseillé le long de mon parcours.

Cette thèse a été réalisée avec la complicité du Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation de Denis ODE dont j'aimerais souligner la confiance et la diplomatie à l'épreuve du feu.

J'aimerais adresser ma plus sincère amitié à ceux qui ont partagé avec moi cette tranche de vie professionnelle. Je pense notamment à Thierry DAVIN, David BIDEAU et à Abdenour AMOKRANE. À ce titre, je remercie l'ensemble des acteurs du laboratoire pour leur sympathie, leur disponibilité et leurs conseils au quotidien. J'aimerais mettre en avant Florent GANDI pour sa réactivité et la qualité de son travail ainsi que Jean-Yves LANÖE pour sa connaissance sans limite du génie des procédés et sa grande maîtrise de la mauvaise foi. Grâce à toi, je sortirais un moins con qu'à l'entrée.

Je souhaite remercier, à titre professionnel, Sophie LALLEMAN, pour avoir exfiltré ses résultats sur les mécanismes de précipitation durant ces trois années, et pour sa qualité de tireur d'élite dans la traque aux fautes d'orthographe du moindre de mes écrits.

J'aimerais rendre hommage à Guillaume PICARD pour l'idée du seuillage à bande. Grâce à toi, petit frère, j'ai pu traiter 50% d'images en plus pour gagner plus ! Je t'en suis vraiment reconnaissant. J'ai laissé quelques boucles non vectorisées pour le fun, histoire de...

Merci à tous ceux qui sont venus partager une p'tite coupette avec moi lors de la soutenance, ce moment d'amitié me réchauffera encore longtemps...

Enfin, je souhaiterais adresser ce mémoire à ceux qui m'assurent au quotidien, dont la patience et l'amour m'aide à identifier les prises sur lesquelles tracter pour me hisser toujours plus haut. Un immense Merci...

RESUME

L'opération de précipitation oxalique du plutonium dans les usines de retraitement du combustible nucléaire est délicate à mettre en œuvre en raison de la nature collante du précipité. Dans l'idée de pallier ce problème gênant vis-à-vis d'une production industrielle, le Laboratoire de Génie Chimique et d'instrumentation du CEA Marcoule propose de réaliser cette opération en colonne pulsée à garnissage. Le précipité est alors confiné à l'intérieur des gouttes de l'émulsion et suffisamment loin des surfaces de l'appareil. Cependant, si les surfaces en contact sont en acier inoxydable, l'appareil s'encrasse invariablement.

La thèse s'insère alors dans une démarche de compréhension fine de ces mécanismes d'encrassement. Bien que les travaux réalisés balayent l'ensemble du problème posé, la thèse est essentiellement centrée sur l'analyse du rebond des gouttes de l'émulsion avec les parois de l'appareil. Les résultats acquis permettent d'enrichir la base de données de la littérature dans une configuration peu usitée tout en ciblant les paramètres clés de ce type d'interaction. Les résultats montrent qu'utiliser, en première approche, une colonne pulsée non-optimisée et conçue intégralement en acier inox ne peut convenir pour réaliser l'opération de précipitation de radionucléides. Cette précipitation peut cependant être menée en s'orientant vers une technologie différente et brevetée à l'issue de la thèse. Ce dernier point doit cependant être nuancé car l'extrapolation de cette technologie à des débits industriels de production n'est pas encore acquise. D'un autre côté, cela peut constituer un enjeu intéressant de génie des procédés.

ABSTRACT

The process dedicated to the oxalic precipitation of plutonium is very sensitive to the high sticking behavior of the produced precipitates. Therefore, the laboratory of *Génie Chimique et Instrumentation* based in Marcoule in France puts forward the idea of carrying out the process in a pulsed column. In this way, the precipitate is confined inside in the droplets of the emulsion, far from the surfaces of the apparatus. Nevertheless, if those surfaces are made of stainless steel, the fouling of the column is inevitably observed.

The thesis also introduces the concepts and tools dedicated to a fine understanding of the fouling issue. Though the work carried out scans the whole issue, the thesis mainly focuses on drop bouncing. The results provide experimental data in a low-studied configuration and target the key parameters driving the bounce. The applications of these results point out that using an unoptimized stainless steel pulsed column for the precipitation of radionuclides does not prevent from fouling. The process could still be carried out using another technology patented during the PhD. This last point needs more investigations. Especially, the CEA has to work on the scale-up steps to design an apparatus which could be able to process industrial flow rates. Besides, this might be an interesting issue in process engineering.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION LA THESE DANS SON CONTEXTE	7
1.1. Passé et futur du retraitement du combustible [1]	8
1.2. Conduite du procédé en colonne pulsée	11
1.3. Pourquoi des surfaces en acier inoxydable ?	17
1.4. Références	17
CHAPITRE 2 - ANALYSE ET DÉCOUPAGE DU PROBLÈME D'ENCRASSEMENT	19
2.1. Analyse macroscopique de l'encrassement	20
2.2. Un problème en poupées gigognes	25
2.3. Démarche du mémoire	26
2.4. Références	27
CHAPITRE 3 - DES PRÉCIPITÉS À LA GOUTTE	29
3.1. Réaction de précipitation et mécanismes élémentaires	30
3.2. Temps caractéristique d'encrassement	42
3.3. Conclusions sur l'interaction précipités-surface	52
3.4. Références	53
CHAPITRE 4 - DES GOUTTES STATIQUES À DES GOUTTES EN MOUVEMENT	55
4.1. Mouillage sur les surfaces idéales planes	56
4.2. Mouillage sur les surfaces idéales rugueuses	56
4.3. Mouillages sur les surfaces réelles	61
4.4. Goutte posée en environnement organique	64
4.5. Mesures d'angles de contact apparents d'aciers industriels	70
4.6. Références	76
CHAPITRE 5 - DYNAMIQUE DE REBOND	79
5.1. Approcher le problème	80
5.2. Choix des paramètres d'études du mouillage dynamique	86

5.3. Isoler le comportement d'une goutte	91
5.4. Traitement de l'image	98
5.5. Résumé	99
5.6. Références	100
CHAPITRE 6 - ANALYSER LE REBOND	103
6.1. Description générale du rebond	104
6.2. Vitesses terminales de chute des gouttes avant impact	109
6.3. Épaisseur du film organique à t_{i2} et à t_i	112
6.4. Déformation de la goutte	115
6.5. Elasticité du rebond	119
6.6. Oscillation des gouttes	129
6.7. Résumé	133
6.8. Références	135
CHAPITRE 7 - INTÉGRATION DES RÉSULTATS DE LA THÈSE POUR LE PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION	137
7.1. Les inconvénients de la solution colonne pulsée en acier inoxydable	138
7.2. Changer de technologie : le lit fluidisé émulsif triphasique	140
7.3. Références	144
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
GLOSSAIRE	149
Annexe A1: Résolution mathématique du modèle à 3 réacteurs parfaitement agités	153
Annexe A2 : Formes des gouttes	155
Annexe A3: Méthodes numériques de résolution de l'équation de surface	159
Annexe A4: Analyse d'images par Matlab	165
Annexe A5: Point de fonctionnement du pilote d'étude	171
Annexe A6 : Lit fluidisé émulsif triphasique	173

Introduction - la thèse dans son contexte

Avant de rentrer dans le vif de la thèse, à savoir : la compréhension des mécanismes d'encrassement des surfaces d'acier inoxydables des colonnes pulsée à garnissage lors de l'opération de précipitation oxalique, il est utile de s'arrêter sur le contexte industriel dans laquelle la thèse est menée.

En effet, au-delà de sa composante de recherche fondamentale, la thèse possède une forte dimension de recherches appliquées. Dessiner les contours industriels dans lesquels les travaux de recherche s'insèrent permet de mieux comprendre l'origine et les enjeux du sujet mais cela permet aussi de comprendre les choix effectués sur l'orientation des travaux de recherches durant ces trois années.

Ce chapitre permet ainsi d'introduire la thématique de retraitement du combustible ainsi que le détournement des colonnes pulsées, classiquement confinées à l'extraction liquide-liquide, vers la production de précipité d'oxalate de plutonium.

Sommaire

1.1. Passé et futur du retraitement du combustible [1]	8
1.1.1. Du procédé PUREX à la conversion oxalique	8
1.1.2. Les enjeux de la précipitation oxalique	9
1.1.3. Le point de départ de la thèse : le détournement de la colonne pulsée vers la production d'oxalates	10
1.2. Conduite du procédé en colonne pulsée	11
1.2.1. Présentation générale d'une colonne pulsée	11
1.2.2. Présentation du pilote d'étude [10]	12
1.2.3. Point de fonctionnement du procédé dans le pilote d'étude	14
1.3. Pourquoi des surfaces en acier inoxydable ?	17
1.4. Références	17

1.1. Passé et futur du retraitement du combustible [1]

Depuis l'origine de la production d'énergie par voie nucléaire, la stratégie française retenue pour la gestion du combustible usagé réside dans son retraitement et sa valorisation. Actuellement, cette stratégie s'appuie sur le procédé hydro-métallurgique PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction), mis en œuvre dans les usines UP2-800 et UP3 de la Hague. Ce procédé a pour finalité de séparer les espèces valorisables (plutonium, uranium) des déchets dits ultimes à haute radioactivité comme les produits de fission (dont le césium137) et les actinides mineurs (américium, neptunium, curium).

En 1991, une loi gouvernementale (Loi Bataille) a été votée donnant 15 ans aux chercheurs pour mettre au point une nouvelle technique de retraitement et de valorisation des déchets ultimes. En 2006, le programme a été relancé pour 10 ans afin de choisir définitivement les grands axes de la politique nucléaire française concernant le traitement et le stockage de ces déchets à vie longue. Ainsi, plusieurs voies ont été envisagées comme le stockage en grande profondeur (site de Bure) ou la séparation poussée des actinides mineurs en vue de leur transmutation en réacteur.

Certains procédés d'extraction liquide-liquide du fait de leur mise en œuvre sur les lignes d'UP2-800 et d'UP3 (colonnes pulsées à plateaux et à garnissage, batteries de mélangeurs / décanteurs, réacteurs de précipitation par effet vortex) sont destinés à être optimisés pour pouvoir gérer de manière durable les actinides mineurs à travers des programmes de recherche communs CEA / AREVA. Parmi ces programmes, la séparation poussée de certains actinides (américium, curium) des produits de fission et la co-gestion de l'uranium et du plutonium (co-extraction en phase liquide et co-conversion oxalique) occupent une place importante.

1.1.1. Du procédé PUREX à la conversion oxalique

D'un point de vue historique, le procédé PUREX, a été mis au point aux États-Unis dès 1945 (Savannah River 1945, Hanford 1956, Windscale 1964) et a pour finalité de séparer l'uranium, le plutonium et les produits de fission du combustible nucléaire usé. Ce procédé fait appel à l'extractant chimique tributyl phosphate (TBP) en dilution dans une coupe pétrolière (qui peut être le tétrapropylène hydrogéné ou TPH).

Les principales opérations du procédé actuellement déployées dans les usines françaises d'UP3 (800 t/an) et d'UP2-800 (800 t/an) sont :

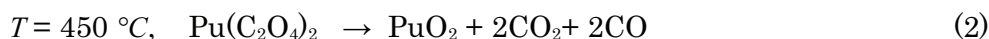
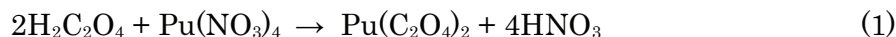
- Des opérations de tête de procédé comprenant un cisailage des crayons de combustible puis une dissolution nitrique du combustible afin de récupérer les gaines et les résidus insolubles.

- Des opérations de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium et des produits de fission présents dans la solution nitrique. À titre indicatif, ces opérations d'extraction liquide-liquide sont menées dans divers appareillages : des colonnes pulsées annulaires à garnissage lors de la première extraction uranium/plutonium (partition initiale), des mélangeurs/décanteurs lors de la dés extraction à faible acidité du plutonium (lavage) et lors de la purification de l'uranium. La purification du plutonium se fait dans des extracteurs centrifuges à bol tournant.
- Des opérations de conversion oxalique du plutonium par précipitation en réacteur à effet vortex (réacteur continu au sein duquel un mobile mécanique génère un écoulement de type vortex). Le précipité oxalique est ensuite filtré (sur filtre plat rotatif), rincé, séché et finalement calciné pour donner l'oxyde de plutonium PuO₂. Le plutonium ainsi isolé est transporté à l'usine MELOX sur le site de Marcoule pour y être broyé, mélangé et compacté avec du dioxyde d'uranium UO₂ (issu de la branche enrichissement) afin de produire le combustible mixte uranium-plutonium MOx.

Historiquement, la première ligne d'extraction PUREX a été testée dans l'usine UP1 (Marcoule - 1958), puis UP2 (la Hague - 1966) pour le traitement de 800 t/an de combustible UNGG (uranium non enrichi issu des réacteurs graphite-gaz). Modifié et optimisé dans l'usine UP2-400 (la Hague - 1976) pour traiter 400 t/an de combustible UOx (oxyde d'uranium enrichi), le procédé PUREX a évolué pour pouvoir traiter 1600 t/an de combustible UOx issu des réacteurs PWR (réacteurs à eau pressurisée) et des réacteurs BWR (réacteurs à eau bouillante) étrangers dans les usines UP3 (1990) et UP2-800 (optimisation de l'usine UP2 -400, la Hague - 1994).

1.1.2. Les enjeux de la précipitation oxalique

Une fois le nitrate de plutonium isolé du reste de la solution de dissolution de combustibles usés, le plutonium est converti sous forme d'oxydes solides par l'intermédiaire d'une précipitation en présence d'acide oxalique (1) suivie d'une calcination (2) des précipités formés.



L'intérêt d'utiliser le réacteur à effet vortex [2-3,5] pour l'étape de conversion oxalique réside dans le fait qu'injecter la solution nitrique de plutonium dans la zone de vortex forcé du réacteur, permet de confiner les précipités d'oxalates loin des surfaces de l'appareil tout en optimisant leur production. L'éloignement des précipités (et à plus forte raison, de la solution sursaturée) des surfaces de l'appareil est primordial car ces derniers ont tendance à y adhérer facilement. Lors de l'exploitation industrielle du

procédé, les précipités d'oxalates formés ne sont pas idéalement confinés dans la zone de vortex et encrassent progressivement les surfaces en verre du précipitateur.

Par ailleurs, la mise en œuvre de plutonium dans un appareil de génie des procédés impose que ce dernier soit de géométrie sous-critique vis-à-vis du flux traité. La notion de criticité traduit le risque de divergence thermonucléaire d'isotopes fissiles d'un radionucléide comme le plutonium sous l'action des neutrons environnants. Ce risque est quantifié par une masse caractéristique, appelée masse critique, qui tient compte de la géométrie de répartition du radionucléide. Pour limiter ce risque, les réacteurs vortex mis en service dans les usines d'UP2-800 et d'UP3 ont une contenance très réduite, de l'ordre d'une dizaine de litres, ce qui limite la capacité unitaire de production. Il est possible d'imaginer à l'horizon 2025, une usine du futur capable de traiter des flux contenant des actinides mineurs (américium, curium) mélangés à des flux beaucoup plus élevés d'uranium.

1.1.3. Le point de départ de la thèse : le détournement de la colonne pulsée vers la production d'oxalates

À la lecture des éléments précédents, deux enjeux apparaissent comme essentiels dans le dimensionnement d'une nouvelle technologie et/ou d'un nouvel appareil, à savoir : une grande capacité de traitement et une stabilité à long terme du procédé, notamment vis-à-vis des phénomènes d'encrassement. C'est dans cette optique que le CEA (DEN DTEC SGCS LGCI)*¹ a breveté [4] la précipitation oxalique en milieu diphasique et en colonne pulsée à garnissage.

Dans ce procédé, le confinement des précipités n'est plus inertiel comme dans le réacteur vortex mais assuré par la présence d'une émulsion. En effet, dans ce type d'appareil, la réaction de précipitation a lieu au sein de gouttes de phase aqueuse dispersées dans une phase organique non extractive. Si les surfaces de l'appareil sont maintenues hydrophobes, les gouttes de phase aqueuses de l'émulsion n'y adhèrent pas. C'est donc la combinaison de la présence d'une phase continue organique et de surfaces hydrophobes qui assure la protection des surfaces de l'appareil.

Par ailleurs, cette technologie a un autre avantage. En effet, le dimensionnement de colonnes pulsées annulaires sous-critiques de grande capacité ne constitue pas une barrière technologique. La seule limitation probable de cette technologie réside donc dans la maîtrise de la mouillabilité des surfaces vis-à-vis de l'émulsion chargée de précipités d'oxalates afin de limiter autant que possible l'encrassement des surfaces internes. C'est ce dernier enjeu qui est à l'origine de la thèse.

*1 Division de l'Énergie Nucléaire / Département des Technologies du Cycle / Service de Génie Chimique et Systèmes / Laboratoire de Génie Chimique et Instrumentation

1.2. Conduite du procédé en colonne pulsée

Le procédé de précipitation oxalique en colonne pulsée est au cœur du sujet de la thèse. Il convient donc d'en décrire le principe de fonctionnement, breveté [4] par le Laboratoire de Génie Chimique et Instrumentation du CEA Marcoule.

L'utilisation traditionnelle des colonnes pulsées réside dans l'extraction d'un soluté d'une phase dispersée par l'action d'un contre-courant de phase continue (ou dans le sens inverse du co-courant). Cependant, dans la configuration du brevet, la fonction usuelle extractive des colonnes pulsées est détournée afin de confiner des précipités formés dans des gouttes de dispersées au sein d'une phase aqueuse. Afin d'acquérir une vision plus large du fonctionnement des colonnes pulsées, il convient de s'intéresser aux publications de référence [6-7].

1.2.1 Présentation générale d'une colonne pulsée

La colonne pulsée [8] (figure 1a) est un appareil classique du génie des procédés et est principalement utilisée pour la réalisation d'opérations d'extraction liquide-liquide. Dans ce type d'appareil, la phase continue et la phase dispersée circulent à contre-courant et peuvent être organique ou aqueuse, lourde ou légère. Dans le milieu nucléaire, le mélange diluant/extractant est plus léger que la solution aqueuse de combustible usé. Deux modes de fonctionnement des colonnes sont utilisés : en phase organique continue ou en phase aqueuse continue. L'émulsion entre les deux phases est générée par l'action combinée d'une pulsation mécanique directe (piston, membrane) ou indirecte (d'air, d'huile non corrosive et non miscible avec le diluant). Les performances de ce type d'appareil sont complexes à évaluer mais dépendent directement de l'aire interfaciale développée par les gouttes de la phase dispersée.

Dans le cas de la précipitation oxalique du plutonium (figure 1b), le procédé impose de fonctionner en phase organique continue, la phase aqueuse dispersée (plus lourde) descend alors dans l'appareil sous l'action de la gravité. Par ailleurs, l'introduction de phase aqueuse dans l'appareil est décomposée en deux flux distincts: un flux d'alimentation du complexant acide oxalique en haut de l'appareil, et un flux d'alimentation intermédiaire du plutonium en solution nitrique. La régulation du niveau de l'interface se fait alors en bas d'appareil et la pulsation est assurée par une pulsation d'air comprimé sur une jambe de liquide. La surpression ainsi générée dans la jambe se propage dans le fût de la colonne, cisailant périodiquement l'écoulement et réalisant l'émulsion. Dans le cas de la précipitation, il n'est pas nécessaire d'atteindre une forte aire interfaciale puisqu'il n'y a pas de transfert de matière entre le solvant et les gouttes de phase aqueuse. Cependant, augmenter l'intensité de la pulsation permet, si nécessaire, d'augmenter le temps de séjour de la phase dispersée dans la colonne et la fréquence de rencontre des gouttes de complexant et des gouttes de nitrate de plutonium.

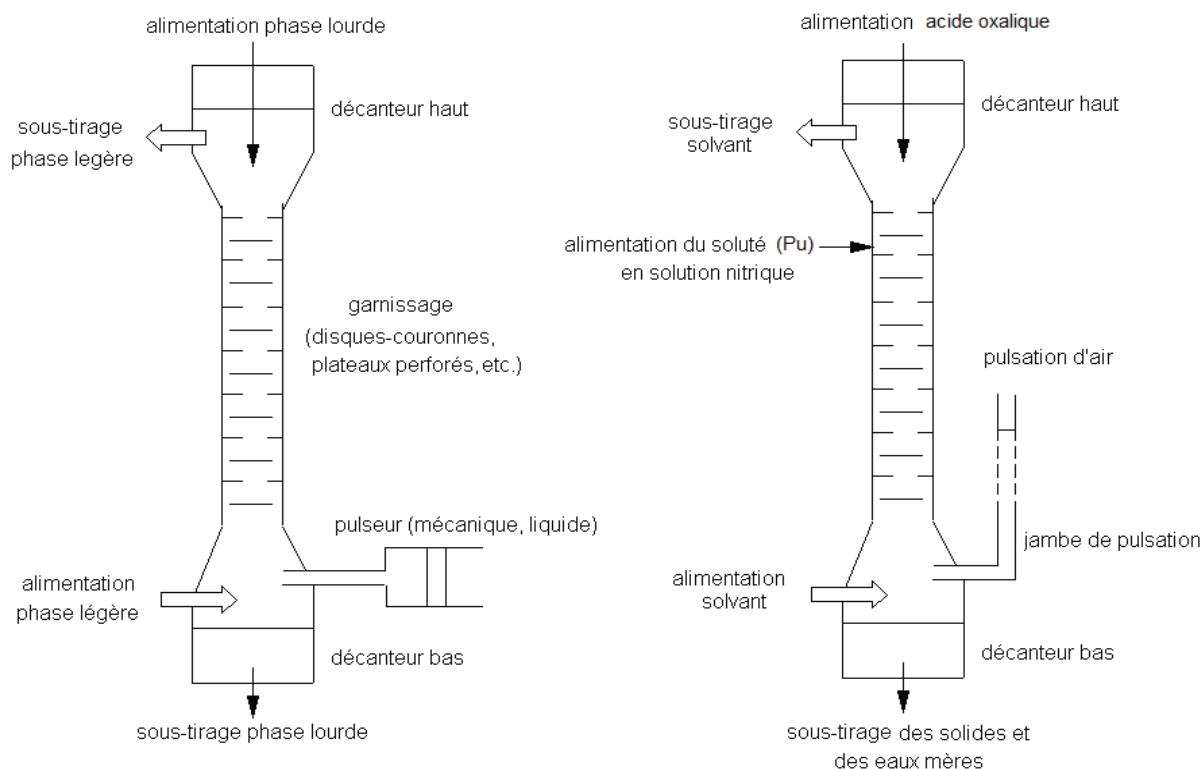


Figure 1 – Schéma simplifié (a) d'une colonne pulsée en configuration extractive, (b) d'une colonne pulsée (non annulaire) en configuration de précipitation.

1.2.2. Présentation du pilote d'étude [10]

Afin d'étudier la faisabilité de cette opération de précipitation oxalique en colonne pulsée, nous avons utilisée une colonne pulsée de diamètre intérieur 15 mm à garnissages composés de disques tronqués [9-10]. Ce diamètre de colonne correspond à au diamètre minimal utilisé par le CEA pour rester représentatif des performances des colonnes industrielles (dont le diamètre peut aller jusqu'à 200 mm, en configuration non-annulaire).

Afin de simuler le comportement du plutonium(IV) en solution de dissolution nitrique, il a été choisi de travailler avec le nitrate de cérium(III) en présence d'acide nitrique 1,5 mol/L (appelée charge nitrique dans le mémoire). Le choix du cérium trivalent s'explique par la connaissance de la ligne du procédé de conversion oxalique, le cérium étant un simulant usuel du plutonium pour l'opération suivante de calcination en oxyde. La réaction de précipitation de l'oxalate de cérium sera abordée en détail au chapitre 3 du mémoire.

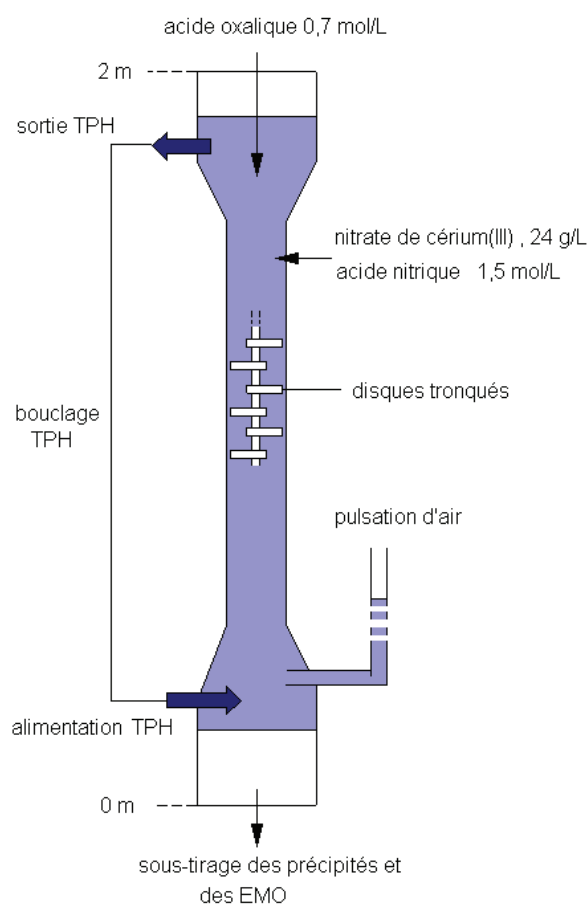


Figure 2 – Schéma des essais en colonne pulsée de diamètre interne 15 mm (Φ15) à garnissage de disques tronqués

La colonne (figure 2) fonctionne en phase organique continue. Elle est alimentée en pied de colonne par la phase organique légère constituée uniquement de Tétra Propylène Hydrogéné (TPH– mélange d'alcane ramifiés entre C_{10} et C_{12} obtenu à partir d'une coupe pétrolière hydrogénée). Ce dernier est récupéré en tête de colonne puis est réinjecté dans le bas de l'appareil afin de circuler en circuit fermé.

La phase lourde est constituée d'acide oxalique ($C_2O_4H_2$) d'une part et de charge nitrique d'autre part. L'acide oxalique est introduit en tête de colonne à la concentration de $0,7 \text{ mol/L}$. La charge nitrique (nitrate de cérium(III) et acide nitrique $1,5 \text{ mol/L}$) est introduite à une cote variable dans la colonne. La concentration en cérium est fixée à 24 g/L .

La phase lourde descend donc dans l'appareil tandis que la phase légère circule à contre-courant. Comme il a été présenté plus haut, l'émulsion des deux phases est réalisée par l'action combinée de la pulsation périodique de l'écoulement et du garnissage. La pression d'air peut être ajustée pour faire varier le taux de rétention de l'émulsion (rapport du volume de phase dispersée sur le volume total de liquide) comme illustré en figure 3 dans le cas d'une différence de pression de 100 mbar à 1 Hz .

Sous l'action du cisaillement, les deux populations de gouttes constituant la phase lourde dispersée (complexant oxalique et charge nitrique) se rencontrent donnant lieu à une réaction de précipitation de couleur blanche laiteuse dans les gouttes de phase lourde (figure 4). Le soutirage du mélange et des Eaux Mères Oxaliques (EMO) s'effectue en pied de colonne, au niveau du décanteur bas avant de rejoindre les opérations suivantes de filtration et calcination, opérations situées hors du cadre d'étude de la thèse. Les matériaux en contact avec l'émulsion (garnissage et parois internes du fût) ont été choisis pour permettre une conduite de l'opération sans encrasser l'appareil tout en contrôlant visuellement les conditions hydrodynamiques. Ce choix s'est porté sur un fût en verre hydrophobe et des garnissages disques tronqués en téflon (PTFE) massif comme le montrent les figures 3 et 4.

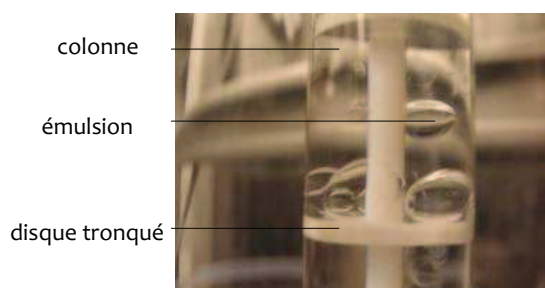


Figure 3 – rétention pour $\Delta P=100\text{mbar}$

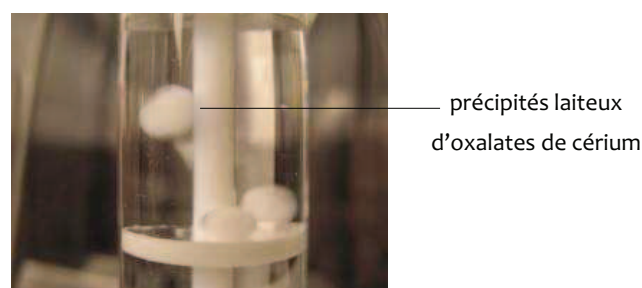


Figure 4 – précipitation au sein de l'émulsion

1.2.3. Point de fonctionnement du procédé dans le pilote d'étude

Des essais hydrodynamiques [9-10] ont permis de cibler plusieurs points de fonctionnement menant à différentes caractéristiques et morphologie de précipités. La connaissance de l'un de ces points est importante pour la suite, puisque que ce dernier permet de quantifier la représentativité des mesures effectuées sur le rebond des gouttes (chapitres 5 et 6 du mémoire).

Les paramètres hydrodynamiques et les grandeurs caractéristiques du procédé pour ce point de fonctionnement sont donnés dans le tableau 1. Bien que des travaux récents [11] aient permis d'enrichir la connaissance des paramètres des gouttes de l'émulsion en conditions purement hydrodynamiques, la caractérisation du comportement de la phase dispersée n'est pas complète à ce jour, notamment en ce qui concerne la détermination du champ de vitesse de l'écoulement. Les ordres de grandeur indiqués dans le tableau 1 correspondent donc à des valeurs représentatives des grandeurs vis-à-vis de l'ensemble du procédé et peuvent donc varier localement. Les caractéristiques physico-chimiques des phases en présence sont indiquées dans le tableau 2. En première approche, les gouttes chargées de précipités sont assimilées à des gouttes d'eau mères oxaliques (résidu aqueux du mélange équimolaire de complexant et de charge nitrique).

Caractéristiques du procédé - $T = 18-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	ordre de grandeur
débit de charge (cm^3/h) - $24\text{ g/L Ce}(\text{NO}_3)_3, \text{HNO}_3\ 1,5\text{ mol/L}$	500
débit de complexant (cm^3/h) - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\ 0,7\text{ mol/L}$	500
débit de phase organique (cm^3/h) - TPH	2000
section d'écoulement du fût (cm^2)	1,8
section d'écoulement en partie ouverte des garnissages	0,45

(cm^2)	(25% du fût)
espacement des garnissages de type plateaux tronqués (cm)	1
débit spécifique aqueux ($L/h/cm^2$ de section de colonne)	60
débit spécifique organique ($L/h/cm^2$ de section de colonne)	120
taux de rétention α (fraction volumique moyenne de phase dispersée) (%)	3 – 6
vitesse de glissement des gouttes (cm/s)	0 – 20
vitesse absolue de la phase continue en parties tronquées du garnissage (cm/s)	5 – 40
vitesse absolue de la phase dispersée / garnissages fixes en parties tronquées du garnissage (cm/s)	0 – 60
diamètre moyen volumique $d_{4,3}$ des gouttes de l'émulsion (mm)	1 – 5

Tableau 1- Paramètres hydrodynamiques et grandeurs opératoires d'un essai type [10]

	acide oxalique (6,5 % <i>mass</i>)	charge nitrique (9 % <i>mass</i>)	TPH
Grandeurs physico-chimiques			
masse volumique (kg/m^3)	1027,3 ^{*1}	1091,1 ^{*1}	758,6 ^{*1}
viscosité dynamique ($mPa.s$)	1,339 ^{*2}	1,04 ^{*2}	1,38 ^{*3}
tension interfaciale phase aqueuse / phase organique (mN/m)	45 (+/- 0,7) ^{*4}	45 (+/- 0,4) ^{*4}	/
tension superficielle avec l'air (mN/m)	71 (+/- 0,1) ^{*4}	72 (+/- 0,4) ^{*4}	/

Tableau 2- Grandeurs physico-chimiques des phases en présence (291-295 K)

^{*1}: mesurée au densimètre (Anton-Parr DMA 48, isotherme 20°C). ^{*2}: extrapolée des données de base de l'acide nitrique pur 9 % massique (1,5 mol/L) [12]. ^{*3}: extrapolée des données de base pour le calcul des opérations d'extraction [13-14]. ^{*4}: mesurée expérimentalement à partir de la méthode de goutte tombante (LAUDA TVT2, isotherme 22°C).

Par la suite, il sera utile d'avoir une idée des grandeurs adimensionnelles du procédé de précipitation oxalique dans le pilote d'étude pour le point de fonctionnement considéré. Ces derniers sont regroupés dans le tableau 3. Les ordres de grandeur sont évalués pour une population de gouttes dont les propriétés physico-chimiques se situent entre celles de la charge nitrique et celles de l'acide oxalique $0,7 \text{ mol/L}$. Par ailleurs ces calculs se basent sur l'ordre de grandeur de la vitesse de glissement en partie tronquée de garnissage, cette dernière étant plus représentative que celle en section pleine du fût.

Les expressions des différents nombres sont abordés dans la Nomenclature (p144 du mémoire).

nombres adimensionnels	gouttes du procédé
rapport de densité Φ_ρ	1,3 - 1,4
rapport de viscosité Φ_μ	0,7 - 1
nombre de Morton Mo (10^{-10})	1,82 - 2,26
nombre de Reynolds Re	0 - 550
nombre de Weber We	0 - 3
nombre de Bond Bo	0,06 - 1,8

Tableau 3- Nombres adimensionnels caractéristiques du procédé

Les ordres de grandeur évalués mettent en lumière la coexistence d'une large gamme de gouttes et d'écoulements en colonne pulsée. Ainsi pour des valeurs des nombres de Bond et de Weber supérieures à 1, les gouttes se déforment significativement [15-16] (régime de gouttes ellipsoïdales et régime de gouttes oscillantes). Ces dernières ne peuvent donc pas être assimilées à des gouttes rigides sphériques. De même, les valeurs intermédiaire du nombre de Reynolds $0 < Re < 550$ permettent de supposer qu'il existe des effets de sillages non négligeables voire un début de turbulence.

En définitive, ces ordres de grandeur illustrent bien les difficultés de la modélisation du comportement de la phase dispersée en colonne pulsée. La prise en compte des précipités au sein des gouttes rajoute un degré de complexité au domaine d'étude couvert par la thèse. Nous serons donc nécessairement amenés à simplifier le système étudié.

1.3. Pourquoi des surfaces en acier inoxydable ?

Changer de technologie dans le cadre de l'usine du futur (chapitres 1.2 et 1.3) revient à identifier les difficultés liées à une utilisation industrielle du procédé en colonne pulsée, en milieu nucléaire et en condition d'utilisation de très longue durée (quarante à cinquante ans de vie, possibilités d'interventions très limitées).

S'il est aisé de concevoir un prototype d'étude en verre muni d'un garnissage en téflon [4] (chapitre 1.2), la solution industrielle ne saurait être envisagée avec les mêmes matériaux pour deux raisons. La première, liée au choix des matériaux, est que le téflon est sensible à la radiolyse par le plutonium et encore plus par l'américium (en imaginant une co-précipitation UPuAm). Le téflon finirait donc par se dégrader au cours du temps. La seconde, économique et historique, est que le choix du CEA s'est essentiellement porté sur les aciers inoxydables pour la conception des appareils en service à la Hague.

Il est évident qu'employer des aciers inoxydables vitrifiés puis traités pour être hydrophobes (par greffage de silanes notamment) permettrait de contourner ce problème de choix des matériaux. La thèse part du principe que la surface idéale en contact avec le procédé est nécessairement en acier inoxydable austénitique (nuance très usitée représentant le compromis optimal entre une bonne résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques). Parmi ces aciers, une nuance courante devra être choisie de type 316L (18 % de chrome, 12 % de nickel) ou de type 304L (18 % de chrome, 10 % de nickel).

1.4. Références

- [1] Nuclear Energy Divison Monograh, « Treatment and recycling of spent nuclear fuel », Editions du Moniteur, Paris, (2008)
- [2] P. Auchapt et al., « Apparatus for the continuous precipitation of plutonium in their form of oxalate », Brevet d'invention US395988 (1968), GB 1224248(1967), GB 1055412(1971)
- [3] P. Auchapt et al. « Vortex apparatus for the continuous producing of a precipitate », Brevet d'invention US4464341(1984)
- [4] G. Borda, J. Duhamet, F. Gandi, J.Y. Lanoë, « Procédé et dispositif de précipitation d'un soluté », Brevet d'invention FR2905283, Pub N°. WO/2008/025823, I.A N° PCT/EP2007/059056, (2006).
- [5] M. Bertrand, S. Grandjean, B. Courtaud, F. Auger, « Methods for preparing an actinide oxalate and for preparing an actinide compound », Brevet d'invention FR0858860 (2008), FR 2940267(2010)
- [6] M. F. Buratti, « Etude des phénomènes de mélanges axial dans les colonnes pulsées équipées de garnissage disque-couronne », Thèse, Université Nationale Polytechnique de Lorraine, (1988)

- [7] J. Duhamet, « Modélisation du fonctionnement hydrodynamique d'une colonne pulsée à disques et couronnes », thèse, Ecole Centrale Paris, (1985)
- [8] M. Coeuré, R. Pierlas, G. Frignet, « Extraction Liquide-Liquide », Génie Chimique **, Tec. Ingénieur, J 2556-4, (1977)
- [9] G. Borda, « Premiers essais en (co)précipitation oxalique en colonne pulsée $\Phi 15\text{mm}$ », NT DTEC/SGCS/2008/DR 05
- [10] R. Picard, « Caractérisation du mélange axial dans une colonne pulsée – application à la précipitation d'un oxalate de cérium », rapport de stage Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Nancy, (2007)
- [11] T. Randriamanantena et al. « Experimental qualification of an Eulerian Interfacial Area Transport Equation for modeling Dispersed Phase Behavior in liquid-Liquid Extraction devices », paper and communication, ICMF congress, Floride, (2010)
- [12] R.H. Perry, C.H. Chilton, « Chemical engineers Handbook 5th Edition», McGraw-Hill Book Company, New-York, s3-65, (1973)
- [13] B. Boulis, R. Darmon, Y. Caseau, « Données de base pour le calcul des opérations d'extraction », NT SDP/82.07, (1982)
- [14] J.Y. Lanoé « Recueil des données physiques et thermodynamiques du TBP des diluants et mélanges », NT SCPR/85/227, (1985)
- [15] J. Fabre, D. Legendre, « Ecoulements diphasiques », Support de cours, Ecole Nationale Supérieure d'Electronique d'Electrotechnique Informatique Hydraulique et Télécommunication, Toulouse, (2005)
- [16] R. Clift, J.R Grace, M.E. Weber, « Bubbles, drops and particules », Academic Press, New-York (1978)

Analyse et découpage du problème d'encrassement

En partant du point de fonctionnement de l'opération de précipitation décrite précédemment, il est intéressant de réaliser différents essais d'encrassement en jouant sur la nature des matériaux du couple *parois internes* – *garnissage* de la colonne. Ces essais ont pour finalité d'isoler les zones préférentielles d'encrassement et ainsi de cibler les paramètres pouvant influencer sur l'existence ou la nature de l'encrassement.

L'analyse de ces observations débouche alors sur un découpage du problème d'encrassement en trois domaines d'études indépendants, structurant les travaux de recherches et donnant son architecture au mémoire.

Sommaire

2.1. Analyse macroscopique de l'encrassement	20
2.1.1. Configuration du brevet [1-3] : garnissage en PTFE	20
2.1.2. Changement de configuration : garnissage en acier inoxydable	22
2.2. Un problème en poupées gigognes	25
2.3. Démarche du mémoire	26
2.4. Références	27

2.1. Analyse macroscopique de l'encrassement

L'encrassement de la colonne peut être défini comme le dépôt progressif de précipités à ses parois (fût et garnissage) sans possibilité de réentraînement par la pulsation de l'écoulement. En se déposant, la croûte de solide perturbe l'écoulement dans l'appareil et l'établissement des mécanismes de génération et de grossissement des précipités. Il influe donc sur les propriétés des solides générés dans le procédé. L'encrassement des surfaces doit donc être limité au maximum lors de la conduite du procédé en colonne pulsée. Pour rappel (chapitre 1.2), le pilote d'étude est une colonne pulsée à garnissage tronqué de 15 mm de diamètre, constituée de deux tronçons de 1 m séparés par une bride. Différents essais sont menés pour le point de fonctionnement considéré (tableaux 1 à 3, annexe A5) en fonction du garnissage (téflon PTFE et acier inoxydable 304 L) et en fonction du degré d'hydrophobisation de l'ensemble fût en verre + garnissage (mesuré en pourcentage massique du silane ODTMOS). Les variables opératoires de ces essais sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous.

$T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$	Fig.4a	Fig.4b	Fig.5a	Fig.5b	Fig.6	Fig.9a	Fig.9b	Fig.10
débit de charge (mL/h)	/	/	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
débit de complexant (L/h)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
débit de TPH (L/h)	2	2	2	2	2	2	2	2
position de l'alimentation(m) ^{*1}	/	/	1,25	1,25	0,75	1,25	1,25	1,5
degré d'hydrophobisation (% mass ODTMOS) ^{*2}	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	304 L	304 L	304 L	mixte
	/	6	/	6	/	3	6	6

Tableau 1- variables opératoires

*1 : hauteur du point d'alimentation par rapport à l'altitude $z=0$, placée au niveau du bas de la colonne. *2: le degré d'hydrophobisation est mesuré en fonction de la concentration en silane de la solution de greffage

2.1.1. Configuration du brevet [1-3] : garnissage en PTFE

En l'absence de charge nitrique, seul l'acide oxalique est injecté en tête de colonne. Deux comportements différents de l'écoulement se distinguent dans la colonne pulsée en fonction de l'état de surface du garnissage et des parois de la colonne : le téflon du garnissage et les parois en verre sont utilisés sans traitement préalable (figure 4a) ou rendus hydrophobes par greffage de silanes (figure 4b). En l'absence de traitement des parois de l'appareil, l'écoulement des gouttelettes de phase aqueuse est perturbé par

l'adhésion de macro-gouttes statiques et par le ruissellement des filets de fluide le long des parois. En greffant une couche de silanes (octadecyltriméthosilane ODTMOS 6% massique) sur le verre (figure 4b), ces phénomènes de mouillage ne sont plus observés, les gouttes se déplacent de manière régulière le long de la colonne sans en perturber l'écoulement.

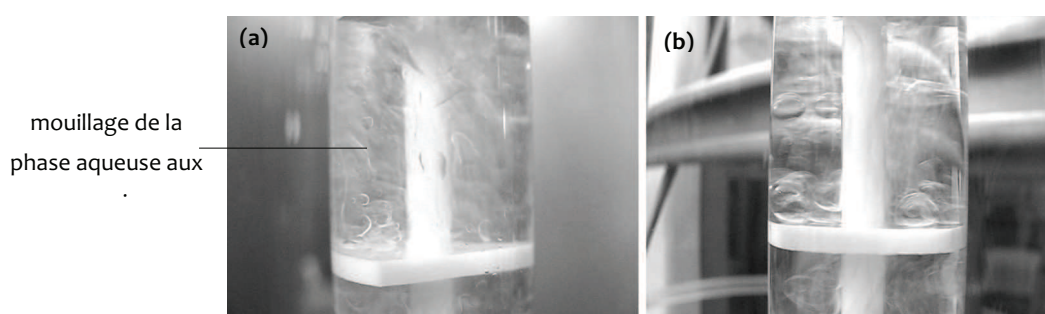


Figure 4 – tronçon de colonne pulsée en configuration non réactive – (a) sans traitement - (b) silanisation 6% massique ODTMOS

Les mêmes perturbations sont observées lors du passage en configuration réactive (figure 5). Dans ce cas de figure, et en l'absence de traitement d'hydrophobisation, le précipité se dépose sur les parois internes en verre de la colonne aux endroits précédemment mouillés par la phase aqueuse (figure 5a). L'utilisation d'un traitement de greffage (figure 5b) permet, comme précédemment, de corriger cette dérive. Sur une durée de 6 mois pendant laquelle environ 20 essais de 5 heures ont été réalisés, il n'a pas été observé de détérioration significative de cette couche de silanes et donc d'encrassement de l'appareil [3].

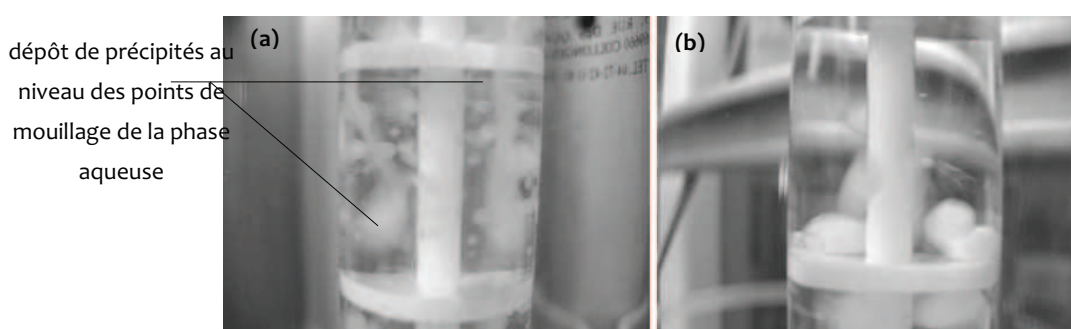


Figure 5 – tronçon de colonne pulsée en configuration réactive – (a) sans traitement - (b) silanisation 6% massique ODTMOS

En résumé, il apparaît donc que le précipité se dépose préférentiellement dans la colonne sur les parties les plus hydrophiles. Par ailleurs, il est possible de prévenir les surfaces en verre d'un possible encrassement en leur conférant un caractère hydrophobe par greffage de silanes. Le caractère naturellement hydrophobe du téflon (PFTE) dans ce système chimique semble confirmer cette hypothèse puisqu'il ne s'encrasse pas.

2.1.2 Changement de configuration : garnissage en acier inoxydable

Le garnissage en téflon est remplacé par de l'acier inoxydable 304L. Les parois de la colonne pulsée restent en verre afin de pouvoir juger visuellement des performances de l'appareil. L'ensemble est décapé à la soude 5 mol/L afin de nettoyer les surfaces d'acier et de retirer la couche de silane du verre. Les débits de charge nitrique et de complexant sont conservés (tableau 1). La charge est introduite directement au niveau du garnissage en inox. On observe les phénomènes au cours du temps. Ce faisant, il apparaît que le dépôt de précipité (repéré par le cercle rouge) est très rapidement visible et localisé uniquement sur le garnissage en acier (figures 6b et 6c).

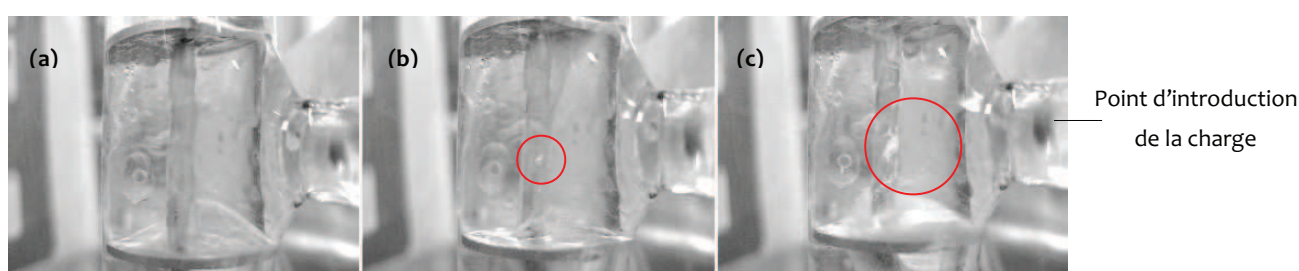


Figure 6 – point d'introduction de la charge (a) t_0 ; (b) $t_0 + 11$ s; (c) $t_0 + 23$ s

Après cette étape de dépôt préférentiel sur le garnissage en acier, l'appareil s'encrasse progressivement au cours du temps conduisant à un état fortement encroûté comme l'illustre la figure 7; cet essai a été arrêté 20 minutes après l'introduction de la charge. Deux types de dépôt de précipité se distinguent :

- Un dépôt *vaporeux* (repéré par le cercle rouge) le long de la tige centrale du garnissage, qui pourrait correspondre à l'enroulement en spirale des filets de phase aqueuse autour de l'axe du garnissage. Les précipités se déposeraient donc par croissance cristalline en couches successives à partir de cristaux de précipité préalablement formés sur l'axe (probablement par une forme de germination hétérogène aux parois).
- Un dépôt en *amas massifs* (repéré par le cercle bleu) en particulier sur les plateaux du garnissage, résultant probablement de l'agglomération de paquets de précipité issus des étages supérieurs (ou de paquets remontés des étages inférieurs par dispersion axiale).

Des résultats d'ordre pratique viennent renforcer l'hypothèse de l'existence de deux types de dépôts différents. Le dépôt massif s'élimine relativement facilement par action mécanique d'une forte pulsation couplée à une adjonction d'air, le dépôt vaporeux ne s'élimine pas mécaniquement et demeure très résistant (figure 8) aux opérations classiques de nettoyage d'une colonne pulsée (lavage à l'acide nitrique 3 à 5 mol/L, éthanol, eau).

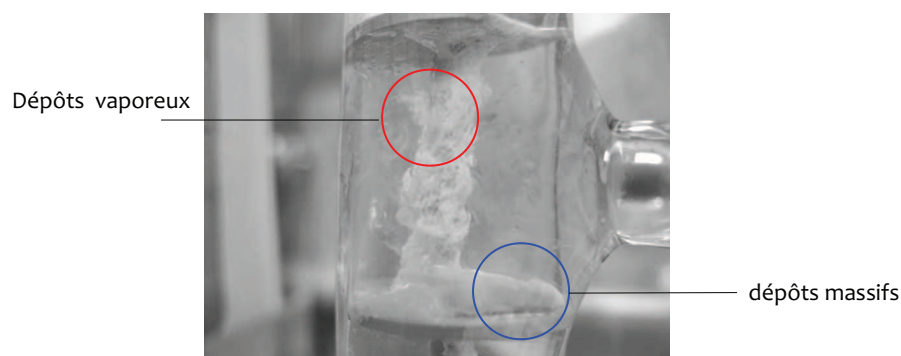


Figure 7 – point d'introduction de la charge– t =20 min après introduction de la charge,

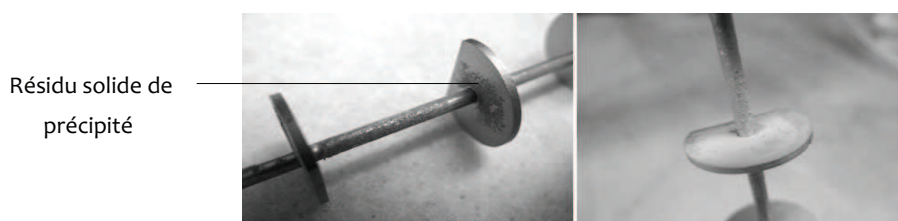


Figure 8 – état du garnissage après lavages classiques et mise à l'air libre hors de la colonne

En rendant hydrophobe l'ensemble garnissage + parois avec deux concentrations différentes d'ODTMOS (3 et 6 % massique), une diminution de l'encrassement par dépôt vaporeux est observée sur la tige centrale du garnissage (figure 9a). Cependant, un dépôt de précipité est toujours observé sur les plateaux ainsi qu'au niveau des parties usinées du garnissage (parties tronquées et points de soudure). L'étape de greffage (dans la gamme de concentrations testées et avec le protocole de greffage utilisé) se révèle donc inefficace pour protéger convenablement et durablement l'acier inoxydable des dépôts de précipités.

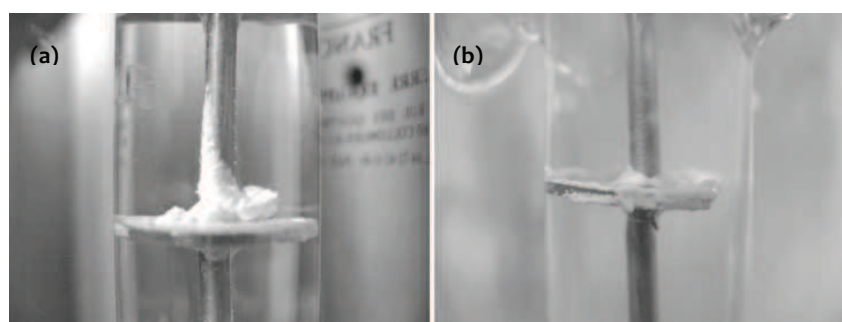


Figure 9 – tronçon situé 20cm au-dessous du point d'introduction de la charge – t =30 min de fonctionnement en conditions réactives de précipitation (a) silanisation 3% - (b) silanisation 6%

En conservant la dernière configuration (figure 9b - PTFE en haut, 304L en bas + silanisation 6%), un profil d'encrassement (figure 10) est tracé sur la colonne en fonction de l'altitude des tronçons (ou Prise d'Échantillon PE) par rapport au bas de la colonne ($z = 0 \text{ m}$). L'alimentation en charge nitrique se fait en partie haute d'appareil

(PE 05). Dans cet essai, le garnissage en partie haute de colonne est en téflon afin de ne pas perturber l'établissement de la réaction de précipitation. Sur ce profil, l'encrassement augmente graduellement de la position PE01 à la bride intermédiaire faisant la jonction entre les parties basse et haute de la colonne. Au niveau de la PE04, une rétention de solide qui n'adhère pas au téflon est observée. Cette dernière encroûte localement l'appareil mais s'élimine périodiquement avec la pulsation.

La dispersion axiale [4-5] (propriété de l'écoulement qui se traduit par une remontée de l'émulsion dans la colonne pulsée à garnissage et qui perturbe l'établissement du régime piston pur) est relativement faible pour le point de fonctionnement considéré [2-3]. Le coefficient D_x de dispersion axiale de la phase dispersée est de l'ordre de $5 \text{ m}^2/h$. En conséquence, il y a peu de rétro-mélange au sein de l'écoulement et donc peu de remontée de la concentration du cérium(III) au niveau de la PE06, ce qui se traduit par une absence de précipités à ce niveau de l'appareil.

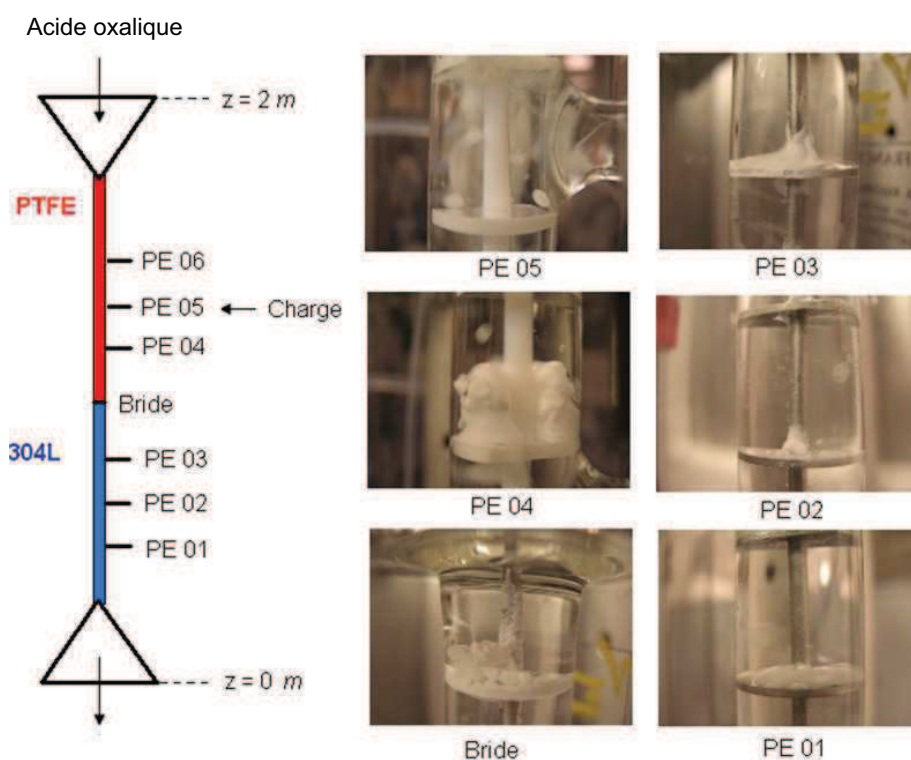


Figure 10 – Profil d'encrassement sur la colonne

Ce profil d'encrassement doit être interprété en terme d'appauvrissement en cérium aqueux le long de la colonne . En partant du point d'alimentation, le précipité germe sur les surfaces d'acier du garnissage, et n'est plus descendu par l'écoulement. La quantité de cérium aqueux des gouttes est alors utilisée pour faire croître les germes préalablement formés plutôt que pour générer de nouveaux précipités dans le bas de la colonne. Ce double effet de rétention du solide et de diminution accentuée de la sursaturation en haut de colonne, fournit le profil d'encrassement de la figure 10.

En définitive, plus les gouttes sont âgées et plus elles sont appauvries en cérium aqueux (i.e. plus la sursaturation est faible), moins le précipité encrasse la surface.

2.2. Un problème en poupées gigognes

À travers l'analyse macroscopique des essais d'encrassement en colonne pulsée, il apparaît que le l'adhésion des précipités peut se comprendre comme un problème à trois niveaux emboîtés les uns dans les autres comme en témoigne l'organigramme en figure 11.

En partant de l'encrassement du solide (bas de la figure 11), il est possible de remonter dans les niveaux en considérant les interactions d'échelle physique croissante afin d'aboutir finalement au niveau de l'écoulement. Ainsi, si les précipités germent et grossissent sur la surface du garnissage, c'est que la surface est hydrophile et qu'une goutte de phase dispersée peut s'y étaler. De même, si la goutte peut se déposer à la surface du garnissage, c'est que les conditions hydrodynamiques de l'écoulement le permettent et ne sont pas favorables au rebond.

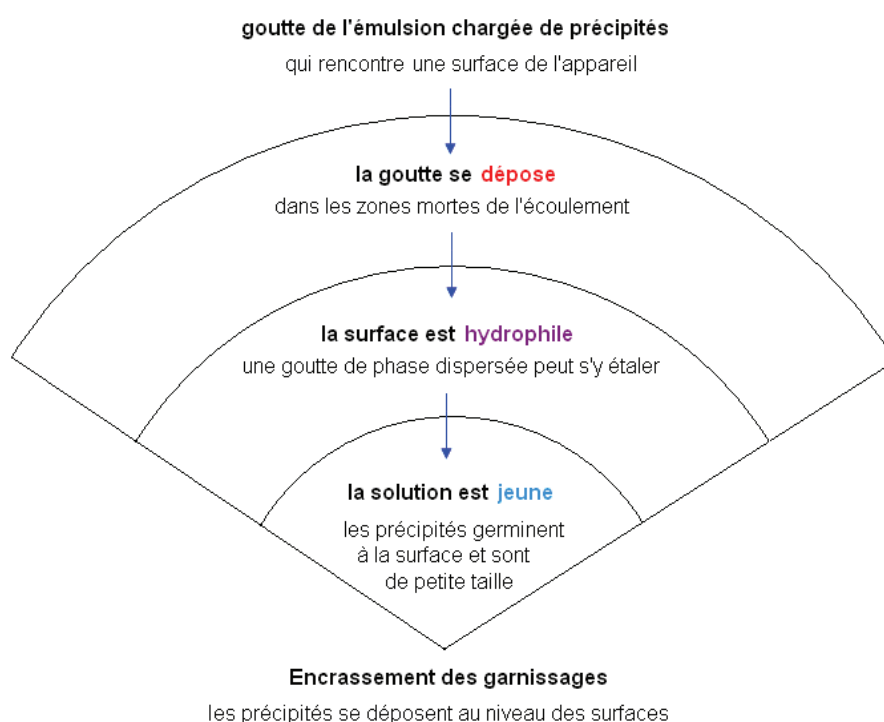


Figure 11 – Organigramme et positionnement du problème

En formalisant ainsi le problème, trois domaines de recherche, d'échelle physique décroissante, permettraient de comprendre les mécanismes pilotant l'encrassement en colonne pulsée :

- En admettant un point de contact physique avec la surface, il convient de comprendre les mécanismes physico-chimiques de germination et de croissance des précipités, et notamment essayer d'expliquer le lien entre

l'encrassement et l'âge de la solution. Cette étude sera menée au chapitre 3 du mémoire.

- Une fois que la goutte est en contact physique avec la surface, l'étude du comportement statique des gouttes corrélé nécessairement à la nature de la surface, permet de comprendre le phénomène de dépôt des gouttes aux surfaces. L'analyse de la thématique de mouillage statique est menée au chapitre 4 du mémoire.
- Le comportement dynamique des gouttes, situé en haut de l'organigramme, est le principal levier sur lequel jouer pour protéger les surfaces. En effet, lorsqu'une goutte rebondit à la paroi, les précipités en son sein ne peuvent s'y déposer. Comprendre et modéliser les mécanismes d'interactions de ce domaine de la physique est donc essentiel et constitue le cœur de la thèse. Cette thématique est abordée aux chapitres 5 et 6 du mémoire.

2.3. Démarche du mémoire

Le sujet de la thèse peut se formuler sous la forme d'une question unique : quels sont les mécanismes responsables de l'encrassement des surfaces d'une colonne pulsée fabriquée intégralement en acier inoxydable (fût et garnissage) par le précipité lors de la réalisation de l'opération de précipitation oxalique ?

À la lecture du découpage du problème (chapitre 2), il apparaît donc que sa complexité réside dans l'approche multi-échelle des interactions considérées : de l'échelle nanométrique des interactions élémentaires des germes de précipités à l'échelle macroscopique de l'hydrodynamique du procédé.

Il aurait été possible d'axer l'intégralité de la thèse sur le premier niveau d'analyse du problème d'encrassement, à savoir celui des interactions entre le précipité et la surface. Ce n'est pas le choix que nous avons retenu. L'analyse de ce domaine (chapitre 3) demeure essentiellement bibliographique et se focalise sur la thermodynamique et la cinétique de la réaction de précipitation oxalique. En parallèle de ces aspects théoriques, des expériences de précipitation sont réalisées en goutte posée et sont couplées à une modélisation simple dans le but de relier le paramètre d'âge de la solution à la sursaturation et à la notion de temps caractéristique d'encrassement.

En remontant d'un cran dans le problème d'encrassement (chapitre 4), l'analyse du mouillage statique de gouttes sur les surfaces rugueuses est regardée sous l'angle de la littérature et de manière expérimentale à travers la notion d'angle de contact. Ce chapitre a pour finalité de répondre à la question de représentativité de mesures d'angles de contact dans la qualification des propriétés de mouillage de surfaces d'acier industrielles.

La thèse est, en définitive, centrée (chapitres 5-6) sur la description et la compréhension fondamentale des différentes étapes du rebond des gouttes. Cette analyse s'appuie sur la conception et l'utilisation d'un dispositif original dit de collision de gouttes qui permet de générer des gouttes représentatives du procédé en colonne pulsée. Le développement d'une méthode numérique de traitement des images issues du dispositif permet alors de décrire assez finement les paramètres clés de chaque étapes du rebond comme la déformation, l'élasticité du choc où l'oscillation des gouttes. En appliquant un bilan d'énergie mécanique sur le système, il devient possible de quantifier la répartition d'énergie durant ce rebond et ainsi d'isoler les principales sources de dissipation.

La fin du mémoire (chapitre 7) est dédiée à la mise en application des résultats de la thèse dans l'optique de statuer sur la faisabilité de la réaction de précipitation oxalique en colonne pulsée. Cela a conduit au développement d'une nouvelle technologie. Cette technologie, brevetée [6] à l'issue de la thèse, peut certainement constituer un enjeu intéressant pour le futur. Elle permet d'exploiter directement les résultats du rebond des gouttes. Cependant, l'extrapolation d'une telle technologie à des débits industriels de production n'est pas encore acquise.

2.4. Références

- [1] G. Borda, J. Duhamet, F. Gandi, J.Y. Lanoë, « Procédé et dispositif de précipitation d'un soluté », Brevet d'invention FR2905283, Pub N°. WO/2008/025823, I.A N° PCT/EP2007/059056, (2006).
- [2] G. Borda, « Premiers essais en (co)précipitation oxalique en colonne pulsée $\Phi 15\text{mm}$ », NT DTEC/SGCS/2008/DR 05
- [3] R. Picard, « Caractérisation du mélange axial dans une colonne pulsée – application à la précipitation d'un oxalate de cérium », rapport de stage Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Nancy, (2007)
- [4] M. F. Buratti, « Etude des phénomènes de mélanges axial dans les colonnes pulsées équipées de garnissage disque-couronne », Thèse, Université Nationale Polytechnique de Lorraine, (1988)
- [5] J. Duhamet, « Modélisation du fonctionnement hydrodynamique d'une colonne pulsée à disques et couronnes », thèse, Ecole Centrale Paris, (1985)
- [6] R. Picard, J. Duhamet, D. Ode, « Précipitation d'un ou plusieurs solutés », demande de brevet français n° 1151610 (déposé au 02/ 2011)

Des précipités à la goutte

Le découpage du problème d'encrassement fait apparaître que les mécanismes d'interactions des précipités avec les surfaces de l'appareil constituent le premier niveau d'analyse. Dans cette partie, la goutte possède un point de contact avec la surface lui permettant d'adhérer au matériau (nécessairement hydrophile dans le système d'étude considéré).

En s'appuyant essentiellement sur une étude bibliographique, il est alors possible d'isoler la germination primaire hétérogène comme le mécanisme réactionnel thermodynamiquement favorable pouvant mener à l'encroûtement. En réalisant des expériences de précipitation en goutte posée, nous avons pu relier la notion d'âge de la solution à la sursaturation de la solution et de définir un temps caractéristique d'encrassement.

Sommaire

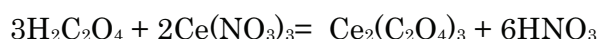
3.1. Réaction de précipitation et mécanismes élémentaires	30
3.1.1. Chimie de la précipitation oxalique du cérium(III)	30
3.1.2. Solubilité et sursaturation [6]	31
3.1.3. Germination de cristaux	34
3.1.4. Germination primaire hétérogène	36
3.1.5. Vitesses de germination	38
3.1.6. Croissance des cristaux	39
3.1.7. Agglomération-brisure des cristaux	40
3.2. Temps caractéristique d'encrassement	42
3.2.1. Précipitation en goutte posée	42
3.2.2. Modélisation à 3 Réacteurs Parfaitement Agités (RPA)	47
3.2.3. Temps caractéristique d'encrassement et temps de séjour des gouttes dans la colonne	51
3.3. Conclusions sur l'interaction précipités-surface	52
3.4. Références	53

3.1. Réaction de précipitation et mécanismes élémentaires

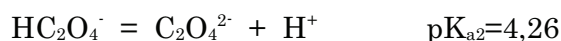
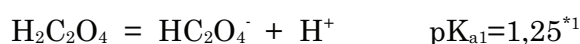
Dans le procédé en colonne pulsée (chapitre 1 – annexe A5), deux populations de gouttes se rencontrent. L'une est constituée d'acide oxalique et l'autre d'une solution nitrique de cérium(III). Les deux réactifs donne lieu à la formation d'un précipité alors au sein des gouttes de phase aqueuse.

3.1.1. Chimie de la précipitation oxalique du cérium(III)

Dans le cas du nitrate de cérium(III) cette réaction de précipitation s'équilibre en milieu nitrique, les protons libérés par la réaction formant de l'acide nitrique, selon :



Définir la solubilité du cérium dans le milieu réactionnel est difficile du fait de l'existence des trois équilibres acido-basiques de l'acide oxalique et de l'acide nitrique



Néanmoins, Crouthamel et Martin [1] et Andrieu [2] s'accordent sur un ordre de grandeur de la solubilité du cérium(III) d'environ $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ soit environ $0,2 \text{ mg/L}$.

- [1] $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ solubilité minimale
- [2] $1,28 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ par analogie avec le Nd(III)

En 1973, Chung et al. [3] ont mesuré la solubilité de plusieurs lanthanides(III) dont le cérium en milieu oxalate et ont proposé la loi (1) de solubilité pour cet élément, à 22 °C, dans un domaine de concentration en acide oxalique étendu et à acidité nitrique constante comprise entre 1 et 2 mol/L. Ceci se traduit pour le point de fonctionnement considéré (tableaux 1-3, annexe A5) par un ordre de grandeur de la solubilité de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ soit environ $5,4 \text{ mg/L}$. Cet ordre de grandeur est confirmé lors des essais [4], et sur des essais de mesure de la solubilité réalisés pendant la thèse. La différence avec [1-2] s'explique par la présence, dans ces deux études, d'une acidité nitrique plus faible du milieu.

$$[\text{Ce}]_{\text{tot}} = 0,763 \cdot \frac{[\text{HNO}_3]_{\text{tot}}^{3,334}}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}^{1,717}} \text{ en mg/L} \quad (1)$$

*1 le pKa d'une réaction acide-base $\text{A} = \text{B} + \text{H}^+$ est défini comme le produit des activités $a(\text{B}) \cdot a(\text{H}^+) / a(\text{A})$. La définition et le calcul des activités est un problème complexe et est abordée plus en détails dans la section 3.1.2 de ce chapitre.

3.1.2. Solubilité et sursaturation [6]

La concentration d'une espèce dans un solvant peut être représentée de façon usuelle en fonction de la température sous forme d'un diagramme classique de solubilité (figure 1).

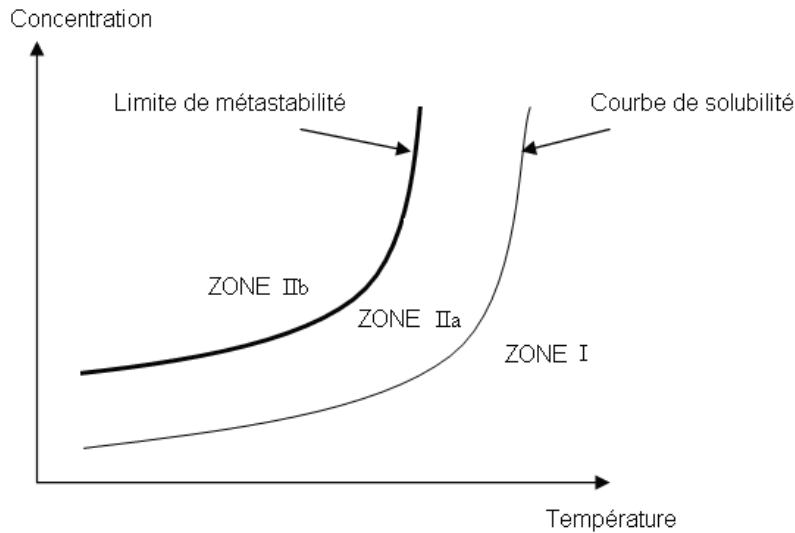


Figure 1 – représentation classique du diagramme de solubilité [6] – illustration des différentes zones réactionnelles

Deux zones délimitées par la courbe de solubilité, peuvent s'y distinguer :

- **ZONE I** : La solution est sous-saturée, l'équilibre thermodynamique de précipitation n'est pas encore atteint, le produit de réaction Q_R , définit pour une réaction $aA + bB \rightarrow cC$ comme le produit des activités $a(C)^c/(a(A)^b a(B)^c)$ est inférieur à la constante de précipitation à la température considérée $K_s(T)$. La solution peut encore dissoudre une certaine quantité de solide.
- **ZONE II** : La solution est sursaturée, $Q_R > K_s(T)$, elle contient un excédent de soluté qu'elle libère sous forme de solide afin de revenir à l'équilibre $Q_R = K_s(T)$ réalisé sur la courbe de solubilité. Dans la zone *IIa*, la sursaturation est insuffisante pour entraîner de façon spontanée la précipitation sans aide extérieure (introduction d'un cristal, choc mécanique...). C'est la zone de métastabilité. Dans la zone *IIb*, la solution a atteint la sursaturation suffisante pour une précipitation spontanée des cristaux.

La force motrice de la germination (2) est l'écart entre les potentiels chimiques μ_{Sursat} de l'élément qui forme le précipité dans la solution à l'état sursaturé et μ_{Sat} de l'élément dans la solution à l'état saturé.

$$\Delta \mu = \mu_{Sursat} - \mu_{Sat} = (\mu_0^{st} + kT \ln a) - (\mu_0^{st} + kT \ln a_{eq}) = kT \ln \left(\frac{a}{a_{eq}} \right) \quad (2)$$

Avec a et a_{eq} les activités de l'espèce en solution sursaturée et à l'équilibre, T la température absolue en K , k la constante de Boltzmann évaluée à $1,38.10^{-23} J/K$, μ_0^{st} le potentiel chimique à l'état standard (à pression standard P_0 de $1bar$, à température de référence T_{ref}). Dans le cas d'une solution électrolytique soumise à l'équilibre de précipitation (3), de constante de solubilité K_S (4), Andrieu [2] et Lalleman [5] définissent trois notions de sursaturation (tableau 1, équations 5-7). Dans ce tableau a_A et a_B désignent respectivement les activités des électrolytes A^{v^+} et B^{v^-} .

$$A_n B_m = nA^{v^+} + mB^{v^-} \quad (3) \quad \text{avec } nv^+ + mv^- = 0, \text{ de constante d'équilibre } K_S = a_{A,eq}^n a_{B,eq}^m \quad (4)$$

rapport de sursaturation	$S = \left(\frac{a_A^m a_B^n}{K_S} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (5)$
sursaturation relative	$\sigma = \frac{\left(a_A^m a_B^n \right)^{\frac{1}{m+n}} - K_S^{\frac{1}{m+n}}}{K_S^{\frac{1}{m+n}}} = S - 1 \quad (6)$
sursaturation absolue	$s = \left(a_A^m a_B^n \right)^{\frac{1}{m+n}} - K_S^{\frac{1}{m+n}} \quad (7)$

Tableau 1- Définitions de la sursaturation

La détermination des activités (et notamment des coefficients d'activité) des espèces en solution ne constitue pas un aspect essentiel de la thèse. L'utilisation d'un coefficient d'activité moyen γ_{\pm} déterminé à force ionique I faible ($I < 10 \text{ mol/L}$) par les corrélations [2],[5] (8) de Güntelberg ou (9) de Jones, fournira une approche satisfaisante.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A(T) \left| \nu^+ \nu^- \right| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{avec } A(20 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,5047 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \quad (8)$$

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A(T) \left| \nu^+ \nu^- \right| \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} + bI \right] \quad \text{avec } a=1,5, b=0,11 \quad (9)$$

Dans ces expressions, $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \nu_i^2$ avec ν^+ et ν^- les charges ioniques respectives des deux électrolytes A et B . Les équation (8) ou (9) permettent de redéfinir de manière pratique la sursaturation S (10) en introduisant les concentrations molaires C_A et C_B :

$$S = \left(\frac{a_A^m a_B^n}{K_S} \right)^{\frac{1}{m+n}} = \gamma_{\pm} \left(\frac{C_A^n C_B^m}{K_S} \right)^{\frac{1}{m+n}} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,eq}} \left(\frac{C_A^n C_B^m}{C_{A,eq}^n C_{B,eq}^m} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (10)$$

Dans la colonne pulsée en fonctionnement, il est difficile de donner une valeur unique de la sursaturation le long de l'appareil, de par l'existence du gradient de concentration des réactifs engendré par la dispersion axiale autour du point d'alimentation et de la consommation de la sursaturation pour fabriquer les précipités. De fait, deux approches peuvent être envisagées afin d'évaluer la sursaturation dans l'appareil. En première approche, seule la zone proche du point d'alimentation est considérée. En supposant que tout l'acide oxalique est sous forme d'ions oxalates $C_2O_4^{2-}$ (ce qui revient à ne pas prendre en compte la décomposition acide-base de l'acide oxalique), il est possible d'évaluer la sursaturation rencontrée en ce point par un calcul de γ_{\pm} avec la corrélation (8) de Güntelberg (cas 1, tableau 2). Ce calcul est comparé à deux autres méthodes de calcul [2,5] du coefficient d'activité moyen (cas 2 et 3). Comme l'illustrent les résultats, il existe un facteur 5 entre la sursaturation évaluée au cas 1 et celle évaluée au cas 2, le cas 3 étant trop peu réaliste d'un point de vue physique. Ces écarts traduisent bien la difficulté d'évaluation du coefficient d'activité moyen dans ce type de problème, et ceci en ne tenant pas compte de l'hydrodynamique de l'écoulement en colonne.

Paramètres	cas 1	cas 2	cas 3
coefficient d'activité moyen γ_{\pm}	0,012 Güntelber (8)	0,08 Jones (9)	1 (dilution infinie)
solubilité C_{eq} du cérium(III) (mg/L)	5,4	5,4	5,4
produit de solubilité $K_S = (2C_{eq})^2(3C_{eq})^3$	$9,4 \cdot 10^{-21}$	$9,4 \cdot 10^{-21}$	$9,4 \cdot 10^{-21}$
concentration oxalique en tête de colonne (mol/L)	0,7	0,7	0,7
concentration en cérium dans la charge (mol/L) ($M_{Ce}=140,12$ g/mol)	0,17	0,17	0,17
rapport de débit entrant oxalique/charge	1	1	1
concentration oxalique au point d'alimentation en (mol/L)	0,35	0,35	0,35
concentration en cérium(III) au point d'alimentation en (mol/L)	0,09	0,09	0,09
force ionique I (mol/L)	3,1	3,1	/
rapport de sursaturation S	30	150	2100

Tableau 2 – ordre de grandeur de la sursaturation maximale attendue en colonne pulsée pour le point de fonctionnement considéré

En deuxième approche, en supposant que la phase dispersée suit un modèle de type piston-dispersion en condition de précipitation (écoulement de type piston auquel vient s'ajouter une composante de dispersion axiale, voir aux chapitres 2.1.2 et 3.1.3), et en intégrant la décomposition de l'acide oxalique dans le calcul de γ_{\pm} par Jones (9), il est possible d'évaluer par itérations successives un ordre de grandeur de la distribution de sursaturation le long de la colonne pulsée ([4], figure 2). Une valeur de sursaturation de 85 (soit environ la moitié de la valeur évaluée au tableau 2, cas 2) est alors déterminée localement au niveau du point d'alimentation. Ce profil, plus réaliste que les scénarios du tableau 2, permet donc d'évaluer un ordre de grandeur de la sursaturation d'environ 100 au niveau du point d'alimentation de la colonne pulsée.

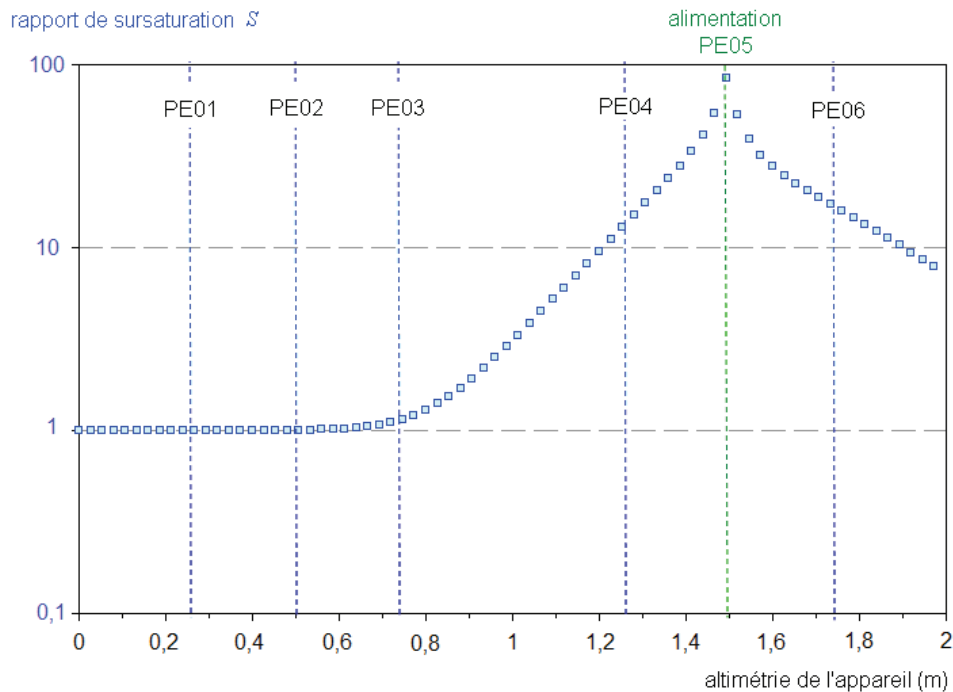


Figure 2 – Ordre de grandeur du profil de sursaturation dans la colonne pulsée en fonction de l'altimétrie de l'appareil pour une alimentation en PE05

3.1.3. Germination de cristaux

Il est établi [2,5-6], que la germination correspond à l'étape de formation des plus petits cristaux thermodynamiquement stables. Une fois la sursaturation établie en solution, il existe une probabilité non nulle que les molécules de solutés se rencontrent et forment des agrégats jusqu'à la formation d'une structure stable appelée germe, ou nucléus de taille caractéristique r^* . Le temps d'induction nécessaire à la formation du premier germe est fortement dépendant de la sursaturation. Pour un rapport de sursaturation de l'ordre de 100 (chapitre 3.1.2), on n'a pas observé expérimentalement de retard à la précipitation. Le temps d'induction peu donc être négligé dans le cas du système étudié.

La quantité d'énergie ΔG^* nécessaire pour dépasser la barrière énergétique du processus de germination résulte de la compétition entre une diminution de l'énergie de volume apportée par la sursaturation et une augmentation de l'énergie de surface du germe apportée par la formation du germe comme illustré sur la figure 3.

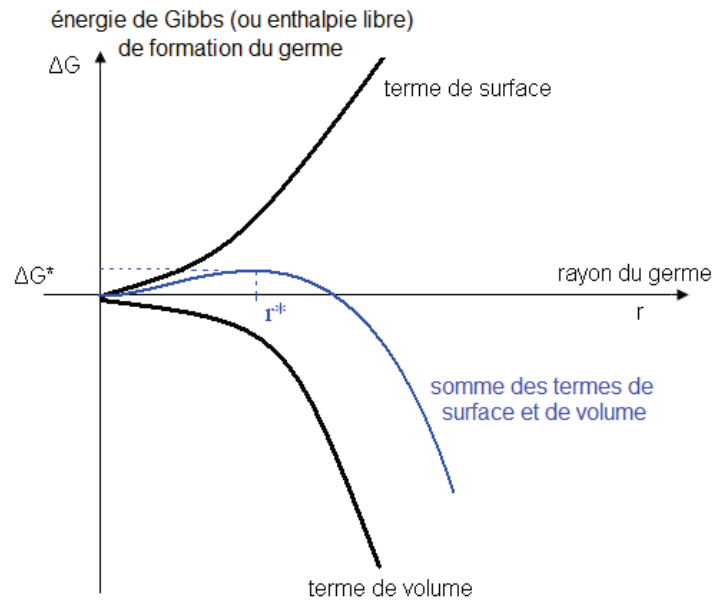


Figure 3 – [6] Énergie libre d'activation de germination homogène en fonction du rayon du germe

Dans le cas d'un germe sphérique, Klein et al. [6] énoncent que l'enthalpie libre critique d'activation ΔG^* peut s'évaluer selon la relation (11), où S représente le rapport de sursaturation, V le volume d'une molécule dans le germe, T la température, k la constante de Boltzmann et σ la tension interfaciale entre la solution saturée et le germe.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi V^2 \sigma^3}{3(kT \ln S)^2} = \frac{4\pi \sigma (r^*)^2}{3} \quad (11)$$

L'extrême rapidité de la germination rend son observation expérimentale délicate, pourtant il s'agit de l'étape initiale déterminante dans la compréhension de l'existence des dépôts de type vaporeux observés lors des campagnes d'encrassement de la colonne pulsée (chapitre 2). Deux mécanismes de germination (figure 4) se distinguent suivant l'existence préalable de cristaux dans la solution.

- La germination est dite *primaire* si les germes apparaissent dans une solution claire. Elle est qualifiée d'*homogène* en l'absence totale de particules non solubles, et d'*hétérogène* lorsqu'il existe des poussières étrangères présentes en solution ou bien lorsqu'elle s'effectue au contact d'une paroi solide du réacteur.

- La germination est dite *secondaire* si les germes apparaissent dans une suspension de cristaux déjà formés. Elle est qualifiée de surfacique lorsque les précurseurs de germination en solution sont issus de la cassure des dendrites des cristaux initiaux sous l'effet de l'écoulement (cisaillement). Elle est qualifiée d'attrition lorsque la rupture des cristaux se fait par choc mécanique (collision aux parois).

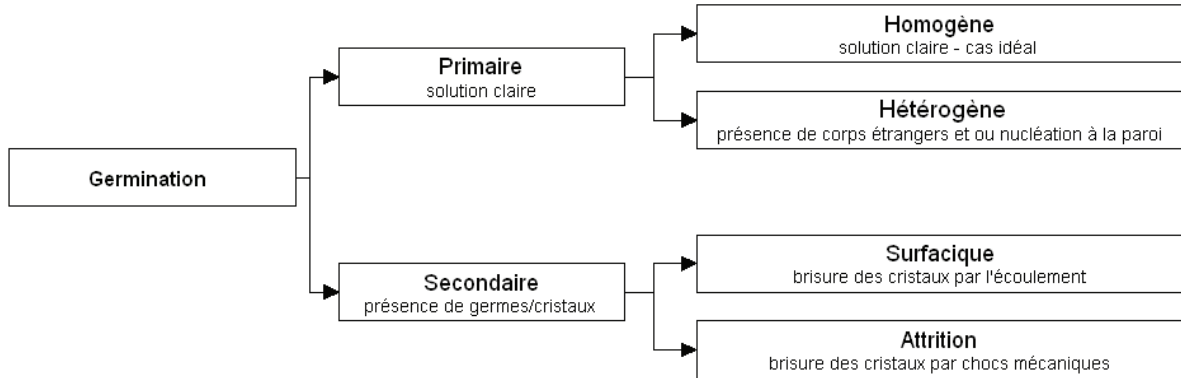


Figure 4 – Résumé des différents mécanismes de germination

En remplaçant ces définitions dans le cadre de notre étude, il apparaît que tous ces mécanismes peuvent être rencontrés dans les gouttes de l'émulsion et aux parois de l'appareil. Cependant, Klein et al. [6] précisent que les mécanismes secondaires sont très largement minoritaires dans les suspensions à densité de cristaux élevée et/ou à forte sursaturation, ce qui est le cas rencontré en colonne pulsée. Le chapitre 2.1 montré par ailleurs que l'encrassement pouvait avoir lieu directement sur les garnissages. Il apparaît donc que le mécanisme de germination le plus probable menant à l'encrassement est primaire hétérogène. Il convient donc d'en détailler un peu plus les mécanismes.

3.1.4. Germination primaire hétérogène

Lorsque qu'un germe C (assimilé à une calotte sphérique) se forme sur un substrat P (parois de garnissage par exemple) environné d'une solution L , le problème se pose (figure 5) comme un problème de mouillage classique, c'est-à-dire que sont mises en jeu les contributions des trois énergies interfaciales du système σ_{LC} , σ_{CP} et σ_{LP} reliées à l'angle de contact à l'équilibre θ_{germe} selon la loi d'Young (12) (qui sera détaillée au chapitre 5).

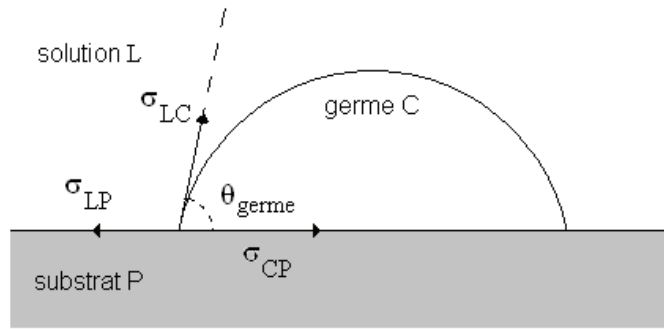


Figure 5 – tensions interfaciales mises en jeu dans le cas d'une germination hétérogène [6]

$$\sigma_{LP} = \sigma_{CP} + \sigma_{LC} \cos \theta_{germe} \quad (12)$$

L'enthalpie libre critique de germination hétérogène ΔG_{het}^* réside dans la compétition entre le terme volumique et les termes surfaciques et s'exprime selon (13) en fonction du rapport de sursaturation S , du nombre n de molécules dans le germe, de la température T , de la constante k de Boltzmann et des surfaces d'échanges A_g (surface de la calotte sphérique) et A_s (surface de contact entre le germe et le substrat).

$$\Delta G_{het}^* = -nkT \ln S + A_g \sigma_{LC} + A_s (\sigma_{CP} - \sigma_{LP}) \quad (13)$$

Cette dernière peut être reliée à l'enthalpie libre critique de germination homogène ΔG selon (14). La valeur du terme $f(\theta_{germe})$ peut être prédite numériquement sur la figure 6 en fonction de l'angle de contact θ_{germe} .

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G^* \cdot f(\theta_{germe}) = \Delta G^* \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta_{germe} + \frac{1}{4} \cos^3 \theta_{germe} \right] \quad (14)$$

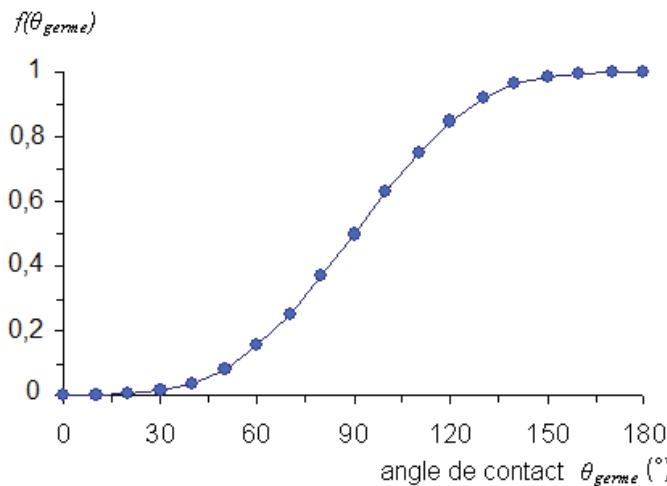


Figure 6 – valeurs numériques de la fonction $f(\theta_{germe})$ en fonction de l'angle de contact θ_{germe}

La conséquence d'une telle loi est que la germination primaire hétérogène est toujours plus favorable d'un point de vue thermodynamique que la germination primaire homogène. Ceci s'explique par le fait que la forme mouillée du germe minimise grandement l'énergie de surface du système. Plus le substrat développe d'affinité physico-chimique avec le germe, plus l'angle de contact entre le germe et le substrat est faible, abaissant ainsi la barrière énergétique nécessaire à la formation de germes à la surface du substrat.

3.1.5. Vitesses de germination

Bien que la germination primaire hétérogène soit thermodynamiquement toujours plus favorable que la germination primaire homogène, il existe probablement dans le procédé, de par la pulsation mécanique de l'écoulement, une quantité d'énergie suffisante pour passer les deux barrières énergétiques. Il faut prendre en compte les aspects cinétiques afin de décorrélérer les deux mécanismes.

La vitesse R_N de germination primaire s'exprime d'après Andrieu [2] et Klein et al. [6] en $[nb \text{ de germes}.m^{-3}.s^{-1}]$ selon (15) où K est une constante fonction de la sursaturation. L'expression (15) peut alors se réarranger en (16), où A et B sont appelés paramètres cinétique de la loi de vitesse et dépendent de la température et du mécanisme de germination primaire (homogène ou hétérogène).

$$R_N = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (15) \quad R_N = A \exp\left(-\frac{B}{(\ln S)^2}\right) \quad (16)$$

Andrieu [2] (1999) donne une estimation des paramètres cinétiques pour le cérium(III) à 20 °C pour un mécanisme primaire homogène : $A = 3,22.10^{19} \text{ nb de germes}.m^{-3}.s^{-1}$ et $B = 206$. À l'issue des essais de précipitation réalisés précédemment [4], il apparaît que A devrait être multiplié par un facteur 3 pour représenter correctement les profils de sursaturation mesurés dans l'appareil par spectroscopie d'émission atomique (ICP AES).

La cinétique R_{NS} de germination secondaire en $[nb \text{ de germes}.m^{-3}.s^{-1}]$, phénomène complexe et peu maîtrisé pour cause de dépendance à de nombreux paramètres (nature des germes, agitation, géométrie du réacteur), s'exprime de façon empirique [2,6] selon (17), avec C_p la concentration en cristaux dans la suspension, E_t l'énergie transmise par unité de masse par l'agitateur, k_s la constante cinétique de la germination secondaire, K_S le produit de solubilité de la réaction de précipitation et i, j, h des coefficients dépendant de conditions thermodynamiques et de la nature de l'espèce qui cristallise, généralement compris dans les gammes suivantes : $0,5 < i < 3$, $0,5 < j < 2$ et $0 < h < 1,5$.

$$R_{NS} = k_s E_t^h K_S^i (S - 1)^i (C_p)^j \quad (17)$$

3.1.6. Croissance des cristaux

Un germe de taille critique évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité (il peut soit croître soit disparaître). Son enthalpie libre (figure 3) passe alors par un maximum (au rayon critique $r = r^*$) avant de diminuer avec la taille du cristal. La croissance définit dans le domaine où $r > r^*$, s'arrête une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint. Au cours du processus de croissance, les faces des cristaux incorporent les molécules de solutés mais ne progressent pas toutes à la même vitesse. D'un point de vue pratique, il est alors plus simple de travailler avec une vitesse moyenne de croissance G définie (18) comme la vitesse de variation d'une grandeur caractéristique L (taille, masse...). Le modèle de croissance le plus couramment utilisé en génie chimique décompose le processus en une étape de transfert externe du soluté à la surface du cristal suivie d'une étape d'incorporation des unités transférées au réseau cristallin. Andrieu [9] vérifie l'hypothèse de McCabe (1929) selon laquelle G est indépendante de la taille des cristaux en cours de croissance. Si le transfert du soluté à la surface du germe n'est pas limitant, l'auteur propose un mécanisme (19) de type BCF² (pour Burton, Cabrea et Franck) dépendant uniquement du rapport de sursaturation (k_1 et k_2 étant des constantes).

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (18) \quad G = k_1 S^2 \cdot \tanh\left(\frac{k_2}{S}\right) \quad (19)$$

Cette expression peut se simplifier suivant la valeur de sursaturation, avec un ordre de grandeur de la tangente hyperbolique sur les domaines où S est faible (20) et où S est grande (21).

$$S \text{ faible, } G = k_1 S^2 \quad (20) \quad S \text{ grande, } G = k_1 k_2 S \quad (21)$$

La loi cinétique de croissance cristalline peut se mettre dans le cas général sous la forme (22) suivante, où k_g représente la constante cinétique de loi de croissance (obéissant à une loi de type Arrhenius, et tenant compte du coefficients d'activité moyen γ_{\pm}), où $C_i - C_{eq}$ représente la force motrice de croissance (reliée au rapport de sursaturation S de la solution et à la solubilité C_{eq} du précipité) et où n est un entier compris entre 1 et 2. Dans le cas du cérium(III) et à forte sursaturation, Andrieu détermine $n = 1$ et une valeur fixe de k_g de $9,28 \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$G = k_g (C_i - C_{eq})^n = k_g C_{eq}^n (S - 1)^n \quad (22)$$

En parallèle de la croissance un mécanisme de *mûrissement d'Ostwald* peut être observé. La dissolution d'un cristal de petite taille (proche de r^*) est plus facile que celle d'un cristal de grande taille. De par l'existence simultanée des mécanismes de croissance et de germination, il existe des cristaux de toutes les tailles en solution. Le mûrissement d'Ostwald peut alors se comprendre comme la consommation des petits

cristaux, thermodynamiquement moins stables, pour alimenter les cristaux de grandes tailles. Cette consommation se fait par solubilisation des petits cristaux dans la solution et alimente ainsi la sursaturation. L'excès de sursaturation est finalement consommé par croissance. Comme toute cinétique, le mûrissement peut être freiné par un abaissement de la température.

Il serait possible d'aller plus loin [2,6] dans l'analyse des processus de croissance et de mûrissement d'Ostwald. La notion intéressante est que la force motrice de tels mécanismes réside uniquement dans la sursaturation et ne peut être envisagée sans processus de germination primaire en amont et de germination secondaire en parallèle. Les processus de croissance cristalline et de mûrissement d'Ostwald ne permettent donc pas d'expliquer la formation des dépôts de précipités mais permettent de comprendre leur croissance jusqu'à des tailles caractéristiques de l'encrassement.

3.1.7. Agglomération-brisure des cristaux

En parallèle des mécanismes de consommation de la sursaturation, des phénomènes d'agglomération et de brisure des cristaux apparaissent sous l'effet conjugué du mouvement de la suspension et des forces d'interactions chimiques et électrostatiques des cristaux. Klein et al. [6], montrent que les mécanismes d'agglomération sont majoritairement responsables du grossissement des cristaux dans un appareil industriel, notamment dans le cas d'une précipitation. Le mécanisme global d'agglomération peut se diviser en trois étapes : l'approche des particules, la collision binaire permettant la formation d'agrégats liés de manière électrostatique, et enfin la compétition entre la formation de ponts cristallins entre les agrégats et la brisure de ces derniers par séparation dans l'écoulement.

- L'approche des particules est conditionnée par le mouvement de ces dernières. La source du mouvement peut être la température (mouvement brownien) pour des particules de taille inférieure au micromètre, ou bien l'agitation mécanique de la suspension (turbulence et notamment cisaillement de l'écoulement) pour toutes les autres particules.
- La collision entre deux particules (la probabilité de chocs entre plus de deux particules est jugée statistiquement trop faible pour être prise en compte) est due à la compétition entre des forces électrostatiques d'attraction à faible portée de type London-Van der Waals et des forces de répulsion dues à l'existence d'une double couche électronique environnante (fortement influencée par le pH de la solution). Les agrégats ainsi formés sont faiblement liés et donc très sensibles à une dispersion dans le milieu réactionnel
- La formation de ponts cristallins entre deux particules en contact se produit si la sursaturation résiduelle est suffisante, et si les particules restent suffisamment longtemps en contact. La brisure des amas peut alors

intervenir par rupture des ponts cristallins en cours de formation et/ou formés, si l'agitation de la suspension (turbulence) est trop forte.

En définitive, les phénomènes d'agglomération-brisure sont des phénomènes statistiques, mais peuvent être influencés par les fortes sursaturations et l'agitation mécanique de la suspension. Sans entrer en détail dans l'expression des cinétiques de ces mécanismes, ces derniers peuvent se modéliser comme la compétition entre un mécanisme d'apparition des agglomérats (de cinétique R_A) et de disparition des agglomérats (de cinétique R_D). Ces cinétiques sont définies selon les expressions (23) et (24) et font intervenir les tailles L et λ des particules, la densité de population en nombre ψ , solution unique du bilan de population des cristaux (annexe A1) ainsi que le noyau d'agglomération β (25).

$$R_A = \int_0^L \frac{\beta(L, \lambda) \Psi(L', t) \Psi(\lambda, t)}{(L')^2} d\lambda \quad \text{avec } L' = (L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

$$R_D = \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) \Psi(\lambda, t) d\lambda \quad (24)$$

$$\beta = \beta_0 S^n \gamma^p I^m f(L, \lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (25)$$

Le noyau d'agglomération (homogène à des $m^4 \cdot s^{-1}$), quantifie la probabilité de rencontre de particules issues de la suspension. C'est un paramètre difficilement accessible mais qui cristallise l'attention de la recherche actuelle au CEA (comme l'illustrent les récents travaux de recherche de Lalleman [5,7]). D'après ses recherches, il apparaît que ce noyau d'agglomération est une fonction multiple des variables du procédé mais peut se mettre sous la forme (25) où β_0 est une constante, S le rapport de sursaturation, γ le cisaillement moyen, I la force ionique du milieu, E_a l'énergie d'activation des processus d'agglomération et f une fonction de la taille des particules, traduisant la géométrie des agrégats formés. D'après l'auteur, un ordre de grandeur de β est attendu dans la gamme $[10^{-12} - 10^{-14}] m^4 \cdot s^{-1}$, tandis que des valeurs entières sont attendu pour les paramètres n , p et m .

3.2. Temps caractéristique d'encrassement

3.2.1. Précipitation en goutte posée

Le chapitre précédent s'est focalisé sur l'expression générale des mécanismes et cinétiques de précipitation et la définition de la sursaturation des eaux mères oxaliques. Il convient d'accéder à un temps caractéristique d'encrassement dans le cas d'une goutte isolée, déposée sur un support d'acier inoxydable. Cette configuration, certes éloignée des conditions de précipitation dans une colonne pulsée en fonctionnement, permet néanmoins de mettre en lumière les mécanismes de précipitation.

La configuration des essais est la suivante : une goutte est lâchée dans le TPH à 2 cm au-dessus d'une deuxième goutte miscible avec la première goutte et initialement déposée sur un support en acier 304L (0,02% de Carbone, 17 à 19% de Chrome, 9 à 11% de Nickel), de rugosité moyenne $R_a=3,2 \mu m$. Plusieurs configurations d'impact sont testés (tableau 3) en fonction de la nature, du volume et de la position respective de la charge nitrique du complexant oxalique. Le montage expérimental, à l'origine utilisé pour la mesure d'angle de contact, est abordé au chapitre 4.4.1.

		nature de la goutte lâchée dans le TPH →		
		<i>A</i>	<i>Ab</i>	<i>C</i>
nature de la goutte posée ↓	<i>C</i>	8/8 et 8/4	8/4, 8/2, 4/4 et 4/2	/
	<i>A</i>	/	/	8/8 et 8/4
	<i>Ab</i>	/	/	8/8 et 8/4

Tableau 3 – Configurations de test - rapports volumiques en $\mu L/\mu L$

Avec :

- *C* : charge (24 g/L Ce(III), 1,5 mol/L HNO₃), $\rho=1051 \text{ kg/m}^3$.
- *A* : acide oxalique (0,7 mol/L), $\rho=1027 \text{ kg/m}^3$
- *Ab* : acide oxalique (0,7 mol/L) coloré au bleu de méthylène, $\rho \sim 1027 \text{ kg/m}^3$

En supposant que les gouttes lâchées peuvent être assimilées en première approche à des sphères rigides, une simple résolution de l'équation différentielle du mouvement permet d'évaluer la vitesse terminale de chute u_t (tableau 4). Ces calculs permettent aussi de calculer le temps $t_{99,9\%}$ nécessaire aux gouttes pour atteindre 99,9% de leur vitesse terminale ainsi que la distance z_t parcourue pendant cet intervalle de temps. En regardant les valeurs calculées, la goutte qui chute rencontre donc la goutte posée

à sa vitesse terminale de chute de l'ordre d'une dizaine de cm/s , et ceci pour l'ensemble des volumes de gouttes générées.

$V_g (\mu l)$	2	4	8
$d_p (mm)$	1,6	2	2,5
$u_t (cm/s)$	7,3	9,2	11,2
$t_{99,9\%} (s)$	0,06	0,07	0,09
$z_t (mm)$	2,8	4,2	6,3

Tableau 4 – vitesse terminale de chute u_t , temps de parcours $t_{99,9}$ et distance minimale de chute z_t en fonction du diamètre des gouttes.

Pour une configuration de type C posée + impact A (ou Ab), une séquence d'événements reproductibles est observée et illustrée par la figure 7 dans le cas d'un rapport volumique $8/4 \mu L$. Une distribution de fluide initiale de A en forme de *champignon* est obtenue à l'impact. Cette forme est plus ou moins visible selon la verticalité de l'impact et/ou la vitesse d'impact.

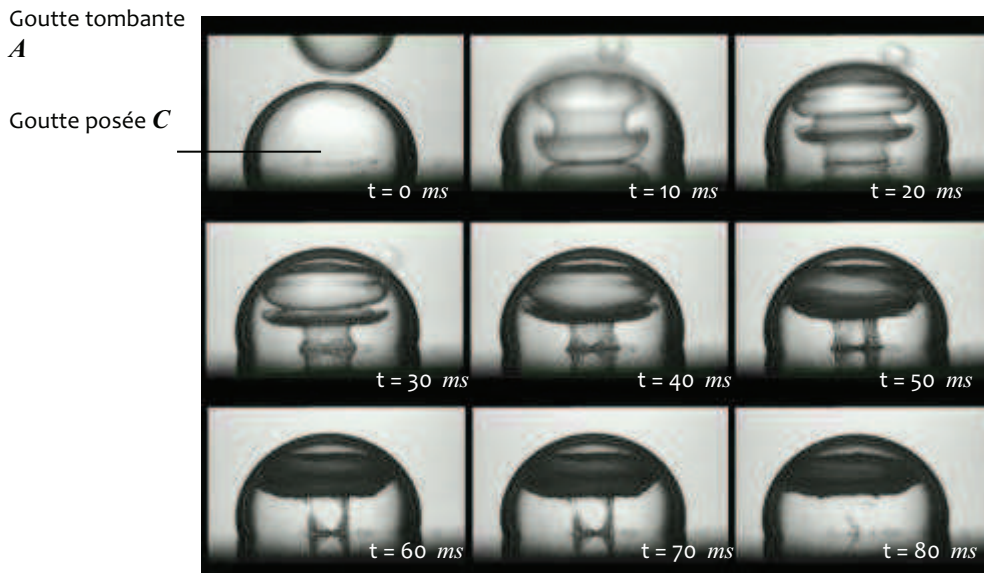


Figure 7 – goutte posée C de $8 \mu l$ de charge nitrique, impact d'une goutte A de $4 \mu l$ de complexant

Afin de mettre en évidence de façon plus marquée les zones de précipitation, la solution colorée Ab est substituée à la solution A . La même séquence d'événements est obtenue (illustrée par la figure 8 dans le cas du même rapport volumique $8/4$). Dans le cas (non illustré) où C est la goutte tombante, il y a redistribution des fluides, sans

miscibilité, pour revenir en configuration naturelle gravitaire (où le complexant *A*, moins dense est positionné au dessus de la charge nitrique *C*, plus dense).

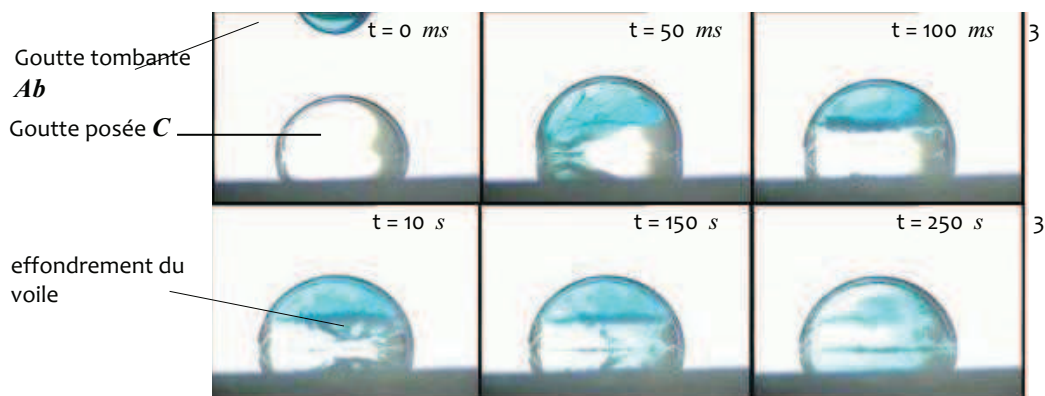


Figure 8 – goutte posée *C* de $8 \mu\text{l}$ de charge nitrique, impact d'une goutte *Ab* de $4 \mu\text{l}$ de complexant colorée au bleu de méthylène

Ces essais peuvent se séparer dans toutes les configurations en quatre étapes successives :

- $t < 100 \text{ ms}$. Impact et formation d'un champignon (figure 7, $t=10-30 \text{ ms}$). Les contours du champignon semblent stabilisés par un voile légèrement opaque. Cette absence de miscibilité entre les deux phases réactives soulève des questions. En effet, l'énergie de collision est suffisante pour mélanger quasi-instantanément ces mêmes gouttes en conditions non réactives (dans ce cas, la charge nitrique au cérium(III) est substituée par de l'acide nitrique $1,5 \text{ mol/L}$). La présence d'une interface réactive entre l'acide oxalique et la charge nitrique bloque donc la diffusion des espèces et stabilise l'existence de 3 zones distinctes : une zone médiane réactive et deux zones d'alimentation semi-ouvertes. Cette disposition particulière des phases liquides est à la base de la modélisation de la précipitation en goutte posée proposée au chapitre 3.2.2.
- $100 \text{ ms} < t < 10 \text{ s}$. Déplacement lent du voile réactif au centre de la goutte et formation d'une interface horizontale marquée à ce niveau (figure 8, $t=100 \text{ ms}$). Sur cette échelle de temps, le colorant bleu contenu dans l'acide oxalique ne diffuse pas à travers la zone réactive médiane. En parallèle, une précipitation (en forme de pluie) du solide est observée visuellement.
- $10 \text{ s} < t < 250 \text{ s}$. Effondrement et disparition par dissolution du voile médian (figure 8, $t=10 \text{ s}$). La précipitation en forme de pluie s'accroît. Progressivement, le colorant bleu traverse l'interface médiane et diffuse dans la partie basse de la goutte (figure 8, $t=250 \text{ s}$).
- $t > 300 \text{ s}$. La précipitation sous forme de pluie disparaît pour laisser place à l'apparition de macro-cristaux. Ces macro-cristaux apparaissent à l'apex de la goutte et se déplacent à la surface de cette dernière. Ils s'empilent

alors en couronne autour de la goutte pour former des structures d'empilement géométrique de types dendritique (comme illustré sur la figure 9 ci-dessous). Il est très facile de casser ces structures en faisant vibrer légèrement la goutte. Cet assemblage géométrique particulier résulte des conditions très calmes présentes au sein de la goutte (agitation faible).

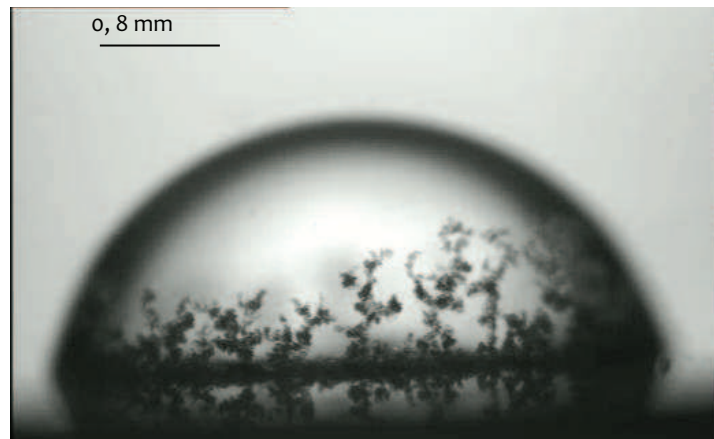


Figure 9– $t=10$ min, apparition des structures dendritiques en couronne, le long de la ligne de contact de la goutte résultante.

Pour compléter ces essais visuels, des profils de distribution de taille de la population de précipités (figure 10) ont été réalisés par granulométrie laser (COULTER LS13320) à différents temps t de réaction après impact (30 s, 1, 2, 5 et 10 min). La précipitation est alors menée dans le cadre d'une configuration C posée sur un support en acier inox 304L. A constitue la goutte qui entre en contact avec C . Un rapport volumique de $8 \mu\text{L} / 4 \mu\text{L}$ est choisi.

Lors de la réalisation de ce suivi granulométrique, la totalité du volume de la goutte est prélevée puis diluée dans les 15 ml d'eau purifiée de la cellule de mesure. La réaction de précipitation est ainsi arrêtée, bien qu'il est été observé qu'une partie des gros cristaux se redissolvent lentement pour atteindre la solubilité de l'oxalate de cérium (de l'ordre de 5 mg/L , tableau 2). De par leur structure très fragile, les empilements dendritiques (visible en figure 9) sont quant à eux détruits lors du prélèvement de la goutte.

Ce protocole de mesure ne permet donc pas de réaliser un suivi de la taille des précipités en fonction du temps de dépôt sur une seule et même goutte. En conséquence chaque courbe de la figure 10 correspond à une goutte différente prélevée au temps t indiqué. Par ailleurs, l'analyse granulométrique n'engendre pas d'agglomération des particules. L'agitation de la cellule de mesure a plutôt tendance à dissocier les agglomérats (hors empilements dendritiques) formés lorsque le temps de passage dans la cellule de mesure est supérieure à 10 min. L'ensemble de ces phénomènes (redissolution des précipités et dissociation des agglomérats) peuvent être considérés comme négligeables dans l'établissement des courbes de la figure 10.

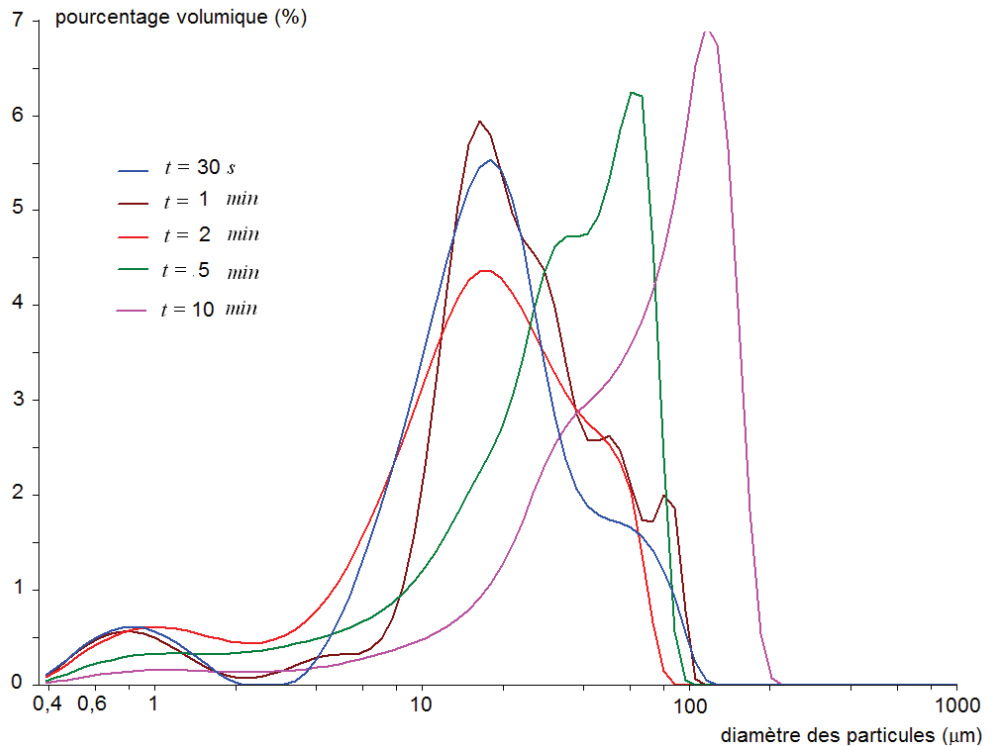


Figure 10 – profil granulométrique de la population de cristaux au sein de la goutte en fonction du temps t de réaction après impact.

Le précipité dans les premiers instants (temps de réaction compris entre 30 s et 1 min) possède une taille moyenne en équivalent volumique $d_{4,3}$ de 20 à 25 μm . Puis, au cours du temps, apparaissent des classes de $d_{4,3}$ intermédiaires jusqu'à une taille de 150 μm au bout de 10 min.

Compte-tenu des conditions hydrodynamiques calmes dans la goutte, les phénomènes d'agglomérations classiques devraient être négligeables dans le cas de la goutte posée. Or, il apparaît qu'il est facile de dissocier (sans dissoudre) ces précipités de grandes tailles par agitation en solution d'eaux mères (ou d'eau purifiée) pour alimenter les classes de diamètres inférieurs et notamment la classe de 25 μm . La formation de ces amas dissociables d'une centaine de micromètres, caractéristiques de cette précipitation, pourrait s'expliquer par une agglomération de type sédimentaire par décantation gravitaire des cristaux. Cette hypothèse est renforcée par l'observation des structures d'empilements dendritiques observées dans ces gammes de temps de réaction.

Une piste complémentaire de compréhension pourrait être la disparition au cours du temps de dépôt des classes de petits diamètres, phénomène qui peut être attribué à des mécanismes de mûrissement d'Ostwald.

3.2.2. Modélisation à 3 Réacteurs Parfaitement Agités (RPA)

Afin de renforcer la compréhension de la précipitation en goutte posée, une modélisation à trois *Réacteurs Parfaitement Agités* a été élaborée.

D'après les observations expérimentales précédentes, les fluides semblent se redistribuer pour adopter une configuration où la précipitation se déroule au niveau de l'interface **B** entre la charge **C** et le complexant **A** (ou **Ab** si la solution **A** est colorée au bleu de méthylène). En assimilant les zones **A**, **B** et **C** à des réacteurs parfaitement agités semi-ouverts, les zones **A** et **C** faisant office de réservoirs tandis que la zone **B** constitue la zone réactive il est alors possible de proposer la modélisation (illustrée par la figure 11) ainsi qu'une résolution mathématique directe du système différentiel avec Matlab. Les hypothèses du modèle sont inventoriées ci-dessous, l'algorithme de résolution ainsi que sa résolution sont détaillés en annexe A1.

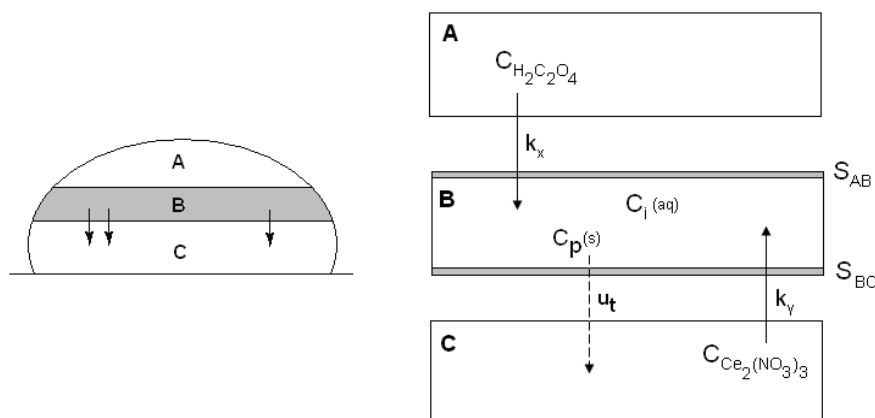


Figure 11 – De l'expérience au modèle à 3RPA

Les hypothèses utilisées lors de la résolution mathématique sont les suivantes :

- Le temps t_0 est pris comme le temps d'introduction des réactifs, le modèle ne décrivant l'évolution du système réactionnel qu'à partir de sa structuration en trois couches.
- Les dimensions du système sont celles du système expérimental, soit $\sim 2,2 \mu L$ pour le réacteur **A** et $8 \mu L$ pour **C**. Le volume du réacteur **B** ($\sim 1,8 \mu L$) ainsi que les surfaces d'échanges S_{AB} ($0,07 \text{ cm}^2$) et S_{BC} ($0,09 \text{ cm}^2$) sont calculés en utilisant une image du système expérimental (figure 8, $t=100 \text{ ms}$) et en faisant l'hypothèse que le réacteur **B** à une forme de cône tronquée.
- Les réactifs diffusent des zones de réservoirs vers la zone réactive par l'intermédiaire de gradient de concentration. Le flux de matière est exprimé à partir d'un coefficient de transfert de matière k_i (k_x pour les composants du complexant oxalique et k_y pour les composants de la charge nitrique). k_x et k_y dépendent de l'ion qui diffuse. Initialement la zone réactive **B** est constituée de complexant **A**.

- Les précipités ne peuvent apparaître en solution dans le réacteur B que par un mécanisme de germination primaire homogène (hypothèse très forte). Le précipité formé est transféré de la zone réactive B vers le réservoir C à vitesse terminale de chute u_t des grains le constituant. Cette dernière est obtenue par résolution de l'équation différentielle du mouvement d'un grain solide. La dissolution possible des cristaux dans C n'est pas prise en compte.
- Chaque espèce chimique (Ce^{3+} , NO_3^- , $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$, H^+ , $H_2C_2O_4$, HNO_3 et $Ce_2(C_2O_4)_3(s)$) présente dans le réacteur B de concentration C_i obéit au système d'équations différentielles (26). Dans cette expression R désigne le réservoir A ($V_R=V_A$, $S_R=S_{AB}$) ou C ($V_R=V_C$, $S_R=S_{BC}$) selon la provenance des espèces considérés.

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm \frac{k_i S_R}{V_R} (C_i - C_{i,R}) \pm v_i \bar{r} \quad (26)$$

- Le terme de réaction chimique \bar{r} est solution de la forme intégrée (27) du bilan de population (28). Dans ces expressions $\psi(L,t)$ désigne la distribution de taille en nombre, Φ_V , ρ_C et M_C représentent le facteur de forme du précipité (pris à $\pi/6$ en première approche - cas de la sphère), la masse volumique et la masse molaire des cristaux d'oxalates de cérium. L_n caractérise la taille des nucléus (évaluée à $0,5 \mu m$). Q_s représente le débit volumique de sortie du précipité (que l'on pose égal au produit $S_{BC} u_t$), et $\delta(L-L_n)$ la fonction de Dirac (qui vaut 1 lorsque $L=L_n$ et 0 ailleurs). Les termes r_N , G , r_A et r_D représentent respectivement les vitesses de germination primaire homogène, de croissance cristalline, d'agglomération, et de disparition. Ces vitesses dépendent notamment de la sursaturation. Leur expression est abordée en annexe A1. La résolution mathématique de (28) est réalisée sous Matlab par l'intermédiaire d'un solveur de système d'équations différentielles aux dérivés partielles. Les conditions aux limites sont posées comme : $\Psi(L,t_0)=0$, $\Psi(L_n,t)=L_n r_N/G$, $\Psi(L,t \rightarrow \infty)=0$, $\Psi(L \rightarrow \infty,t)=0$.

$$\bar{r} = \frac{\Phi_V \rho_C}{M_C} r_N L_n^3 - 3G \int_0^{\infty} L^2 \Psi(L,t) dL + \int_0^{\infty} L^5 r_A dL - \int_0^{\infty} L^3 \Psi(L,t) r_D dL \quad (27)$$

$$\frac{\partial \Psi(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial G \Psi(L,t)}{\partial L} - \frac{Q_s \Psi_s(L,t)}{V_R} = r_N \delta(L-L_n) + L^2 r_A - \Psi(L,t) r_D \quad (28)$$

- Pour le calcul de la sursaturation, toutes les espèces chimiques en présence sont prises en compte dans le calcul des coefficients d'activités. La résolution des équilibres acido-basiques (chapitre 3.1.1) par méthode itérative de type Newton-Raphson, permet de connaître la concentration de chaque espèce chimique lors de la réaction.

- L'expression des paramètres cinétiques prend en compte des travaux précédents [4], des travaux d'Andrieu [2], et de Lalleman [5,7] dans le cas de l'agglomération-brisure.

La résolution mathématique du système peut converger vers des résultats très différents suivant l'initialisation des paramètres. Trop de constantes cinétiques et thermodynamiques demeurent inconnues expérimentalement comme les coefficients de diffusion des espèces, le type de noyau d'agglomération, la taille des nucléus. Cependant, en les ajustant à partir de données physiques cohérentes (tableau 5), il est possible d'obtenir l'évolution de la distribution granulométrique (figure 12) et du profil de sursaturation S (figure 13) en fonction du temps t de réaction dans le réacteur B. Dans la figure 12, les précipités sont regroupés en 5 classes de tailles ($C0$ à $C4$) pour plus de lisibilité.

Paramètres	valeur	Paramètres	valeur
A (nb de germes. $s^{-1}.L^{-1}$) [4]	$9,7.10^{16}$	k_i ($m.s^{-1}$)	5.10^{-4}
B [2]	206	V_A (μL)	2,2
G_0 ($m.s^{-1}.L.mol^{-1}$) [4]	$2,8.10^{-5}$	V_B (μL)	1,8
$\beta = \beta_0$ ($m^{-4}.s^{-1}$) [5]	10^{-13}	V_C (μL)	8
L_n (μm)	$0,5^{*1}$	S_{AB} (mm^2)	7
ρ_C ($kg.m^{-3}$)	2400	S_{BC} (mm^2)	9
M_C ($kg.mol^{-1}$)	0,544		

Tableau 5 - valeurs numériques des principaux paramètres physico-chimiques de la simulation

*1 . Usuellement cette valeur est proche d'une dizaine de nanomètres. Cependant, une valeur trop basse de L_n donne trop de poids à la germination, et ne permet pas de voir de grossissement des cristaux par croissance et agglomération. Une évaluation expérimentale des constantes cinétiques devrait corriger cet effet.

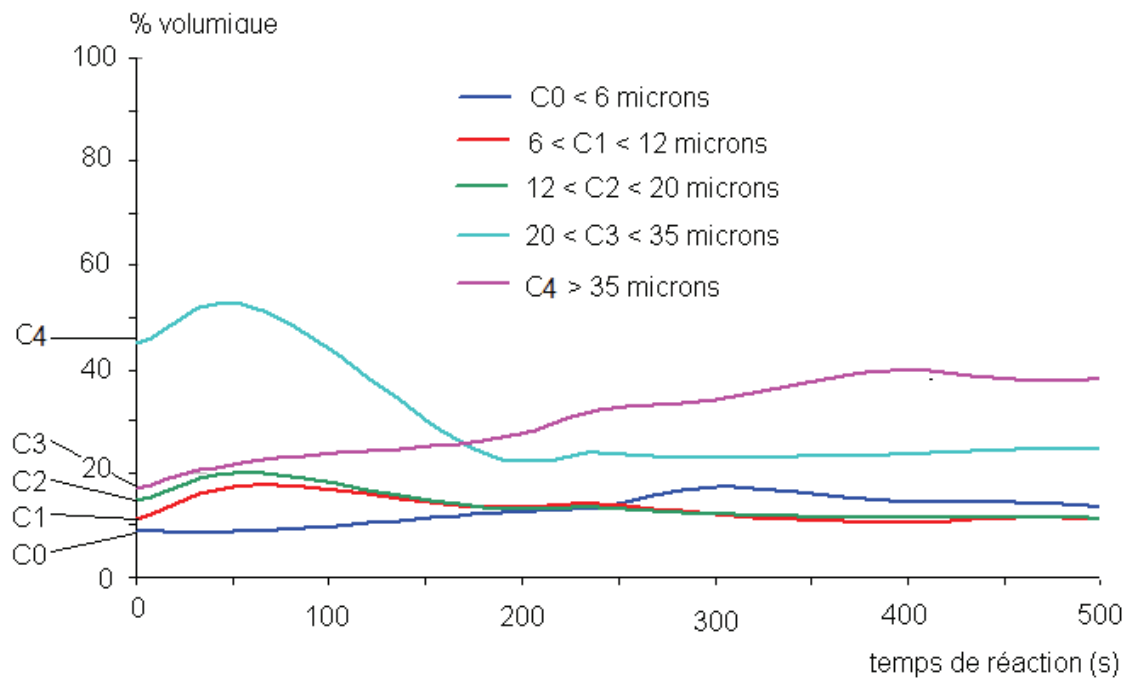


figure 12 - prédiction temporelle de la distribution granulométrique

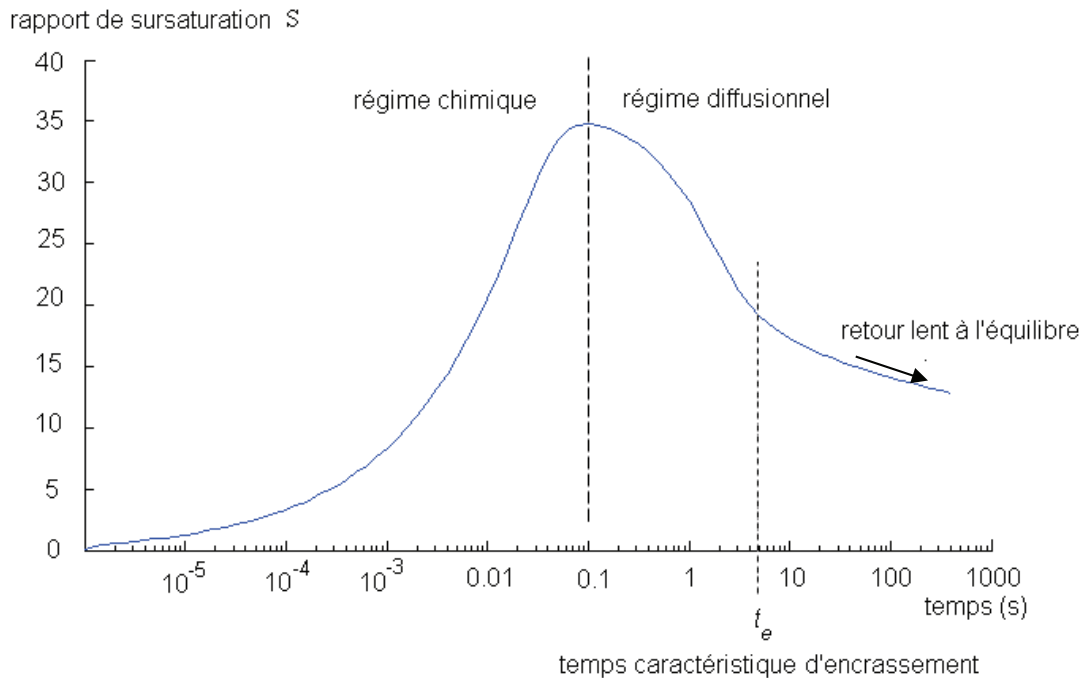


figure 13 - profil de sursaturation au cours du temps – définition du temps caractéristique d'encrassement t_e .

La prédiction granulométrique (figure 12) est en bon accord avec les tendances d'évolution de la granulométrie expérimentale (figure 10) et notamment la diminution de la classe de diamètre $C3$ de $25 \mu\text{m}$ vers l'augmentation de la classe $C4$ de grand diamètre.

En regardant le profil de sursaturation en solution, deux zones se distinguent:

- Une première zone $t < 0,1$ s où la sursaturation augmente par diffusion des espèces réactives (essentiellement par diffusion du cérium Ce^{3+} , le réacteur B étant initialement constitué d'acide oxalique à $0,7 \text{ mol/L}$), sa consommation reste cependant faible du fait d'une cinétique de germination lente. On est donc en régime chimique dans cet intervalle de temps.
- Une deuxième zone $t > 1$ s traduit un régime diffusionnel où l'apport de réactifs par diffusion est limitant, tandis que leur consommation (germination + croissance) est importante.

Une rupture de pente est observée à un temps caractéristique t_e compris entre 5 et 10 s. Cette transition pourrait correspondre temporellement au phénomène de disparition du voile médian et à la rupture de régime de précipitation observée expérimentalement au même temps (chapitre 3.2.1). De par l'hypothèse d'une germination purement homogène, le précipité n'est finalement en contact avec la surface qu'à partir de ce temps caractéristique t_e , définit alors, comme le temps caractéristique d'encrassement.

En définitive, de par la connaissance expérimentale lacunaire des paramètres physico-chimiques pilotant la précipitation, il serait difficile de conclure avec pertinence et recul sur les prédictions du modèle. Cependant, cette modélisation à trois réacteurs parfaitement agités semble fournir des résultats cohérents avec les observations expérimentales de précipitation en goutte posée et permet notamment de définir un temps caractéristique d'encrassement au-delà duquel le précipité serait au voisinage du substrat. Ces travaux doivent néanmoins être pris avec précaution par leur état de développement, notamment sur les aspects de modélisation des mécanismes d'agglomération (intégrés mais dont l'expression théorique du noyau demeure incertaine) et de mûrissement d'Ostwald (qui ne sont pas intégrés).

3.2.3. Temps caractéristique d'encrassement et temps de séjour des gouttes dans la colonne

En reprenant la configuration des essais de précipitation réalisés en colonne pulsée lors des campagnes d'encrassement (chapitre 2.1), il est possible de calculer le temps de séjour des gouttes de phase dispersée à chaque prise d'échantillon (i.e. à différentes altitudes de la colonne) et de le comparer au temps caractéristique d'encrassement déterminé sur la goutte statique (chapitre 3.2.2). Ce calcul est soumis à une hypothèse forte qui est que la germination du précipité est uniquement primaire homogène, et que cette dernière est localisée au niveau de l'alimentation en charge nitrique (pas de rencontres de gouttes au-delà de cette zone).

Pour rappel (figure 10, chapitre 2) la charge nitrique est introduite en PE05 ($z=1,5$ m), la première prise d'échantillon rencontrée par les gouttes est la PE04, située 25 cm en dessous de l'alimentation. En prenant une approximation simple [8], la vitesse moyenne (ou interstitielle) u_D de la phase dispersée est obtenue selon la formule (29), avec Q_D le débit total de phase dispersée, A la section interne d'écoulement (correspondant au diamètre de 15 mm) et α le taux de rétention de l'émulsion.

$$u_D = \frac{Q_D}{\alpha A} \quad (29)$$

En prenant $Q_D=1$ L/h, $A=1,8$ cm² et $\alpha=0,05$, u_D est de l'ordre de 3 cm/s. Au niveau de la PE04, la goutte sera donc âgée de 8,3 s. Une goutte, de temps de séjour égal au temps d'encrassement t_e , se trouve dans la colonne dans une zone comprise entre 15 et 30 cm en dessous du point d'alimentation. Avec ce calcul simple d'ordre de grandeur du temps de séjour des gouttes dans la colonne pulsée, il apparaît qu'à partir de 15 centimètre en dessous du niveau du point d'alimentation, les gouttes ont atteint le temps caractéristique d'encrassement, les précipités en leur sein peuvent alors être au contact des surfaces.

Ces calculs doivent être pris avec précaution en raison des hypothèses posées. Ainsi, l'écoulement réel de la phase dispersée en colonne pulsée comprend une composante

de dispersion axiale (quantifiée par le coefficient de dispersion axiale D_x de l'ordre de $5 \text{ cm}^2/\text{h}$ pour le point de fonctionnement considéré [4]). Les gouttes ne se déplacent pas de manière rectiligne le long de la colonne car elles sont périodiquement remontées par dispersion (jusqu'à 30 cm au-dessus du point d'introduction de la charge [4]). Les gouttes sont donc susceptibles de se rencontrer dans une zone bien plus étendue que celle correspondant au point d'alimentation. Par ailleurs, au-delà de ces phénomènes de dispersion, les gouttes subissent des chocs et ne restent pas sphériques.

3.3. Conclusions sur l'interaction précipités-surface

L'âge de la solution peut être quantifié par le rapport de sursaturation. Il existe un profil de sursaturation en colonne pulsée partant d'une valeur maximale de 100 au niveau du point d'introduction de la charge et diminuant fortement avec l'altitude (chapitre 3.1.2). L'existence d'une composante non négligeable de dispersion axiale, quantifiée par un coefficient D_x de l'ordre de $5 \text{ cm}^2/\text{h}$ [4] autorise une remontée de la sursaturation au-dessus du point d'alimentation sur environ 30 cm (chapitre 3.2.3). La sursaturation de la solution est la force motrice de la germination et la croissance des cristaux.

Dans le cas de la germination primaire, il y a compétition entre la germination homogène et la germination hétérogène. En considérant que le cas d'un germe se formant sur une surface peut s'appréhender comme un problème de mouillage, la germination surfacique est toujours plus favorable que la germination homogène (chapitre 3.1.4). Cependant, la pulsation de l'écoulement réalisée en colonne pulsée peut fournir suffisamment d'énergie au système pour franchir les deux énergies d'activation (ou enthalpies critiques ΔG^* et ΔG_{het}^*). Seules des considérations cinétiques poussées pourraient permettre d'isoler leurs contributions respectives à l'encrassement des surfaces, cependant les paramètres des lois cinétiques de la précipitation oxalique du cérium(III) sont peu connus (chapitres 3.1.5 à 3.1.7). Une fois les premiers germes générés sur les surfaces de l'appareil, le grossissement des dépôts se fait par une compétition entre la croissance et l'agglomération-brisure (voire le mûrissement d'Ostwald à faible rapport de sursaturation).

L'étude et la modélisation de la précipitation en goutte posée (chapitre 3.2.2) permettent de déterminer un temps caractéristique d'encrassement t_e compris entre 5 et 10 secondes et qui correspond à un changement de régime de précipitation. Pour des temps inférieurs à t_e , la précipitation n'a pas lieu d'interférer avec la surface puisque la majorité de la réaction se passe au niveau du *voile* médian, et donc au centre de la goutte. Par ailleurs, passé 250 secondes, il semble que la réaction de précipitation soit terminée, faisant apparaître des amas facilement dissociables de l'ordre d'une centaine de microns.

Lorsque que l'on confronte l'ordre de grandeur de ce temps caractéristique d'encrassement au temps de séjour des gouttes en colonne pulsée (et à la distance que

ces dernières peuvent parcourir pendant ce laps de temps), il apparaît que le temps d'encrassement est atteint dès les 15 premiers centimètre situés en dessous du point d'alimentation. Or les essais d'encrassement exposés au chapitre 2 montrent que la colonne s'encrasse de manière quasi-instantanée dès le point d'alimentation.

Ce résultat n'invalide pas les conclusions de ce chapitre mais traduit le besoin d'intégrer cette simulation en goutte unique dans un modèle plus large prenant en compte la rencontre des gouttes d'âge différents, l'influence de la pulsation, ou bien l'établissement d'un écoulement en filets fluides le long du garnissage.

3.4. Références

- [1] C. Crouthamel, D. Martin, « Solubility of the rare earth oxalates and complex ion formation in oxalate solution. 2. Neodymium and Cerium(III) », J. American Chemical Society, 73(2), p 569-573, (1951)
- [2] M. Andrieu, « Étude cinétique de la germination et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire », Thèse INP, Lorraine, (1999)
- [3] D. Chung, E. Kim, E. Lee, J. Yoo, « Solubility of rare earth oxalate in oxalic and nitric acid media », J. Indus. Eng. Chem, 4, p313-320, (1973)
- [4] R. Picard, « Caractérisation du mélange axial dans une colonne pulsée – application à la précipitation d'un oxalate de cérium », rapport de stage Ingénieur ENSIC, Nancy, (2007)
- [5] S. Lalleman « Etude physico-chimique et cinétique de l'agglomération au cours de la précipitation oxalique et résolution du bilan de population par couplage à un modèle hydrodynamique », NT CEA DRCP/SCPS/2009/41 M, (2009)
- [6] J.P. Klein, R. Boistelle, J. Dugua, « Cristallisation : aspects théoriques », Techniques de l'ingénieur, J1500, (1989)
- [7] S. Lalleman, M. bertrand, E. Plasari, « Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena », J. Crystal Growth, (2011)
- [8] N. Midoux, « Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique », Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 1985

De la goutte statique à la goutte en mouvement

Cette partie s'intéresse aux gouttes qui se retrouvent au voisinage d'une surface de l'appareil lorsque les conditions hydrodynamiques du procédé de précipitation sont suffisamment calmes.

En partant d'une analyse bibliographique puis en nous appuyant sur une campagne expérimentale de mesures d'angles de contact apparents sur acier inoxydable, l'analyse de ce niveau intermédiaire du problème d'encrassement (figure 11, chapitre 1) montre que les paramètres clés du mouillage sont indissociables d'une parfaite connaissance de l'état de surface du matériau (principalement en terme de composition chimique et de rugosité de surface). Ces derniers sont par ailleurs très fortement dépendants de l'état de propreté de la surface analysée. En conséquence, la notion d'angle de contact apparent est peu représentative des propriétés de mouillage de surfaces d'acier inoxydable industrielle, dans la mesure où ces surfaces sont exposées à une forte pollution surfacique (encrassement et radiolyse dans le cas du procédé industriel). Garantir qu'elles garderaient leur propriété de mouillage mesurées au laboratoire au cours du temps de vie de l'usine paraît difficile. Néanmoins, en gardant à l'esprit ces contraintes, un acier faiblement hydrophobe se démarque ($\theta^* \sim 100^\circ$) et reste stable à court terme, il s'agit de l'acier inoxydable 316L laminé à froid de rugosité moyenne $R_a=0,35 \mu m$.

Sommaire

4.1. Mouillage sur les surfaces idéales planes	56
4.2. Mouillage sur les surfaces idéales rugueuses	56
4.2.1. Relation de Wenzel	57
4.2.2. Extension de Wenzel - cas mouillant ($\theta^* < 90^\circ$)	57
4.2.3. Extension de Wenzel - cas non-mouillant ($\theta^* > 90^\circ$)	58
4.2.4. Carte des régimes d'angles	59
4.3. Mouillages sur les surfaces réelles	61
4.3.1. Hystérésis d'angles de contact	61
4.3.2. Dépendance de l'hystérésis d'angle à la rugosité	62
4.4. Goutte posée en environnement organique	64
4.4.1. Reproduction de la méthode à l'échelle du laboratoire	64
4.4.2. Calibration de la méthode	65
4.4.3. Méthode de préparation des échantillons	67
4.5. Mesures d'angles de contact apparents d'aciers industriels	70
4.5.1. Influence de la rugosité des surfaces d'aciers industriels	70
4.5.3. Stabilité à court terme des surfaces d'aciers industriels	73
4.5.4. Conclusion sur les mesures d'angles	75
4.6. Références	76

4.1. Mouillage sur les surfaces idéales planes

Dans ce chapitre, on s'intéresse à une goutte L , dans un environnement liquide non-miscible (ou gazeux) V et posée sur une surface idéale S c'est-à-dire de faible rugosité et homogène chimiquement. En mouillage conventionnel, il est d'usage de définir [1-3] le paramètre d'étalement S d'un système ternaire solide-liquide-vapeur (ou solide-liquide-liquide) par comparaison des énergies de surfaces du système sec et du système mouillé selon la relation (1) :

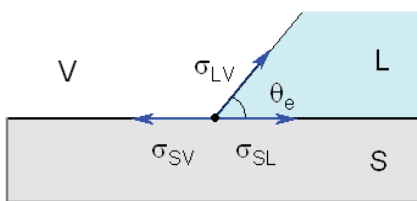


Figure 1 – ligne de contact entre les trois phases appelée ligne triple du système

Lorsque la goutte est à l'équilibre, la projection sur le solide des trois forces dues aux tensions interfaciales (solide-vapeur σ_{SV} , solide-liquide σ_{SL} et liquide-vapeur σ_{LV}) s'annule au niveau de la ligne triple (figure 1) ce qui conduit à la loi de Young [1] (1805) et introduit la notion d'angle de contact à l'équilibre θ_e :

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{LV} + \sigma_{SL}) \quad (1) \quad \cos \theta_e = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = 1 + \frac{S}{\sigma_{LV}} \quad (\text{Young}) \quad (2)$$

Il est important de noter que la loi de Young (2) ne peut s'appliquer qu'aux surfaces solides. Pour des surfaces liquides ou semi-liquides comme les gels ou les films de liquide, il convient d'écrire [4] la loi de Neumann (3). Cette relation fait intervenir deux angles de contacts différents θ_{L1} et θ_{L2} pour traduire correctement la lentille résultante (figure 2) formée à l'équilibre.

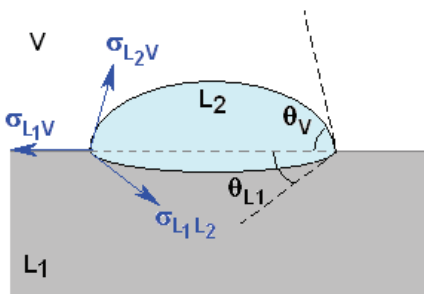


Figure 2 – Lentille

$$\cos \theta_V = \frac{\sigma_{L1L2}^2 - \sigma_{L1V}^2 - \sigma_{L2V}^2}{2\sigma_{L1V}\sigma_{L2V}} \quad (\text{Neumann}) \quad (3)$$

$$\cos \theta_{L1} = \frac{\sigma_{L2V}^2 - \sigma_{L1V}^2 - \sigma_{L1L2}^2}{2\sigma_{L1V}\sigma_{L1L2}}$$

4.2. Mouillage sur les surfaces idéales rugueuses

Dans le cas d'une surface qui présente des hétérogénéités mais reste homogène chimiquement, la loi d'Young ne peut être utilisée.

4.2.1. Relation de Wenzel

Soit une goutte de liquide en équilibre dans l'air sur une surface rugueuse de rugosité moyenne R_a (figure 3). Le rapport des surfaces r est défini comme le rapport entre la surface réelle totale et la surface projetée. Le lien entre rugosité moyenne et rapport des surfaces n'est pas toujours évident sauf dans le cas d'une répétition de motifs réguliers (par exemple pour des plots cubiques et régulièrement répartis de profondeur h où $R_a=h/2$ et $r=1+4R_a/h$).

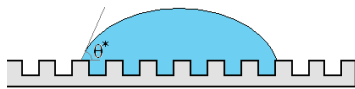


Figure 3 – représentation de Wenzel

Dans le cas de gouttes non soumises aux forces de gravité et sur une surface de paramètre $r > 1$ connu (surface microstructurée), l'approche de Wenzel [5-6] donne l'angle de contact apparent observé θ^* , en fonction du paramètre de rugosité surfacique r et de l'angle de contact de Young θ_e (obtenu à l'équilibre sur une surface plane) selon la relation (4) suivante :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_e \quad (4)$$

La relation (4) de Wenzel montre qu'il serait possible, en jouant sur le paramètre r d'obtenir un mouillage total ($\theta^* = 0^\circ$, $r = 1/\cos \theta_e$) ou un mouillage nul ($\theta^* = 180^\circ$, $r = -1/\cos \theta_e$). En réalité, le liquide peut imprégner les anfractuosités de surfaces en avant de la ligne triple où de l'air peut être piégé dans les anfractuosités présentes sous la goutte. Afin de rendre compte de cette hétérogénéité de répartition du liquide sur la surface rugueuse, il est utile d'introduire la fraction de surface solide Φ_S sur laquelle repose la goutte. La fraction $1-\Phi_S$ représente alors la fraction de l'autre liquide ou d'air suivant les cas.

4.2.2. Extension de Wenzel - cas mouillant ($\theta^* < 90^\circ$)

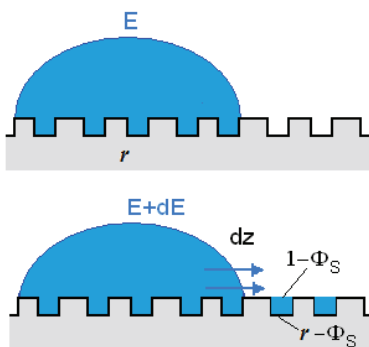


Figure 4 – représentation simplifiée d'un mouillage sur surface rugueuse

Soit une goutte de liquide en équilibre dans l'air sur une surface rugueuse en créneaux [7-8], (figure 4). La goutte mouille la surface sur la fraction surfacique r . Si le film liquide avance d'une longueur dz et imprègne une zone sèche en aval, la variation dE d'énergie de surface (par unité de longueur du solide) du système est donnée en fonction des tensions interfaciales solide/vapeur σ_{SV} , solide/liquide σ_{SL} et superficielle σ_{LV} par la relation (5) :

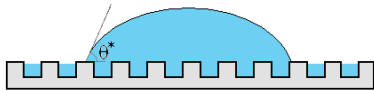
$$dE = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})(r - \Phi_s)dz + \sigma_{LV}(1 - \Phi_s)dz \quad (5)$$

Cette relation illustre la création d'une interface liquide/solide sur une surface $r - \Phi_s$, alors que seule est mouillée la surface $1 - \Phi_s$. La goutte de liquide s'étalera si l'état mouillé final est énergétiquement favorable, c'est-à-dire, si la quantité dE est négative. L'angle de Young doit alors vérifier la relation (6) suivante :

$$\cos\theta_e > \frac{1 - \Phi_s}{r - \Phi_s} = \cos\theta_{Cl} \quad (6)$$

où θ_{Cl} est le premier angle critique. Deux sous-cas se présentent alors :

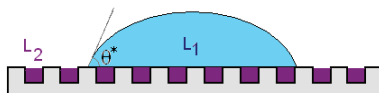
- Si $\theta_{Cl} < \theta_e < 90^\circ$, la surface en avant de la goutte reste sèche, l'angle de contact apparent θ^* est fourni par la relation (4) de Wenzel
- Si $0^\circ < \theta_e < \theta_{Cl}$, un film de liquide imprègne la surface en avant de la goutte (figure 5). L'angle de contact apparent θ^* n'est plus caractérisé par la relation (4) de Wenzel mais par l'équation (7) de Cassie-Baxter [9-10] :



$$\cos\theta^* = 1 - \Phi_s(1 - \cos\theta_e) \quad (7)$$

Figure 5 – représentation de Cassie-Baxter

Dans le cas où les anfractuosités sont mouillées par un autre liquide que celui de la goutte (figure 6), Whyman et Bormashenko [11] propose la relation (8) pour l'angle apparent par extension du modèle de Cassie-Baxter. Cette relation fait intervenir les angles de contact θ_1 entre le liquide 1 et le solide et θ_2 l'angle entre le liquide 2 et le solide, ainsi que les fractions de surface $\Phi_{s,1}$ et $\Phi_{s,2}$ du solide respectivement mouillées par les liquide 1 et 2.



$$\cos\theta^* = \Phi_{s,1} \cos\theta_1 + \Phi_{s,2} \cos\theta_2 \quad (8)$$

Figure 6 – cas limite de Cassie-Baxter - le liquide 2 imprègne la surface sous la goutte

4.2.3. Extension de Wenzel - cas non-mouillant ($\theta^* > 90^\circ$)

Dans ce cas, la surface du solide n'est pas mouillable. Le liquide ne peut pas imprégner la surface en contact et emprisonne de la vapeur sous la goutte (figure 7). En reprenant le raisonnement exposé sur la figure 4, ce régime se rencontre si la quantité (9) d'énergie dE' (par unité d'épaisseur du solide) est négative.

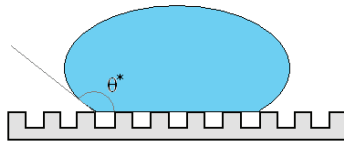
$$dE' = (r - \Phi_s)(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})dz + \sigma_{LV}(1 - \Phi_s)dz \quad (9)$$

L'angle de Young doit alors vérifier la condition (10) suivante :

$$\cos \theta_e < \frac{\Phi_s - 1}{r - \Phi_s} = \cos \theta_{C2} = -\cos \theta_{C1} \quad (10)$$

où θ_{C2} est le second angle critique. Deux sous-cas se présentent alors:

- Si $90^\circ < \theta_e < \theta_{C2}$, la surface sous la goutte est imprégnée par le liquide, l'angle de contact apparent θ^* est fourni par la relation (4) de Wenzel.
- Si $\theta_{C2} < \theta_e < \pi$, la surface sous la goutte reste sèche (figure 7), et l'angle de contact apparent θ^* est fourni par la relation (11), extension de la loi (7) de Cassie-Baxter



$$\cos \theta^* = -1 + \Phi_s(1 + \cos \theta_e) \quad (11)$$

Figure 7 – cas limite sans imprégnation de la surface

4.2.4. Carte des régimes d'angles

En résumé, le comportement d'une goutte de liquide en équilibre sur une surface réelle avec des hétérogénéités de surfaces (profondeur de rugosité, structuration des défauts de rugosité,...) peut être caractérisé par un angle de contact apparent θ^* et par les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter dans le cas où :

- la surface est homogène chimiquement et de paramètres $r > 1$ et $\Phi_s < 1$ connus, ce qui impose que la surface soit microstructurée avec une répartition connue des anfractuosités.
- Les modèles sont développés pour un système air – liquide – support (à l'exception du cas limite (8) décrit par une loi de Cassie-Baxter en milieu diphasique liquide-liquide).

Si ces deux conditions sont vérifiées, il devient possible de calculer les deux angles critiques θ_{C1} et θ_{C2} . Quatre régimes de comportement de la goutte liquide se distinguent alors. Ces régimes sont décrits par trois lois de variation de l'angle de contact apparent θ^* en fonction de l'angle de contact à l'équilibre θ_e (angle de Young) et des paramètres r et Φ_s de la surface. La figure 8 résume ces quatre régimes pour la détermination de l'angle de contact apparent dans le plan ($\cos \theta_e$, $\cos \theta^*$).

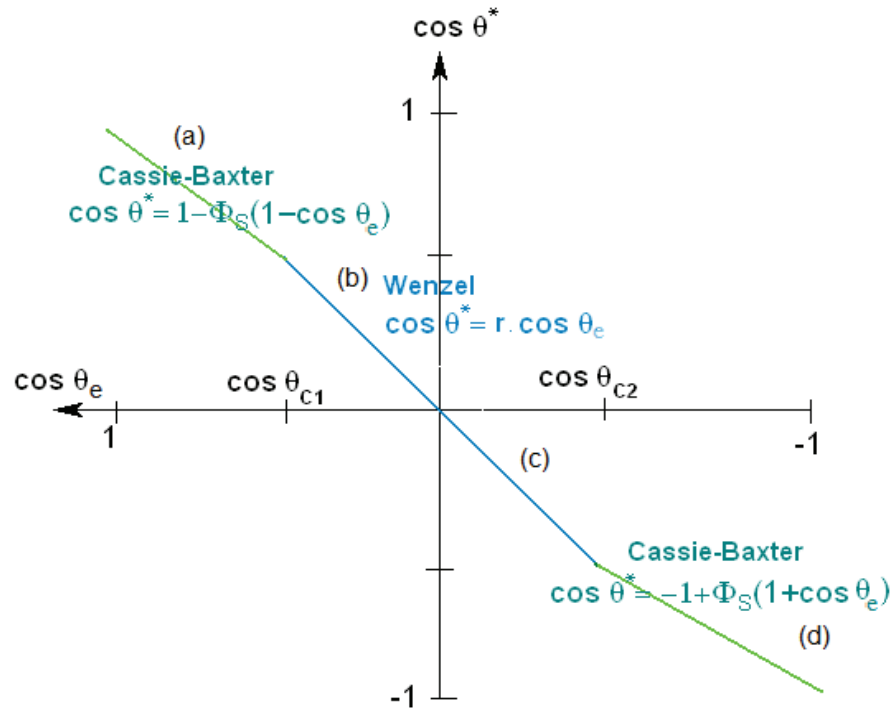


Figure 8 – carte des régimes d'angles

- (a) Systèmes mouillants : $0^\circ < \theta_e < \theta_{C1}$. Un film liquide imprègne la surface sous la goutte et en avant de la ligne triple. L'angle apparent est donné par la loi (7) de Cassie-Baxter.
- (b) Systèmes mouillants : $\theta_{C1} < \theta_e < 90^\circ$. La surface sous la goutte reste imprégnée, la surface en avant de la ligne triple est sèche. L'angle apparent est donné par la loi (4) de Wenzel.
- (c) Systèmes non-mouillants : $90^\circ < \theta_e < \theta_{C2}$. La surface sous la goutte reste imprégnée, la surface en avant de la ligne triple demeure sèche. L'angle apparent est donné par la loi (4) de Wenzel.
- (d) Systèmes non-mouillants : $\theta_{C2} < \theta_e < 180^\circ$. Des poches d'air sont piégées sous la surface de la goutte et la surface en avant de la ligne triple reste sèche. L'angle apparent est donné par la loi limite (11) de Cassie-Baxter.

4.3. Mouillages sur les surfaces réelles

Il a été abordé précédemment qu'une surface réelle, du fait de ses hétérogénéités de surface, induit un angle de contact apparent θ^* différent de l'angle de Young pour une goutte posée à l'équilibre, c'est-à-dire au minimum d'énergie de surface du système. Du fait des hétérogénéités de surface, cette énergie minimale n'est pas nécessairement atteinte. Il existe donc, sur les surfaces réelles rugueuses, une hystérésis d'angles de contact, chaque angle correspondant à une position d'équilibre instable du système.

4.3.1 Hystérésis d'angle de contact

Caractériser le mouillage par une seule valeur d'angle de contact est réducteur et peut-être la source d'erreurs d'interprétation. Historiquement, Johnson et Dettré [12] ont introduit l'angle d'avancée θ_A et l'angle de recul θ_R pour pouvoir comparer et caractériser les surfaces. Ces angles sont définis comme les angles de contact apparents limites pour une position statique (i.e. à vitesse nulle) de la ligne triple.

- l'angle d'avancée θ_A est l'angle limite au-dessus duquel la ligne triple commence à glisser lorsqu'on augmente progressivement le volume de la goutte.
- l'angle de recul θ_R ($< \theta_A$) est l'angle limite au-dessous duquel la ligne triple commence à glisser lorsqu'on diminue progressivement le volume de la goutte.

Il est aussi possible, de les concevoir comme les angles en avant et en arrière d'une goutte, juste avant son glissement sur un plan incliné. Cette illustration (figure 9), est obtenue dans le cas du système air-eau-PTFE sur un plan incliné à 46° (une partie de l'inclinaison n'est pas visible sur la photo pour des raisons intrinsèques au dispositif expérimental de mesure (chapitre 4.4), l'ensemble échantillon + appareil photo étant déjà incliné d'environ 15°).

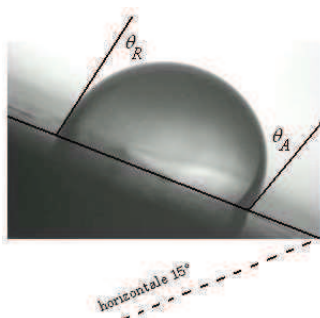


Figure 9 – goutte d'eau dans l'air sur plan incliné PTFE (46°)

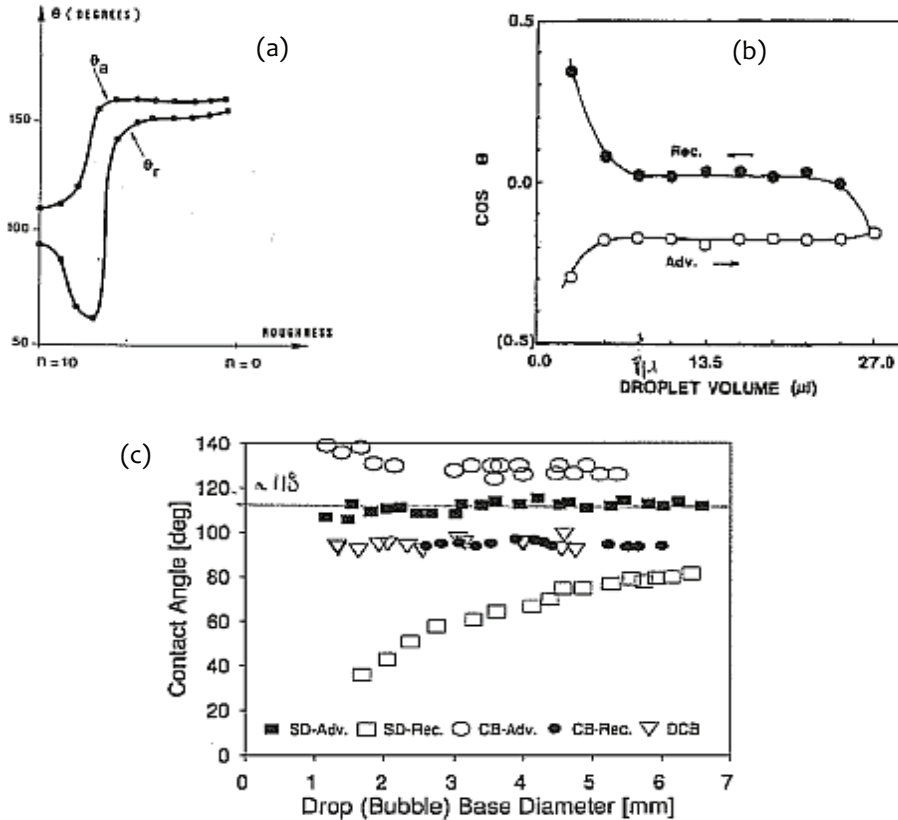
P-G. de Gennes [2] définit l'intervalle d'angles de contact compris entre l'angle d'avancée et l'angle de recul par la variation $\Delta\theta_H$ selon la relation (12). Cette quantité est appelée hystérésis d'angle de contact.

$$\Delta\theta_H = \theta_A - \theta_R \quad (12)$$

4.3.2. Dépendance de l'hystérésis d'angle à la rugosité

À travers l'analyse de trois exemples, issus de la littérature du comportement de gouttes d'eau posées sur un substrat dans l'air, il est possible de mettre en lumière la très grande dépendance de l'hystérésis d'angle à la rugosité de la surface. Les trois exemples traités sont les suivants:

- Dettré et Johnson (1964) [12] fournissent, pour une surface en cire de fluorocarbure de rugosité n variable, un exemple de l'évolution de l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la rugosité (figure 10a). Dans cette expérience, n renvoie au nombre de traitements thermiques successifs imposés à la cire permettant de réduire sa rugosité.
- Yasuda et Okuno [13] fournissent les résultats expérimentaux des angles d'avancée et de recul d'une goutte d'eau de taille variable déposée par la méthode de la goutte posée sur un film de PTFE (figure 10b).
- Drelich et al. [14] vont plus loin pour un film de PTFE et montrent une dépendance de l'hystérésis d'angles avec la taille de la goutte et la méthode utilisée pour caractériser les angles de contact (SD = *sessile drop*, CB = *captive bulle*, DCB = *dynamic captive bulle*, Adv = *advancing*, Rec = *receding*) (figure 10c).



De gauche à droite : Figure 10 – (a) [12] hystérésis d'angles en fonction de la rugosité n sur cire de fluorocarbure. (b) [13] hystérésis d'angles en fonction du volume de goutte posée sur cire de PTFE . (c) [14] hystérésis d'angles en fonction du diamètre de la goutte sur cire de PTFE

Dettré et Johnson [12] trouvent, dans leur expérience historique, une dépendance des angles θ_A et θ_R et de l'hystérésis d'angles $\Delta\theta_H$ en fonction de la rugosité du solide. Cette dépendance n'est pas triviale comme le montrent les valeurs du tableau 1. Plus la rugosité de surface augmente (i.e. n diminue), plus l'angle d'avancée augmente tandis que l'angle de recul passe par un minimum local de 63° à $n=7$ avant d'augmenter quasiment jusqu'à atteindre la valeur de l'angle d'avancée à $n=0$. En définitive l'hystérésis d'angles est faible à forte rugosité ($n=0$), faible à faible rugosité ($n=10$) et passe par un maximum local entre les deux. L'explication de ce résultat réside dans le piégeage sous la goutte, à grande rugosité, de bulle d'air dans les pores (cas limite 11 de Cassie-Baxter, chapitre 4.2.3).

Expériences	θ_A	θ_R	$\Delta\theta_H$
$n=10$	108°	93°	5°
$n=7$	155°	63°	62°
$n=0$	158	154°	4°

Tableau 1 – Valeurs numériques de l'expérience [12]- influence de la rugosité

Yasuda et Okuno [13] et Drelich et al. [14] observent, pour une même méthode de mesure (goutte posée) une diminution de l'hystérésis d'angle (principalement due à une augmentation de l'angle de recul θ_R) avec le diamètre de la goutte d comme l'atteste le tableau 2. Pour expliquer ce résultat, Drelich et al. [14] avancent l'idée que, sur une surface rugueuse, la ligne triple est soumise à des contorsions (en forme de crénelage ou d'ondulation). Lorsque le rayon de la goutte est du même ordre de grandeur que ces perturbations (i.e. très petit), le système présente un excès d'énergie de surface et la goutte s'aplatit, entraînant une diminution l'angle de recul. Cet effet n'est pas observé par les auteurs sur une surface idéale.

Expériences	diamètre de goutte	θ_A	θ_R	$\Delta\theta_H$
[13]	$V=3\mu L$ ($d=1,8$ mm)	108°	70°	38°
[13]	$V=8\mu L$ ($d=2,5$ mm)	102°	90°	12°
[14]	$d=2$ mm	118°	40°	78°
[14]	$d=6$ mm	118°	80°	38°

Tableau 2 – Valeurs numériques des expériences [13] et [14]- influence du volume de la goutte

Par ailleurs, les auteurs montrent que les angles d'avancée et de recul θ_A et θ_R semblent dépendre du type de méthode utilisée pour les mesurer comme l'illustre le tableau 3. De faibles variations pourraient s'expliquer par l'incertitude induite sur les conditions expérimentales, mais Drelich et al. [14] interprètent ces différences en terme d'énergie libre du système, en avançant l'idée que dans les deux méthodes de mesure, la surface de contact liquide-air est différente pour des gouttes/bulles de même diamètre.

Expériences	θ_A	θ_R	Expériences	θ_A	θ_R
<i>SD - sessile drop</i>	118°	60°	<i>CB - captive bubble</i>	130°	95°

Tableau 3 – Valeurs numériques de l'expérience [14], D=3 mm, influence de la méthode de mesure

En conclusion, ces résultats illustrent la difficulté expérimentale qui peut être rencontrée lors de la caractérisation d'un matériau par un couple (θ_A et θ_R) ou une hystérésis d'angle. Il se pose alors la question suivante : comment comparer les propriétés de mouillage des surfaces entre elles si l'hystérésis d'angle de contact dépend de la rugosité, de la taille de la goutte en contact et de la méthode de mesure ?

En choisissant une méthode de mesure unique et se limitant à un volume de goutte suffisamment grand afin d'éviter le phénomène de contorsion de la ligne triple, il doit être possible d'étudier l'influence de la rugosité des aciers inoxydables, sous réserve que la surface soit propre et homogène chimiquement.

4.4. Goutte posée en environnement organique

À la lumière de l'étude bibliographique, il apparaît que le choix d'une méthode de caractérisation des angles de contact (apparent θ^* , ou d'avancée θ_A et de recul θ_R) est déterminante. Compte-tenu du but recherché, à savoir la caractérisation des propriétés de mouillage de surfaces industrielles en acier inoxydable, cette méthode de caractérisation doit être simple et rapide pour pouvoir être utilisée en parallèle du procédé de précipitation. En suivant cet objectif, l'angle de contact apparent θ^* est le plus simple à mesurer.

Il est relativement facile de construire une méthode de goutte posée sans utiliser d'appareil du commerce. Ce faisant, il devient possible d'avoir un bon recul sur la précision des valeurs numériques déterminées, et de ne se focaliser que sur les conditions expérimentales de la mesure. Le montage expérimental réalisé est présenté au chapitre 4.4.1 tandis que la méthode numérique de résolution est abordée en détails en annexe A3.

4.4.1. Reproduction de la méthode à l'échelle du laboratoire

Le dispositif expérimental de goutte posée (figure 11) est calqué sur le principe des tensiomètres à goutte classiques mais en l'extrapolant au cas où la phase continue est constituée de phase organique (TPH).

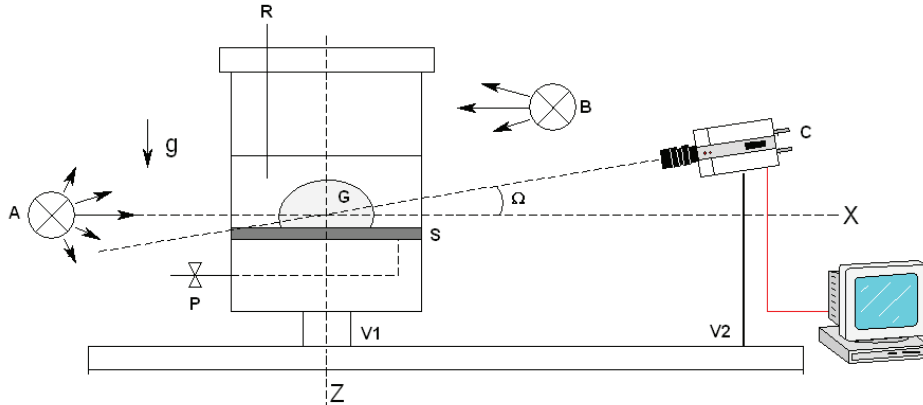


Figure 11 – Dispositif de goutte posée de laboratoire

Une goutte de liquide G est introduite par une pipette calibrée dans une cuve rectangulaire de 30 mL en quartz, positionnable dans le plan (X,Y) et fixée sur un banc optique par l'intermédiaire de la liaison $(V1)$. L'échantillon à étudier se place au niveau de la surface (S) . Un système de vanne/purge (P) permet de remplir/purger le TPH de la cuve. La goutte est positionnée dans le plan focal de la caméra (C) . Une référence de mesure (R) (réglet gradué tous les $0,5\text{ mm}$) est positionnée dans ce même plan pour permettre d'établir la correspondance entre les dimensions réelles de la goutte et les dimensions de l'objet observé par une caméra Panasonic à 24 images/s . Cette dernière est inclinée par une liaison pivot-glissière $(V2)$ d'un angle Ω faible de 5° , ceci pour permettre une meilleure définition de la ligne triple (chapitre 4.1). La source de lumière (A) est constituée d'un écran LED ($200 \times 150\text{ mm}$). Cette source de lumière est non optimisée - dans l'absolu il serait optimal d'utiliser une sphère intégrante qui distribuerait l'intensité lumineuse de façon isotrope. La source de lumière (B) n'a que peu d'importance dans la définition du contraste de la goutte et ne sert qu'à éclairer la référence de mesure (R) .

La préparation des surfaces d'échantillons se fait par un décapage en bain d'éthanol pur sous ultrasons pendant 4 minutes, suivi d'un lavage à l'eau distillée, puis d'un séchage à l'air comprimé. Ce mode opératoire de préparation des surfaces a fait l'objet d'une campagne d'essais spécifique (chapitre 4.4.3).

L'acquisition des images se fait par un logiciel de capture dédié (Pinnacle Studio). Une image du système est donc prise à différents temps successifs à partir du dépôt de la goutte et jusqu'à sa stabilisation. Le temps minimal correspondant à la première acquisition ne peut, pour des raisons pratiques, être inférieur à 30 s après le dépôt. Le temps nécessaire pour atteindre une position stable de la goutte dépend très fortement du support et/ou de la nature de la goutte déposée, et peut atteindre 10 min . Par la suite, ce temps est appelé temps d'étalement de la goutte.

La mesure finale des paramètres géométriques de la goutte (diamètre de base d , grand diamètre horizontal D et hauteur h) s'effectue sur une photo en format A4. La suite du traitement, basée sur une méthode numérique d'optimisation des équations de surface de la goutte par l'algorithme de Levenberg - Marquardt, est développée en annexe A3.

4.4.2. Calibration de la méthode

La calibration de la méthode de mesure est effectuée avec une sphère de verre calibrée de 3 mm de diamètre (qualifiée en dimensions par le fabricant à 650 nm près), dans le TPH, sur un échantillon en inox quelconque, en lumière incidente et en rétro-éclairage (figure 12). Comme le montre la figure 12a, les graduations du réglet possède une certaine épaisseur de trait. Le facteur de conversion entre l'échelle en cm des photos (lus en format A4) et la grandeur réelle de l'objet est évalué comme la moyenne des distances entre toutes les marques supérieures des graduations.

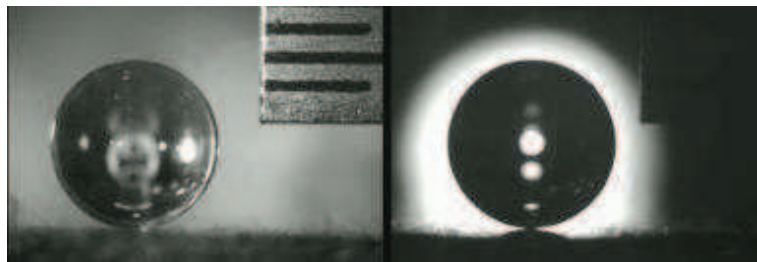


Figure 12 – Calibration de la méthode (a) lumière incidente, (b) rétro-éclairage

On observe dans les deux cas une déformation verticale de 30 μm sur 3 mm de la sphère (1 mm sur la photo A4) due aux reflets sur les bords de la sphère. La traduction de ce mm sur le calcul d'angle réalisé numériquement constitue l'incertitude de lecture graphique. L'erreur systématique $\Delta\theta_{\text{sys}}$ de la méthode de mesure de l'angle de contact apparent, indépendamment du système étudié, est déterminée en utilisant l'image de la sphère de verre calibrée. Cette dernière est découpée (figure 13) en 8 sous-systèmes de calottes sphériques tronquées aux hauteurs respectives $L = h, 7h/8, 3h/4, 5h/8, h/2$ (représentant les systèmes où $\theta^* \geq 90^\circ$) et $L = 3h/8, h/4$ et $h/8$ (représentant les systèmes où $\theta^* < 90^\circ$).

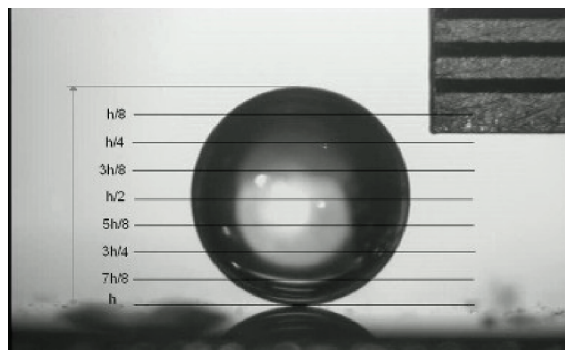


Figure 13 – Calibration de la méthode – incertitude dû au dispositif expérimental

L'angle théorique $\theta_{théo}$, entre l'horizontale et la tangente à la sphère, peut alors être calculé analytiquement (tableau 4) en fonction des paramètres de forme (h/D , d/D et D). Ainsi, pour chaque coupe, l'erreur systématique $\Delta\theta_{syst}$ est calculée comme la différence entre la valeur théorique de l'angle de contact $\theta_{théo}$ et celle obtenue par optimisation θ_{optim} (voir en annexe A3).

Coupe	$\theta_{théo} (^{\circ})$	$\theta_{optim} (^{\circ})$	$\Delta\theta_{syst} (^{\circ})$	Coupe	$\theta_{théo} (^{\circ})$	$\theta_{optim} (^{\circ})$	$\Delta\theta_{syst} (^{\circ})$
$L=h/8$	41,4	41,3	0,1	$L=5h/8$	104,5	103,7	0,8
$L=h/4$	60	59,5	0,5	$L=3h/4$	120	120,7	0,7
$L=3h/8$	75,5	75,4	0,1	$L=7h/8$	138,6	140	1,4
$L=h/2$	90	90,6	0,6	$L=h$	180	177	3

Tableau 4 – Calibration - Incertitudes calculées

D'après les valeurs du tableau 4, il apparaît que plus la forme de la goutte analysée pendant la calibration est proche de la sphère complète (coupe $L=h$), plus l'erreur augmente; cette augmentation est essentiellement due à la méthode numérique de détermination de l'angle dont la robustesse diminue au voisinage de $\theta^* = \pi$. De manière générale, l'erreur est en moyenne aux alentours d'un demi degré.

En définitive, l'incertitude expérimentale $\Delta\theta_{exp}$ de la méthode est calculée comme la somme de l'incertitude graphique (dépendante de l'essai) et de l'erreur (prise égale à $0,5^{\circ}$). En moyenne cette incertitude expérimentale est comprise entre $0,5$ et 1° et demeure négligeable devant la dispersion statistique des résultats expérimentaux que l'on pourra apprécier au chapitre 4.5.3.

4.4.3. Méthode de préparation des échantillons

Comme il a été possible de le voir avec les premiers essais de mesures d'angles de contact, la méthode de la goutte posée est une méthode très exigeante et demande un effort sur le soin apporté aux conditions opératoires pour être précise et reproductible. La propreté de la surface des échantillons est par exemple essentielle.

Le protocole de nettoyage des surfaces en PTFE ou métallique peut être parfois très rigoureux [15-16]. Envisager un traitement préalable des surfaces trop exigeant pose un problème de représentativité des angles mesurés du point de vue de l'application industrielle. Dans la mesure où le problème est de quantifier l'angle de contact d'une phase aqueuse dans un environnement organique sur un support métallique, la

principale source de contamination des échantillons réside dans les poussières solubles en phase organique et dans le graissage des échantillons d'acier par immersion prolongée en milieu organique. Une phase dégraissante (éthanol pur) est choisie. Le nettoyage consiste en une immersion des échantillons dans de l'éthanol en bain d'ultrasons, suivi d'un séchage sous fort courant d'air comprimé.

Une campagne d'essais a été menée pour étudier l'influence du temps d'immersion dans l'éthanol pour le PTFE (référence) et deux supports d'acier inoxydable (tableau 5 chapitre 4.5.1) de rugosité moyenne R_a très différente (un acier 316L laminé à chaud, $R_a = 3,5 \mu m$ ainsi qu'un acier 316L tôle laminé à froid, $R_a = 0,35 \mu m$). À titre indicatif, la spécification usuelle de R_a utilisée en chaudronnerie industrielle est de l'ordre de $3,2 \mu m$. Envisager un acier de plus faible rugosité représente donc un coût supplémentaire.

L'influence du temps d'immersion dans l'éthanol pour le nettoyage des supports est quantifiée par la mesure de l'angle de contact en fin d'étalement d'une goutte d'eau pure de $8 \mu L$. Le milieu continu reste organique (TPH). Quatre temps d'immersion $t_{im} = 0, 2, 4$ et 6 min sont testés successivement sur les trois échantillons (PTFE et 2 aciers 316L). Pour le temps $t_{im} = 0 \text{ min}$, l'échantillon subit un dégraissage manuel léger à l'éthanol pur. Pour les échantillons d'acier, cet état nous semble représentatif de leurs propriétés de mouillage en sortie d'usine, ceci explique son appellation *état neuf*.

Les résultats (figures 14 a,b,c) sont présentés sous la forme de profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt de la goutte d'eau. Les barres d'erreurs affichées représentent l'incertitude expérimentale $\Delta\theta_{exp}$ due à la détermination de l'angle (chapitre 4.4.2). Cette incertitude étant très faible (en moyenne autour de $\pm 1^\circ$), et compte-tenu des valeurs d'angles mesurées (d'une centaine de degrés), les barres d'erreurs sont, pour la plupart des mesures, incluses dans l'épaisseur graphique du point expérimental.

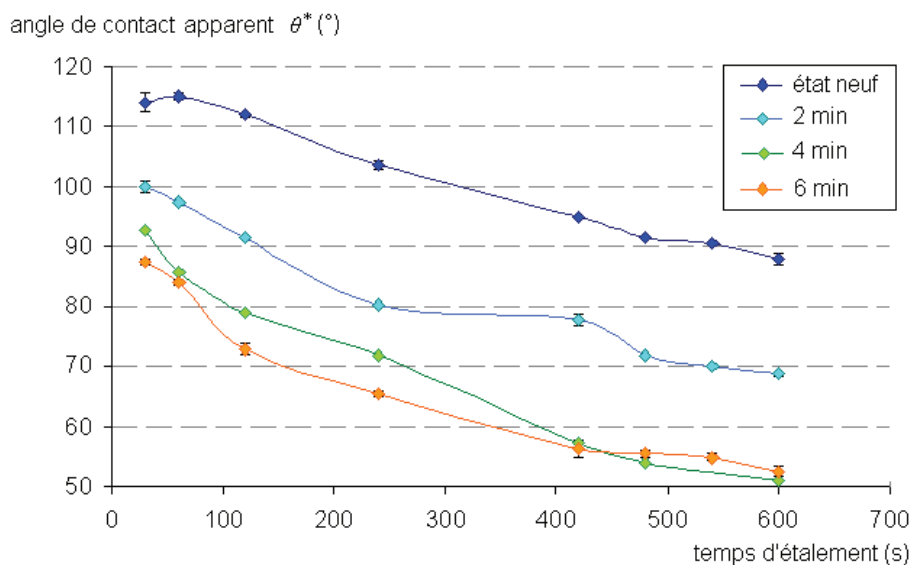


figure 14 (a) – 316L laminé à froid, $R_a=3,5 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt et en fonction du temps d'immersion dans l'éthanol aux ultrasons

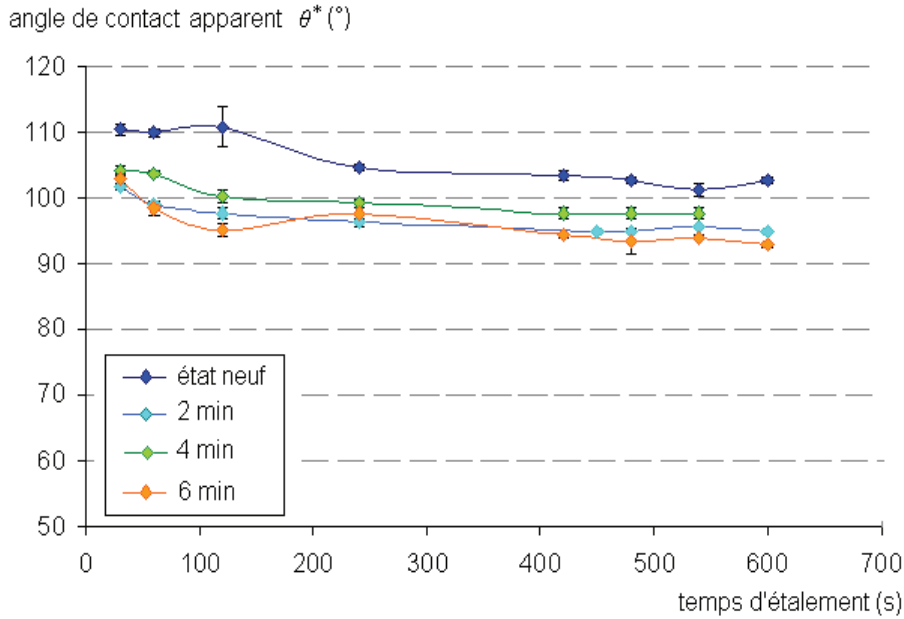


figure 14 (b) – 316L laminé à froid, $R_a=0,35 \mu\text{m}$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt et en fonction du temps d'immersion dans l'éthanol aux ultrasons

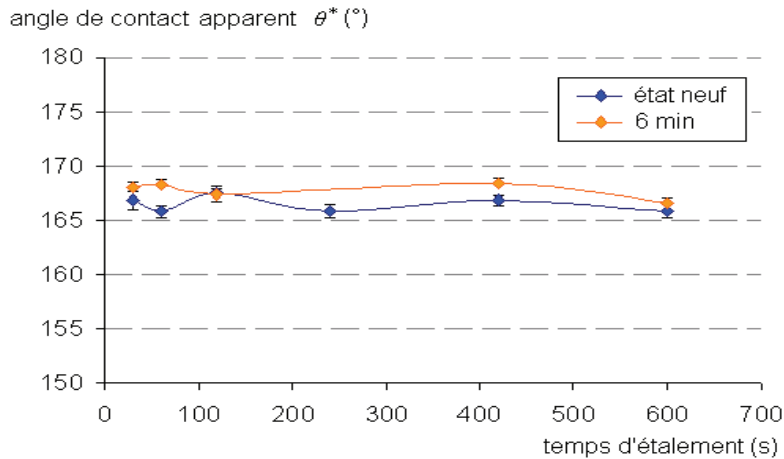


figure 14 (c) – PTFE - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt et en fonction du temps d'immersion dans l'éthanol aux ultrasons

De ces profils peuvent se dégager trois résultats intéressants :

- L'angle de contact diminue en fonction du temps d'immersion dans l'éthanol dans la cuve aux ultrasons pour les échantillons métalliques tandis que l'échantillon de PTFE de référence n'est pas modifié de manière significative par la procédure de nettoyage. Ce processus semble se stabiliser vers 4 min d'exposition aux ultrasons. Le nettoyage des surfaces d'acier inoxydable est donc indispensable pour éliminer la pollution de surface des aciers.

- La goutte met du temps à s'étaler sur la surface des échantillons d'acier inoxydable et cette tendance est d'autant plus marquée que la rugosité de l'acier est grande ($\sim 0,05^\circ$ par secondes pour le 316L laminé à chaud $R_a=3,5 \mu m$). Cet étalement correspond au temps nécessaire pour drainer le film d'huile sous la goutte, il ne semble pas influencé par le temps d'immersion dans la cuve à ultrasons et pourrait donc être directement corrélée à la chimie ou à la rugosité de surface (Wenzel chapitre 4.3).
- Si les deux échantillons d'acier inoxydable partent sensiblement du même état neuf faiblement non-mouillant ($\theta^* \sim 100-115^\circ$), le 316L laminé à chaud $R_a=3,5 \mu m$ semble plus sensible à l'étape de nettoyage aux ultrasons que le laminé à froid jusqu'à devenir assez fortement mouillant ($\theta^* = 50^\circ$ pour 4 et 6 min d'immersion).

Habituellement, dans l'air, l'acier inoxydable 316L (non micro structuré artificiellement) est faiblement hydrophobe vis-à-vis de l'eau. Santos et al. [17] mesurent ainsi un angle d'avancée de 100° (et un angle de recul de 21°) sur un acier 316L de rugosité $R_a=0,67 \mu m$. Saulou [16] mesure, quant à elle, un angle de contact apparent de 93° . L'auteur observe cependant une dépendance très forte de sa mesure d'angle en fonction du protocole de nettoyage. L'auteur mesure ainsi un angle apparent de 6° en immergeant l'acier dans un mélange acide fortement oxydant H_2O_2/H_2SO_4 .

En définitive, la pollution de surface des aciers inoxydables est de moins en moins présente lorsque le temps d'immersion dans la cuve aux ultrasons augmente. Cette pollution de surface est localisée dans les aspérités de surface des aciers et diminue lorsque R_a diminue. Le temps nominal de nettoyage est alors fixé à 4 minutes d'immersion dans la cuve aux ultrasons et dans de l'éthanol pur. Cette méthode résulte d'un compromis entre la reproductibilité, la rapidité et la représentativité de l'état de surfaces d'aciers industriels.

4.5. Mesures d'angles de contact apparents d'aciers industriels

Les bases de la méthode de mesure de l'angle de contact par goutte posée ont été introduites au chapitre 4.4, il convient désormais de les utiliser pour caractériser les propriétés de mouillage d'acier inoxydable de nuance et de rugosité courantes. À terme, ces surfaces seront exposées dans le procédé industriel à une forte pollution surfacique (encrassement et radiolyse). Il paraît donc difficile de garantir qu'elles garderont leur propriété de mouillage mesurée au laboratoire au cours du temps de vie de l'usine. En définitive, l'idée de stabilité dans le temps des propriétés de mouillage possède plus de sens que la valeur absolue de la mesure d'un angle. En essayant de rester au plus proche de la configuration du procédé (c'est-à-dire en considérant le mouillage de gouttes de phase aqueuse acide dans une phase continue organique), deux études simples sont réalisées sur l'angle de contact apparent :

- une étude sur l'influence de la rugosité moyenne des aciers inoxydables en présence de charge nitrique acide.
- une étude de stabilité à court terme (2-3 jours) des aciers inoxydables en présence d'eau et de charge nitrique acide. Les résultats obtenus seront confrontés avec une étude [18], plus large (sur 70 jours) qui a été menée au CEA, en 1983, par Andreani et Perrin, sur la tenue des propriétés de mouillage d'aciers 304L en présence des espèces chimiques propres au procédé de retraitement du combustible.

4.5.1. Influence de la rugosité des surfaces d'aciers industriels

Pour la préparation des échantillons d'acier, les usiniers ont adapté le traitement mécanique des tôles dans le but d'obtenir une spécification de rugosité moyenne R_a demandée (tableau 5). Ces surfaces, contrôlées par l'usinier avec un rugosimètre, n'ont pas été retravaillées mécaniquement (polissage, brossage) par la suite. Cette méthode de préparation est, certes moins rigoureuse qu'un polissage progressif en laboratoire [16], cependant elle permet d'accéder à des états de surface représentatifs de ceux pouvant être rencontrés industriellement.

Comme mentionné au chapitre précédent, la spécification usuelle de rugosité moyenne demandée en chaudronnerie est de l'ordre de $3,2 \mu m$. Le choix d'utiliser un poli miroir de rugosité moyenne de $0,35 \mu m$ est adopté pour obtenir une forte diminution de la rugosité. Il est possible d'obtenir industriellement une rugosité moyenne de 10 à 20 nm , cependant cela représente un coût de traitement élevé. Par ailleurs, il est fréquent en chaudronnerie, que les tôles d'acier soit décapée puis passivée chimiquement par le biais d'une trempe dans un bain d'acides oxydants (mélange de HF, H_2SO_4 et HNO_3), ce qui explique le traitement du deuxième échantillon.

échantillons	usinage	réalisation	R_a usinage (μm)	surface (cm^2)
316L ^{*1}	laminé à chaud	SumiX	3,5	10,2
316L ^{*1}	poli miroir décapé - passivé	SumiX	0,6	10,2
316L ^{*1}	poli miroir laminé à froid	SumiX	0,35	10,2

Tableau 5 – référence des échantillons d'acier utilisés

^{*1} l'acier inoxydable 316L est composé de 0,02% de carbone, 16 à 18% de chrome, 10 à 13 % de nickel et entre 2 et 2,5% de molybdène. C'est la présence du molybdène qui le différencie du 304L (chapitre 3.2.1)

L'influence de la rugosité (figures 15 a,b,c) est quantifiée par la mesure de l'angle de contact apparent en fin d'étalement de gouttes de charge nitrique acide (24 g/L de $Ce(NO_3)_3$ dans HNO_3 1,5 mol/L) de 8 μL . Les échantillons neufs sont nettoyés chimiquement en utilisant le protocole développé au chapitre 4.4.3 (4 min en bain

d'éthanol sous ultrasons). Trois gouttes sont déposées successivement et parallèlement (pas de recouvrement) sur une même face de l'échantillon. Pour chaque temps d'étalement, les barres d'erreurs affichées représentent l'incertitude expérimentale $\Delta\theta_{exp}$ (chapitre 4.4.2).

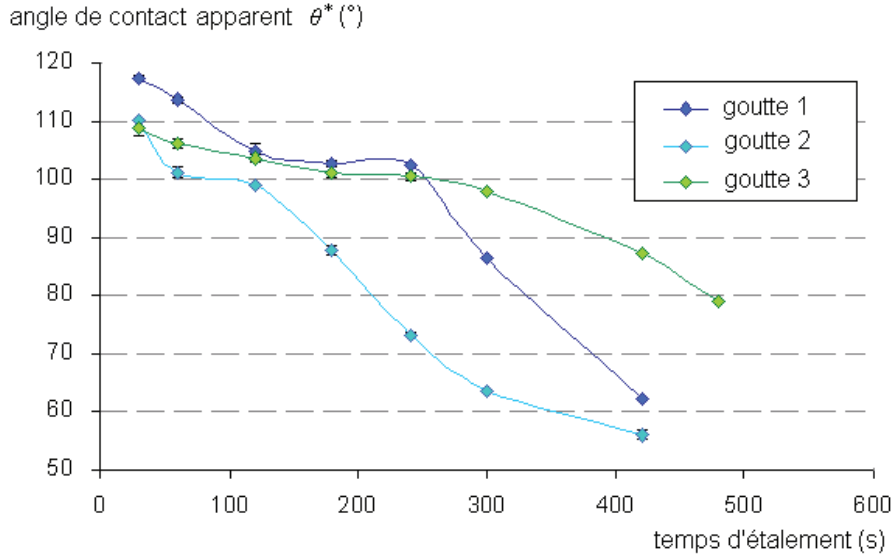


figure 15 (a) – 316L laminé à froid, $R_a=3,5 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt de 3 gouttes de charge nitrique acide.

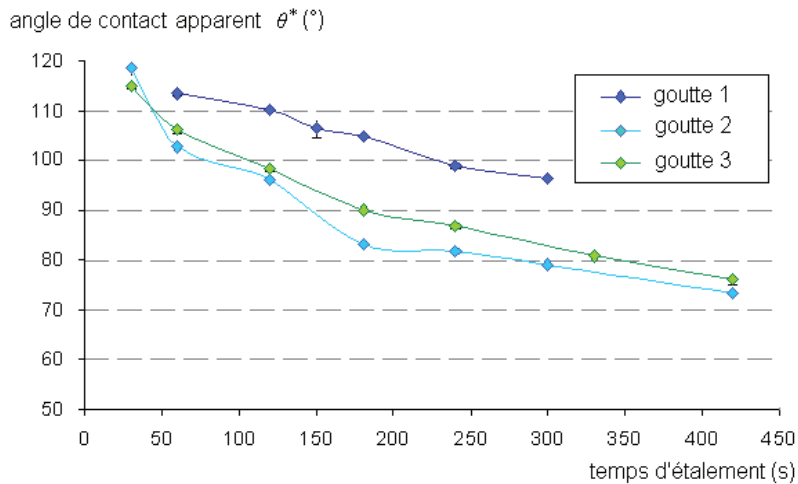


figure 15 (b) – 316L décapé-passivé, $R_a=0,6 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt de 3 gouttes de charge nitrique acide.

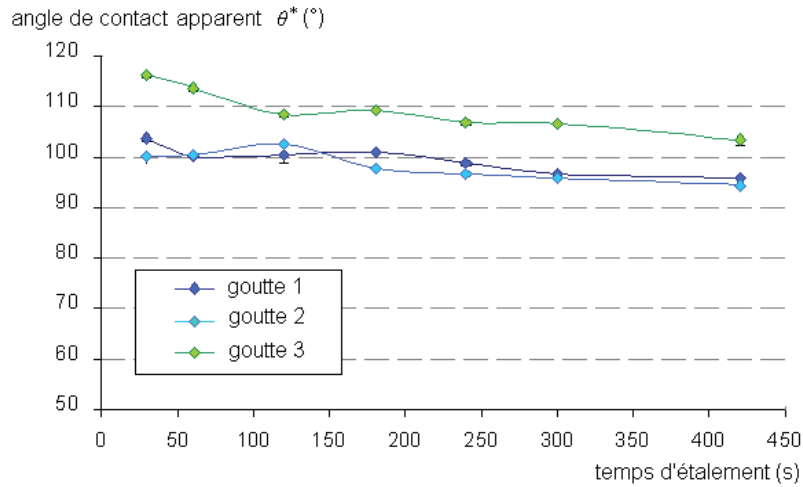


figure 15 (c) – 316L laminé à froid, $R_a=0,35 \mu\text{m}$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement après dépôt de 3 gouttes de charge nitrique acide.

De ces essais ressortent plusieurs conclusions intéressantes :

La première remarque concerne la dispersion des mesures (hystérésis d'angles de contact), d'autant plus importante que la rugosité R_a est forte. Ceci peut probablement s'expliquer par une plus grande hétérogénéité locale de l'état de surface pour les supports les plus rugueux entraînant une forte hystérésis d'angles de contact. Ce résultat est à rapprocher de l'expérience de Dettré et Johnson [12] (chapitre 4.3.2) qui montre que l'hystérésis d'angles de contact est faible à très faible à très forte rugosité.

Comme il a déjà été observé au chapitre 4.4.3 (figures 14 a,b,c) en présence d'eau pure, les gouttes mettent du temps à s'étaler. Cette décroissance de l'angle est plus rapide et jusqu'à deux fois plus importante qu'en présence d'eau pure (figures 14 a,b,c). Cet étalement est d'autant plus rapide que la rugosité de l'acier est grande (de l'ordre de 0,15 %s pour le laminé à chaud $R_a=3,5 \mu\text{m}$, 0,1 %s pour le décapé passivé $R_a=0,6 \mu\text{m}$ et 0,05 %s pour le laminé à chaud $R_a=0,35 \mu\text{m}$). Cette différence d'étalement en présence d'acide nitrique tendrait à prouver que le drainage du film organique devant la ligne triple est plus facilité chimiquement (par dissolution de la pollution résiduelle présente à la surface de l'échantillon) que par la rugosité.

Des analyses par diffraction DRX (Brucker D8, 20° à 80° , 1 s/pas), non présentées dans ce mémoire, ont été réalisées avec la participation du Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique du CEA Marcoule dans le but d'accéder à la chimie de surface des échantillons. Ces analyses ont confirmé la composition chimique standard d'un acier austénitique 316L (voire la note ^{*1} du tableau 5) avec un composé unique de Fe/Ni en surface. Des analyses complémentaires par spectroscopie des électrons Auger n'ont pas permis de préciser la nature de cette couche, ni de mettre en évidence d'une couche surfacique organique ou de passivation à la surface de ces échantillons.

En conclusion de ces essais, une promotion du caractère hydrophile des échantillons en fonction de leur rugosité moyenne est bien observée dans le système TPH - charge

nitrique. Cependant, il est difficile de ne pas y associer l'influence de la propreté de la surface.

4.5.3. Stabilité à court terme des surfaces d'aciers industriels

Dans les observations précédentes, le poli-miroir laminé à froid de rugosité moyenne $R_a=0,35 \mu m$ semble se démarquer par sa stabilité à rester légèrement hydrophobe après un cycle de nettoyage et sur une durée d'analyse de 10 *min* (figure 15c). Il aurait donc été intéressant de pousser plus loin cette étude de stabilité dans le temps et de voir si à long terme (plusieurs mois), cet acier gardait ses propriétés de mouillage. De même, il aurait été intéressant de voir si ses propriétés de mouillage auraient évoluées de manière significative au contact des conditions chimiques agressives du procédé de précipitation voire même au contact des radionucléides. Devant la grande dispersion des résultats, cette voie n'a pas été choisie.

Cependant, dans le but d'approcher ces tendances d'évolution, une étude courte a été menée sur le nombre de cycles de mesures successives. Un cycle correspond à un passage de 4 *min* en cuve à ultrasons (protocole de nettoyage standard) suivi du dépôt de 4 gouttes de 8 μL de charge nitrique (les gouttes étant déposées successivement côte à côte sur une ligne pour un même cycle et au même endroit d'un cycle sur l'autre). Ces cycles ont pour finalité de simuler des cycles d'exposition des surfaces du précipitateur à l'acidité nitrique du procédé (en phase de production ou en phase de lavage de la colonne). L'étude est menée sur la même gamme d'échantillons d'acier que précédemment (tableau 5). Le nombre N de cycles successifs est donc regroupé en 3 campagnes de mesures : état neuf ($N=0$, un léger dégraissage manuel à l'éthanol est tout de même effectué), $N=1$ et $N=2$.

Les profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement correspondant à ces campagnes de mesures sont présentées dans les figures 16 a,b,c. Sur ces figures, les barres d'erreur représentent la dispersion statistique des 4 mesures d'angles autour de la moyenne (pour un même temps d'étalement, au niveau de confiance de 95%, la variable de Student étant proche de 3,2 dans ce cas).

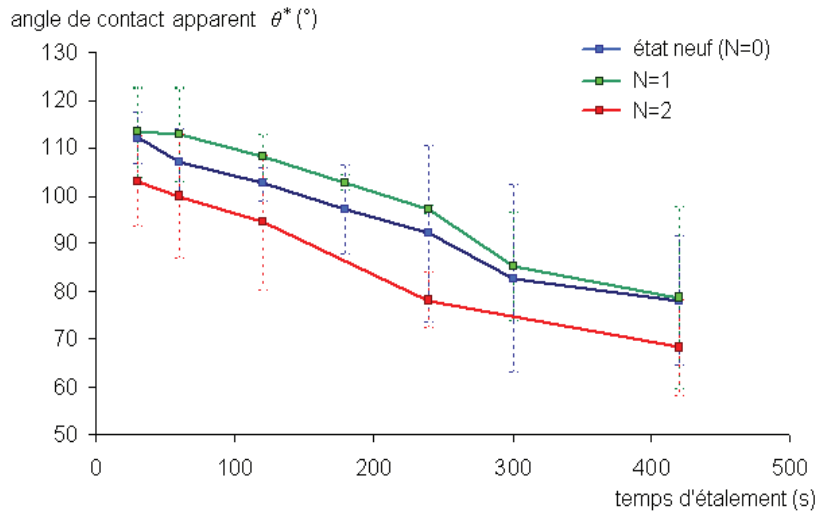


figure 16 (a) – 316L laminé à froid, $R_a=3,5 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement de la goutte et en fonction du nombre de cycles

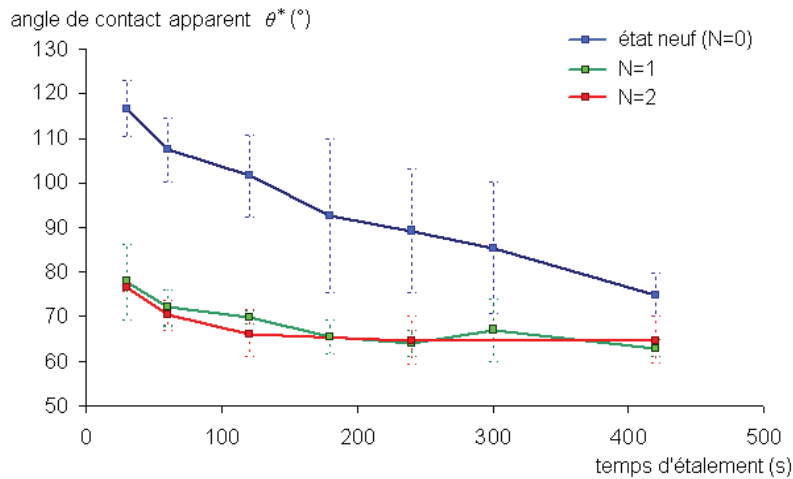


figure 16 (b) – 316L décapé et passivé $R_a=0,6 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement de la goutte et en fonction du nombre de cycles

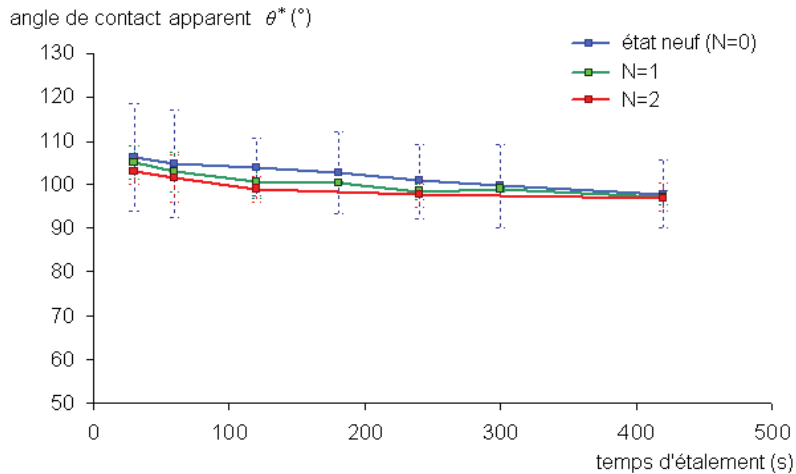


figure 16 (c) – 316L laminé à froid $R_a=0,35 \mu m$ - profils d'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du temps d'étalement de la goutte et en fonction du nombre de cycles

Comme prévu, le nombre de cycles de mesure (et à plus forte raison le nombre de passages en cuve à ultrasons) a tendance à exacerber l'hydrophilie des surfaces d'acier analysées. Cette tendance est très marquée dans le cas de l'échantillon décapé et passivé de rugosité moyenne $R_a=0,6 \mu m$ (figure 16b) dont l'angle de contact mesuré passe d'une centaine de degrés à $70-80^\circ$ à l'issue du premier nettoyage. Il paraît donc peu probable que ce résultat puisse s'expliquer par le vieillissement des surfaces sur l'échelle de temps couverte par le protocole expérimental.

Il est donc difficile de mettre en évidence une tendance d'évolution marquante des propriétés de mouillage des inox 316L laminé à chaud $R_a=3,5 \mu m$ et 316L laminé à froid $R_a=0,35 \mu m$ sur l'échelle de temps et de conditions chimiques testées. L'étude de 1983 de Andreani et Perrin [18] met en lumière une évolution similaire, sur 70 jours, du caractère hydrophile des aciers 304L en présence d'Hyfrane pur (que l'on peut rapprocher du TPH).

En revanche, les auteurs observent une hydrophobisation marquée des aciers en présence des produits de dégradation (DBP, MBP) issue de la radiolyse du TBP dans le procédé d'extraction liquide-liquide du Plutonium (chapitre 1.1.1), et une hydrophilisation marquée des aciers en présence d'acide laurique et de butanol. Ce dernier résultat doit être rapproché de l'effet observé du traitement chimique de décapage/passivation qui entraîne à terme un caractère hydrophile marqué dans le système TPH-charge nitrique.

Enfin, les auteurs observent que, quelque soit la tendance d'évolution de l'angle de contact apparent, elle est moins marquée pour les aciers 304L poli-miroir (de très faible rugosité). Ce résultat se vérifie dans le cas des aciers 316L, puisque le 316L laminé à froid de plus faible rugosité ($R_a=0,35 \mu m$) semble être le plus stable en conservant son caractère faiblement hydrophobe sur la durée des analyses.

4.5.4. Conclusions sur les mesures d'angles

L'étude du problème d'encrassement (chapitre 2) et l'analyse des interactions précipité-surface font clairement apparaître que les propriétés de mouillage des aciers inoxydables et notamment leur caractère hydrophile favorisent l'apparition de germes de précipités.

Trois aciers de rugosité moyenne représentative de celle pouvant être rencontrée industriellement ($0,35 < R_a (\mu m) < 3,5$) ont été choisis. Un montage expérimental de goutte posée a été conçu et réalisé (chapitre 4.4.1) et ses résultats ont été exploités par une méthode numérique de calcul de l'angle de contact apparent par optimisation (chapitre 4.4.2 et annexe A3). Le protocole de nettoyage des surfaces adopté permet d'être représentatif du démarrage du procédé (chapitre 4.4.3).

Bien que moins rigoureuse que la mesure d'angles d'avancée et de recul, la mesure de l'angle de contact apparent est rapide et précise (du moins au niveau de sa calibration). En effet, à l'issue des campagnes expérimentales, il apparaît que la mesure de l'angle de contact apparent évolue lentement, avec un temps d'étalement de la goutte de l'ordre de 10 *min*. Ce temps d'étalement correspond au temps de drainage du film organique présent sous la goutte et peut-être influencé par la pollution de surface des échantillons. Bien qu'une diminution de ces phénomènes puisse être observé sur l'acier 316L de moyenne $R_a=0,35 \mu m$ (chapitre 4.5.2), le protocole de nettoyage n'apparaît pas suffisamment poussé pour pouvoir isoler l'influence de la rugosité sur les deux autres échantillons.

L'acier 316L laminé à froid de rugosité moyenne $R_a=0,35 \mu m$, conserve un bon compromis hydrophobicité/stabilité, en présence d'acide nitrique et sur une période courte de 2-3 cycles (chapitre 4.5.3), avec une valeur d'angle de contact apparent d'une centaine de degrés. Ce résultat rejoint les observations d'Andreani et Pernin [18], qui ont observé, sur une période plus longue de 70 jours, un comportement similaire des aciers 304L de faible rugosité.

4.6. Références

- [1] Young, « An Essay on the Cohesion of Fluids », Philos. Trans.Roy. Soc, Londres, 95, p65-87 (1805)
- [2] P.G. de Gennes, « Wetting: statics and dynamics », Reviews of Modern Physics, Voi.57, No 3, Part I, (1985)
- [3] D.Quéré, « Lois du mouillage et de l'imprégnation », Techniques de l'ingénieur, J2140, (2003)
- [4] F. M. van Kats, P.J. P. Egberts, C.P.J.W.van Kruijsdijk, « Three-Phases effective Contact Angle in a Model Pore », Transport in Porous Media, Volume 43, Number 2 (2001), Springer Netherlands, p225-238
- [5] R.N. Wenzel, « Resistance of solid surfaces to wetting by water », Ind. Eng. Chem, 28, p988-994, (1936)
- [6] R.N. Wenzel, « Surface roughness and contact angle », J. Phys. Chem, 53, p1466-1470, (1936)
- [7] J. Bico, C.Tordeux, D. Quéré, « Rough wetting », Europhys. Lett., 55(2), p214-220, (2001)
- [8] J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, « Wetting of textured surfaces », Colloids and surface, A : Physicochem. Eng. Aspects 206, p41-46, (2002)
- [9] A.B.D. Cassie, S. Baxter, « Wettability of porous surface », Trans. Faraday, Soc, 40, p546-551, (1944)
- [10] A.B.D. Cassie, S. Baxter, « Contact angles », Discuss. Faraday, Soc, 3, p11-15, (1948)
- [11] G. Whyman, E. Bormashenko, T. Stein, « The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon », Chemical Physics Letters 450, p355-359, (2008)

- [12] R. Dettre, R. Johnson, « Contact angle, Wettability and Adhesion », Advances in Chemistry Series, edited by F.M. Fowkes, N°43, p136, (1964).
- [13] T. Yasuda, T. Okuno, « Contact Angle of Water on Polymer Surfaces », Langmuir, 10, p2435-2439, (1994)
- [14] J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good, «The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble Techniques », Journal of Colloid and Interface Science, volume 179, p37-50, (1996)
- [15] A.B. Ponter, M. Yekta-Fard, »The influence of environnement on the drop size- contact angle relationship », Colloid and Polymer Science 263, p 673-681 (1985) .
- [16] C. Saulou, « Evaluation des propriétés antiadhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma », Thèse, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, (2009)
- [17] O. Santos & al.,« Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling - surface characterization», J. of Food Eng. 64, p63-79, (2004)
- [18] AM. Andreani, M. Pernin « Mouillabilité des plateaux de colonnes pulsées (mesures des angles de contact - rôle des produits de dégradation et de l'état de surface du garnissage », Rapports Technique CEA 83.538, (1983).

Dynamique de rebond

Lorsque la goutte possède un point de contact physique avec une surface de l'appareil, l'analyse des interactions précipités-surfaces et du mouillage statique ont permis d'affiner la compréhension des deux premiers niveaux du problème d'encrassement.

Sans point de contact avec la surface, l'encrassement serait fortement limité. Cette analyse permet donc de comprendre l'encrassement à l'échelle de l'hydrodynamique du procédé. Dans cet optique, le chapitre 5 introduit les outils théoriques et expérimentaux nécessaires à l'étude du comportement des gouttes issues de l'émulsion lors d'un impact sur les surfaces de l'appareil. L'étude expérimentale est menée au chapitre 6.

Sommaire

5.1. Approcher le problème	80
5.1.1. Une goutte déformable isolée	81
5.1.2. Force motrice	82
5.1.3. Forces de freinage visqueux : traînée	82
5.1.4. Force de freinage visqueux : drainage du film organique	84
5.1.5. Compétition entre déformation et drainage visqueux	84
5.2. Choix des paramètres d'études du mouillage dynamique	86
5.2.1. Élasticité du choc – coefficient de restitution des vitesses ϵ	87
5.2.2. Oscillations de la goutte – temps de contact t_c	88
5.2.3. Amplitude de déformation – rapports de déformation $2\eta/dp_0$ et $2\zeta/dp_0$	90
5.3. Isoler le comportement d'une goutte	91
5.3.1. Dimensionnement du dispositif de collision de gouttes	91
5.3.2. Similitude avec la colonne pulsée à garnissage	93
5.3.3. Estimation des paramètres du mouillage dynamique	96
5.4. Traitement de l'image	98
5.5. Résumé	99
5.6. Références	100

5.1. Approcher le problème

La thématique du mouillage dynamique peut se diviser en trois domaines d'intérêt croissant vis-à-vis de la thèse. La littérature distingue en fonction de la vitesse d'impact des gouttes : l'étalement simple (à faible vitesse) et le mouillage forcé (à forte vitesse). Dans ce dernier domaine peuvent se distinguer le démouillage des gouttes, et éventuellement le rebond.

La transition entre ces trois domaines est relativement bien décrite par Durickovic [1] dans le cas de gouttes d'eau dans l'air. Cette transition est pilotée par l'énergie cinétique des gouttes avant l'impact et peut être quantifiée par le nombre de Weber des gouttes (rapport des forces d'inertie sur les forces de tension interfaciale).

Ainsi, lorsque la goutte a accumulé suffisamment d'énergie cinétique avant d'entrer en contact avec la surface et notamment lorsque sa vitesse d'impact est supérieure à 0,5 m/s dans l'air, la goutte éclate et s'étale. Ce cas particulier est relativement bien référencé dans la littérature sous la thématique *splashing* et *spreading* [2-6] et a été étudié plus récemment par Ukiwe [7]. Ce domaine du mouillage dynamique est particulièrement bien décrit par une relation simple entre le diamètre maximal d'étalement, les nombres de Reynolds et de Weber de la goutte et de la rugosité moyenne R_a de la surface.

Par contre, lorsque l'énergie cinétique accumulée par la goutte peut être absorbée en totalité par une déformation de sa surface, et notamment lorsque sa vitesse d'impact est de l'ordre d'une dizaine de centimètres par seconde, la goutte rebondit sans éclater jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique et une position à l'équilibre dictée par le mouillage statique.

Ce domaine de la littérature, bien référencé dans le cas de gouttes chutant dans l'air (Joseph et al. [8], Gondret et al. [9], Richard et al. [10,13], Okumura et al. [11] et Bianco et al. [12]) est peu étudié en configuration liquide-liquide hormis par Klaseboer et al. [14] et plus récemment par l'équipe de Legendre [15-16]. Néanmoins, pour ces deux derniers auteurs, la configuration étudiée est inversée (par rapport à celle de la thèse) car il s'agit de gouttes ascendantes de phase organique dans l'eau.

La thématique d'analyse du comportement dynamique des gouttes de l'émulsion dans la colonne se révèle donc être une thématique de recherche récente. L'analyse du rebond des gouttes semble l'approche la plus pertinente permettant de décrire le comportement des gouttes de phase dispersée sur les parois de la colonne pulsée.

Nous ferons l'hypothèse que les gouttes ont un comportement binaire dans la colonne. Soit elles peuvent rebondir, soit elles sont à l'arrêt dans une zone morte de l'écoulement. Par ailleurs, bien qu'elles aient pu rebondir à un endroit, il n'est pas certain qu'elles puissent être ré-entraînées au loin par la phase continue. La condition de rebond est donc une condition nécessaire mais non suffisante pour prévenir l'encrassement des surfaces de l'appareil.

5.1.1. Une goutte déformable isolée

Le rebond peut être abordé de manière fondamentale en ne considérant que le cas d'une goutte de phase aqueuse isolée de masse volumique ρ_D , en mouvement dans un écoulement de phase continue de masse volumique ρ_C , de viscosité dynamique μ_C (figure 1). La tension interfaciale développée entre les deux phases est notée σ . Cette goutte, de forme quelconque et de volume V_g peut être repérée par son grand diamètre dp_0 , par sa vitesse de déplacement u_0 par rapport au référentiel fixe de la paroi et par sa vitesse de glissement $u_{CD}=u_0-u_C$ avec u_C la composante coaxiale de vitesse de la phase continue.

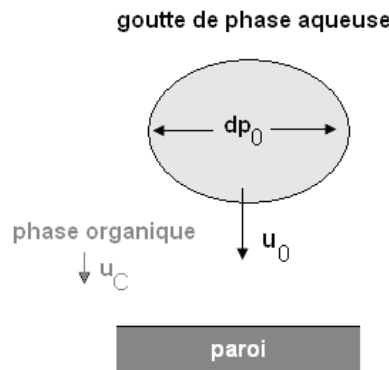


Figure 1 - Définition du système physique d'interaction

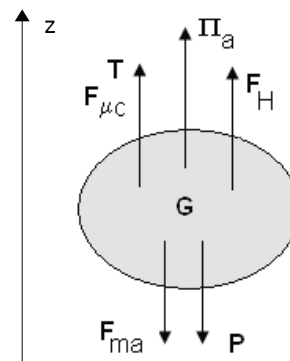


Figure 2- Bilan des forces sur la goutte

Une fois parvenue à sa vitesse de chute u_0 constante (égale à sa vitesse terminale de chute u_t en l'absence de composante de vitesse u_C de la phase continue), la goutte est susceptible de rencontrer une paroi solide sur sa trajectoire. Le problème d'interaction peut alors se décomposer en 3 étapes successives :

- l'approche de la paroi et le freinage visqueux qui en résulte.
- la déformation de surface de la goutte au voisinage très proche de la paroi.
- le retour à une position d'équilibre (soit par entraînement dans la phase continue, soit par mouillage sur la paroi).

La succession de ces étapes s'analyse en réalisant un bilan des forces sur la goutte (figure 2). En s'appuyant sur la littérature et notamment les auteurs Fabre et Legendre [17] et Midoux [18], 6 forces peuvent être isolées. Ces forces sont détaillées par la suite.

L'existence d'une composante négligeable de la force d'histoire F_H sera discutée dans la partie relative à la force de traînée. Par ailleurs, la phase organique environnant la goutte est stationnaire la plupart du temps (chapitre 5.3.1 et tableau 1, chapitre 5.3.2), et il n'a pas été observé expérimentalement de déviation latérale de la trajectoire des gouttes à vitesse maximale de la phase organique. La force de portance sera donc négligée dans tous les cas.

5.1.2. Force motrice

La force motrice d'une goutte est la flottabilité F (1). Cette dernière résulte de la compétition entre le poids P , la poussée d'Archimède Π_a , et, lorsque la goutte est soumise à une accélération/décélération en milieu diphasique, la force de masse ajoutée F_{ma} .

Cette dernière force de masse ajoutée est la traduction de l'inertie d'une couche de phase organique environnant la goutte, et acquise lors du mouvement instationnaire de cette dernière. Le coefficient $C_M \in [0-1]$ est appelé coefficient de masse ajoutée.

$$F = P + \Pi_a + F_{ma} = g(\rho_D - \rho_C)V_g - C_M \rho_C V_g \left[\frac{du_0}{dt} - \frac{du_C}{dt} \right] \quad (1)$$

Selon Fabre et Legendre [17], cette force a un effet mineur lorsque la masse ajoutée est très inférieure à la masse de la goutte soit lorsque $\rho_D/\rho_C \gg 1$ (particules denses dans l'air par exemple). Dans le cas des gouttes aqueuses de phase dispersée, l'ordre de grandeur du rapport $\Phi_p = \rho_D/\rho_C \sim 1,5$ paraît trop faible pour ne pas en tenir compte.

Dans ce dernier cas, la goutte en phase de décélération face à une paroi solide se comporte comme si elle possédait la masse $m^* = (\rho_D + C_M \rho_C)V_g$. Legendre et al. [15] cite le travail de Kok [25] qui permet d'évaluer (2) ce coefficient de masse ajoutée pour des objets sphériques, en fonction de la distance h_g du centre de gravité de la goutte à la paroi et du diamètre dp_0 de la particule.

$$C_M = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{3}{8} \left(\frac{dp_0}{2h_g} \right)^3 + \frac{3}{64} \left(\frac{dp_0}{2h_g} \right)^6 + \frac{9}{256} \left(\frac{dp_0}{2h_g} \right)^8 + \dots \right] \quad (2)$$

Ainsi lorsque $h_g \gg dp_0$, $C_M \sim 0,5$ qui est la valeur usuelle [17] prise pour des gouttes sphériques loin de la paroi. Lorsque la goutte est proche d'une paroi solide, deux cas notables peuvent se distinguer : $h_g = dp_0$ où $C_M = 0,53$ (peu différent de la situation en précédente) et $h_g = dp_0/2$ où $C_M = C_{M,wall} = 0,73$ (où la goutte est au voisinage très proche de la paroi, séparée de cette dernière par une mince épaisseur de phase organique).

5.1.3. Forces de freinage visqueux : traînée

Les forces de freinage visqueux appliquées à la goutte en mouvement sont exercées conjointement par l'écoulement et par le film organique au voisinage très proche de la paroi.

L'écoulement exerce sur la goutte (de maître couple $S_D = 1/4\pi dp_0^2$ et de facteur de frottement C_{X0}) la force de freinage (ou traînée) T (3) [17-18].

$$T = \frac{1}{2} \rho_C S_D C_{X0} u_{CD}^2 \quad (3)$$

La traînée peut se simplifier dans le cas d'un écoulement laminaire de la phase continue autour de la goutte et en régime de Stokes ($Re < 1$) en considérant que $C_{x0} \sim 24/Re$ (4). Pour rappel, en régime turbulent ($Re > 10^3 - 10^5$), le facteur de frottement tend vers la valeur fixe de 0,44 (pour des sphères rigides).

$$Re < 1 \quad T = 3\pi \mu_c dp_0 u_{CD} \quad (4)$$

L'expression (4) ne peut être utilisée pour la plupart des gouttes issues du procédé de précipitation en colonne pulsée, dans la mesure où elle est valable uniquement à très bas nombre de Reynolds Re . En régime intermédiaire ($1 < Re < 1000$) il est nécessaire de pouvoir évaluer le coefficient de traînée C_{x0} . La corrélation la plus utilisée pour des sphères rigides [15-18] est celle (5) de Schiller et Nauman.

$$1 < Re < 1000 \quad C_{x0} = \frac{24}{Re} \left(1 + 0,15 Re^{0,687} \right) \quad (5)$$

Cependant, dans le cas de gouttes fluides déformables, la corrélation (5) trouve ses limites (voir l'exploitation expérimentale au chapitre 6). Il est donc préférable d'utiliser la corrélation (6) de Grace [18] dans le calcul de la vitesse terminale de chute $u_t = u_{CD} = u_0 - u_c$ atteinte par la goutte. Cette corrélation fait intervenir les nombres de Bond Bo et de déformation P (défini dans la nomenclature).

$$\forall Re > 10^3, Bo < 40, \quad u_t = \frac{\mu_c}{\rho_c dp_0} P^{0,149} (J - 0,857) \quad (6)$$

$$\text{Avec } J = 0,94H^{0,757} \text{ et } H = \frac{4}{3} P^{0,149} Bo \left(\frac{\mu_c}{9 \cdot 10^{-4}} \right)^{-0,14}$$

Lorsque que la phase continue est très visqueuse, et lors de phase d'accélération ou de décélération brutale de la goutte, il existe un retard entre la force visqueuse instantanée et la force visqueuse qu'exercerait sur la goutte l'écoulement établi correspondant [17]. Cet effet d'histoire provient du temps que met la nouvelle condition limite sur l'obstacle (la goutte) pour diffuser dans tout le fluide, et se traduit par une force d'histoire F_H .

L'expression de cette force dépend du temps τ d'évolution du système, et est peu connue à grands nombres de Reynolds et pour les particules fluides [17]. Cependant, pour une sphère solide soumis à une accélération/décélération \mathbf{a} en régime de Stokes ($Re \ll 1$), les auteurs propose $F_H(\tau) \sim 2\mathbf{a} \rho_c dp_0^2 (\tau \pi \mu_c / \rho_c)^{0,5}$.

En s'appuyant sur le profil expérimental de vitesse d'une goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre (figure 2, chapitre 6.1.1), il est possible de calculer un ordre de grandeur du rapport $\|T/F_H\|$ de la force de traînée (4) sur la force d'histoire lors de la décélération de la goutte à l'approche de la paroi. En prenant $u_{CD} \sim 10 \text{ cm/s}$ et $1 < \tau < 15 \text{ ms}$, et en supposant une décélération linéaire $\mathbf{a} = 0,1/0,015 = 6,7 \text{ m.s}^{-2}$, le calcul aboutit à $9 < \|T/F_H\| < 2$, la force d'histoire pouvant être négligée devant la traînée.

Par la suite, nous ferons l'hypothèse que la force d'histoire est toujours négligeable devant la traînée visqueuse.

5.1.4. Force de freinage visqueux : drainage du film organique

À une distance h_g du centre de gravité de la goutte à la paroi, la goutte ralentit sous l'effet d'une force de drainage visqueux $F_{\mu C}$. Cette dernière composante est complexe à évaluer dans le cas réel d'une goutte déformable en régime intermédiaire. Elle peut être estimée dans le cas limite de sphères rigides, en régime de Stokes par l'approximation de lubrification [19] (c'est-à-dire en négligeant une dimension du problème et en considérant l'approche de deux plans infinis). C'est l'approche utilisée par Kralchevsky et Nagayama [20] et qui permet d'établir, lorsque $h_g/dp_0 \ll 1$ (régime de Taylor), l'expression (7) de la vitesse v_{Ta} de la goutte en fonction de la force de drainage.

$$Re < 1, h_g/dp_0 \ll 1 \quad v_{Ta} = \frac{8h_g F_{\mu C}}{3\pi \mu_c dp_0^2} \quad (7)$$

En supposant, en l'absence de composante de vitesse de la phase continue, et en première approximation, que la vitesse de Taylor est égale à la vitesse terminale de chute u_0 de la goutte en régime de Stokes ($v_{Ta} \sim u_0$), l'expression (8) de la force de drainage visqueux apparaît.

$$Re < 1, h_g/dp_0 \ll 1, u_c = 0 \quad F_{\mu C} = \frac{3}{8} \pi \mu_c dp_0^2 \frac{u_0}{h_g} \quad (8)$$

Il est possible de faire apparaître la distance caractéristique h_{visc} (9) à partir de laquelle la force de drainage visqueux $F_{\mu C}$ devient supérieure à la force de traînée T dans le cas particulier du régime de Stokes et pour $h_g/dp_0 \ll 1$.

$$Re < 1, h_g/dp_0 \ll 1, u_c = 0 \quad h_{visc} \sim \frac{dp_0}{8} \quad (9)$$

G. Lagubeau [21] étend ce calcul (10) au cas d'une bulle sphérique de savon chutant dans l'air ($Re \sim 500$) en posant $C_{X0} \sim 1/2$ dans l'évaluation de la traînée.

$$Re \sim 500, u_c = 0 \quad h_{visc} \sim 6 \frac{\mu_c}{\rho_c u_0} \sim 6 \frac{dp_0}{Re} \quad (10)$$

Un calcul d'ordre de grandeur, dans le cas d'une goutte de phase aqueuse millimétrique, chutant dans le TPH à la vitesse moyenne de 10 cm/s ($Re \sim 50$) donne $h_{visc} \sim 100 \mu m$ dans le cas (9) et $h_{visc} \sim 120 \mu m$ dans le cas (10).

5.1.5. Compétition entre déformation et drainage visqueux

Dans le cas d'une goutte déformable s'approchant d'une paroi, la pression de la phase continue sous la goutte augmente lorsque la distance entre la goutte et la paroi diminue. Le drainage visqueux du film fait baisser cette pression, néanmoins une partie de la surpression peut-être absorbée par la surface de la goutte. Il est donc

possible de définir une hauteur caractéristique h_{el} à partir de laquelle la déformation de la goutte se produit. Pour Kralchevsky et Nagayama [20], cette distance, appelée épaisseur d'inversion (en référence à la transition de courbure de l'interface de la goutte) s'exprime selon (11).

$$h_{el} \sim \frac{F_{\mu C}}{4\pi\sigma} \quad (11)$$

Remplacer h_g par h_{el} dans l'expression (8) de la force de drainage visqueux $F_{\mu C}$ permet d'obtenir la relation (12), valable pour les sphères rigides en régime de Stokes ($Re < 1$). Klaseboer et al [14,22] et Lagubeau [20] confirme ce calcul simple en faisant apparaître que cette distance est reliée à la puissance $\frac{1}{2}$ du nombre capillaire Ca (rapport des forces de viscosité sur les forces de surface). Par ailleurs, de par sa définition, le nombre capillaire peut aussi être relié au rapport du nombre de Weber et de Reynolds $Ca = We/Re$.

$$Ca = \frac{\mu_c u_0}{\sigma} \quad h_{el} \sim \sqrt{\frac{3}{32} \frac{\mu_c dp_0^2 u_0}{\sigma}} \sim dp_0 \sqrt{Ca} \quad [14][22] \sim dp_0 \sqrt{\frac{We}{Re}} \quad (12)$$

Pour rappel de l'équation (8), les conditions d'application de (12) sont $Re < 1$, $h_g/dp_0 \ll 1$ et $uC=0$.

En supposant qu'il est possible d'étendre le domaine de définition de (12) jusqu'à $Re \sim 50$, un calcul d'ordre de grandeur de cette distance, dans le cas d'une goutte de phase aqueuse millimétrique, chutant dans le TPH à la vitesse moyenne de 10 cm/s ($\sigma \sim 50$ mN/m, $Re \sim 50$, $We \sim 0,15$) donne $h_{el} \sim 150 \mu m$, soit du même ordre de grandeur que h_{visc} (10). D'après ces calculs, puisque $h_{el} \sim h_{visc}$, une goutte de phase aqueuse millimétrique ne peut pas se déformer avant le début du drainage du film organique présent entre elle et le support.

Pour Kralchevsky [20], lorsque $h_g < h_{el}$, la vitesse d'approche v_{Re} de la goutte est de l'ordre de la vitesse de drainage entre deux disques, d'un film plan d'épaisseur h et de rayon r_c . Cette vitesse peut être estimée par la formule (13) dite de Reynolds.

$$v_{Re} = \frac{2h^3 F_{\mu C}}{3\pi \mu_c r_c^4} \quad (13)$$

Le rayon r_c du film est évalué en fonction du diamètre de la goutte et de la tension interfaciale selon (14), dans le but d'aboutir à l'expression (15) de la vitesse d'approche de la goutte (équivalente à celle du drainage du film) en régime de Reynolds. Cette dernière expression est intéressante, car elle traduit le fait qu'en régime de Reynolds, la vitesse d'approche de la goutte diminue avec l'augmentation de la force de drainage.

$$r_c^2 = \frac{dp_0 F_{\mu C}}{4\pi\sigma} \quad (14) \quad v_{Re} = \frac{32\pi\sigma^2 h^3}{3dp_0^2 F_{\mu C}} \quad (15)$$

Finalement, l'auteur établit l'expression (16) de la vitesse V de drainage du film qui permet de décrire la transition entre les régimes de Taylor et de Reynolds (soit la transition d'une goutte sphérique à une goutte déformée). Pour les petites gouttes (r_c

~ 0), l'équation (16) conduit à la vitesse de Taylor, tandis que pour de grosses gouttes ($r_c^2/h.dp_0 \gg 1$), l'équation (16) fournit la vitesse de Reynolds.

$$\frac{1}{V} = \frac{3}{8} \pi \mu_c \frac{1}{F_{\mu c}} \frac{dp_0^2}{h} \left(1 + \frac{2r_c^2}{h dp_0} + \frac{r_c^4}{h^2 dp_0^2} \right) \quad (16)$$

Cette dernière expression polynomiale n'est pas pratique à utiliser. En faisant l'hypothèse (très forte) que les gouttes sont rigides et en régime de Taylor ($Re < 1$, $h/dp_0 \ll 1$), il devient possible, lors de l'exploitation expérimentale (chapitre 6), d'utiliser l'expression (8) et ainsi de simplifier considérablement l'évaluation de $F_{\mu c}$.

5.2. Choix des paramètres d'études du mouillage dynamique

Bien qu'il soit possible de réaliser un bilan des forces s'exerçant sur la goutte pendant son impact sur une surface solide, les différents termes sont difficiles à isoler expérimentalement.

Les auteurs préfèrent, dans la mesure du possible, utiliser des grandeurs qui traduisent la physique du rebond à une échelle expérimentale. En se référant à la littérature, trois grandeurs apparaissent pertinentes par leur complémentarité et leur facilité d'observation. Le mémoire se focalise donc sur :

- un critère de vitesse traduisant l'élasticité du choc et appelé coefficient de restitution des vitesses à l'infini ε (chapitre 5.2.1)
- un critère temporel quantifiant la période que la goutte passe au voisinage de la surface et appelé temps de contact t_c (chapitre 5.2.2)
- un critère géométrique traduisant la déformation de la surface de la goutte que l'on quantifiera par les rapports de déformation des diamètres $2\zeta/dp_0$ et $2\eta/dp_0$ (chapitre 5.2.3)

L'objectif de la thèse est de relier ces paramètres du mouillage dynamique aux nombres adimensionnels du problème défini au paragraphe précédent.

5.2.1. Élasticité du choc – coefficient de restitution des vitesses ε

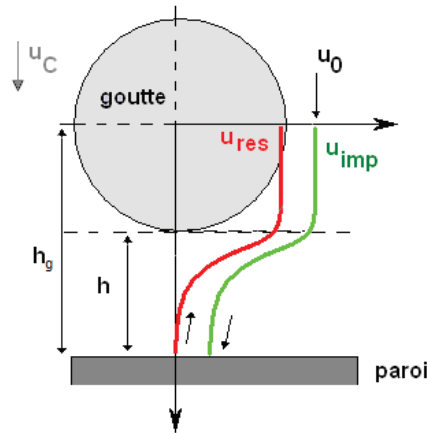


Figure 3 – Approche simplifiée d'une goutte à la surface d'une paroi solide

Soit une goutte de diamètre dp_0 , en mouvement dans un fluide à la vitesse de glissement $u_{CD} = u_0 - u_C$; cette goutte s'approche de la paroi à la vitesse u_{imp} . Après impact, elle repart dans l'écoulement à la vitesse de restitution u_{res} . Il est alors pratique [8-12,14-16] d'introduire un coefficient de restitution des vitesses e défini selon (17).

$$e = - \frac{u_{res}}{u_{imp}} \quad (17)$$

Compte-tenu de la présence d'un film organique liquide entre la goutte et la paroi (et donc d'un gradient de pression dans ce film lors de l'approche de la goutte), la goutte freine sur une distance h . De par la diminution de la vitesse u_{imp} en fonction de h , il est plus pratique d'introduire (18) un coefficient de restitution des vitesses à l'infini ε , défini par le rapport de la vitesse u_{res} à la vitesse u_0 de la particule à l'infini (correspondant dans de nombreux cas où la phase continue est stationnaire, à la vitesse terminale de chute u_t).

$$\varepsilon = - \frac{u_{res}}{u_0} \quad (18)$$

Ce coefficient donne donc une description globale du rebond en prenant en compte les effets de paroi, l'hydrodynamique et le drainage du film. D'un point de vue énergétique, le coefficient de restitution des vitesses traduit la part d'énergie cinétique transférée à la goutte au cours du processus d'impact. En supposant que la masse ajoutée par la goutte lors de son détachement de la paroi est du même ordre de grandeur que celle présente lors de son impact (hypothèse raisonnable), il est possible (19) de faire apparaître la variation d'énergie cinétique ΔEc de l'ensemble en fonction de l'énergie cinétique initiale Ec_0 qu'avait la goutte avant de rencontrer la paroi.

$$\varepsilon^2 \sim 1 + \frac{\Delta Ec}{Ec_0} \quad (19)$$

Legendre et al. [15-16] relient (20) ce coefficient aux propriétés de l'écoulement par l'intermédiaire d'un nombre de Stokes St de la particule loin de la paroi (21)

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \exp\left(-\frac{\lambda}{St}\right) \quad (20)$$

$$St = \frac{(\rho_D + C_M \rho_C) u_0 d p_0}{9 \mu_C} \quad (21)$$

Les auteurs représentent dans la figure 4 les résultats expérimentaux de coefficient de restitution issus de la littérature [8-11,15] en fonction de St et déterminent $\lambda = 35$ et $\varepsilon_{max} = 0,91$.

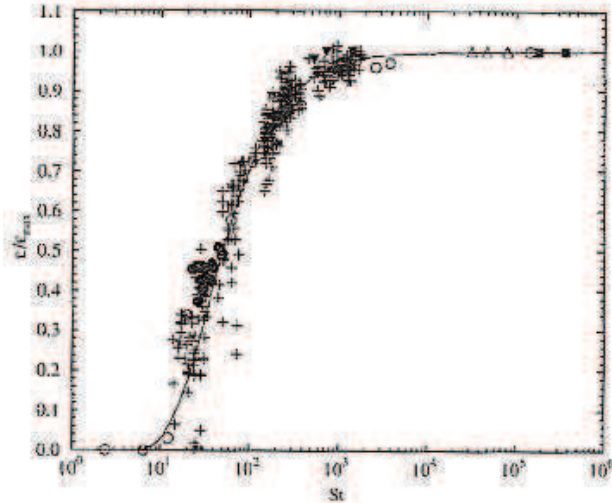


Figure 4 – coefficients de restitution expérimentaux $\varepsilon/\varepsilon_{max}$ de la littérature en fonction de St . ● gouttes de toluène dans l'eau [15], ▼ eau dans l'air [10], ■ spherical Balloon [11], O sphères solides [9], sphères solides [8], Δ sphères solides [26].

Au vu de ces résultats, il semble, de manière surprenante, que le coefficient de restitution des vitesses des gouttes en configuration liquide-liquide ne dépende ni de la nature de la surface, ni de la viscosité de la goutte. Ce résultat, observé par les auteurs dans le cas de gouttes liquides, s'explique par la présence d'un film constitué de la phase continue qui subsiste sous la goutte. Dans le cas du rebond, ce film n'est finalement pas complètement drainé et se reconstitue lors du rebond.

Par ailleurs, la corrélation (20) permet à Legendre et al. [15-16] de déterminer une condition de non-rebond ($\varepsilon = 0$) pour des valeurs de nombre de Stokes inférieur aux valeurs critiques $St_C \sim 10-15$.

5.2.2. Oscillations de la goutte – temps de contact t_C

Soit t_i le moment où la goutte rencontre physiquement la surface et t_{res} le moment où la goutte se sépare physiquement de la surface pour rebondir, le démouillage commençant avant le rebond, lorsque la surface de la goutte commence à se rétracter.

Il est d'usage [13-15] de définir le temps de contact t_C comme la période pendant laquelle la distance entre le centre de gravité de la goutte et le substrat est inférieure ou égale au rayon initial de la goutte. Il est aussi possible de voir ce temps comme la période $t_{res} - t_i$ nécessaire pour transférer l'énergie acquise pendant la chute en énergie de surface (élongation), puis de nouveau en énergie cinétique (démouillage puis

rebond). À cause de la présence du film organique piégé entre la goutte et la paroi en configuration liquide-liquide, la goutte commence à se déformer avant de rencontrer physiquement la surface (figure 5). De même, il existe un retard au rebond dû à la présence d'une queue de liquide toujours en contact avec le film organique. En pratique, le temps de contact peut donc se définir comme le temps pendant lequel la goutte est au voisinage de la surface (i.e., du film organique à sa surface).

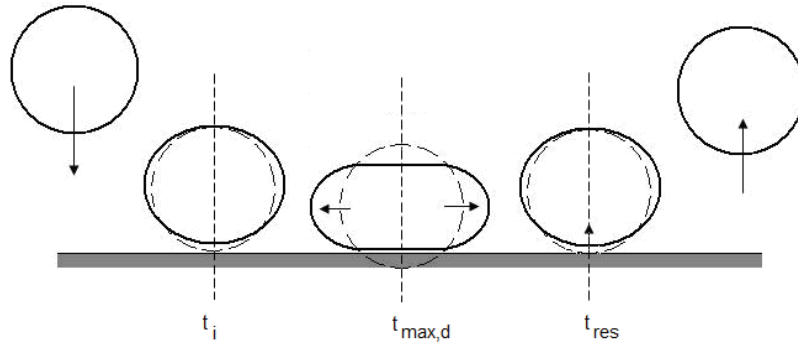


Figure 5- Illustration simplifiée de la déformation d'une goutte à l'impact et de la définition du temps de contact t_c

En s'appuyant sur la définition physique du temps de contact (déformation – élongation – démouillage – rebond), une forme d'oscillation forcée de la goutte semble apparaître sous la contrainte de la paroi solide (et donc du champ de pression l'environnant).

Le lien entre mécanisme d'oscillation et temps de contact est proposé par Richard et al. [13] en assimilant l'ordre de grandeur du temps de contact à la période propre de vibrations f_2^{-1} (équation (22), en prenant $n=2$) de Rayleigh [23] dont les travaux ont été repris plus récemment par Brunet et al. [24]. Dans l'expression (22), n fait référence au mode de vibration.

$$f_n^{-1} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{\rho_D d p_0^3}{n(n-1)(n+2)\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Pour la modélisation du temps de contact, Richard et al. [13] (24) (gouttes d'eau rebondissant dans l'air) et Legendre et al. [15-16] (25) (gouttes de toluène rebondissant dans l'eau) s'accordent (23) sur la dépendance de t_c en fonction de la tension interfaciale σ et la masse m^* de la goutte. Comme pour le coefficient de restitution des vitesses, Richard et Quéré [10] isolent une condition de non-rebond (pour laquelle le temps de contact est infini) lorsque la vitesse initiale de la goutte u_0 est inférieure à 10 cm/s.

$$t_c \sim \left(\frac{m^*}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

$$t_c \sim d p_0^{1.5} \sqrt{\frac{\rho_D}{\sigma}} \quad (24)$$

$u_0 > 10 \text{ cm.s}^{-1}$

$$t_c = 0,717 d p_0^{1.5} \sqrt{\frac{(\rho_D + C_{M,wall} \rho_C)}{\sigma}} \quad (25)$$

La relation (23), obtenue en faisant le rapport des forces d'inerties sur la force capillaire, illustre la compétition entre l'impact et l'étalement de la goutte sur le film organique mouillant le support. De manière surprenante, ce temps ne dépend pas de la vitesse d'impact de la goutte. Il aurait été intuitif de penser que, pour des gouttes de même diamètre initial, celles qui arrivent vite sur la paroi mettent plus de temps à s'étaler, démouiller, puis repartir.

5.2.3. Amplitude de déformation – rapports de déformation $2\eta/dp_0$ et $2\zeta/dp_0$

Entre les temps t_i et t_{res} , la goutte passe par un état de déformation (élongation) de sa surface maximal à un temps $t_{max,d}$ (figure 5). De par les configurations expérimentales choisies par de nombreux auteurs (air-eau [9-12], ou toluène-eau [15]), la goutte est de dimensions supérieures à la longueur capillaire (annexe A2). Elle est donc assimilée, avant impact, à une sphère de diamètre initial dp_0 , puis à un ellipsoïde aplati de diamètre de Féret horizontal maximal $dp_H = dp_0 + 2\eta$, et de diamètre de Féret vertical maximal $dp_V = dp_0 + 2\zeta$ (figures 6a,b).

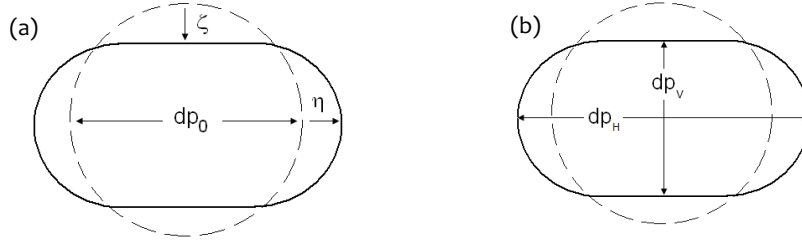


Figure 6- Déformation maximale de la goutte (a) définition des grandeurs ζ et η . (b) définition des grandeurs dp_H et dp_V .

Dans la mesure où cette déformation maximale correspond physiquement au transfert d'énergie cinétique en énergie de surface, la littérature cherche à exprimer (sous la forme d'une loi en puissance) (26) les augmentations relatives de diamètres $2\eta/dp_0$ et $2\zeta/dp_0$ au nombre de Weber de la goutte à la paroi $We_c^* = (\rho_D + C_{M,Wall}\rho_C)dp_0u_i^2/\sigma$. Ce nombre est construit en considérant que la goutte est en contact avec la paroi à t_i , soit lorsque le centre de gravité de cette dernière est à une distance h_g proche de son rayon $dp_0/2$. Cette définition impose donc de réévaluer le coefficient de masse ajoutée $C_M = C_{M,Wall} = 0,73$ et de considérer la vitesse de la goutte $u_i = u(t_i)$.

$$\frac{2\eta}{dp_0}, \frac{2\zeta}{dp_0} \sim (We_c^*)^\alpha \quad (26)$$

Ce coefficient de puissance α est trouvé proche de $\frac{1}{2}$ dans la littérature [14-16]. Dans le cas [15] des gouttes de toluènes dans l'eau, Legendre et al. déterminent $2\eta/dp_0 = 0,46(We_c^*)^{1/2}$.

5.3. Isoler le comportement d'une goutte

Le chapitre précédent a montré qu'il est intéressant de pouvoir mesurer les critères du mouillage dynamique sur une goutte de phase dispersée en colonne pulsée afin d'accéder à une compréhension fine du rebond. Cependant, la colonne pulsée ne se prête pas aux mesures précises sur des gouttes isolées. Ce chapitre développe donc la solution trouvée pour résoudre ce problème en passant par la conception d'un dispositif expérimental original appelé *dispositif de collision de gouttes*. À travers son dimensionnement, ce dispositif permet de mesurer les paramètres du mouillage dynamique sur une goutte isolée soumise aux mêmes conditions hydrodynamiques que celles rencontrées en colonne pulsée.

5.3.1. Dimensionnement du dispositif de collision de gouttes

Si l'on suit le raisonnement précédent, il est nécessaire de dimensionner un dispositif expérimental d'étude le plus proche possible de la configuration du procédé en colonne pulsée à garnissage et ceci en termes de tailles de gouttes, de vitesses d'impact et de composition chimique. Ce dimensionnement s'appuie sur une analyse dimensionnelle et sur la génération de gouttes de précipités par collision. Le principe du dispositif expérimental est illustré sur la figure 7.

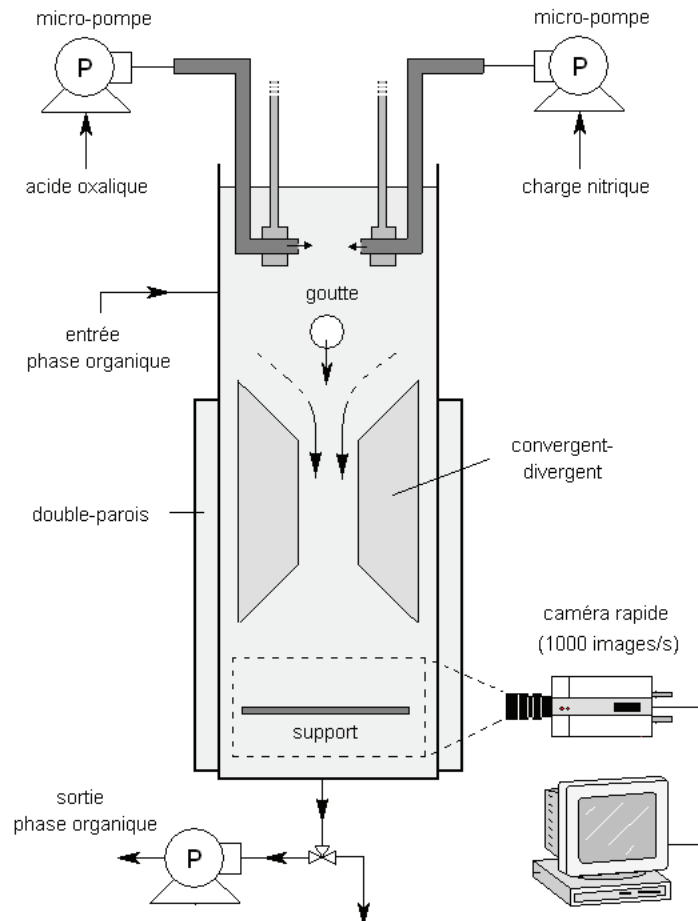


Figure 7 – Dispositif de collision de gouttes en configuration co-courant

Une goutte de phase aqueuse chargée de précipités (ou de phase aqueuse seule) est générée dans la partie supérieure du dispositif et dans le TPH par collision d'une goutte de charge oxalique à la concentration de $0,7 \text{ mol/L}$ et d'une goutte de charge en nitrate de cérium(III) à 24 g/L (soit $0,17 \text{ mol/L}$) dans l'acide nitrique à 9% massique ($1,5 \text{ mol/L}$). Ces concentrations sont celles du point de fonctionnement du pilote d'étude (tableaux 1-3 chapitre 1, annexe A5).

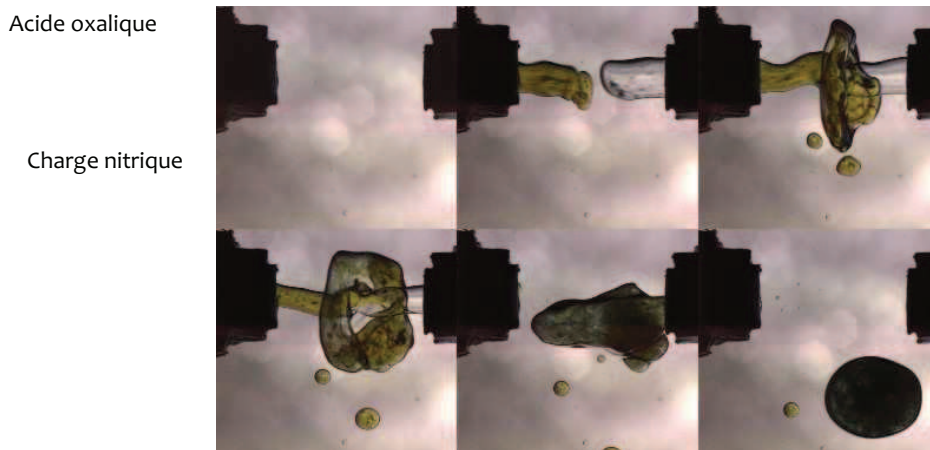


Figure 8- Formation, filmée à 10.000 images/s, d'une goutte chargée de précipité au niveau des buses de diamètre d'ouverture de 0,6 mm – dans cette expérience le flux d'acide oxalique est coloré

La formation de la goutte (figure 8) est obtenue de manière très reproductible par l'intermédiaire du déclenchement simultané de deux micro-pompes à impulsion. La cylindrée de chaque micropompe est réglable sur une gamme de 20 à $40 \mu\text{L}$ ($\pm 20\%$). Afin de couvrir une plus large gamme de volume de gouttes, une micro-seringue réglable sur une gamme de 5 à $20 \mu\text{l}$ ($\pm 0.5 \mu\text{l}$) peut être positionnée à la place des micro-pompes. Des gouttes encore plus petites (sur la gamme $1-5 \mu\text{l}$) peuvent être obtenues en formant une goutte à mi-course dans l'air, puis en amenant la goutte à la surface libre de TPH. L'abaissement brutal de la tension interfaciale est suffisant pour décrocher la goutte de la seringue. Compte-tenu des différentes méthodes de génération des gouttes et de l'incertitude expérimentale sur la détermination de leurs volumes, les volumes sont évalués a posteriori par traitement numérique de l'image.

La goutte formée chute ensuite par gravité à travers le TPH jusqu'à rencontrer un échantillon localisé dans la partie inférieure du dispositif. La hauteur de chute (entre l'échantillon et les buses d'injection) est réglable sur une gamme allant de 6 à 210 mm . Il est rare, bien que parfois possible, d'observer des gouttes non-coalescées (comme illustré sur la figure 8). Mais ces fines gouttelettes tombent beaucoup moins vite que la goutte principale et ne gênent donc pas nécessairement la mesure au niveau de l'échantillon. Le corps du dispositif expérimental est un réservoir cylindrique en verre de diamètre intérieur 50 mm. Afin de corriger d'éventuelles déformations optiques de l'image dues au dioptre ainsi créé, un système de correction optique est intégré sur le dispositif. Ce système à adaptation d'indice optique se compose de doubles parois planes en verre immergées dans le TPH (figure 9).

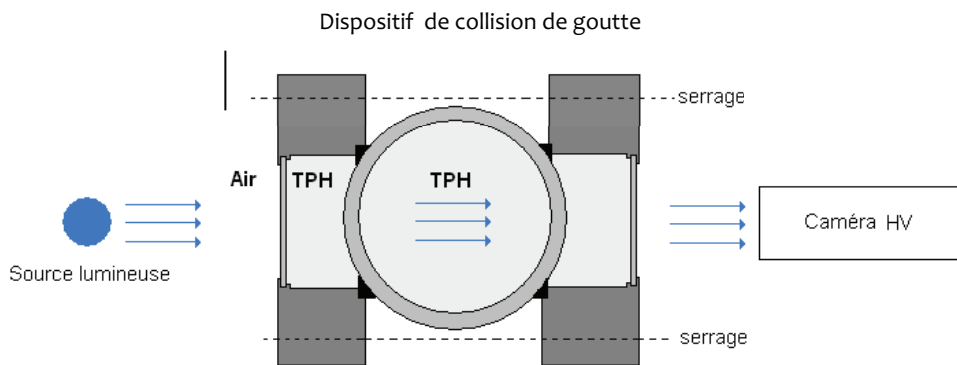
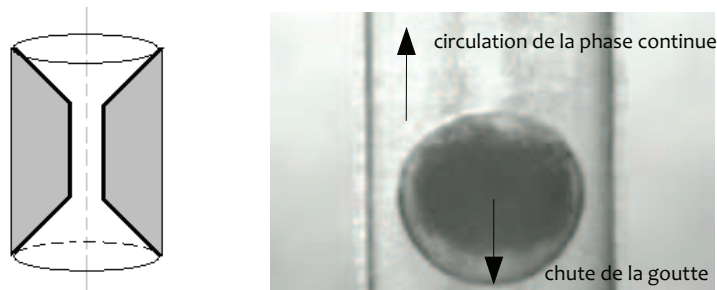


Figure 9- Dispositif de correction optique – vue de dessus

Sur la trajectoire de la goutte, est positionné un élément convergent-divergent en plexiglas transparent (figure 10a). En jouant sur la configuration d'injection du TPH qui peut être à contre-courant (la phase continue circule alors de bas en haut) ou bien à co-courant (la phase continue circule de haut en bas avec une composante additionnelle de vitesse u_c pouvant aller jusqu'à 5 cm/s). Les gouttes peuvent donc être accélérées localement ou bien mises en lévitation (comme illustré en figure 10b, pour un débit de TPH de $6,7 \text{ L/h}$). Cette dernière configuration à contre-courant permet de d'illustrer le confinement des précipités au centre des gouttes au niveau de la zone réactive (chapitre 3.2).



Figures 10 – (a) Élément de lévitation convergent-divergent en plexiglas - (b) lévitation d'une goutte chargée de précipité dans la section verticale du dispositif convergent-divergent ($t=3 \text{ min}$ après formation de la goutte)

5.3.2. Similitude avec la colonne pulsée à garnissage

En ce qui concerne notre dispositif expérimental, le temps de refoulement d'une micro-pompe est compris entre 50 et 100 ms et la section de sortie des buses d'éjection est de $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, la vitesse de collision des gouttes au niveau des buses est donc de l'ordre de 10 cm/s ; soit proche de la vitesse moyenne de glissement des gouttes en colonne pulsée (chapitre 1 – annexe A5)). Les gouttes chargées de précipité sont donc générées dans le dispositif avec une énergie cinétique de collision de l'ordre de celle mise en œuvre en colonne pulsée.

Trois natures chimiques de gouttes sont testées dans le dispositif en accord avec le point de fonctionnement du procédé.

- des gouttes d'eau distillée
- des gouttes de charge nitrique (24 g/L de nitrate de cérium(III) dans 1,5 mol/L d'acide nitrique)
- des gouttes chargées de précipité. Ces gouttes représentatives de la rencontre équi-volumique entre la charge nitrique et l'acide oxalique 0,7 mol/L sont générées exclusivement par le dispositif de collision de gouttes).
- Deux supports d'impact ont été testés en accord avec les résultats du mouillage statique (chapitre 4, tableau 5) :
- Un échantillon de PTFE, $\theta^* = 155^\circ$ (+/- 6°)
- Un échantillon d'acier inoxydable 316L laminé à froid de rugosité moyenne $R_a = 0,35 \mu m$, $\theta^* = 105^\circ$ (+/- 8°)

La représentativité (tableaux 1 et 2) du dispositif expérimental de collision comme modèle simplifié de la colonne pulsée est quantifiée en évaluant les grandeurs physico-chimiques du point de fonctionnement considéré (tableaux 1-3 chapitre 1, annexe A5) et les différents nombres adimensionnels du dispositif collision de goutte.

Grandeurs physico-chimiques du système	colonne pulsée	dispositif collision de gouttes		
		eau	charge nitrique	gouttes chargées de précipités
diamètre dp_0 des gouttes (mm)	1 - 5	1,8 - 5,5 ^{*3}	1,1 - 4,5 ^{*3}	4,9 - 5,5 ^{*3}
vitesse de la phase organique (cm/s)	5 - 40 ^{*1}	0 - 5 ^{*3}	0 - 5 ^{*3}	0 - 5 ^{*3}
vitesse de glissement des gouttes (cm/s)	0 - 20 ^{*1}	8 - 18 ^{*3}	7 - 15 ^{*3}	18 - 19 ^{*3}
vitesse initiale u_0 des gouttes par rapport à la paroi fixe (cm/s)	0 - 60 ^{*1}	8 - 23 ^{*3}	7 - 20 ^{*3}	18 - 26 ^{*3}
masse volumique (kg/m^3)	1027-1091 ^{*1,2}	998,2 ^{*2}	1091,1 ^{*2}	1045 ^{*2,4}
tension interfaciale (mN/m)	45 ^{*5}	46 (+/- 1) ^{*5}	45 (+/- 0,4) ^{*5}	51 (+/- 0,2) ^{*4,5}

Tableau 1- Grandeurs physico-chimiques dans la colonne pulsée et dans le dispositif de collision de gouttes

^{*1}: grandeurs mesurées cf. tableaux 1-3 annexe A5. ^{*2}: mesurée au densimètre (Anton-Paar DMA 48, isotherme 20°C). ^{*3}: mesurées expérimentalement dans le dispositif de collision de gouttes. ^{*4}: du fait de la difficulté de recréer des gouttes chargées de précipités représentatives, leur masse volumique et leur tension interfaciale avec le TPH sont mesurées dans les eaux mères oxaliques (EMO). Ces grandeurs sont donc probablement sous-estimées (notamment en ce qui concerne la densité). ^{*5}: mesurée expérimentalement à partir de la méthode de goutte tombante (LAUDA TVT2, isotherme 22°C).

Nombres adimensionnels	dispositif collision de gouttes			
	colonne pulsée	eau	charge nitrique	gouttes chargés de précipités
rapport de densité Φ_ρ (ρ_D/ρ_C)	1,3 - 1,4	1,32	1,44	1,38
rapport de viscosité Φ_μ (μ_D/μ_C)	0,7 - 1	0,72	0,75	0,94
nombre de Morton Mo ($\times 10^{-10}$)	1,8 - 2,3	1,5	2,3	1,3
nombre de Reynolds Re	0 - 550	80 - 680	40 - 500	500 - 720
nombre de Weber We	0 - 3	0,2 - 4,6	0,1 - 3,2	3 - 5
nombre de Bond Bo	0,06 - 1,8	0,2 - 1,5	0,1 - 1,5	1,3 - 1,6

Tableau 2- comparaison des ordres de grandeurs des nombres adimensionnels entre la colonne pulsée et le dispositif collision de gouttes

Pendant la période de chute des gouttes dans le dispositif, les ordres de grandeur calculés (vitesses de glissement, Re , We) sont assez proches de ceux évalués en colonne pulsée.

En ce qui concerne le temps de mûrissement du précipité, le dispositif convergent-divergent permet de maintenir les gouttes en lévitation (en configuration à co-courant) pendant un intervalle de temps allant jusqu'à 5 min, mais dans la pratique, cette fonction de lévitation est restée sous-exploitée dans la mesure où le précipité reste confiné au centre des gouttes (comme l'illustre la figure 11) et donc n'interagit pas directement avec la surface solide lors du rebond.



Figure 11 - Illustration du confinement du noyau de précipité au centre des gouttes lors du rebond d'une goutte de 5 mm de diamètre chargée de précipités

5.3.3. Estimation des paramètres du mouillage dynamique

Afin de définir le système optimal d'acquisition, un calcul d'ordre de grandeur est réalisé (tableau 4) sur les valeurs possibles du coefficient de restitution des vitesses et du temps de contact. L'estimation de chaque paramètre du mouillage dynamique se fait en utilisant les corrélations de Legendre et al. (20), (21) et (25) [15-16].

Paramètres	eau		charge nitrique		gouttes chargées de précipités	
diamètre dp_0 des gouttes (mm)	1,8	5,5	1,1	4,5	4,9	5,5
vitesse terminale de chute théorique des gouttes (cm/s) – Grace (6) [18]	8	18	6	19	19	20
(21) St	16	110	8	100	105	125
(20) coefficient de restitution des vitesses ε (chapitre 5.2.1)	0,1	0,7	0,01	0,6	0,7	0,7
(24) temps de contact t_c (ms) (chapitre 5.2.2)	10	55	5	40	45	50

Tableau 2 – prévision de l'ordre de grandeur des paramètres du mouillage dynamique

À la lumière de ces estimations simples, les gouttes devraient rebondir de manière marquée ($1 < \varepsilon < 70\%$ de la vitesse initiale des gouttes). L'échelle des temps de contact, de l'ordre d'une dizaine de ms , impose un suivi par caméra à acquisition rapide. L'utilisation d'une caméra cadencée sur une gamme de 500 à 2000 images par seconde et munie d'un objectif macro (de 60 mm) permet de suivre le rebond des gouttes. Les caractéristiques des deux modèles utilisés sont exposées dans le tableau 5. La majeure partie des acquisitions a été réalisée avec le modèle X-Motion.

	X-Motion	Fastcam SA3 60K
fournisseur	AOS technologie	Photron
taille Capteur	800 x 600	1024 x 1024
taille pixel	12 μm * 12 μm	17 μm * 17 μm
fréquence nominale d'acquisition (images/s)	1000	1000
dynamique réelle	10 bits	10 bits

Tableau 5 – Descriptif technique des caméras à acquisition rapides utilisées

La caméra munie du système d'acquisition est positionnée au niveau de l'échantillon. Les gouttes sont filmées en rétro-éclairage dans l'optique de faciliter le traitement de l'image (chapitre 5.4). La figure 12 illustre la très bonne définition des gouttes suivies. Sur ces images, la ligne de base du support paraît légèrement courbée au centre de l'image ; il s'agit en réalité d'un effet d'optique engendré par le rétro-éclairage. Le support est parfaitement plan et son horizontalité par rapport au sol est réglée par un système de niveau à bulle et de vis de réglage.

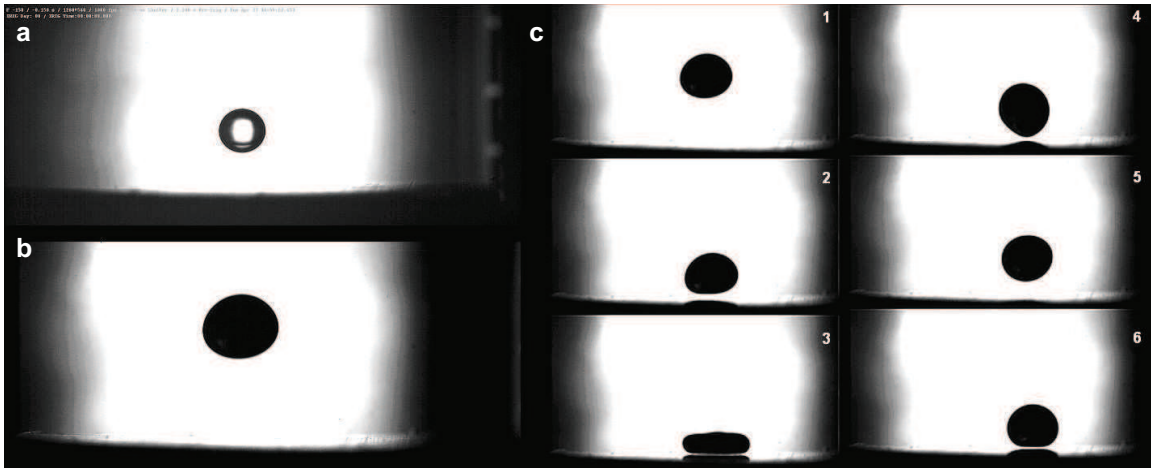


Figure 12- (a) goutte d'eau de 20 μL , (b) goutte chargée de précipité 40 μL , (c) illustration du rebond d'une goutte de précipité de 40 μL .

La mesure de la dimension des gouttes filmées se fait par calibration sur deux éléments du dispositif expérimental de dimensions connues : le système d'écartement des buses d'injection et le dispositif convergent-divergent (figures 13 et 14). En effet, l'écartement des buses, finement réglable, est facilement mesurable avec un pied à coulisse. Quant au système convergent-divergent, la cote du diamètre interne $\Phi = 6 \text{ mm}$ est parfaitement définie.



figure 13 – Système de buses d'injection



figure 14 – Dispositif convergent-divergent

5.4. Traitement de l'image

Il convient désormais de se focaliser sur la méthode d'analyse d'image mise en œuvre dans le but de mesurer le coefficient de restitution des vitesses, le temps de contact et les rapports de déformation. La méthode utilisée est décrite de manière plus détaillée en annexe A4. Cette dernière reste classique mais comporte une étape de seuillage et d'érosion par bandes un peu particulière. On utilise ainsi le fait qu'il existe toujours sous la goutte une bande de pixels blancs correspondant à la présence du film de phase organique. Cette propriété permet alors d'optimiser les étapes classiques de seuillage et d'érosion des images en ne raisonnant que sur des bandes de pixels.

Dans sa version de base, le programme permet d'isoler les coordonnées du contour avec une bonne précision pour une grande variété de gouttes comme l'illustre la figure 15. Dans sa version plus élaborée, l'analyse d'images permet d'accéder à beaucoup plus d'informations géométriques (surfaces et volumes des gouttes, vitesses surfaciques de déformation).

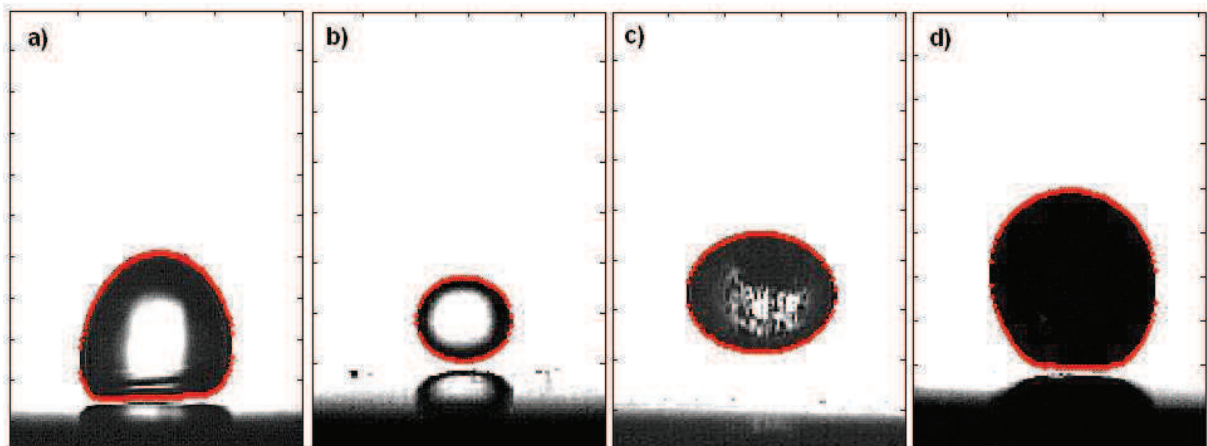


Figure 15– Exemples de détection de contours – superposition des contours (en rouge) sur l'image des gouttes - (a) goutte d'eau, (b) goutte de charge nitrique, (c) goutte en cours de précipitation, (d) goutte chargée de précipités

En substance, une fois l'étape déterminante de détection du contour achevée, le programme évalue la position du centre de gravité de la goutte au cours du temps et permet ainsi de suivre l'évolution temporelle de sa trajectoire et donc sa vitesse (annexe A4). La connaissance du profil de vitesse permet facilement d'évaluer le coefficient de rebond et le temps de contact de la goutte. Ces aspects sont développés en détail dans le chapitre 6 du mémoire. Par ailleurs, dans la mesure où le contour de la goutte est connu au cours du temps, il est facile de remonter à l'évolution de ses paramètres géométriques (diamètres, section, surface de peau, volume,...) en considérant la goutte comme un système axisymétrique de révolution π (on distingue alors les demi-profil gauche et droit de la goutte, chaque demi-profil pouvant faire penser à une coquille). Cette connaissance des paramètres géométriques de la goutte permet de suivre sa déformation en temps réel.

La sensibilité de la méthode de détection de contour dépend très fortement des conditions de prise de vue de l'image en termes de luminosité et de contraste. En effet,

ces conditions de prises de vues déterminent les valeurs de seuillage et la largeur des bandes d'érosion (annexe A4). Dans le meilleur des cas, l'incertitude sur la position d'un point du contour ne peut être inférieure à la longueur λ d'un pixel élémentaire de l'image. Cette longueur caractéristique dépend de l'ensemble du système optique et varie sur l'ensemble des images entre 0,04 et 0,05 *mm*. Dans les cas les plus défavorables (présence de particules ou de zones sombres dans l'image) nous estimons cette incertitude inférieure à 4λ ($\sim 0,2$ *mm*). En moyenne, les images de gouttes sont bien définies en terme de conditions de prises de vue, il est donc raisonnable de considérer une incertitude autour de λ ($\sim 0,05$ *mm*) pour la détermination de la position d'un point du contour. Les incertitudes relatives aux autres paramètres géométriques (diamètre, surfaces, volume,...) sont abordées plus en détail au chapitre 6.1.4.

5.5. Résumé

L'ensemble des outils de ce chapitre permet d'évaluer les paramètres du mouillage dynamique du premier rebond d'une goutte. Cette détermination repose sur la complémentarité entre des concepts théoriques facilement observables à l'échelle expérimentale (chapitres 5.1 et 5.2), un dispositif expérimental d'étude (chapitre 5.3) et un programme d'analyse d'images (chapitre 5.4).

Ce dispositif expérimental dit de collision de gouttes, conçu par analyse dimensionnelle, permet de générer une goutte isolée sur une gamme de tailles, de vitesses et de nature chimique représentative du point de fonctionnement caractéristique d'un essai de précipitation en colonne pulsée. L'impact sur un substrat solide est filmé par une caméra à acquisition rapide cadencée à une fréquence de 1000 images par seconde dans le but d'étudier le premier rebond. Ce film est ensuite traité par le programme d'analyse d'images qui, dans sa version de base, permet de détecter le contour des gouttes.

L'ensemble de ces deux outils est soumis à des limitations. En effet, le dispositif de collision ne permet pas de générer de très petites gouttes de diamètre inférieur à 1,2 *mm* ou de très grosses gouttes de diamètre supérieur à 5,5 *mm*. Il est possible de maintenir les gouttes en lévitation ou bien de les accélérer en jouant sur la circulation de la phase organique dans le dispositif. Dans le cas d'une accélération, la composante additionnelle de vitesse peut aller jusqu'à 5 *cm/s* (soit de l'ordre de 50% de la valeur de vitesse terminale de chute des gouttes).

L'algorithme de détection du contour est très sensible aux conditions de lumière et de contraste des images. Il est donc difficilement utilisable sur des images qui n'ont pas été optimisées en terme de conditions de prise de vue. La confiance à accorder à cette étape de détection du contour reste néanmoins relativement élevée, l'incertitude sur la position des points du contour restant en moyenne inférieure à 50 μm). Cependant, il est indispensable de bien définir le type d'erreur associée à chaque mesure de paramètres afin de prendre en compte la réalité de la détermination des temps caractéristiques, pas toujours évidente.

5.6. Références

- [1] B. Durickovic, K. Varland, « Between bouncing and splashing, water drops on a solid surface », Technical report, University of Arizona, (2005).
- [2] X. Zhang, O.A. Basaran, « Dynamic surface Tension effects in impact of a drop with a solid surface », *J. Colloid Interface Sci.* 187, 166 (1997).
- [3] M. Pasandideh-Fard, Y.M. Qiao, S. Chandra, « Capillarity effects during droplet impact on a solid surface », *J. Phys. Fluids.* 8. No. 3 (1996).
- [4] I.V. Roisman, R. Rioboo, C. Tropea, « Normal impact of a liquid drop on a dry surface: model for spreading and receding », *Proc. R. Soc. Lond. A* 458 , p1411 (2002).
- [5] M.R. Davidson, « Boundary integral prediction of the spreading of an inviscid drop impacting on a solid surface », *J. Chem. Eng. Sci.* 55, p1159, (2000).
- [6] R. Kannan, D. Sivakumar, « Drop impact process on a hydrophobic grooved surface », *J. Colloid . Surface A : Phys. Eng. Aspects*, 317, p694-704, (2008).
- [7] C. Ukiwe, A. Mansouri, D.Y. Kwok, « The dynamics of impacting water droplets on alkanethiol self-assembled monolayers with co-adsorbed CH₃ and CO₂H terminal groups », *J. Colloid Interface Sci.* 285 p760, (2005) .
- [8] G.G. Joseph, R. Zenit, M.L. Hunt, A.M. Rosenwinkel, « Particle-Wall Collisions in a Viscous Fluid », *J. Fluid. Mechanics* 433, p329, (2001)
- [9] P. Gondret, M. Lance, L. Petit, « Bouncing motion of spherical particles in fluids », *J. Phys. Fluids* 14, p643-652, (2002) .
- [10] D. Richard, D. Quéré, « Bouncing water drops », *Europhysics Letters* 50, p769, (2000) .
- [11] K. Okumura, F. Chevy, D. Richard, D. Quéré, C. Clanet, « Water spring: A model for bouncing drops », *Europhysics Letters* 62(2) (2003) 237.
- [12] A.L. Biance, C. Clanet, D. Quéré, « First steps in the spreading of a liquid droplet », *Physical Review E* 69 (2004) 016301
- [13] D. Richard, C. Clanet, D. Quéré, « Contact time on bouncing drops », *Nature*, 417, p811,(2010).
- [14] E. Klaseboer, J.P Chevallier, A. Maté, O. Masbernat, C. Gourdon, « Model and experiments of a drop impinging on an immersed wall », *J. Phys. Fluids* 13 (1), (2001) 45
- [15] D. Legendre, C. Daniel, P. Guiraud, « Experimental study of a drop bouncing on a wall in a liquid », *J. Physics of Fluids* 17 (2005) 097105
- [16] D. Legendre, R. Zenit, C. Daniel, P. Guiraud, « A note on modelling of the bouncing of spherical drops or solid spheres on a wall in viscous fluid », *J. Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3543.
- [17] J. Fabre, D. Legendre, « Ecoulements diphasiques », Support de cours, Ecole Nationale Supérieure d'Electronique d'Electrotechnique Informatique Hydraulique et Télécommunication, Toulouse, (2005)

- [18] N. Midoux, « Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique », Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 1985
- [19] G. Barnocky and R.H. Davis, « Elastohydrodynamic collision and rebound of spheres: Experimental verification », *J. Phys. Fluid* 31, p1324. (1988).
- [20] P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, « Particles at fluids interfaces and membranes », Elsevier, Amsterdam (2001)
- [21] G.Lagubeau, « Interfaces à grains, et autres situations de mouillage nul », These, Université Pierre et Marie Curie, Paris, p36-52 (2010).
- [22] E. Klaseboer, J. Ph. Chevallier, C. Gourdon, O. Masbernat, « Film drainage between colliding drops at constant approach velocity : experiments and modeling », *J. Colloid Interface Sci.* 229, p274-285, (2000).
- [23] Lord J.W.S Rayleigh, « On the capillarity phenomena of jets », *Proc. Roy. Soc.* 29, p71-97 (1879)
- [24] P.Brunet, J.H. Snoeijer, « Star-drops formed by periodic excitation and on air cushion – A short review », *J. Eur. Phys. Special Topics* 192, p207-226, (2011)
- [25] J. B. W. Kok, « Dynamics of a pair of gas bubble moving trough liquid Part I. Theory », *Eur. J. Mech. B/Fluids* 12, p515, (1993).
- [26] S. F. Foerster, M. Y. Louge, H. Chang, and K. Allia, «Measurements of the collision properties of small spheres », *J. Physics of Fluids* 6, 1108, (1994).

Analyser le rebond

Le chapitre précédent a permis de décomposer les différentes étapes d'un rebond ainsi que de présenter le dispositif expérimental permettant de générer des gouttes représentatives de la configuration en colonne pulsée à garnissage. Il convient donc désormais de balayer les différentes configurations de gouttes choisies (eau, charge nitrique, gouttes chargées de précipités) et de voir si la nature du substrat a une incidence sur le rebond.

Sommaire

6.1. Description générale du rebond	104
6.1.1. Les temps caractéristiques du rebond	104
6.1.2. Discussion sur la définition des temps t_i et t_d	106
6.1.3. Calcul des paramètres du mouillage dynamique : ε , t_c , $2\eta/dp_0$ et $2\zeta/dp_0$	107
6.1.4. Incertitude sur les mesures	107
6.2. Vitesses terminales de chute des gouttes avant impact	109
6.2.1 Déformation à t_0	109
6.2.2. Prédiction de la vitesse terminale de chute u_i	111
6.3. Épaisseur du film organique à t_{i2} et à t_i	112
6.4. Déformation de la goutte	115
6.4.1. vitesses d'impact à t_{i2} et t_i	115
6.4.2. Déformation maximale à $t_{max,d}$	117
6.5.Élasticité du rebond	119
6.5.1. Dépendance de ε à la nature du substrat	119
6.5.2. Dépendance de ε à l'inertie de la goutte	120
6.5.3. Coefficient de restitution $-u_{res}/u_0$	121
6.5.4. Répartition d'énergie pendant le rebond	123
6.5.5. Évolution de cette répartition sur l'ensemble des expériences	127
6.6.Oscillation des gouttes	129
6.6.1. Évolution expérimentale du temps de contact	130
6.2.2. Différence t_d-t_{res} et périodes propres d'oscillations des gouttes	131
6.7. Résumé	133
6.8. Références	135

6.1. Description générale du rebond

6.1.1. Les temps caractéristiques du rebond

Nous avons choisi l'exemple type d'une goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre. Une séquence visuelle du rebond de la goutte (figure 1) est mise en parallèle avec les profils correspondants du diamètre de Féret horizontal maximal dp_H (figure 3) et de vitesse barycentrique normée u (figure 2). La vitesse barycentrique normée $u = \sqrt{((x(t) - x(t-dt))^2 + (y(t) - y(t-dt))^2)}$ est évaluée à partir du déplacement, entre $t-dt$ et t (avec $dt = 1\text{ ms}$), de la position (x,y) du centre de gravité de la goutte (annexe A4).

Six temps caractéristiques t_0 , t_{i2} , t_i , $t_{max,d}$, $t_{max,v}$ et t_d peuvent être déterminés à la lumière de ces profils. La détermination de ces temps permet de calculer les critères recherchés (chapitre 5.2), à savoir le coefficient de restitution des vitesses, les rapports de déformation et le temps de contact des gouttes.

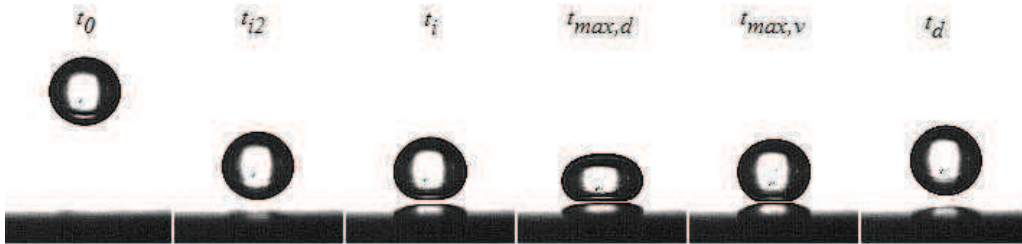


Figure 1– Illustration des temps caractéristiques pour une goutte d'eau de diamètre $dp_0=2,6\text{ mm}$ - De gauche à droite : t_0 , t_{i2} , t_i , $t_{max,d}$, $t_{max,v}$ et t_d

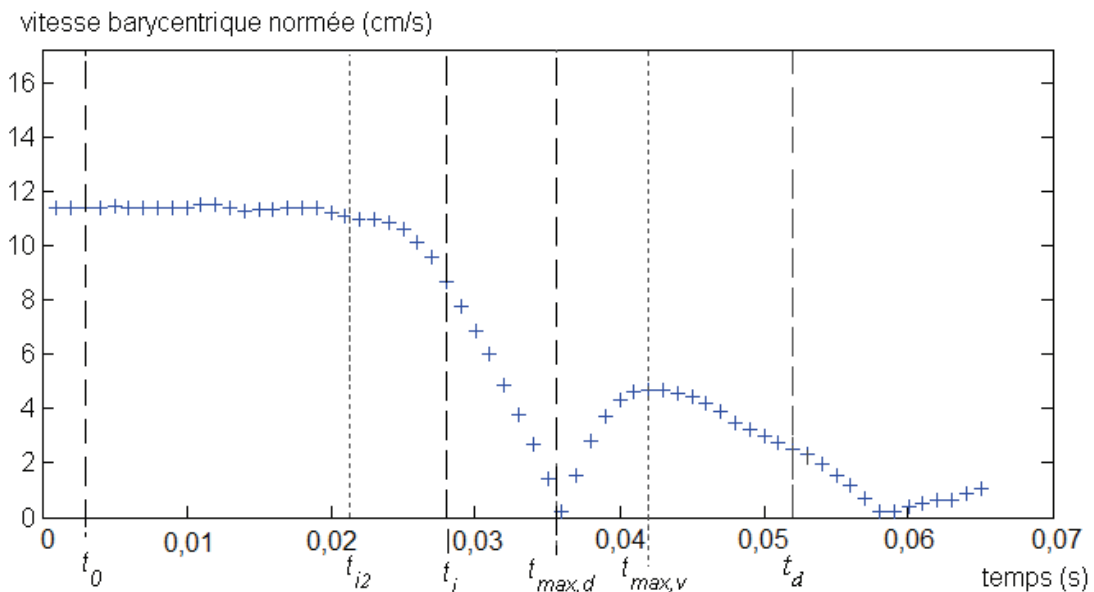


Figure 2– Vitesse normée u au cours du temps – goutte d'eau $dp_0=2.6\text{ mm}$

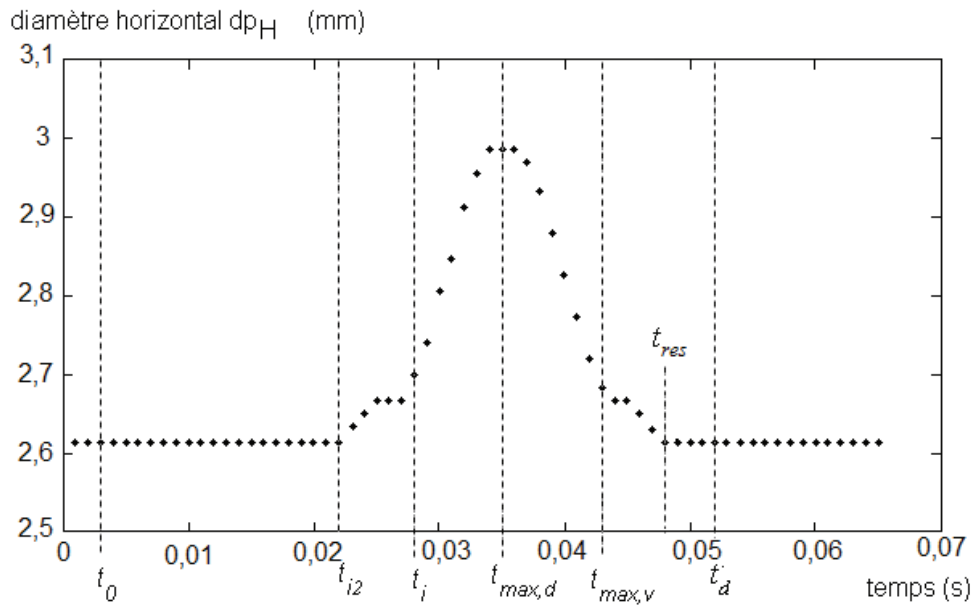


Figure 3 – profil de diamètre horizontal dp_H au cours du temps – goutte d'eau $dp_0=2.6$ mm

- *Le temps de référence $t_0=0$ s est choisi arbitrairement sur le palier de chute à vitesse constante de la goutte (~ 2 à 5 ms après les premières images). En moyenne, ce temps correspond à une position de la goutte comprise entre 1 et 2 cm au-dessus du support.*
- *Le temps de première déformation t_{i2} est difficilement observable en ne s'appuyant que sur la séquence d'images du rebond. Il correspond à la première rupture de pente du profil de diamètre. Il est néanmoins possible de l'observer sur le profil de vitesse avec une légère rupture de pente du profil de vitesse. Ce temps marque le début du drainage du film. Plus la goutte est grosse et plus il est difficile d'isoler une rupture de pente nette sur le profil de diamètre entre les domaines $t_{i2} < t < t_i$ et notamment pour les gouttes de charge nitrique de diamètre $dp_0 > 4$ mm.*
- *Le temps physique d'impact t_i , nettement visible sur les deux profils (figures 2 et 3) et sur la séquence d'image (figure 1) correspond au début de la déformation de surface de la goutte (i.e. à la deuxième et nette rupture de pente du diamètre horizontal dp_H). À cet instant, la goutte commence à transformer une partie de l'énergie cinétique accumulée durant la chute en énergie de surface. L'autre partie de l'énergie cinétique initiale disponible est dissipée par drainage visqueux du film organique entre la goutte et la paroi, et probablement aussi par dissipation visqueuse à l'intérieur de la goutte.*
- *Le temps de déformation maximale $t_{max,d}$ est lui aussi nettement visible sur les profils en fonction du temps. Ce temps correspond physiquement à une vitesse nulle de la goutte et à l'étape inverse de restitution de l'énergie stockée par augmentation de la surface de la goutte en énergie cinétique (diminuée des pertes par dissipation).*

- Avant de rebondir physiquement du support, le centre de gravité de la goutte subit une accélération puis décélère devant l'augmentation de l'énergie potentielle et des pertes visqueuses dues au drainage inverse du film. Le temps de vitesse maximale $t_{max,v}$ correspond au maximum local de la vitesse normée barycentrique.
- L'énergie cinétique de la goutte demeurant suffisante pour qu'elle décolle, le temps de détachement de la goutte t_d , est défini dans ce système comme le temps où la dernière fraction de liquide se détache du support. Ce temps n'est pas visible sur les profils de vitesse ou de diamètre dp_H et peut être déterminé sur le profil de diamètre vertical dp_V ou bien sur la séquence d'images. Sur la séquence d'images, ce temps est très facile à mesurer, et une erreur d'une voire deux images (soit 1 à 2 ms) majeure très largement l'incertitude de sa détermination.

6.1.2. Discussion sur la définition des temps t_i et t_d

Il est utile de discuter de la détermination expérimentale de ces différents temps par rapport à la définition adoptée par Legendre et al. [1-2] (littérature la plus proche de la configuration expérimentale étudiée) du temps de contact $t_C = t_{res} - t_i$ et du coefficient de restitution des vitesses $\varepsilon = -u(t_{res})/u_0$.

Dans les travaux de Legendre et al., la distance h_g entre le centre de gravité de la goutte et le substrat, est inférieure à $dp_0/2$ entre les temps t_i et t_{res} . Le temps t_{res} est donc défini comme le deuxième temps pour lequel $h_g = dp_0/2$. La distance h_g est donc suivie au cours du temps dans le cas de la goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre et elle est comparée à la distance h entre le substrat et le point le plus bas de la goutte (figure 4).

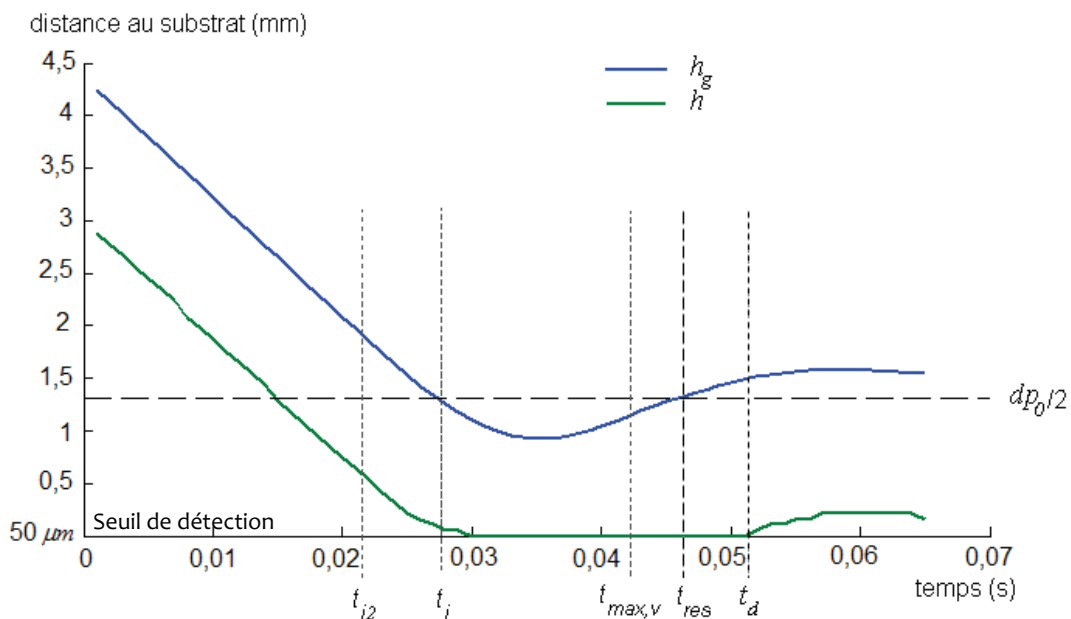


Figure 4– distance au substrat pour différents point de la goutte (centre de gravité h_g et point bas h) au cours du temps pour une goutte d'eau $dp_0=2,6$ mm

En regardant cette figure, il apparaît que le temps t_i (correspondant au début de la déformation physique de la surface de la goutte) correspond bien au temps d'impact de Legendre et al. [1-2] où $h_g \leq dp_0/2$. De même, Legendre et al. [1] trouvent que la vitesse de la goutte commence à diminuer lorsque le centre de gravité de la goutte se trouve à une distance du même ordre de grandeur que le diamètre de la goutte. Nous l'observons aussi expérimentalement (figures 2 et 4), puisque qu'à t_{i2} la distance h_g est de 2 mm, soit de l'ordre de grandeur du diamètre initial de la goutte dp_0 de 2,6 mm.

Cependant il n'est pas possible de rapprocher la définition des temps $t_{max,v}$ et t_d à la définition par Legendre et al. [1] du temps t_{res} puisque la distance h_g repasse par $dp_0/2$ entre ces deux derniers (figures 3 et 4). De plus, comme il est possible de le voir sur la figure 4, la goutte d'eau de 2,6 mm quitte le support (i.e. se détache du film organique) au temps t_d et non au temps t_{res} (comme dans les travaux [1-2] de Legendre et al.).

La période séparant t_d de t_{res} varie avec le diamètre des gouttes et sera l'objet d'une discussion dans le chapitre 6.6.

6.1.3. Calcul des paramètres du mouillage dynamique : ε , t_c , $2\eta/dp_0$ et $2\zeta/dp_0$

Les paramètres recherchés (1-4) sont calculés en considérant que la goutte est physiquement en contact avec le film organique présent à la surface du substrat entre t_i et t_d . La différence $t_i - t_{i2}$ représente alors l'incertitude expérimentale sur la détermination de t_i comme expliquée plus loin (chapitre 6.1.4). De par l'existence d'une différence entre les temps t_d et t_{res} dans le système expérimental, les calculs (1-2) du coefficient de restitution et du temps de contact seront comparés aux valeurs obtenues en substituant t_{res} à t_d .

$$\varepsilon = \frac{u(t_d)}{u(t_0)} = \frac{u_d}{u_0} \quad (1) \quad t_c = t_d - t_i \quad (2)$$

$$\frac{2\eta}{dp_0} = \frac{|dp_H(t_{max,d}) - dp_H(t_0)|}{dp_0} \quad (3) \quad \frac{2\zeta}{dp_0} = \frac{|dp_V(t_{max,d}) - dp_V(t_0)|}{dp_0} \quad (4)$$

6.1.4. Incertitude sur les mesures

Deux types d'incertitudes sont évalués sur les mesures des différents paramètres géométrique de la goutte : une erreur numérique et une incertitude expérimentale . L'erreur numérique correspond à la sensibilité numérique de la méthode de détection des contours, développée au chapitre 5.4. Elle est évaluée à λ ($\sim 0,05$ mm). L'erreur numérique concerne principalement la mesure des paramètres géométriques comme

les diamètres, les surfaces, ou les volumes. Elle est calculée par différentielle logarithmique et ramenée à l'erreur relative sur la mesure du diamètre $\delta dp_0/dp_0 = 2\lambda/dp_0$. À titre d'exemple, l'erreur relative sur la surface vaut $\delta A/A = 2\delta dp_0/dp_0 = 4\lambda/dp_0$, celle sur le volume $\delta V/V = 3\delta dp_0/dp_0 = 3\lambda/dp_0$.

Dans le cas de paramètres dépendants du temps, le problème se pose différemment. La fréquence d'acquisition des images est élevée (1000 images /s). Il est raisonnable de considérer une erreur δt sur le temps équivalente à une image soit 1 ms. Néanmoins, cette définition ne traduit pas l'erreur réelle que l'expérimentateur fait sur la définition des différents temps caractéristiques et sa traduction sur la mesure des paramètres recherchés. Afin de prendre en compte cette observation, l'incertitude expérimentale d'un paramètre x dépendant du temps est évaluée comme l'écart moyen entre la valeur de ce paramètre à $t-\delta t$ et à $t+\delta t$, soit $\delta x(t) = 0,5 |x(t-\delta t) + x(t+\delta t) - 2x(t)|$. Dans le cas où des régressions linéaires du type $x=at+b$ sont déterminées, l'erreur associée à la détermination des paramètres a et b est de type dispersion statistique et correspond à l'intervalle de confiance à 95% de ces paramètres (Loi de Student).

À ces définitions viennent s'ajouter trois exceptions. Compte-tenu du palier de vitesse constante très long entre t_0 et t_{i2} , l'erreur sur la vitesse initiale δu_0 est négligeable. Le temps de contact étant défini par rapport à la déformation de la goutte, l'erreur sur sa détermination est supposée égale à la différence $t_{i2}-t_i$. Le tableau 1 répertorie le type d'erreur associée aux mesures des paramètres courants et les classes dans l'une ou l'autre des catégories.

Erreur numérique	incertitude expérimentale
diamètres (dp_0, dp_H, dp_V) : 2λ	vitesse u_d, u_{res}
nombre St, We_c^* : 2λ	ε
déformations $2\zeta/dp_0, 2\eta/dp_0$: 4λ	épaisseur $e=h(t_{i2})$
surfaces : 4λ	épaisseur $e_f=h(t_i)$
volumes, masses : 6λ	

Tableau 1– Types d'erreurs associées aux mesures.

6.2. Vitesses terminales de chute des gouttes avant impact

6.2.1 Déformation à t_0

Entre les temps caractéristiques de référence t_0 et de première déformation t_{i2} , les gouttes chutent dans le TPH à vitesse constante u_0 . Dans le cas où la phase continue est statique, ce palier de vitesse correspond à la vitesse terminale de chute u_t des gouttes. Lorsque la phase continue circule à co-courant, la vitesse terminale de chute des gouttes est la vitesse de glissement des gouttes $u_{CD}=u_t=u_0-u_C$. Le cas d'une circulation à contre-courant n'a pas été utilisé pour les mesures.

Compte-tenu de l'amplitude de variation (tableau 3, chapitre 5) des nombres adimensionnels de Reynolds, de Bond et de Morton ($40 < Re < 720$, $0,1 < Bo < 1,6$ et $-9,9 < \log Mo < -9,6$), le diagramme de forme (figure 5) de Clift, Grace et Weber [3-5] place les gouttes, issues du dispositif de collision de gouttes, entre les domaines des gouttes sphériques, des gouttes ellipsoïdales et des gouttes oscillantes.

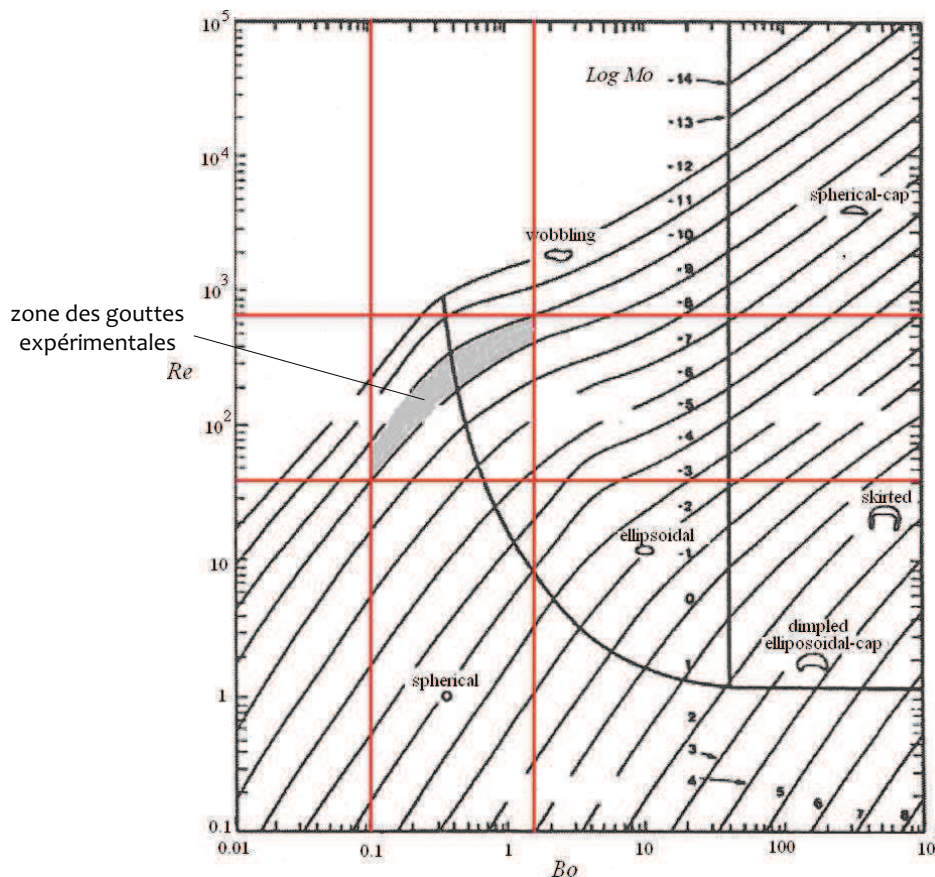


Figure 5– diagramme de forme $Re=f(Bo)$ de Clift, Grace et Weber [3-5] pour des particules fluides

C'est ce qui est observé expérimentalement comme l'illustre la figure 6 pour une série de gouttes d'eau. Le caractère oscillant des gouttes de grand diamètre n'a pas très mis en évidence. La figure 7, quant à elle, montre l'évolution du diamètre vertical dp_V au temps t_0 en fonction du diamètre horizontal initial dp_0 .

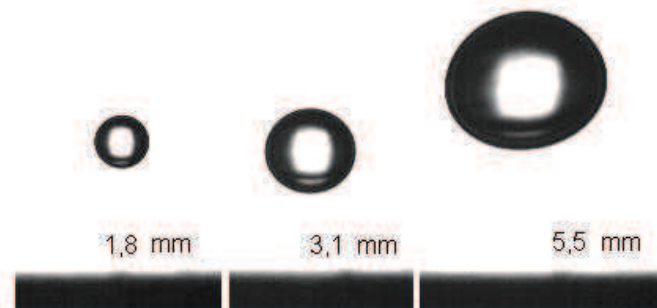


Figure 6– illustration de la déformation de la goutte en fonction de dp_0 - gouttes d'eau dans le TPH

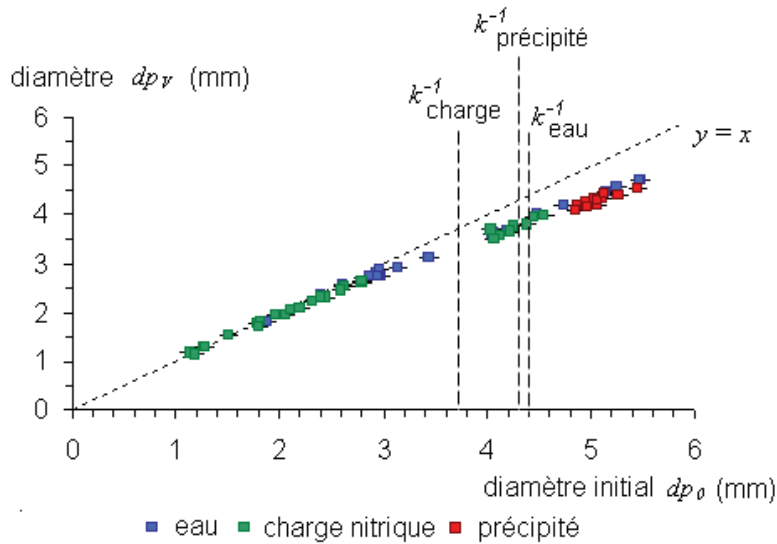


Figure 7– évolution du diamètre vertical dp_v en fonction de dp_0 - illustration du tassement des gouttes à partir de $dp_0=3\text{ mm}$

Il apparaît sur ces figures que plus le diamètre de la goutte est élevé, moins la goutte est sphérique. Les forces de gravité l'emportent sur les forces de surface. Un écart à la forme sphérique est observé à partir de 3 mm de diamètre, bien que ce tassement ne puisse être directement corrélé aux longueurs capillaires $k^{-1} = \sqrt{\sigma/g \Delta\rho}$ (figure 7).

Cette tendance au tassement vertical de la goutte peut être décrite par la fonction linéaire $dp_v=0,8.dp_0+0,44$, la goutte se tassant d'environ 0,25 mm tous les millimètres supplémentaires à partir de $dp_0=3\text{ mm}$.

6.2.2. Prédiction de la vitesse terminale de chute u_t

Loin de la paroi, les forces de flottabilité compensent la force de traînée (chapitre 5.1). La vitesse terminale de chute de la goutte u_t est donc solution de l'équation (2) suivante :

$$\frac{1}{2} \rho_c S_D C_{x0} u_t^2 = (\rho_D - \rho_c) g V_g \quad (2)$$

En assimilant la goutte à une sphère rigide, le facteur de frottement C_{x0} dans l'expression de la traînée peut être évalué par la corrélation empirique (3) de Schiller et Nauman [4-5].

$$\forall Re < 10^3, \quad C_{x0} = \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}) \quad (3)$$

Cependant, comme le montre le chapitre 6.2.1, les gouttes se tassent significativement à partir de 3 mm de diamètre. Il est donc préférable d'utiliser la corrélation (4) de Grace [5], qui tient compte d'une possible déformation de la goutte (à travers les nombres de Bond Bo et de Morton Mo).

$$\forall P = \frac{1}{Mo} > 10^3, \quad Bo < 40, \quad u_t = \frac{\mu_c}{\rho_c d p_0} P^{0,149} (J - 0,857) \quad (4)$$

avec $J = 0,94 H^{0,757}$ et $H = \frac{4}{3} P^{0,149} Bo \left(\frac{\mu_c}{9 \cdot 10^{-4}} \right)^{-0,14}$

Afin de juger du degré de précision des deux corrélations (3-4), la vitesse terminale $u_t = u_0 - u_c$ des gouttes expérimentales est tracée en figure 8 en fonction du nombre de Reynolds Re .

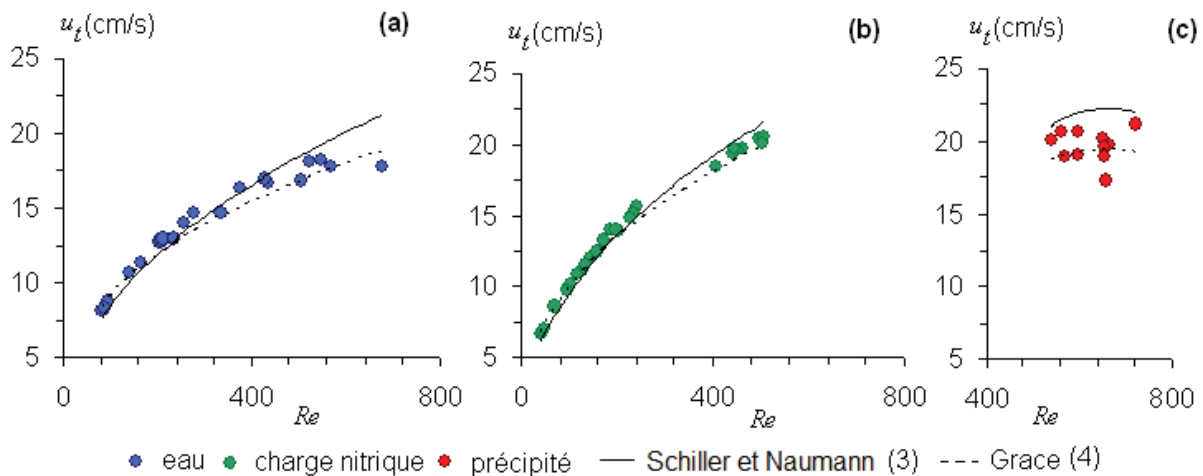


Figure 8– Prédiction de la vitesse terminale de chute en fonction du nombre de Reynolds Re (a) gouttes d'eau, (b) gouttes de charge nitrique, (c) gouttes chargées de précipité

Comme les courbes le montrent, la corrélation (3) de Schiller et Nauman ne décrit l'évolution de la vitesse terminale de chute expérimentale des gouttes qu'à petits nombres de Reynolds $Re < 300$. La corrélation (4) de Grace, quant à elle, fournit une bonne prédiction de l'évolution de la vitesse pour les trois types de gouttes et sur l'ensemble du domaine de nombres de Reynolds. Ce constat doit être nuancé dans le cas de la charge nitrique, où la différence entre les deux corrélations est plus faible à haut Reynolds $Re > 400$.

En définitive, la corrélation (4) de Grace permet de prédire avec une bonne précision (l'erreur relative est inférieure à 10%, et en moyenne proche de 4%) la vitesse terminale de chute des gouttes expérimentales sur l'ensemble du domaine $40 < Re < 720$.

6.3. Épaisseur du film organique à t_{i2} et à t_i

Les profils d'évolution de la vitesse normée du centre de gravité de la goutte et de son diamètre horizontal (chapitre 6.1.1) ont permis d'introduire le temps t_{i2} . Ce temps correspond physiquement à la première rupture de pente du profil de vitesse de la goutte et à une légère augmentation de son diamètre.

À ce temps caractéristique, la présence proche de la paroi ($h_g \sim dp_0$) induit une décélération de la goutte, et donc une modification (5) du bilan des forces (2) régissant le mouvement de la goutte par ajout d'un terme de masse ajoutée et du terme de drainage visqueux $F_{\mu C}$.

$$(C_M \rho_C + \rho_D) V_g \frac{du}{dt} = F_{\mu C} + (\rho_D - \rho_C) g V_g \quad (5)$$

D'après les éléments développés aux chapitres 5.1.3 et 5.1.4, le drainage visqueux s'amorce à la distance caractéristique $h_{visc} \sim 6dp_0/Re$ du substrat, grandeur obtenue en supposant le facteur de frottement C_{X0} constant dans l'expression de la traînée et qui représente donc l'épaisseur du film organique présent sous la goutte. En se rapprochant encore de la paroi, la déformation de la goutte prend le pas sur le drainage visqueux à une distance $h_{el} \sim dp_0 (We/Re)^{0.5}$ du substrat.

La distance $h(t)$ entre le point bas de la goutte et le substrat peut être suivie numériquement au cours du temps comme l'illustre la figure 4 du chapitre 6.1.2 pour l'exemple type de la goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre. Il est intéressant de corréler l'épaisseur $e = h(t_{i2})$ de phase organique présente sous la goutte à t_{i2} , à ces deux distances caractéristiques (figure 9 et 10).

Comme il a été mentionné au chapitre 6.1.1, plus la goutte est grosse et plus il est difficile d'isoler une rupture de pente nette dans le domaine $t_{i2} < t < t_i$. Il n'est donc pas possible d'identifier le temps t_{i2} sur l'ensemble des gouttes expérimentales (et notamment sur les gouttes chargées de précipité) comme l'illustre le nombre de points expérimentaux réduit des figures 9 et 10.

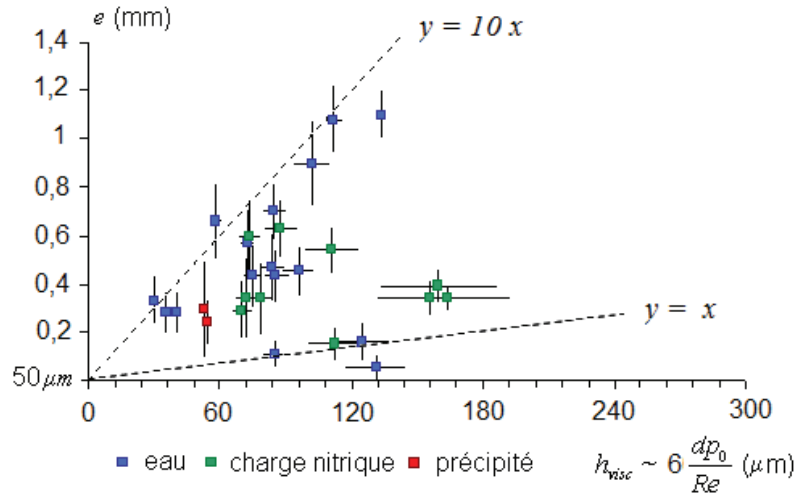


Figure 9– distance $e=h(t_{12})$ en fonction de la distance caractéristique $h_{visc} \sim 6dp_0/Re$ – illustration de l’ordre de grandeur de e entre 1 et 10 fois supérieur à h_{visc} .

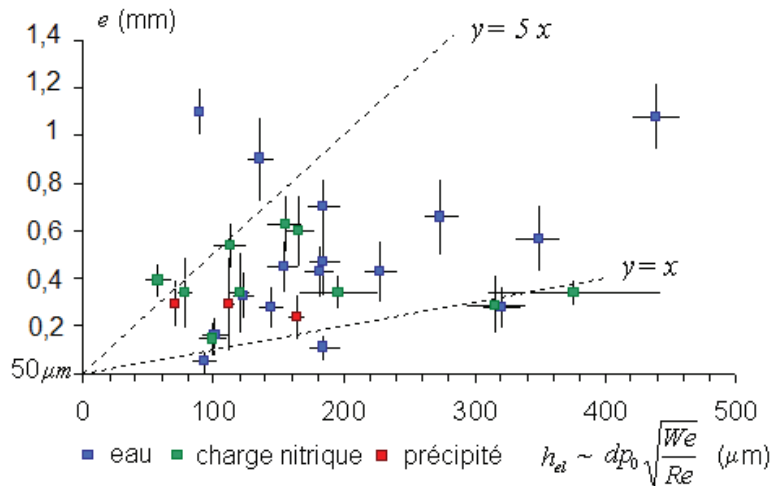


Figure 10– distance $e=h(t_{12})$ en fonction de la distance caractéristique $h_{el} \sim dp_0(We/Re)^{0.5}$ – illustration de l’ordre de grandeur de e entre 1 et 5 fois supérieur à h_{el} .

Comme le montre les figures 9 et 10, les points sont relativement dispersés. Cependant, l’épaisseur du film organique présent sous la goutte peut être évaluée en moyenne à $0,45 \text{ mm}$ ($\pm 0,08$) soit entre 1 et 10 fois h_{visc} et entre 1 et 5 fois h_{el} . Comme il a pu être proposé précédemment (chapitre 5.1.5), il apparaît donc expérimentalement que $h_{el} \sim 2h_{visc}$ et que $e \sim h_{el}$, les gouttes se déformant en même temps (voire légèrement avant) que s’amorce l’étape de drainage du film organique. Ce qui est cohérent avec le fait qu’une légère déformation du diamètre des gouttes de phase aqueuse est observée au temps t_{12} .

Ce résultat, qui n’est pas observé par Legendre et al. pour des gouttes de toluène [1], doit tout de même être relativisé face au calcul de $h_{visc} \sim 6dp_0/Re$ établi à une valeur constante du coefficient de frottement $C_{X0} \sim 1/2$.

Il intéressant de corrélér, en figures 11 et 12, l'épaisseur du film $e_f = h(t_i)$ de phase organique présente sous la goutte à t_i , avec h_{visc} et h_{el} . Contrairement à l'évaluation de t_{i2} le temps d'impact est facile à identifier pour l'ensemble des gouttes expérimentales.

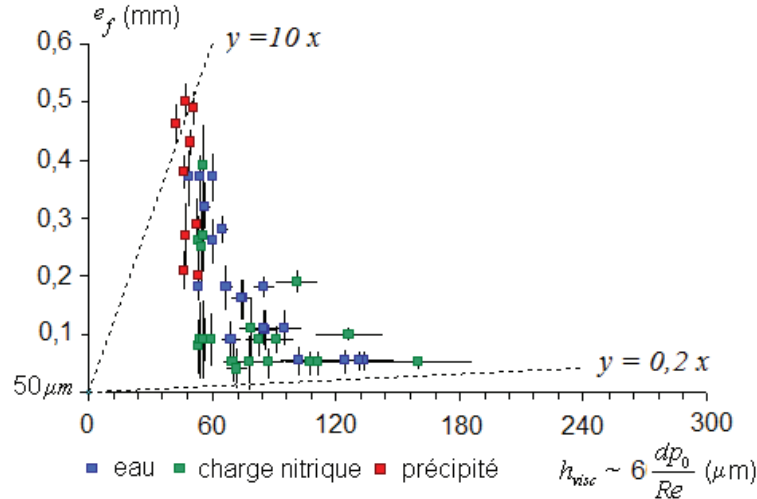


Figure 11– distance $e_f=h(t_i)$ en fonction de la distance caractéristique $h_{visc} \sim dp_0/Re$ – illustration de l'ordre de grandeur de e entre 0,2 et 10 fois supérieur à h_{visc} .

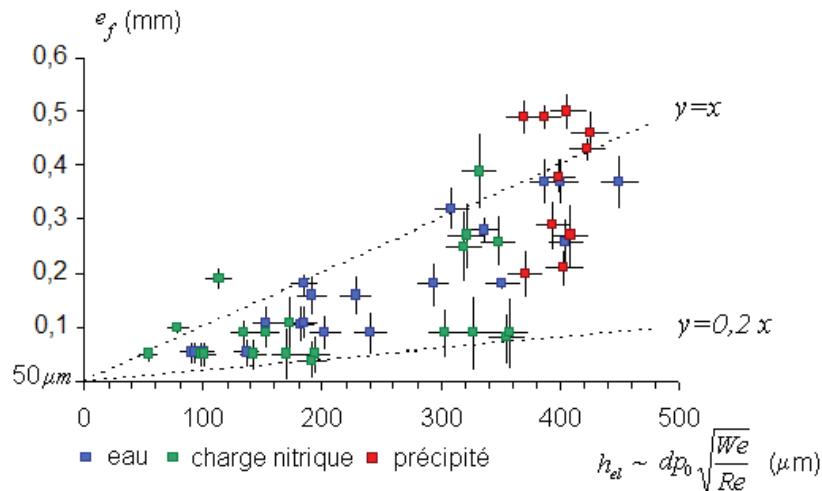


Figure 12– distance $e_f=h(t_i)$ en fonction de la distance caractéristique $h_{el} \sim dp_0(We/Re)^{0.5}$ – illustration de l'ordre de grandeur de e entre 0,2 et 1 fois supérieur à h_{el} .

Cette fois-ci, il est très difficile de conclure sur l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film e_f compris entre h_{visc} et h_{el} . Néanmoins, l'épaisseur du film (figure 11) semble inversement proportionnelle à h_{visc} . Or $h_{visc} \sim 6dp_0/Re$ est homogène à $1/u_0$, ce qui implique que plus la vitesse initiale u_0 de la goutte est grande, plus l'épaisseur du film e_f est grande. Ce résultat laisse penser que l'épaisseur e_f du film organique à t_i est pilotée par la déformation de la goutte plutôt que par le drainage du film (i.e. que la déformation prend le pas sur le drainage du film).

6.4. Déformation de la goutte

Entre t_{i2} et t_i , la goutte commence à s'étaler sur le film organique piégé entre la goutte et l'échantillon, drainant la couche de phase organique le long de sa surface et se déforme significativement jusqu'à $t_{max,d}$ avant de se rétracter. Comme l'ont proposé Legendre et al. [1-2] et Richard et al. [6], la déformation maximale atteinte par la goutte à $t_{max,d}$ résulte de la transformation de l'énergie cinétique disponible (lorsque la goutte est proche de la paroi) en énergie de surface maximale pouvant être stockée par la goutte.

Ce transfert est quantifié par le nombre de Weber de particule We_c^* (chapitre 5.2.3). Nombre dans lequel apparaît la vitesse d'impact de la goutte lorsque cette dernière est proche de la paroi. Une discussion doit donc être menée au préalable sur la définition de cet état de "contact avec la paroi" et sur les vitesses associées, dans le but de construire le nombre de Weber le plus représentatif.

6.4.1. vitesses d'impact à t_{i2} et t_i

Legendre et al. [1] supposent que la goutte entre en contact avec la paroi lorsque $h_g = dp_0/2$ (chapitres 5.2.3 et 6.1.2), soit au temps d'impact t_i . Cette définition impose de réévaluer le coefficient de masse ajoutée $C_M = C_{M,wall} = 0,73$ par la formule de Kok (équation (2), chapitre 5.1.2) et de considérer la vitesse de la goutte $u_i = u(t_i)$. ces hypothèses aboutissent au nombre $We_c^* = (\rho_D + 0,73\rho_C)u_i^2 dp_0 / \sigma$. Cependant, dans notre dispositif, les gouttes commencent à se déformer à t_{i2} . On peut donc dire que la paroi commence à avoir une influence à partir de t_{i2} . Dans ce cas, l'énergie cinétique de la goutte peut être assimilée à l'énergie cinétique initiale. Cette définition aboutit au nombre $We_c^* = (\rho_D + 0,5\rho_C)u_0^2 dp_0 / \sigma$ (en faisant l'approximation $C_M = 0,52 \sim 0,5$).

La différence entre u_i et u_0 peut être appréciée pour les séries de gouttes expérimentales comme l'illustre la figure 13.

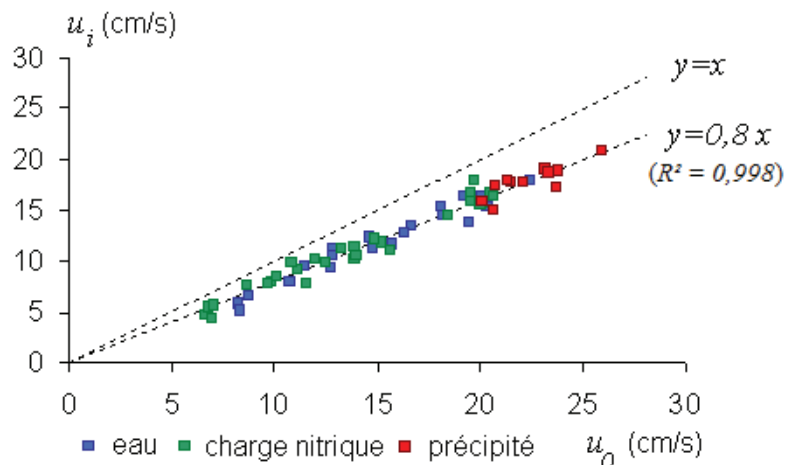
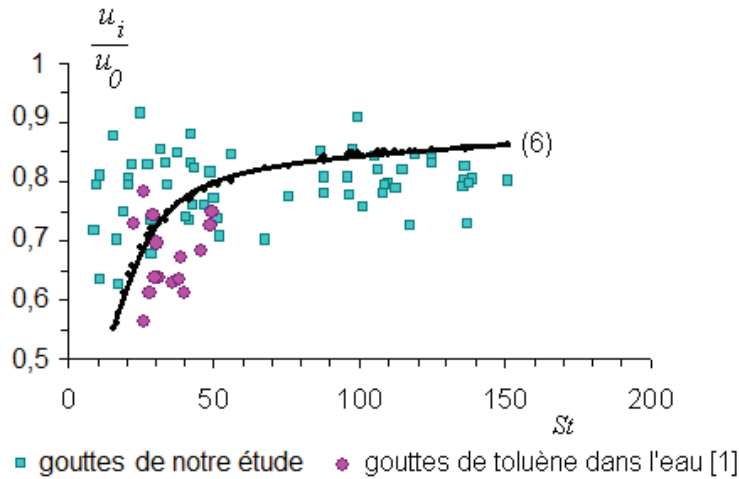


Figure 13– vitesse d'impact u_i en fonction de la vitesse initiale de la goutte u_0 , loin de la paroi

En première approche, u_i évolue linéairement en fonction de la vitesse initiale de la goutte. En seconde approche, l'évolution de la vitesse d'impact u_i est en accord avec le modèle (6) du rapport des vitesses u_i/u_0 proposé par Legendre et al [1] et illustré en figure 14.

$$Ca = \frac{\mu_c u_0}{\sigma}, St = \frac{(\rho_D + 0,5\rho_c)u_0 dp_0}{9\mu_c}, \frac{u_i}{u_0} \sim \frac{\rho_D + C_M \rho_c}{\rho_D + C_{M,wall} \rho_c} \left(1 + \frac{2Ln(Ca^{0,5})}{St} \right) \quad (6)$$



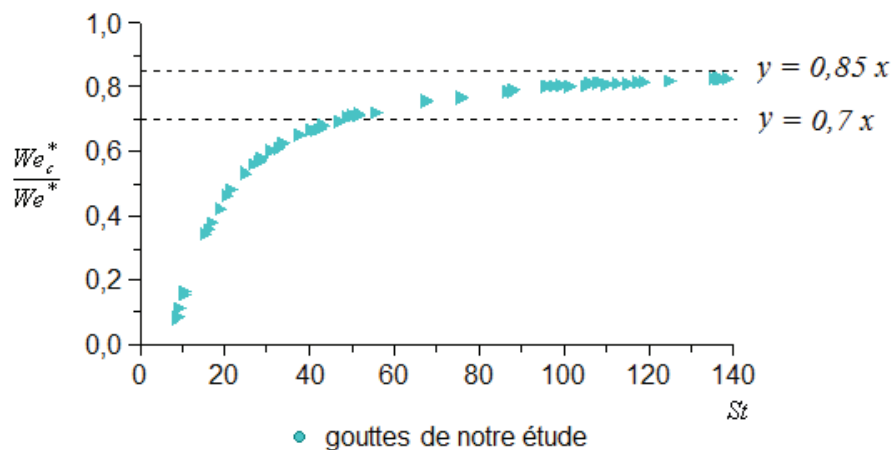
Figures 14– rapport des vitesses u_i/u_0 en fonction du nombre de Stokes St – illustration de degré de la précision du modèle (6) de Legendre et al. [1]

Il apparaît sur cette figure, qu'à même nombre de Stokes, la vitesse d'impact des gouttes de notre étude est supérieure à celle des gouttes de toluène dans l'eau [1].

En définitive, le rapport des nombres de Weber We_c^*/We^* peut se mettre sous la forme (7) en fonction du nombre capillaire Ca et du nombre de Stockes St .

$$\frac{We_c^*}{We^*} \sim \frac{\rho_D + C_M \rho_c}{\rho_D + C_{M,wall} \rho_c} \left[1 + \frac{Ln(Ca)}{St} \right]^2 \quad (7)$$

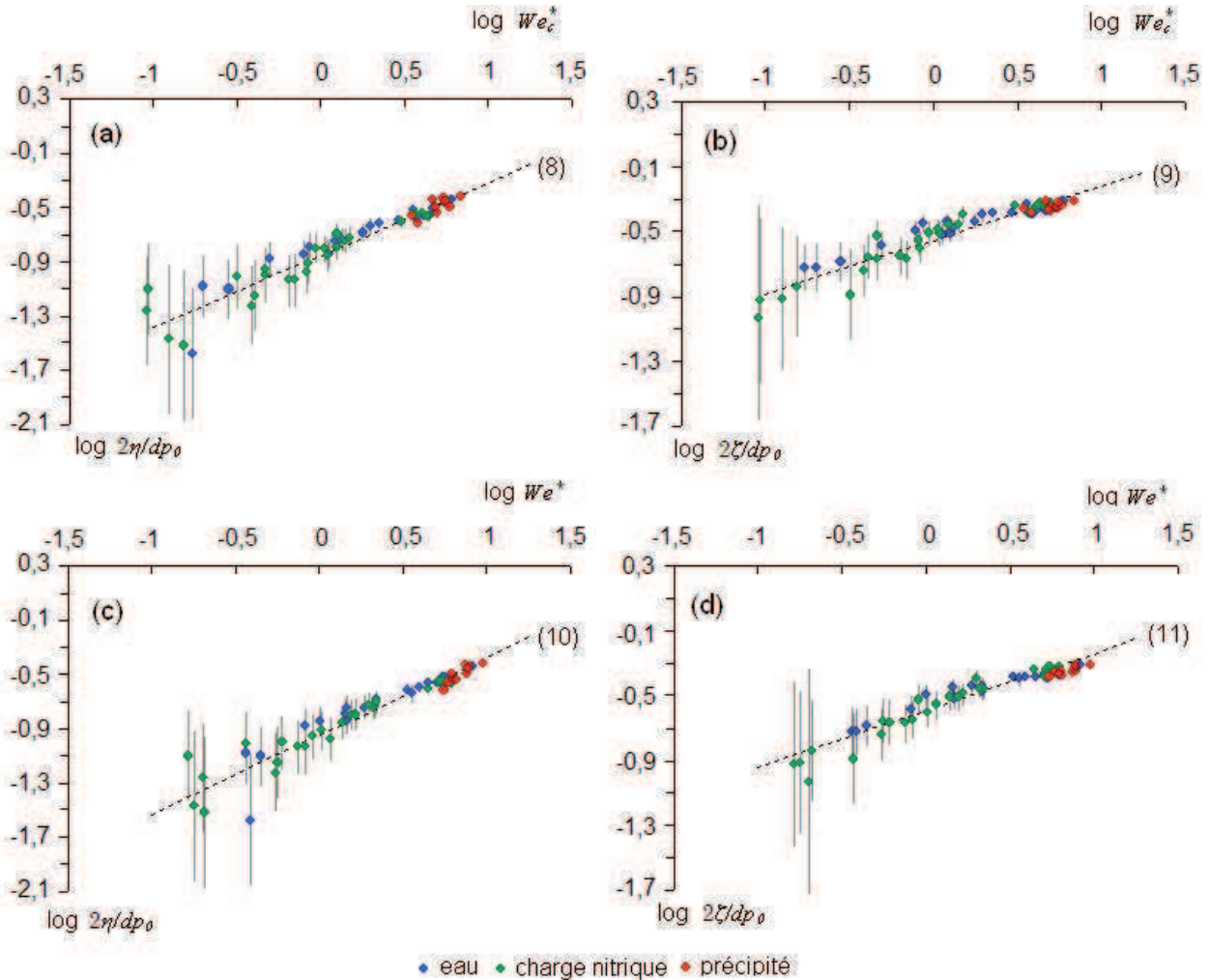
Comme l'illustre la figure 15, il est raisonnable de considérer que les deux nombres sont proches (de 30% jusqu'à 15% près) à partir de $St > 50$ (soit $dp_0 > 3 \text{ mm}$ et $u_0 > 16 \text{ cm/s}$). Pour de plus petites gouttes par contre, la différence est beaucoup plus marquée.



Figures 15– évolution du rapport We_c^*/We^* en fonction du nombre de Stockes St

6.4.2. Déformation maximale à $t_{max,d}$

La déformation de la goutte est mesurée expérimentalement par les rapports de déformation des diamètres $2\eta/dp_0$ (élongation horizontale) et $2\zeta/dp_0$ (tassement vertical). Ces deux grandeurs sont représentée en fonction de We_c^* (figures 16 a,b) et en fonction de We^* (figures 16 c,d) en échelle log/log. Une telle représentation permet de mettre en évidence la dépendance de ces rapports de déformation en fonction d'une puissance des nombres de Weber.



Figures 16– Déformation maximale de la goutte au temps $t_{max,d}$ - (a) $2\eta/dp_0$ en fonction de We_c^* , (b) $2\zeta/dp_0$ en fonction de We_c^* , (c) $2\eta/dp_0$ en fonction de We^* , (d) $2\zeta/dp_0$ en fonction de We^*

Les trois séries d'expériences suivent l'évolution en puissance prédite par la littérature (équation (26) chapitre 5.2.3). Ce résultat doit être nuancé pour les petits diamètres de gouttes ($\log We_c^*$ et We^* inférieurs à -0,5, soit We_c^* et We^* inférieurs à 0,3) pour lesquels il existe une grande incertitude sur la détermination des diamètres dp_0 , η et ζ (chapitre 6.1.4).

En supposant que l'ensemble des points expérimentaux suit une loi en puissance du nombre de Weber, une série de régressions linéaires (8) à (11) permet d'en obtenir les paramètres, les incertitudes associées ainsi que le coefficient de régression r^2 . Ces résultats sont résumés dans le tableau 2 ci-dessous.

Paramètres des lois	(8)	(9)	(10)	(11)
rapport de déformation	$2\eta/dp_0$	$2\zeta/dp_0$	$2\eta/dp_0$	$2\zeta/dp_0$
nombre de Weber associé	We_c^*	We_c^*	We^*	We^*
exposant	0,55 (+/- 0,04)	0,35 (+/- 0,03)	0,56 (+/- 0,03)	0,36 (+/- 0,02)
facteur pré-exponentiel	0,14 (+/- 0,003)	0,28 (+/- 0,005)	0,11 (+/- 0,003)	0,24 (+/- 0,002)
coefficient de régression r^2	0,97	0,98	0,98	0,99

Tableau 2– valeurs des paramètres des régressions linaires (8) à (11)

Bien qu'il existe une différence entre We_c^* et We^* pour les gouttes de petites tailles (chapitre 6.3.1), les paramètres obtenus sont sensiblement identiques. Ce résultat s'explique par le fait que les corrélations sont obtenues sur l'ensemble du domaine du diamètre.

Le rapport $2\eta/dp_0$ est proportionnel à $(We_c^*)^{0.55}$ tandis que le rapport ζ/dp_0 est proportionnel à $(We_c^*)^{0.35}$. Les paramètres de la loi (8) sont en accord le des gouttes de toluène dans l'eau de Legendre et al. [1], pour lequel les auteurs déterminent une puissance 1/2 du nombre de Weber.

Le facteur 2 entre les deux exposants peut s'expliquer en assimilant l'étape de déformation de la goutte à la transition de la forme sphérique à une forme d'ellipsoïde aplati (*oblate spheroid*). Ainsi, initialement la goutte occupe le volume $\pi/6dp_0^3$ puis se déforme vers le volume $\pi/6dp_H^2dp_V=\pi/6dp_0^3(1+2\eta/dp_0)^2(1+2\zeta/dp_0)$. Un développement limité à l'ordre 1 fournit alors $2\eta \sim \zeta$.

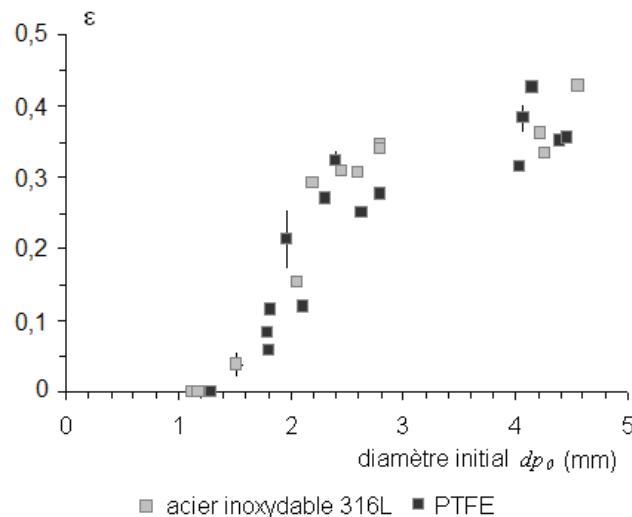
6.5. Élasticité du rebond

La goutte ayant atteint sa position d'étalement maximale à $t_{max,d}$, elle a transformé une grande partie de son énergie cinétique initiale en énergie de surface. Le retour élastique à une forme sphérique à t_{res} et quasi-sphérique à t_d lui permet de restituer cette énergie de surface en énergie cinétique. L'énergie ainsi acquise permet à la goutte de rebondir. Dans le cas des gouttes de notre étude, il n'a pas été observé de deuxième rebond.

Pour rappel (chapitre 6.1.3), le coefficient de restitution des vitesses $\varepsilon = -u_d/u_0$ est évalué au moment du détachement de la dernière queue de liquide à t_d . Le coefficient de restitution des vitesses évalué à t_{res} est appelé $-u_{res}/u_0$ afin d'éviter tout risque de confusion.

6.5.1. Dépendance de ε à la nature du substrat

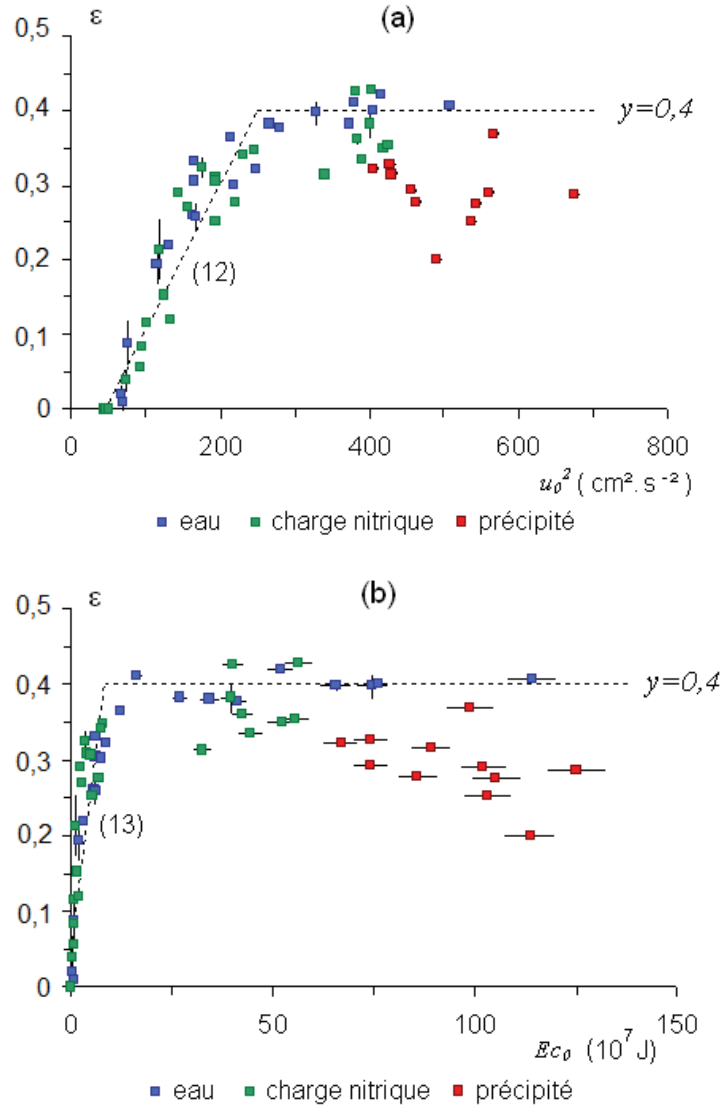
D'après l'étude bibliographique menée au chapitre 5.2.1, le coefficient de restitution des vitesses ε ne dépend pas de la nature du substrat rencontré. Nous avons donc suivi ce coefficient, pour des gouttes de charge nitrique, en fonction du diamètre initial des gouttes dp_0 et des deux supports testés : l'acier inoxydable 316L laminé à froid de rugosité $R_a=0,35$ microns et le PTFE. Les deux substrats sont non mouillants (la mesure des d'angles de contact apparents est abordée au chapitre 4.3).



Comme attendu, le coefficient de restitution ne dépend pas de la nature du substrat rencontré. Ce résultat est logique dans la mesure où le film organique présent entre la goutte et le substrat n'est jamais totalement drainé.

6.5.2. Dépendance de ε à l'inertie de la goutte

L'étude bibliographique montre que le coefficient de restitution des vitesses dépend de l'inertie de la goutte, ce dernier est donc représenté en fonction de u_0^2 en figure 17a et en fonction de l'énergie cinétique initiale Ec_0 homogène à $(\rho_D + C_{MPC})u_0^2 dp_0^3$ en figure 17b.



Figures 17- coefficient de restitution des vitesses $\varepsilon = u_d/u_0$ (a) en fonction de u_0^2 (b) en fonction de l'énergie cinétique initiale Ec_0

Comme il est possible de le voir sur la figure 17 a, une condition de non-rebond ($\varepsilon = 0$) est trouvée pour des vitesses initiales $u_0^2 < 60 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ($u_0 < 8 \text{ cm/s}$). Cette condition de non-rebond n'est pas directement visible sur la figure 17b mais peut être évaluée à $Ec_0 = 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ J}$. En se basant sur la valeur $u_0 = 8 \text{ cm/s}$, cette énergie cinétique correspond à $dp_0 = 1,5 \text{ mm}$ pour une goutte d'eau. Cette condition de non-rebond est en accord la littérature: Legendre et al. [2] n'observent pas de rebond pour des valeurs du nombre de Stokes $St < 15$ (soit $u_0 < 14 \text{ cm/s}$ en prenant le cas d'une goutte d'eau d'1 mm de diamètre et $u_0 < 9 \text{ cm/s}$ en prenant le cas d'une goutte d'eau de 1,5 mm de diamètre).

Sous cette valeur seuil de vitesse, la goutte ne possède pas suffisamment d'énergie cinétique pour compenser les pertes par dissipation visqueuse lors de son étalement

sur le film organique. La goutte oscille sur ce film, avant d'adopter une position à l'équilibre sur le substrat, avec un angle de contact statique.

Passée cette barrière énergétique, le coefficient de restitution de vitesses semble augmenter linéairement en fonction de u_0^2 (12) et de Ec_0 (13) jusqu'à $u_0^2=250 \text{ cm}^2.\text{s}^{-2}$ ($u_0=16 \text{ cm/s}$) ou $Ec_0 = 8.10^{-7} \text{ J}$. Les paramètres des régressions linéaires (12) et (13) sont fournis dans le tableau 3.

Paramètres de régressions $y=ax+b$	(12)	(13)
domaine de validité	$50 < u_0^2 < 250 \text{ cm}^2.\text{s}^{-2}$	$0,3 < Ec_0 < 8 \times 10^7 \text{ J}$
a		
$\text{cm}^2.\text{s}^2$ (12)	$2.10^{-3} (+/- 10^{-4})$	$4,4.10^{-2} (+/- 8.10^{-3})$
10^{-7} J^{-1} (13)		
b	$-0,09 (+/- 0,02)$	$0,05 (+/- 0,03)$
coefficient de régression r^2	0,97	0,96

Tableau 3- valeurs des paramètres des régressions linaires (12) à (13)

Pour une énergie cinétique plus importante, le gradient de/du_0^2 diminue et s'annule sur le palier $\varepsilon =0,4$, puis semble s'inverser pour les grosses gouttes chargées de précipité de vitesse initiale $u_0 > 20 \text{ cm/s}$. Ce résultat pourrait s'expliquer l'existence du noyau solide de précipité au sein des gouttes. À même énergie cinétique initiale, la présence de solide pourrait engendrer une dissipation d'énergie supplémentaire (soit par dissipation visqueuse, soit par inertie à l'entraînement). Cette hypothèse trouvera confirmation plus loin dans le mémoire.

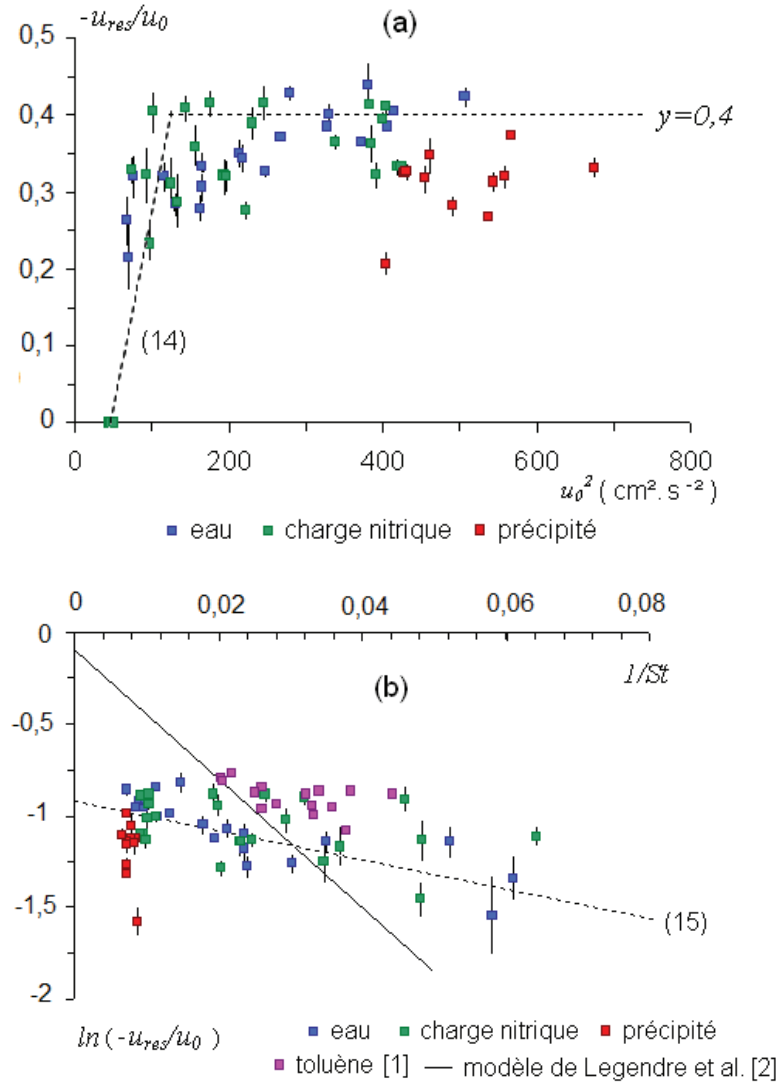
L'existence du palier de ε lors du détachement des gouttes d'eau et de charge nitrique est confirmée dans la littérature, à une valeur sensiblement identique de 0,4 pour les gouttes de toluène dans l'eau de Legendre et al. [1], et de 0,9 pour les gouttes d'eau dans l'air de Richard et al.[6]. La définition du coefficient de restitution n'étant cependant pas la même, nous allons vérifier ce que donnent ces résultats en reprenant la définition de Legendre et al.

6.5.3. Coefficient de restitution $-u_{res}/u_0$

Comme il a été abordé au chapitre 6.1.2, il existe une différence de définition du moment où la goutte se détache du film organique à la surface du substrat. Dans notre configuration étudiée des gouttes de phase aqueuse rebondissant sur un film d'huile, ce moment est repéré physiquement par le temps t_d (pour lequel la dernière queue de

liquide se détache du film). Pour Legendre et al. [1-2], ce moment est repéré par le temps t_{res} (pour lequel la distance $h_g = dp_0/2$).

Le coefficient de restitution $-u_{res}/u_0$ est tracée sur la figure 18a en fonction de u_0^2 . Afin de pouvoir comparer ce coefficient de restitution des vitesses $-u_{res}/u_0$ au modèle de Legendre et al. (chapitre 5.2.1), le rapport $-u_{res}/u_0$ est tracé en échelle semi-ln en fonction de l'inverse du nombre de Stokes St sur la figure 18b.



Figures 18– coefficient de restitution des vitesses $-u_{res}/u_0$ évalué à t_{res} (a) en fonction de u_0^2 (b) en fonction de l'inverse du nombre de Stokes $1/St$ (en échelle semi-log).

En regardant la figure 18a, il apparaît que l'évolution du coefficient de restitution des vitesses $-u_{res}/u_0$ est peu différente de la figure 17a. Dans le domaine $50 < u_0^2 < 125$, il est nécessaire de réévaluer (14) la montée linéaire avec $a = 6.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^2$ et $b = -0,6$ ($r^2 = 0,6$). Comme l'illustre la figure 18b, les paramètres ($\epsilon_{max}=0,91$ et $\lambda = -35$) du modèle exponentiel de Legendre ne permettent pas de décrire l'évolution du coefficient de restitution des vitesses.

En supposant une évolution exponentielle (15) du rapport $-u_{res}/u_0$, les paramètres $A = 0,4$ (+/- 0,2) et $B = 8$ (+/- 2) peuvent être déterminés (le coefficient de régression r^2 est de 0,1).

$$-\frac{u_{res}}{u_0} = A \exp\left(\frac{B}{St}\right) \quad (15)$$

L'ensemble des points expérimentaux ainsi que les gouttes de toluène dans l'eau [2] semblent être décrites par la loi (15), bien que la valeur du coefficient de la régression linéaire souligne la faible probabilité que les points expérimentaux suivent une distribution linéaire.

6.5.4. Répartition d'énergie pendant le rebond

La lecture des chapitres précédents montre que les gouttes perdent au minimum 60% de leur énergie cinétique initiale pendant l'étalement puis le rebond. Savoir où et comment se répartit l'énergie cinétique perdue constitue donc un enjeu intéressant. L'approche développée dans ce chapitre tente d'y répondre de manière simple en estimant, par l'intermédiaire du logiciel Matlab, l'évolution des différents termes d'un bilan d'énergie mécanique au cours du rebond. Cette démarche, dépend fortement des expressions littérales théoriques des différents termes du bilan, et notamment des hypothèses faites sur la forme des gouttes.

En considérant le système fermé d'une goutte isolée, un bilan d'énergie mécanique (16) impose, sur un intervalle de temps $t-t_0$ donné, l'égalité entre l'énergie associée aux forces conservatives et le travail des forces dissipatives. Les termes conservatifs sont associés à la variation ΔE_c d'énergie cinétique, la variation ΔE_{ppa} d'énergie potentielle liée à la flottabilité et à la variation ΔW_d de l'énergie de surface. Le travail des forces de dissipation est représenté par le travail $W_{\mu,C}$ dissipé dans la phase continue (traînée et drainage du film). Enfin le terme $W_{\mu,D}$ représente la quantité d'énergie due à la dissipation visqueuse dans la goutte associée aux frictions internes des couches de fluides et à leur re-circulation lors du rebond.

$$\left(\Delta E_c + \Delta E_{ppa} + \Delta W_d\right)_{t-t_0} = \left(W_{\mu,C}\right)_{t_0 \rightarrow t} + \left(W_{\mu,D}\right)_{t_0 \rightarrow t} \quad (16)$$

Dans ce bilan, certains termes peuvent s'exprimer littéralement en faisant quelques hypothèses sur la forme des gouttes. Le calcul des paramètres géométriques de la goutte (surface, volume) est abordé en annexe A4 qui porte sur le traitement numérique des images.

- l'énergie cinétique $E_c(t)$ d'une goutte s'exprime selon (17) en fonction de la masse m_D de la goutte et de la vitesse de son centre de gravité $u(t)$. Le volume V_g de la goutte peut être évalué à partir du contour en supposant que la goutte est axisymétrique de révolution π (existence de deux demis profils droit et gauche). Par ailleurs, lorsque la vitesse de la goutte diminue

au cours du temps, la masse m_D est modifiée par la contribution de la masse ajoutée C_M (chapitre 5.1.2).

$$E_c(t) = \frac{1}{2}(\rho_D + C_M \rho_C) V_g u^2(t) \quad (17)$$

- Le terme de pesanteur associé à la flottabilité $E_{ppa}(t)$ est évalué connaissant l'altitude $h_g(t)$ du centre de gravité au substrat selon (18).

$$E_{ppa}(t) = g \rho_D V_g \left(1 - \frac{\rho_C}{\rho_D}\right) h_g(t) \quad (18)$$

- Le travail de déformation $W_d(t)$ est évalué connaissant la surface $A(t)$ de la goutte selon (19). Comme dans le calcul de l'énergie cinétique, cette surface est calculée par intégration du profil de contour de la goutte.

$$W_d(t) = \sigma A(t) \quad (19)$$

Les termes dissipatifs du bilan s'expriment difficilement de manière littérale (voire pas du tout dans le cas de $W_{\mu D}(t)$).

- Le terme élémentaire de dissipation dans la phase continue $dW_{\mu C}(t)$ est dissocié (20) en deux composantes $dW_T(t)$ (21) et $dW_{Fdc}(t)$ (22). Elles représentent le travail élémentaire de la force de traînée et du drainage visqueux (chapitre 5.2.3) pour un déplacement élémentaire normé dG (23) du centre de gravité de la goutte dans le plan (X,Z) de l'image. Afin de simplifier ce calcul, les intégrales sont discrétisées, le coefficient de frottement $C_{X0}(t)$ est calculé par la corrélation de Schiller et Nauman en faisant l'hypothèse des sphères rigides de diamètre $dp_H(t)$. Comme on l'a montré au chapitre 6.2.2, la corrélation (4) de Grace est plus représentative, mais ne permet pas d'accéder à une valeur du coefficient de frottement $C_{X0}(t)$. Finalement, le travail dW_{Fdc} de drainage du film ne s'exerce qu'à partir de $h < h_{visc}$ (soit uniquement à partir du temps d'impact t_i comme il a été discuté au chapitre 6.3).

$$W_{\mu C}(t) = \int_{t_0}^t (dW_T + dW_{Fdc}) dt \quad (20)$$

$$dW_T = \int_{(X,Z)} \frac{1}{8} \rho_C \pi dp_H^2 C_{X0}(t) u^2(t) dG \quad (21)$$

$$dW_{Fdc} = \int_{(X,Z)} \frac{3}{8} \pi \mu_C dp_H^2(t) \frac{u(t)}{h(t)} dG \quad (22)$$

$$dG = \sqrt{[x_g(t) - x_g(t-dt)]^2 + [z_g(t) - z_g(t-dt)]^2} \quad (23)$$

- Le terme de dissipation à l'intérieur de la goutte $W_{\mu D}(t)$ ne peut pas s'exprimer de manière simple. Il est alors estimé (23) par la quantité d'énergie nécessaire afin d'équilibrer le bilan (16) d'énergie mécanique.

$$(W_{\mu,D})_{t_0 \rightarrow t} = (\Delta E_c + \Delta E_{ppa} + \Delta W_d)_{t-t_0} - (W_{\mu,C})_{t_0 \rightarrow t} \quad (23)$$

Chaque terme du bilan ayant été explicité, il devient possible de suivre l'évolution en fonction du temps des termes du bilan d'énergie mécanique au cours d'un rebond. Le profil 19 illustre ce suivi dans le cas de l'exemple type de la goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre. Au temps de référence t_0 , l'énergie cinétique E_{c0} de la goutte est de l'ordre de $8,5 \cdot 10^{-8} J$, l'énergie potentielle de pesanteur de $1,2 \cdot 10^{-7} J$.

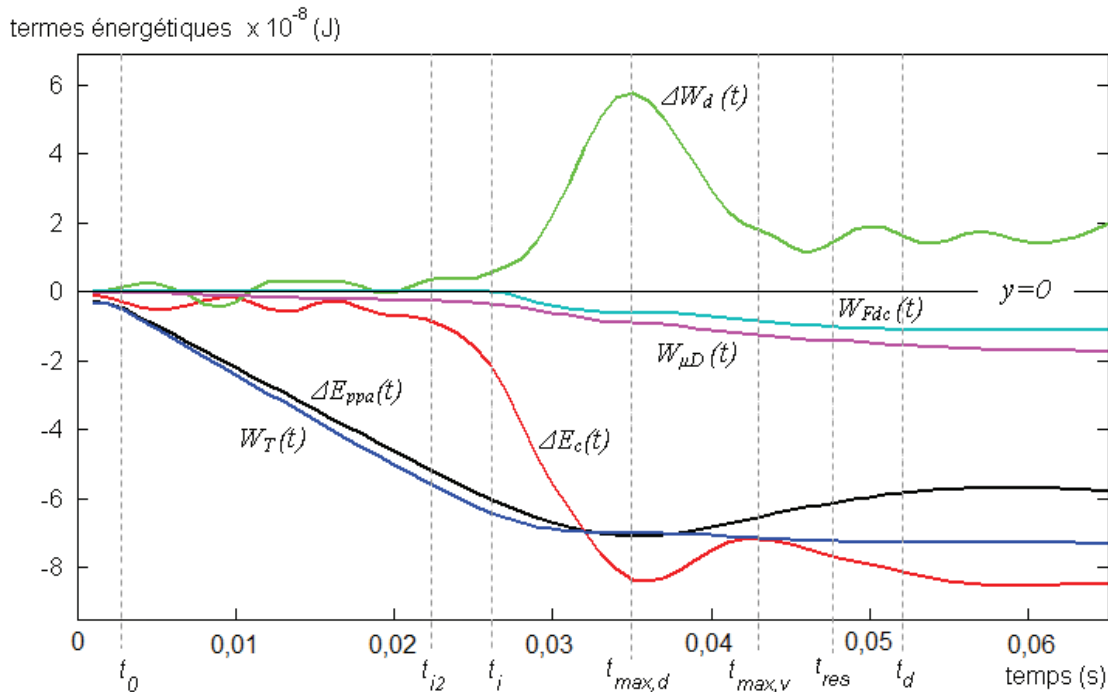


Figure 19—évolution des différents termes énergétiques du bilan (16) au cours du rebond d'une goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre

Pendant la période de chute à vitesse constante, la goutte ne perd pas d'énergie cinétique, le travail de la traînée visqueuse compensant le terme d'énergie potentielle associé à la flottabilité. Un léger écart peut être observé lorsque la goutte se rapproche de la paroi, ce dernier est probablement dû à l'utilisation de la corrélation de Schiller et Nauman dans l'expression du coefficient de frottement $C_{\chi 0}$ (voir à ce sujet la discussion du chapitre 6.2.2).

Avant t_{i2} , le travail de déformation de la goutte fluctue légèrement, il s'agit en réalité de la traduction d'erreurs numériques dans le calcul de la surface de la goutte. À l'approche de la distance h_{el} (distance caractéristique en deçà de laquelle les phénomènes de déformation prennent le pas sur les phénomènes de drainage du film et située entre les instants t_i et t_{i2} , voir chapitre 6.3), la goutte commence à freiner et à

se déformer comme le traduit l'évolution de ΔW_d sur la figure 19. Cette déformation, couplée à une diminution de la dissipation par traînée W_T et une légère augmentation de la dissipation par drainage du film W_{FdC} , se poursuit jusqu'à $t_{max,d}$.

À $t_{max,d}$, la goutte a transféré environ $6.10^{-8} J$ en énergie de surface (soit 70% de l'énergie cinétique initiale disponible) et a dissipée le reste (soit $2,5.10^{-8} J$) par drainage du film (à hauteur de 20%) et par frottement interne visqueux (à hauteur de 80%).

Entre $t_{max,d}$ et $t_{max,v}$, le processus de dissipation continue, mais la goutte se rétracte et restitue une part assez réduite (de l'ordre de 66%) de l'énergie stockée en surface ($2.10^{-8} J$ reste mobilisé en énergie de surface). Cette part réduite d'énergie (qui a été observée pour l'ensemble des gouttes de l'étude), traduit le fait que la goutte ne retrouve pas sa forme initiale au moment du rebond, probablement à cause du phénomène d'oscillation (chapitre 6.2.2). Cette énergie est rendue à la goutte sous forme d'énergie cinétique et d'énergie potentielle (moins les pertes par dissipation visqueuse de l'ordre de $2,5.10^{-8} J$ engendrés lors de l'étape inverse de drainage du film de la goutte).

Cependant, de par l'inertie des masses de fluides constituant la goutte, cette dernière ne se détache pas immédiatement du film à $t_{max,v}$. La goutte repasse par une forme sphérique à t_{res} avant de se détacher à t_d . Entre-temps, la goutte dissipe $0,5.10^{-8} J$ supplémentaire et finalement seulement $0,4.10^{-8} J$ sont transférés en énergie cinétique à t_d ($1.10^{-8} J$ étant transféré sous forme d'énergie potentielle).

En définitive, et comme le résume la figure 20, une goutte d'eau de $2,6 mm$ de diamètre, sur 100% d'énergie cinétique disponible initialement, 50% sont dissipés par frottement visqueux interne lors de la déformation de la goutte, 25% sont gardés par la surface, 10% sont convertis en énergie potentielle, 10% sont perdus par drainage du film d'huile avant et après le contact avec la surface, et seulement 5% sont restitués à la goutte pour lui permettre de se détacher du film.

Cette perte d'énergie cinétique de plus de 95% est en bon accord avec les 80% à 90% observés dans l'eau par Legendre et al. [1] pour des gouttes de toluène de $2,2 mm$ de diamètre, et très supérieur à la perte de 17% observée dans l'air par Richard et al. [6] sur des gouttes d'eau de $0,8 mm$.

En ce qui concerne la dissipation d'énergie par drainage du film, Legendre et al. [1] l'évaluent à 4% par rebond, soit deux fois moins que celle évaluée dans ce chapitre. Dans le cas du rebond de gouttes dans l'air, Richard et al. [6] proposent que la source majeure de dissipation d'énergie réside à l'intérieur de la goutte. Ce postulat se vérifie dans le cas de la goutte d'eau de $2,6 mm$ de diamètre puisque que 50% de l'énergie cinétique initiale est dédiée à la dissipation interne (re-circulation et frottements visqueux).

Ces calculs et interprétations doivent être nuancés, car cette répartition varie considérablement avec le diamètre et la vitesse des gouttes comme le montre le chapitre 6.5.5 suivant.

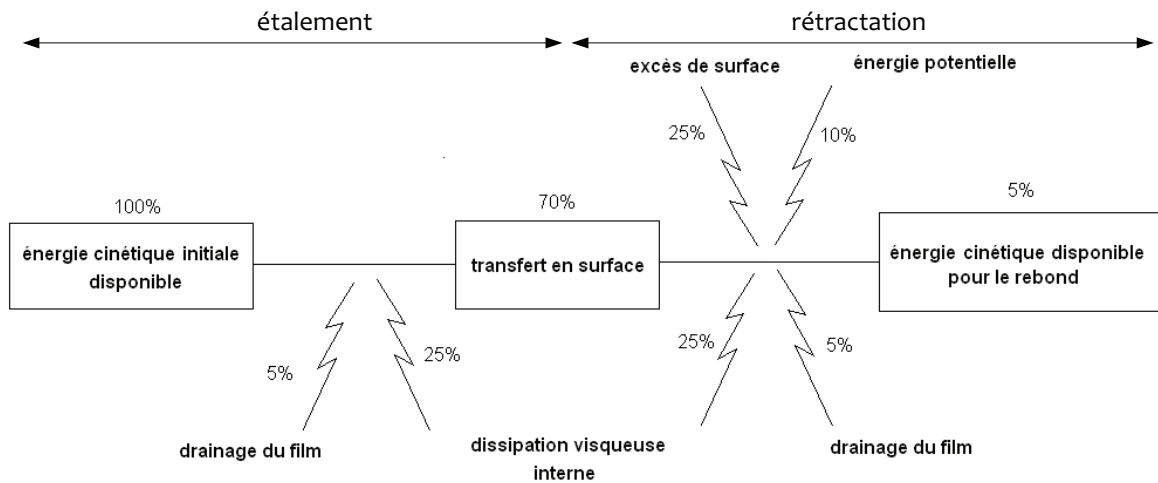


Figure 20– illustration de la répartition des pertes d'énergie dans le cas du rebond d'une goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre

6.5.5. Évolution de cette répartition sur l'ensemble des expériences

En partant du postulat que l'énergie cinétique initiale représente 100% de l'énergie totale disponible initialement, et en supposant que la dissipation par traînée compense l'énergie potentielle de pesanteur, quatre rapports adimensionnels peuvent être construits au moment du détachement de la goutte à t_d et suivis en fonction du diamètre initial des gouttes d_{p0} .

- La part d'énergie cinétique disponible pour le rebond $E_c(t_d)/E_{c0}$ est représentée en figure 21a.
- La part d'énergie de surface non restituée (ou excès de surface) $\Delta W_d(t_d - t_0)/E_{c0}$ est illustrée en figure 21b.
- La part d'énergie dissipée par le drainage du film $-W_{FdC}(t_d)/E_{c0}$ est représentée en figure 21c.
- Enfin les pertes par dissipation à l'intérieur de la goutte $W_{\mu D}(t_d)/E_{c0}$ sont représentées en figure 21d. En l'absence d'expression littérale pour le calcul de ce terme, les incertitudes correspondent à la somme des incertitudes des trois autres termes.

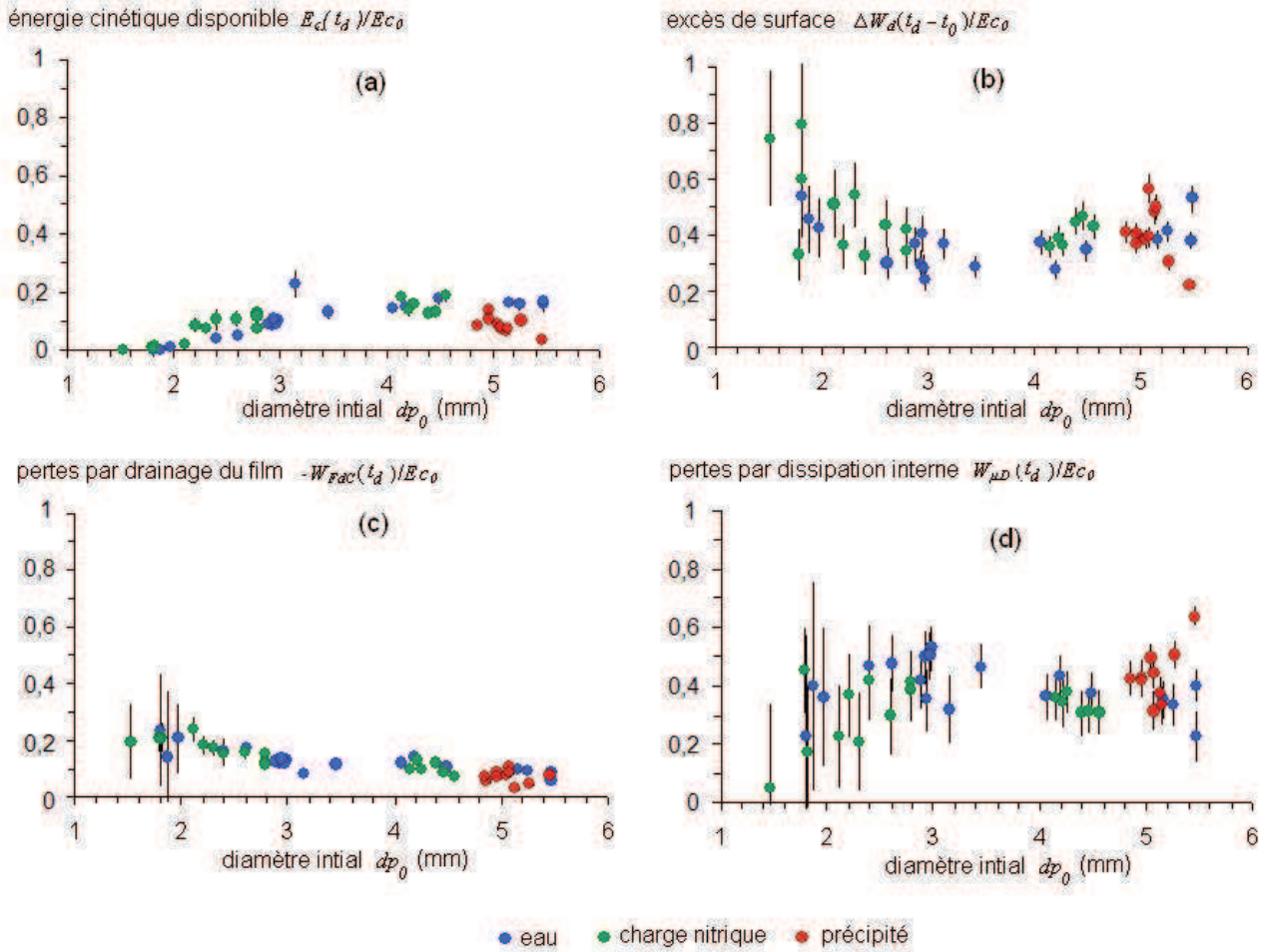


Figure 21– Répartition des différents rapports énergétiques en fonction du diamètre initial des gouttes - (a) énergie cinétique disponible $E_c(t_d)/E_{c0}$ - (b) excès de surface $\Delta W_d(t_d - t_0)/E_{c0}$, (c) pertes par drainage du film $-W_{Fac}(t_d)/E_{c0}$, - (d) pertes par dissipation interne $W_{\mu D}(t_d)/E_{c0}$

Sur une large gamme de diamètres intermédiaires ($dp_0 > 1,6 \text{ mm}$), l'excès de surface (figure 21b) et la dissipation interne (figure 21d) correspondent à part égale à 40% de l'énergie cinétique initiale, et semblent évoluer en miroir l'une de l'autre. Cette symétrie illustre le fait que les phénomènes de dissipation internes (courants de recirculation et frottements visqueux des couches de fluides) sont imputables à la déformation de la goutte.

La valeur haute de l'excès de surface traduit, quant à elle, le fait que les gouttes ne retrouvent pas leur forme initiale (sphérique pour les petits diamètres, et écrasée pour les plus grands diamètres, chapitre 6.2.1) au moment du détachement à t_d . Cette augmentation de leur surface n'est pas imputable à la méthode numérique de calcul de la surface puisque cette dernière se base sur les points de contour de chaque demi-profil (comme abordée en annexe A4). L'excès de surface est donc à relier à la présence de la queue de fluide résiduelle, encore en contact avec le support (plus précédemment le film organique présent à sa surface) au moment du détachement, comme l'illustre la figure 22. Si la différence de forme (et donc de surface) est facilement appréciable pour

les grosses gouttes (figure 22c), elle est plus difficile à percevoir pour les gouttes de petits diamètres (figure 22a).

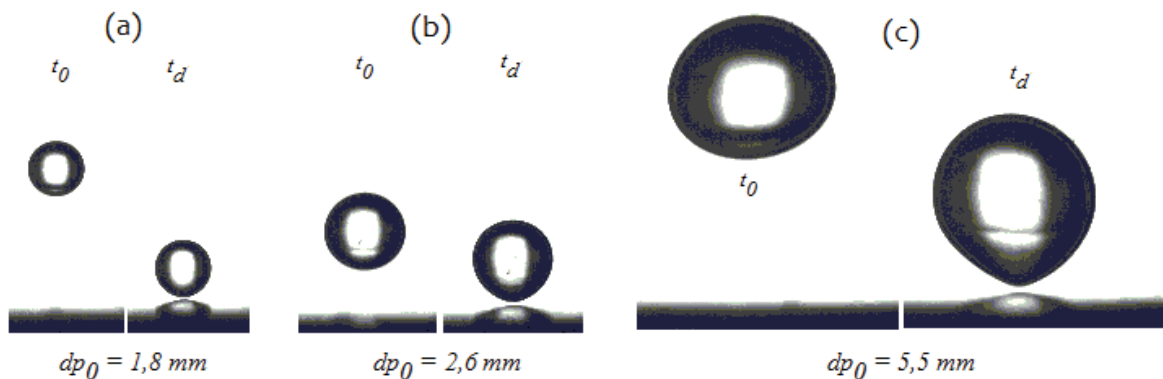


Figure 22- Illustration de la forme des gouttes d'eau au instants t_0 et t_d (a) goutte d'eau de 1,8 mm de diamètre, (b) goutte d'eau de 2,6 mm de diamètre (c) goutte d'eau de 5,5 mm de diamètre.

En regard de l'excès de surface et de la dissipation interne, la dissipation par drainage du film (figure 21c) est inférieure à 20% de l'énergie cinétique initiale et diminue légèrement avec le diamètre des gouttes pour atteindre une asymptote vers 10%. Cette diminution n'est pas intuitive au regard de l'expression (22). Cependant, comme mentionné au chapitre 6.3, la hauteur caractéristique e_f à partir de laquelle s'exerce le drainage augmente fortement avec le diamètre des gouttes, ce qui aurait tendance diminuer le terme de dissipation.

Enfin, la part d'énergie cinétique restituée à la goutte (figure 21a) suit la même évolution que le coefficient de restitution ε avec l'inertie (chapitres 6.5.2). Elle semble tendre vers une asymptote à 20% de l'énergie cinétique initiale pour les gouttes d'eau et de charge nitrique, tandis qu'elle semble diminuer pour les gouttes de précipités. Ce résultat permet de proposer le postulat (24) $\varepsilon \sim (\Delta E_c / E c_0)^2$. Postulat qui nous permet de proposer l'équation (19) $\varepsilon^2 \sim 1 + \Delta E_c / E c_0$ du chapitre 5.2.1.

6.6. Oscillation des gouttes

Il est désormais possible de quantifier la répartition d'énergie au cours du rebond d'une goutte, il reste à apprécier le temps que la goutte reste au voisinage proche de la surface et à le corrélérer aux oscillations propres de la goutte.

6.6.1. Évolution expérimentale du temps de contact

Le temps de contact t_c , a été défini au chapitre 6.1.3 comme la différence $t_d - t_i$. Il est tracé en figure 23a en fonction de la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$. Comme il a été évoqué au chapitre 6.1.2, il existe une différence de définition du moment où la goutte quitte le support entre Legendre et al. [1-2] et notre étude. À titre de comparaison, la période $t_{res} - t_i$ est tracée en figure 23b en fonction de la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$.

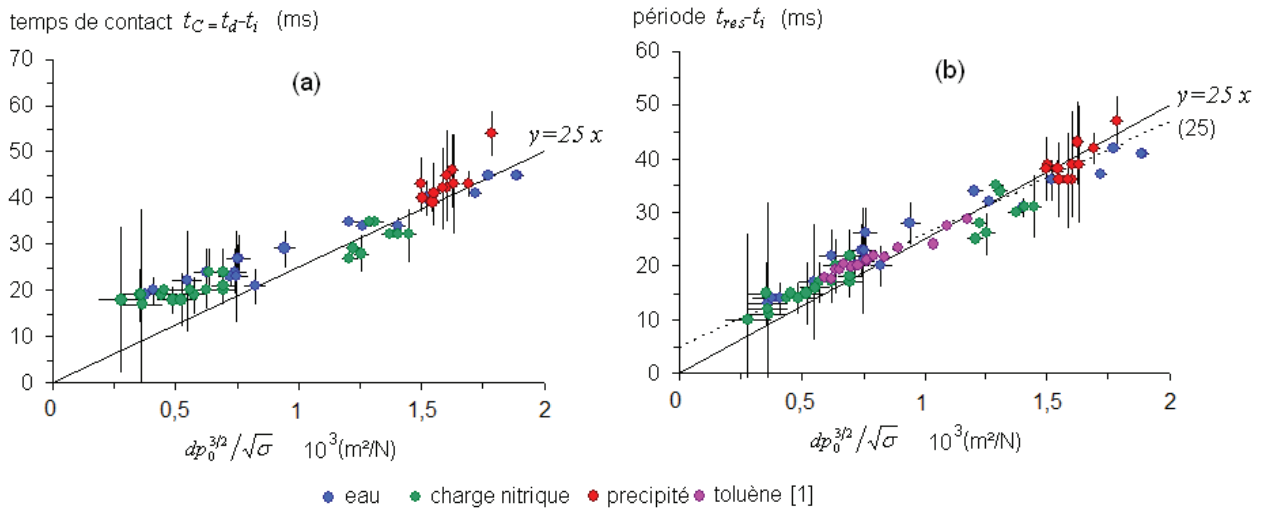


Figure 23– (a) évolution du temps de contact $t_c = t_d - t_i$ en fonction de la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$ pour les gouttes expérimentales – (b) évolution de la période $t_{res} - t_i$ en fonction de la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$ pour les gouttes expérimentales et pour les gouttes de toluène dans l'eau de Legendre et al. [1]

Comme il est possible de le voir sur la figure 23a, le temps de contact t_c ne semble pas suivre d'évolution linéaire avec la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$ comme évoqué au chapitre 5.2.2 puisqu'il s'écarte fortement, à petits diamètres de gouttes, de la droite linéaire la plus proche $y=25x$ (le coefficient de régression r^2 est alors de 0,6).

Ce n'est pas le cas pour la période $t_{res} - t_i$ comme l'illustre la figure 23b, la droite $y=25x$ étant dans l'intervalle d'incertitudes des points expérimentaux ($r^2 = 0,8$), bien qu'une régression linéaire (25) $y = 21,2 (+/-0,5)x + 4,8(+/-0,6)$ décrive mieux l'évolution des points expérimentaux ($r^2 = 0,95$ dans ce cas). La dépendance linéaire de la période $t_{res} - t_i$ avec la quantité $dp_0^{1,5}/\sigma^{0,5}$ est en accord avec les observations et la modélisation de Legendre et al. [1-2] et de Richard et al. [6-8] (chapitre 5.2.2).

Cependant, à la différence de ce qui est observé par ces auteurs, le temps de contact adimensionnel $(t_{res} - t_i) / (\rho_{wall}^* dp_0^3 / \sigma)^{0,5}$ diminue à faibles vitesses d'impacts ($u_i < 15 \text{ cm/s}$) comme l'illustre la figure 24. Dans cette dernière expression $\rho_{wall}^* = \rho_D + C_{M,Wall} \rho_C$ avec $C_{M,Wall} = 0,73$.

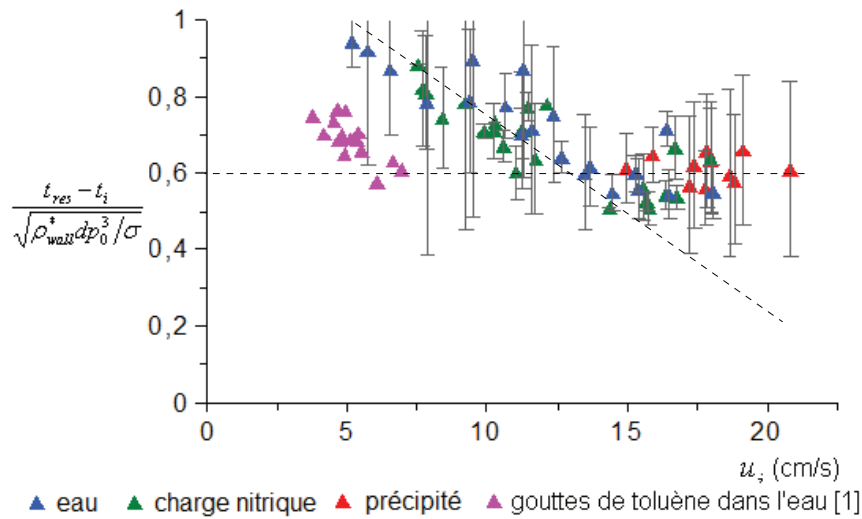


Figure 24– évolution du rapport adimensionnel $(t_{res}-t_i)/(\rho_{wal}^* dp_0^3/\sigma)^{0.5}$ en fonction de la vitesse d'impact des gouttes – illustration de sa diminution à fortes vitesses d'impact

Bien que Legendre et al.[1] concluent sur une évolution constante de ce rapport avec la vitesse d'impact, il apparaît qu'à la lumière de la figure 24, les auteurs trouvent la même tendance d'évolution pour les gouttes de toluène dans l'eau, à savoir une diminution du temps de contact adimensionnel à faible vitesse d'impact. Les points de Legendre et al. semblent tout de même décalés par rapport aux points expérimentaux de notre étude, ce résultat s'explique par le fait qu'à même diamètre de gouttes (à même nombre de Stokes St) la vitesse d'impact des gouttes de toluène est inférieure à celle des gouttes de notre étude, comme l'illustre la figure 14 du chapitre 6.4.1.

À grande vitesses d'impact ($u_i > 15$ cm/s), le temps de contact adimensionnel semble constant. Ce résultat est cohérent avec les observations faites par Richard et al. [8] pour des gouttes d'eau dans l'air, et sur une gamme de vitesse comprises entre 20 et 230 cm/s.

6.2.2. Différence t_d-t_{res} et périodes propres d'oscillations des gouttes

À la lecture du chapitre précédent, le temps de contact t_d-t_i n'évolue pas linéairement avec la quantité $dp_0^{1.5}/\sigma^{0.5}$. Ce n'est pas le cas de la quantité $t_{res}-t_i$. Dans la mesure où les forces d'inerties sont supérieures aux forces capillaires au moment du détachement, et en supposant que les forces de surfaces de jouent aucun rôle (la totalité de l'énergie de surface ayant été restituée à la goutte après déformation), il serait logique que la différence $t_{res}-t_d$ s'amplifie avec le diamètre des gouttes. La réalité est plus subtile comme l'illustre la figure 25.

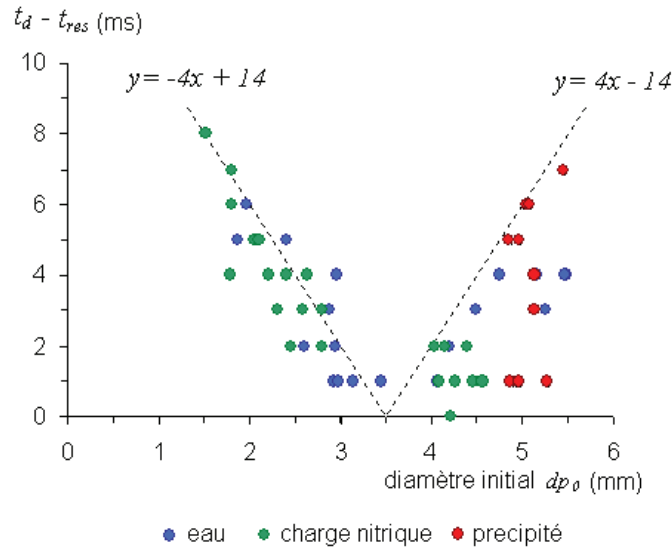


Figure 25– Évolution de la différence $t_d - t_{res}$ avec le diamètre des gouttes – illustration de la symétrie d'évolution par rapport à $dp_0 = 3,5$ mm.

Comme il est possible de le voir sur cette figure, t_{res} est toujours inférieur à t_d , ce qui est logique dans la mesure où la goutte doit repasser nécessairement par un état $h_g = dp_0/2$ avant de se détacher du film. Cependant, leur différence diminue sur le domaine $1 < dp_0 < 3,5$ mm avant d'augmenter de $4 \text{ ms} \cdot \text{mm}^{-1}$ sur le domaine $3,5 < dp_0 < 6$ mm. Or ce diamètre de 3,5 mm marque le début du palier d'énergie cinétique restituée à la goutte (figure 21a). Ainsi, si l'énergie cinétique restituée est faible, le détachement de la goutte est plus difficile (cas des bas diamètres dp_0). Si l'énergie cinétique restituée est maximale ($dp_0 \sim 3,5$ mm), le détachement est favorisé. Pour des diamètres supérieurs, une légère diminution de l'énergie cinétique restituée est observée, ce qui pourrait expliquer l'augmentation relative de la période $t_{res} - t_d$.

Une deuxième explication de cette évolution curieuse de la période $t_{res} - t_d$ pourrait résider dans un phénomène de *résonance*. Il est donc utile de s'arrêter sur la notion de périodes propres d'oscillation d'une goutte de liquide (chapitre 5.2.2) et rappelée ci-dessous (26).

$$f_n^{-1} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{\rho_D dp_0^3}{n(n-1)(n+2)\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Prenons le système constitué d'une goutte d'eau posée sur un support solide totalement hydrophobe et environné d'air. En l'absence de frottements visqueux, si l'on écrase puis relâche rapidement la goutte, cette dernière va osciller indéfiniment. Elle repassera donc régulièrement par une forme sphérique à une fréquence donnée par l'équation (26). En présence d'une phase continue visqueuse (TPH), la goutte va osciller de manière amortie jusqu'à épuisement de l'énergie mécanique initiale fournie au système. Si l'on assimile l'impact de la goutte à la situation d'écrasement précédente, alors il est utile de comparer (figure 26) la période $t_{res} - t_i$ de retour à la

forme sphérique des gouttes d'eau expérimentales avec les périodes propres d'oscillations de rang 2 et 3.

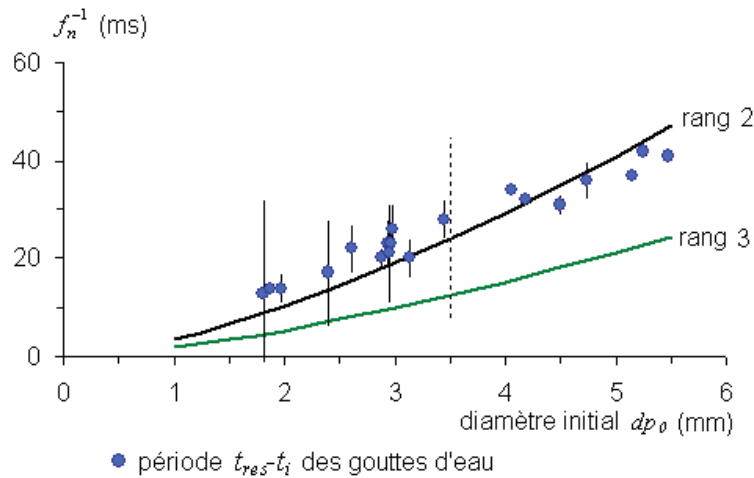


Figure 26– comparaison du temps de contact $t_{res} - t_i$ avec le diamètre des gouttes et les périodes propres d'oscillations de rang 2 et 3

Sur cette figure apparaît le résultat énoncé par Richard et al. [8], à savoir que le temps de contact $t_{res} - t_i$ est du même ordre de grandeur que la période propre de rang 2. La courbe des points expérimentaux pourrait couper la période de rang 2 au niveau d'un diamètre de goutte dp_0 de 3,5 mm. Cependant, l'incertitude expérimentale sur la détermination du temps d'impact t_i , ne permet pas d'envisager cette piste de réflexion avec certitude.

6.7. Résumé

Le rebond des gouttes peut être découpé physiquement en une succession d'étapes repérées par les temps caractéristiques : t_0 , t_{i2} , t_i , $t_{max,d}$, $t_{max,v}$, t_{res} , et t_d . En comparant avec la littérature la plus proche [1-2] et [6-8], ce découpage met en lumière les temps physiques de première déformation t_{i2} et de détachement de la goutte t_d dont l'existence n'est pas observée par ces auteurs.

Lors de la période de chute à vitesse constante, les gouttes ne restent pas sphériques. À partir d'un diamètre dp_0 de 3 mm, un tassement de 0,25 mm par millimètre supplémentaire de dp_0 est observé. Ce tassement de la goutte influence l'évaluation de la vitesse terminale de chute des gouttes u_0 . La corrélation de Grace [4-5] peut être utilisée pour résoudre ce problème.

À l'approche de la paroi, une légère déformation du diamètre des gouttes est observée au temps caractéristique t_{i2} . Le centre de gravité des gouttes est alors à une distance

du substrat assimilable à la grandeur caractéristique $h_{el} \gg h_{visc}$. Les gouttes se déforment légèrement lorsque commence le drainage du film organique piégé entre la goutte et la paroi.

Au temps t_i , la goutte commence à se déformer significativement et s'étale sur ce film organique. Comme il est mentionné dans la littérature, les augmentations relatives de diamètres sont bien proportionnelles à une puissance du nombre de Weber. Ces puissances sont expérimentalement trouvées autour de 0,55 pour le diamètre horizontal et autour de 0,35 pour le diamètre vertical, ce qui est en accord avec la littérature [1-2].

Une fois étalée, la goutte se rétracte. L'énergie cinétique restituée lui permet de rebondir du film organique à t_d . Ce rebond, quantifié par le coefficient de restitution des vitesses ε ne dépend pas de la nature de la surface rencontrée et augmente avec l'inertie initiale de la goutte $\varepsilon = au_0^2$. L'évolution est linéaire sur le domaine $8 < u_0 < 16$ cm/s puis constante aux alentours de 40% pour les plus hautes vitesses. Une faible diminution du coefficient de restitution est observée à hautes vitesses pour les gouttes chargées de précipités. Ce phénomène peut probablement s'expliquer par une perte d'énergie associée à la mise en mouvement du solide présent au sein des gouttes.

Dans une optique de comparaison aux modèles et résultats de Legendre et al. [1-2], le coefficient de restitution des vitesses peut-être évalué à t_{res} . Son profil d'évolution avec l'inertie de la goutte change peu du cas précédent. Le même palier de 40% est observé à hautes vitesses de gouttes. Les paramètres du modèle de Legendre et al [1-2] doivent donc être réévalués afin de prendre en compte cette faible restitution d'énergie.

Cette dernière peut être expliquée sous l'angle d'un bilan d'énergie et suivie au cours du rebond et sur l'ensemble des expériences. Ce faisant, la source principale de cette perte est identifiée à part égale dans une rétention d'énergie sous forme d'énergie de surface (et donc d'un excès de surface correspondant à la présence d'une queue de liquide), et sous forme de dissipation interne par recirculation des fluides. La part d'énergie non re-transférée à la goutte sous forme d'énergie cinétique représente 40 à 80% de l'énergie cinétique initiale disponible, tandis que la part d'énergie associée à la dissipation interne est de 30 à 60%. Dans ce problème, le travail de drainage du film ne dissipe qu'une part relativement réduite d'énergie (entre 10 et 20%).

Finalement, lorsque la goutte se détache du film organique, elle a passé le temps $t_d - t_i$ au voisinage de la surface. De par l'existence d'une queue de liquide résiduelle, ce temps de contact n'est pas proportionnel à $dp_0^{1.5}/\sigma^{0.5}$. La période $t_{res} - t_i$, elle, semble suivre l'évolution linéaire prédite par Richard et al. [6-8]. Cette période diminue à faible vitesse d'impact (entre 5 et 15 cm/s) puis se stabilise à plus haute vitesse, conformément aux prévisions des auteurs.

En définitive, cette étude a montré la différence entre le temps de détachement du film t_d et le temps de restitution de la forme sphérique t_{res} . La différence $t_d - t_{res}$, entre ces deux temps, évolue de manière presque symétrique autour d'un diamètre de goutte de 3,5 mm; La période $t_d - t_{res}$ diminue ainsi linéairement sur le domaine $dp_0 < 3,5$ mm avant d'augmenter linéairement sur le domaine $dp_0 > 3,5$ mm. Cette valeur particulière de

diamètre est à relier au début du palier d'énergie cinétique restituée et peut être corrélée à la période propre de rang 2 d'oscillation des gouttes.

6.8. Références

- [1] D. Legendre, C. Daniel, P. Guiraud, « Experimental study of a drop bouncing on a wall in a liquid », *J. Physics of Fluids* 17 (2005) 097105
- [2] D. Legendre, R. Zenit, C. Daniel, P. Guiraud, « A note on modelling of the bouncing of spherical drops or solid spheres on a wall in viscous fluid », *J. Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3543.
- [3] R. Clift, J.R Grace, M.E. Weber, « Bubbles, drops and particules », Academic Press, New-York (1978)
- [4] J. Fabre, D. Legendre, « Ecoulements diphasiques », Support de cours, Ecole Nationale Supérieure d'Electronique d'Electrotechnique Informatique Hydraulique et Télécommunication, Toulouse, (2005)
- [5] N. Midoux, « Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique », Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 1985
- [6] D. Richard, D. Quéré, « Bouncing water drops », *Europhysics Letters* 50, p769, (2000)
- [7] D. Richard, D. Quéré, « Non-sticking drops », *Reports on progress in physics* 68, p2495-2532, (2005)
- [8] D. Richard, C. Clanet, D. Quéré, « Contact time on bouncing drops », *Nature*, 417, p811,(2010).

Intégration des résultats de la thèse pour le procédé de précipitation

L'étude menée au chapitre précédent permet de comprendre que la clé d'un rebond favorable réside dans le terme d'énergie cinétique des gouttes. Une augmentation du diamètre et de la vitesse des gouttes favorisent le rebond.

À la lecture de l'ensemble du mémoire, il apparaît que maîtriser ces deux paramètres sur l'ensemble de la colonne pulsée à garnissage est délicat. En première approche, utiliser une colonne pulsée conçue intégralement en acier inoxydable ne semble pas pertinent dans l'optique de mener l'opération de précipitation sans en encrasser les surfaces.

Cependant, en choisissant de changer de technologie, taille et vitesse des gouttes de l'émulsion peuvent être contrôlées sur l'ensemble du procédé. Une solution d'ingénierie, brevetée [1] à l'issue de la thèse, permet de gagner en souplesse sur le choix des matériaux sans perdre en rendement de production. Le lecteur trouvera le texte intégral du brevet en annexe A6, les éléments développés dans le cadre de ce chapitre résument l'invention et ses performances intéressantes dans le cadre de l'opération de précipitation oxalique du cérium (III).

Sommaire

7.1. Les inconvénients de la colonne pulsée en acier inoxydable	138
7.2. Changer de technologie : le lit fluidisé émulsif triphasique	140
7.3. Référence	144

7.1. Les inconvénients de la colonne pulsée en acier inoxydable

En suivant la logique de découpage du problème d'encrassement proposée au chapitre 2.2, trois thématiques imbriquées ont été isolées : les interactions précipités-surfaces, les interactions statiques gouttes-surfaces et les interactions dynamiques gouttes-surfaces. Chaque étape du problème faisait apparaître une condition de sortie menant vers une diminution de l'encrassement de la colonne pulsée. Il est désormais possible de résumer ces conditions de sortie en commençant par l'interaction précipités-surface.

- La surface d'impact ne joue aucun rôle dans le phénomène de rebond. Si la vitesse u_0 d'une goutte de l'émulsion est supérieure à 8 cm/s et si son diamètre dp_0 est supérieur à $1,3 \text{ mm}$, alors cette dernière rebondit sur un film organique piégé entre elle et la paroi. La vitesse restituée à la goutte lors de son rebond augmente avec la vitesse initiale de la goutte jusqu'à atteindre un maximum de 40% de la vitesse initiale pour une gamme de vitesse $u_0 > 20 \text{ cm/s}$ et de diamètre $dp_0 > 4 \text{ mm}$). Au-delà, la vitesse restituée semble diminuer légèrement pour les grosses gouttes chargées de précipités.
- Si la goutte se trouve dans une zone morte de l'écoulement, si elle est de petite taille ou bien si la goutte n'a pas pu être ré-entraînée au loin par la phase continue à l'issue du rebond, cette dernière se dépose sur la surface du garnissage. Dans ce cas, il est impératif de minimiser les points de contact entre la goutte et la surface. Jouer sur l'hydrophobicité de la surface et/ou sa nature chimique surfacique permet de réaliser cet objectif.
- En cas de points de contact entre la goutte et la surface, la germination hétérogène surfacique (qui constitue le mécanisme physico-chimique le plus probable) mène à l'encrassement. Si la sursaturation de la solution est suffisamment faible alors cette germination est limitée et conduit à un encrassement faible des surfaces.

En supposant qu'une colonne pulsée en acier inoxydable non-optimisée soit utilisée :

- Il est impossible de contrôler la taille et la vitesse de chaque goutte de la phase dispersée. En effet, le système garnissage-pulsation ne donne pas naissance à une population de taille de gouttes monodisperse. De plus, avec une pulsation de la colonne dans la gamme courante de pression (vers 300 mbar) et de fréquence (vers 1 Hz) et avec une amplitude fréquence moyenne de l'ordre de 10 cm/s , des zones mortes d'écoulement sont observées au niveau du centre des disques tronqués.
- Pour une nuance standard d'acier inoxydable de type $316L$ et de rugosité moyenne de surface $R_a=3,2 \text{ }\mu\text{m}$, l'angle de contact apparent d'une goutte de

charge nitrique acide dans le TPH est proche de 110° à l'état neuf (figure 16c, chapitre 4.5.3). Ces propriétés de mouillage se détériorent rapidement (avec le temps de contact de la goutte, et avec le nombre de dépôts sur la surface) à une valeur mouillante de $70-80^\circ$. Par ailleurs, il est difficile d'imaginer que cette surface resterait propre (dépôts d'insolubles, radiolyse du solvant...) et donc stable sur la durée de vie industrielle d'un atelier.

- Baisser la sursaturation est contre-productif si la taille des précipités est le but recherché de l'opération. Travailler à forte sursaturation entraîne la germination d'un plus grand nombre de germes et alimente leur grossissement par croissance. Par ailleurs, de par les phénomènes de mélange axial, la zone sensible de la colonne proche de la zone d'injection et pouvant être encrassée est étendue (de l'ordre de 15 à 30 *cm*, soit 25% de la hauteur du fût d'une colonne d'étude de diamètre interne de 15 *mm*, hors décanteurs).

En supposant qu'une colonne pulsée optimisée soit utilisée.

- Il devient nécessaire d'étudier la géométrie du garnissage et la fréquence de pulsation de la colonne. L'utilisation de garnissage de géométrie étudiée, et une pulsation de haute fréquence mais de faible amplitude pourrait avoir un effet bénéfique sur le taux d'encrassement. Cependant, à long terme, la présence de fines (gouttelettes de très petits diamètre engendrée par la pulsation) dans l'émulsion tendrait à encrasser irrémédiablement la colonne.
- Il est nécessaire de revêtir les surfaces d'acier inoxydable d'un revêtement hydrophobe stable. Ce faisant, le comportement de cette couche sous forte irradiation doit être étudiée. L'alternative à ce greffage de surface pourrait résider dans l'ajout d'un tiers corps hydrophobisant dans la phase continue. Ce tiers corps pourrait se dégrader par radiolyse comme il a été observé pour le tributylphosphate (TBP) sur les colonnes en phase organique continue d'UP2-800. Sur ces colonnes, l'extractant, présent en phase continue, se dégrade en dibutylphosphate (DBP) et monobutylphosphate (MBP) qui viennent se greffer à la surface en 304L des colonnes. La radiolyse complète en acide phosphorique a, elle, tendance à rendre les colonnes hydrophiles .
- Baisser la sursaturation reste contre-productif dans l'optique de maximiser la taille des précipités.

7.2. Changer de technologie : le lit fluidisé émulsif triphasique

En définitive, le principal inconvénient de la colonne pulsée vis-à-vis du procédé de précipitation oxalique réside dans la coexistence du garnissage et de la pulsation. L'alliance de ces derniers a une finalité dans le cadre de la précipitation, à savoir augmenter la probabilité de rencontre des réactifs et obtenir un temps de séjour suffisant pour la croissance du précipité dans les gouttes de l'émulsion. Supprimer ces deux éléments revient donc à répondre à trois questions : comment favoriser la rencontre des réactifs, comment obtenir le temps de séjour nécessaire à la des précipités et comment limiter l'encrassement.

La solution trouvée, illustrée par la figure 1, réside dans la circulation tubulaire et contre-gravitaire (de bas en haut) de l'émulsion à fort co-courant fermé de phase continue. La phase organique, injectée en bas de colonne, circule en circuit fermé dans l'appareil. Les flux de charge nitrique et d'acide oxalique sont injectés dans la chambre de mélange, située en bas d'appareil et au dessus de l'entrée de phase organique. Les gouttes se forment et coalescent dans cette chambre avant d'être remontées à co-courant par la phase organique. Le précipité d'oxalate se forme alors au sein des gouttes de l'émulsion comme dans le procédé en colonne pulsée (chapitre 1.2.2).

À ce titre l'appareil s'apparente à un lit fluidisé combinant les avantages d'un confinement organique des précipités et d'une homogénéité (d'intensité et de direction) du champ de vitesse des gouttes. Ce faisant, la vitesse de fluidisation des gouttes ainsi que leurs tailles peuvent être pilotées uniquement par le débit de phase continue. Il devient alors envisageable de se placer au maximum local de restitution des vitesses ($dp_0 \sim 4 \text{ mm}$, $u_0 \sim 20 \text{ cm/s}$). En section tubulaire de diamètre 15 mm , cette vitesse nominale imposée se traduit par une circulation de solvant de l'ordre de 130 L/h . La taille des gouttes dans l'appareil résulte d'un équilibre entre le débit d'admission des flux aqueux et le débit de fluidisation. La rencontre des gouttes se fait alors naturellement, mais peut être optimisé en injectant les phases aqueuses en vis-à-vis. L'absence de garnissage sur la trajectoire des gouttes ainsi que le balayage des surfaces internes par la phase continue participe aussi favorablement à la limitation de l'encrassement.

Lors de la réalisation du prototype, un point de fonctionnement de l'appareil s'est révélé extrêmement intéressant. Une fois le débit de phase continue ajusté au débit minimal de fluidisation de la phase dispersée, il suffit d'abaisser le débit de solvant d'un facteur 0,6 à 0,5 pour voir la coalescence des gouttes de l'émulsion évoluer vers la formation d'amas de fluides comme illustré en figure 2. Ces amas de fluides (de volume, de fréquence d'apparition et de vitesse ascensionnelle pilotables) sont confinés au centre de l'appareil. Ces amas, bien que théoriquement trop lourd pour être fluidisés, sont remontés dans l'appareil avec un écoulement de type piston. Les précipités mûrissent alors dans ces amas fluides (assimilables à de petits réacteurs mobiles parfaitement agités) pendant un temps de séjour donné par le rapport de la hauteur de l'appareil sur la vitesse ascensionnelle des amas.

En sortie de section tubulaire le mélange est admis dans un décanteur rejeté (déporté de l'axe du fût) où le solvant est séparé des fines d'entraînement dans le but d'être recyclé en partie basse de l'appareil.

Le tableau 1 fournit les caractéristiques principales du pilote testé au laboratoire, tandis que le tableau 2 répertorie les points de fonctionnement de l'appareil permettant la formation des amas fluides.

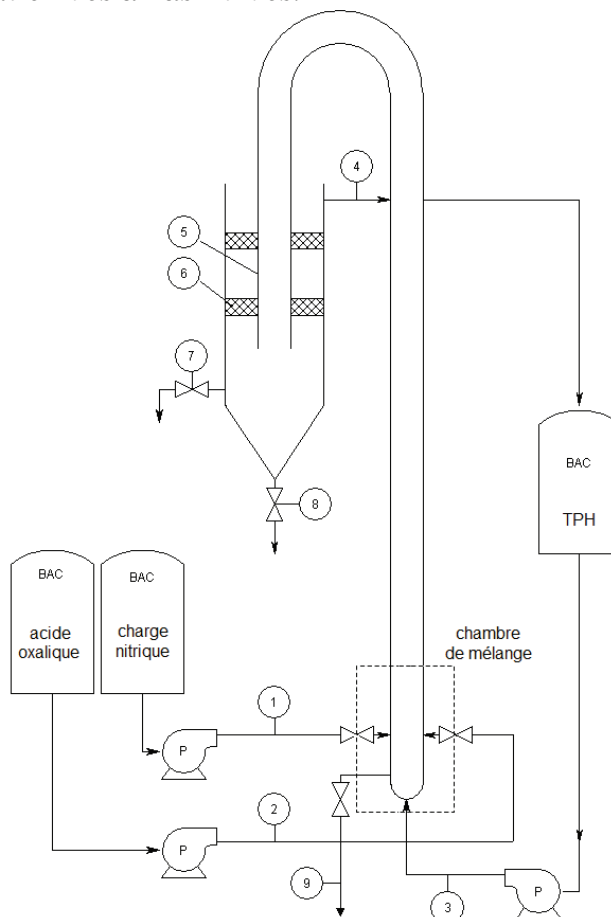



Figure 1- schéma de principe du lit fluidisé émulsif

P : Pompes,  : Vannes

1. Alimentation complexant - acide oxalique 0,7 mol/L
2. Alimentation charge - nitrate de cérium (III) 24 g/L dans HNO₃ 1,5 mol/L
3. Alimentation en solvant - TPH
4. Surverse solvant – retour gravitaire vers bac de stockage
5. Tube en verre plongeant dans le décanteur rejeté
6. Grille de coalescence en acier inoxydable 304L – permet de forcer la coalescence des fines pouvant être entraînées par la phase organique pendant l'opération de décantation
7. Sortie possible des eaux mères oxaliques
8. Sortie du précipité et sortie possible des eaux mères de précipitation, ligne de purge du décanteur
9. Ligne de purge en cas d'encrassement / vidange de l'appareil

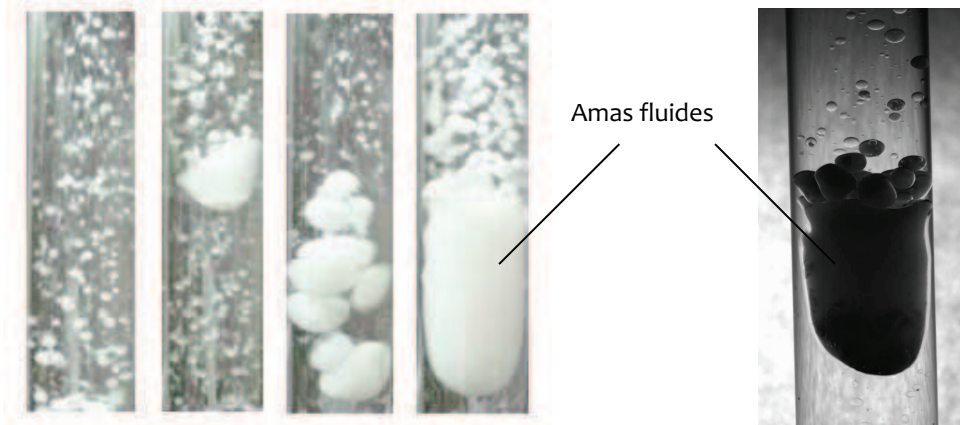


Figure 2– (a) illustration de la transition d’écoulement donnant naissance aux amas fluides - (b) zoom sur un amas fluide (hauteur ~ 3 cm, diamètre ~15 mm)

Paramètres	valeur
hauteur totale de l’appareil (cm)	150
longueur de la zone droite de mûrissement (cm)	100
longueur de la chambre de mélange ^{*1} (cm)	20
section de mûrissement (cm ²)	1,8
volume du décanteur rejeté (L)	~ 5
volume mort de l’appareil ^{*2} (L)	~ 1,5

Tableau 1 – caractéristiques de l’appareil

*1 : la chambre de mélange désigne une zone de 20 cm située au dessus des buses d’injection dans laquelle les gouttes de phases dispersée coalescent pour former les amas fluides.

*2 : le volume mort (ou hold-up) de l’appareil désigne le volume total de phase continue utilisé dans l’appareil

Points de fonctionnement	1	2	3	4
débit TPH (L/h)	50-55	50-60	60-75	80-85
débit charge nitrique (L/h)	0,2	0,4	0,8	1
débit acide oxalique 0.7 mol/L (L/h)	0,2	0,4	0,8	1
débit spécifique organique (L/h/cm ²)	~ 30	~ 30	~ 40	~ 45

débit spécifique aqueux ($L/h/cm^2$)	0,2	0,7	0,9	1,1
volume des amas fluides (mL)	~ 3	~ 5	~ 7	~ 8
fréquence des amas (s^{-1})	0,2	0,5	0,5	~ 1
vitesse ascensionnelle des amas (cm/s)	5	3	3	2
temps de séjour en section de murissement (s)	20	35	35	60
$d_{4,3}$ des précipités (μm)	60 - 70			

Tableau 2 – points de fonctionnement de l'appareil et performances associées

À titre de comparaison, sur le point de fonctionnement n°4, pour un même débit de charge et un même rapport oxalique, les précipités obtenus par le lit fluidisé émulsif sont environ deux fois plus gros que ceux générés en colonne pulsée à garnissage (chapitre 3.3). Le débit spécifique organique nécessaire à la fluidisation de la charge est 40 fois supérieur à celui mis en œuvre en colonne.

Encore à titre de comparaison, l'opération de précipitation oxalique en réacteur vortex permet de traiter approximativement 1,7 kg/h de plutonium (ce qui représente, à titre d'illustration, 1% du flux total de combustible usé traité de la Hague). En supposant qu'il soit possible d'alimenter le lit fluidisé émulsif avec la même charge (40 g/L environ), il faut donc traiter 43 L/h de charge.

En se basant sur le point de fonctionnement n°4 du tableau 2, cela reviendrait à traiter 40 fois la capacité de charge du lit fluidisé émulsif, soit à mobiliser en circuit fermé 3,2 m^3/h de débit de solvant (ce qui, tout en étant important, reste technologiquement réalisable).

Ces calculs simples permettent de mettre en avant les principales limitations du lit fluidisé émulsif.

- Bien que le volume mort de solvant ne soit pas plus élevé qu'en colonne, et que ce dernier circule en boucle fermée, la principale limitation du lit fluidisé émulsif réside dans l'utilisation de grands débits de phase continue.
- Le deuxième inconvénient du lit fluidisé émulsif vient tout de suite à l'esprit. Comment dans ces conditions extrapoler le pilote d'étude de diamètre interne 15 mm aux capacités industrielles ? Là où les étapes de mise à l'échelle industrielle de la colonne pulsée sont bien connues (avec notamment un passage en géométrie annulaire), il paraît difficile d'augmenter d'un facteur 10 le diamètre interne du lit fluidisé émulsif. La solution pourrait alors résider dans la multiplication du nombre de lignes, en carter multitubulaire par exemple. De par sa conception, le lit fluidisé émulsif se prêterait bien à l'exercice par sa compacité et sa simplicité.

- Enfin, il faut garder à l'esprit que le pilote d'étude reste sensible à l'encrassement en partie basse d'appareil, au niveau de la chambre de mélange, sur une hauteur de 15 cm environ. En effet, de par la présence des différents piquages d'alimentation (figure 3a), l'écoulement de phase continue n'est pas encore établi à ce niveau. Cette dérive est corrigée par l'insertion sur cette hauteur critique d'un cylindre creux en PTFE qui guide les gouttes au centre de l'appareil. Il paraît possible de se passer de ce dispositif en imaginant une injection de solvant excentrée (de type diode fluide ou cyclone) comme illustré sur la figure 3b.

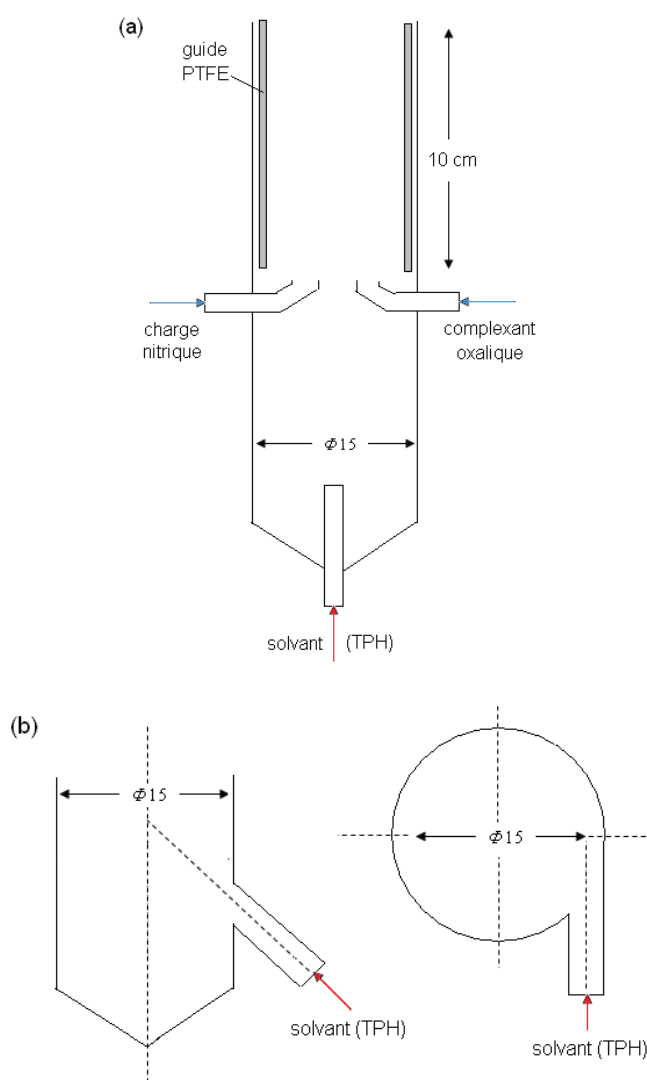


Figure 3– (a) illustration de la partie basse d'injection - (b) évolution de l'injection de phase continue

7.3. Référence

- [1] R. Picard, J. Duhamet, D. Ode, « Précipitation d'un ou plusieurs solutés », demande de brevet français n° 1151610 (déposé au 02/ 2011)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'opération de précipitation oxalique du plutonium purifié dans les usines de retraitement est délicate à mettre en œuvre en raison de la nature collante du précipité pouvant provoquer l'encrassement du précipitateur. Pour tenter d'apporter une solution, il a été proposé par le Laboratoire de Génie Chimique et Instrumentation du CEA Marcoule de réaliser cette opération au sein d'une émulsion en colonne pulsée de façon à limiter autant que possible le contact de la phase aqueuse, où s'effectue la précipitation, avec les parois de l'appareil utilisé. Une solution simple pour protéger ces surfaces d'un encrassement par le précipité est de les rendre hydrophobes. Cependant, s'il est aisé d'utiliser un prototype d'étude en verre hydrophobisé muni d'un garnissage en téflon à l'échelle du laboratoire, la solution industrielle ne saurait être envisagée avec les mêmes matériaux. La thèse part donc du principe que le matériau de surface est l'acier inoxydable et dans une nuance courante.

L'objectif de la thèse est donc de comprendre l'encrassement des surfaces d'une colonne pulsée fabriquée intégralement en acier inoxydable (fût et garnissage) par le précipité lors de la réalisation de l'opération de précipitation oxalique ? À partir d'une campagne expérimentale d'encrassement d'un prototype de colonne pulsée à garnissage, il est possible de découper cette question en trois niveaux d'analyse. Chaque niveau est imbriqué dans le suivant, à la manière de poupées gigognes et possède une condition nécessaire menant à l'encrassement des surfaces du prototype et une condition suffisante menant à la prévention de l'encrassement. Un premier niveau d'analyse, localisé à l'échelle du procédé, regroupe les interactions dynamiques des gouttes de l'émulsion avec les parois de l'appareil. Un second niveau intermédiaire, localisé à l'échelle de la goutte, concerne le mouillage des gouttes sur les surfaces de l'appareil. Enfin, un dernier niveau, dernière condition nécessaire à l'encrassement, couple les mécanismes cinétiques de précipitation et les interactions physico-chimiques de surface entre les germes de précipité et les molécules du substrat solide.

À la lecture du découpage du problème, il apparaît que la complexité de la thèse réside dans l'approche multi-échelle des interactions considérées. En définitive, bien que les travaux de recherches balayent l'ensemble du problème, les travaux sont essentiellement centrés sur l'analyse et la compréhension des différentes étapes du rebond des gouttes de phase aqueuse. Les paramètres d'études ainsi que l'interprétation de leurs mesures s'appuient sur les travaux antérieurs de Dominique Legendre, Denis Richard et David Quéré. Cependant, ces auteurs ont étudié le rebond dans des configurations liquide-liquide différentes, et leurs travaux doivent être rediscutés à la lumière des expériences réalisées pendant la thèse. L'objectif de l'étude du rebond est donc double : enrichir la base de données scientifique dans une configuration liquide-liquide peu représentée et cibler les paramètres clés pouvant influencer le rebond dans l'idée de pouvoir les ajuster sur la colonne pulsée.

Pour mesurer ces paramètres, un dispositif original d'étude, appelé dispositif de collision de gouttes a été dimensionné. Ce dispositif permet de recréer le rebond d'une goutte représentative de l'émulsion en colonne pulsée. Sa trajectoire, vitesse, géométrie de déformation ainsi que ses oscillations sont suivies par caméra rapide et

post-traitées numériquement. Le rebond des gouttes peut ainsi être découpé physiquement en une succession d'étapes repérées par sept temps caractéristiques (dont les temps de première déformation, de restitution et de détachement). Au regard de la littérature, ce découpage met en lumière les temps de première déformation t_{12} et de détachement de la goutte t_d dont l'existence n'a pas été observée auparavant. Cet aspect permet d'ouvrir une discussion sur le sens et l'interprétation des grandeurs usuelles associées au rebond des gouttes comme le coefficient de restitution des vitesses, les rapports de déformation de surface, ou bien le temps de contact.

À la lumière des expériences de rebond réalisées, l'élasticité du rebond, qui n'est pas influencée par la nature de la surface rencontrée (téflon ou acier inoxydable), évolue avec l'inertie de la goutte. Ainsi si la vitesse initiale d'une goutte de l'émulsion est supérieure à 8 *cm/s* et si son diamètre initial est supérieur à 1,3 *mm*, alors cette dernière rebondit sur un film organique situé entre elle et le substrat. La vitesse maximale restituée augmente avec l'inertie de la goutte jusqu'à atteindre un maximum local de 40% de la vitesse initiale. Cette faible restitution d'énergie peut être expliquée sous l'angle d'un bilan d'énergie. Ce faisant, la source principale de la perte d'énergie est localisée à part égale dans une rétention d'énergie sous forme d'excès de surface (de 40 à 80% de l'énergie cinétique initiale disponible), et sous forme de dissipation interne par recirculation des fluides (de 30 à 60%). Dans ce problème, le travail de drainage du film ne dissipe qu'une part relativement réduite d'énergie (entre 10 et 20%). Finalement, lorsque la goutte se détache du film organique, elle a passé au voisinage de la surface un temps de contact t_d-t_i supérieur à la période $t_{res}-t_i$ utilisée classiquement par les auteurs. Cette différence se traduit visuellement par l'existence d'une queue de liquide fixée sur le film organique alors que la majorité du volume de la goutte a quitté la surface. La différence t_d-t_{res} évolue de manière quasi-symétrique ($\pm 4 \text{ ms.mm}^{-1}$) autour d'un diamètre initial de goutte de 3,5 *mm*. Cette valeur caractéristique du diamètre correspond au maximum d'énergie cinétique restituée et peut être corrélée à la période propre de rang 2 d'oscillation des gouttes.

L'analyse du rebond des gouttes a permis de cibler que le couple diamètre-vitesse des gouttes de l'émulsion influençait fortement le rebond. Cependant, de par le système de pulsation propre à la colonne pulsée à garnissage, il est peu réaliste de maîtriser ces deux critères le long de l'appareil. De plus, l'existence invariable de zones mortes d'écoulement (de vitesses de glissement nulles des gouttes) entraîne nécessairement un dépôt des gouttes. Une fois la goutte déposée à la surface du garnissage, l'analyse des deux autres niveaux du problème d'encrassement montre qu'une germination hétérogène surfacique des précipités aura lieu à forte sursaturation, soit dans une zone localisée en première approche entre 15 et 30 *cm* autour du point d'alimentation.

À ce titre, une colonne pulsée non-optimisée, construite intégralement en acier inoxydable (fût et garnissage), ne peut convenir dans la réalisation de l'opération de précipitation oxalique de radionucléides. Afin de proposer une solution à ce constat, une technologie différente a été brevetée à l'issue de la thèse. Cette technologie, basée sur un fonctionnement de type lit fluidisé, propose de maîtriser tout au long de l'appareil la taille et la vitesse des gouttes. Cet objectif est réalisé en confinant le précipité au centre de macro amas de fluides circulant à fort co-courant fermé de phase continue. Bien que les performances soient intéressantes, l'extrapolation d'une telle technologie à des débits industriels de production reste à confirmer, notamment compte-tenu du débit important de la phase organique nécessaire à la fluidisation.

En définitive, ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche, plus globale, de valorisation de la colonne pulsée comme un outil supplémentaire permettant de réaliser l'opération industrielle de précipitation oxalique du plutonium. Le travail effectué montre qu'il faut optimiser les solutions existantes pour réaliser cette opération, ou bien à défaut, changer de technologie. Si l'on désire poursuivre dans la voie de la colonne pulsée, alors il est nécessaire d'intégrer les travaux de thèse, qui ont été réalisés sur des gouttes uniques, dans la globalité et la complexité de l'écoulement de la phase dispersée en colonne pulsée. Et pour comprendre la rencontre des gouttes dans ce type d'appareil, il est indispensable de poursuivre sa caractérisation en terme de champs de vitesses, de taille de gouttes, de cinétiques chimique et de diffusion des espèces réactives. Si l'on désire passer sur la technologie du lit fluidisé émulsif, alors il est indispensable de caractériser l'évolution des cristaux au sein des amas fluides ainsi que les mécanismes qui permettent à ces amas de remonter dans l'appareil. Prouver que le lit fluidisé émulsif peut être déployé en milieu nucléaire, et à des débits industriels de production, constitue aussi une perspective d'étude intéressante.

Abréviations :

Charge :	solution de nitrate de cérium(III) à 24g/L dans 1,5 mol/L d'acide nitrique
EMO :	eaux mères de la précipitation entre la charge nitrique et l'acide oxalique
ODTMOS :	octadecyltriméthosilane, silane en C_{18} utilisé pour rendre hydrophobe la surface interne en verre des colonnes pulsée.
PE:	prise d'échantillon sur le prototype d'étude colonne pulsée
PTFE :	polytétrafluoroéthylène, téflon.
RPA:	réacteur parfaitement agité
TPH :	tétra propylène hydrogéné, mélange d'alcane ramifiés entre C_{10} et C_{12} obtenu à partir d'une coupe pétrolière hydrogénée

Notations :

α :	taux de rétention de l'écoulement, (chapitre 3.2)
β :	noyau d'agglomération, (chapitre 3.2)
$\Delta\theta_H$:	hystérèse d'angle, (chapitre 4.3)
ΔG^* :	enthalpie libre d'activation de la nucléation homogène, (chapitre 3.1)
ΔG_{het}^* :	enthalpie libre d'activation de la nucléation hétérogène surfacique, (chapitre 3.1)
C_M :	coefficient de masse ajoutée à l'infini, loin de la paroi, $C_M=0,5$ (chapitre 5.1)
$C_{M,wall}$:	coefficient de masse ajoutée à la paroi, $C_{M,wall}=0,73$ (chapitre 5.1)
dp_0 :	diamètre de Féret maximal horizontal initial d'une goutte avant son rebond, (chapitre 5.1)
d_p :	diamètre des gouttes dans l'écoulement
dp_H :	diamètre de Féret maximal horizontal d'une goutte pendant le rebond, (chapitre 6.1)
dp_V :	diamètre de Féret maximal vertical d'une goutte pendant le rebond, (chapitre 6.1)
h :	distance entre le point bas de la goutte et le substrat pendant le rebond, (chapitre 6.1)
h_g :	distance entre le barycentre d'une goutte et le substrat pendant le rebond, (chapitre 6.1)
m^* :	masse de la goutte modifiée par la contribution de la masse ajoutée (chapitre 5.1)

Φ :	diamètre interne de la colonne pulsée (par défaut 15 mm pour le pilote d'étude, chapitre 1.2)
Φ_S :	paramètre de surface (fraction non-mouillée d'une surface réelle), (chapitre 4.2)
r :	ratio des surfaces d'une surface rugueuse, (chapitre 4.2)
r^* :	taille critique thermodynamiquement stable des nucléus, (chapitre 3.1)
S :	rapport de sursaturation de la solution, (chapitre 3.1)
S_D :	maître couple de la goutte, (chapitre 5.1)
θ_e :	angle de contact à l'équilibre, (chapitre 4.1)
θ^* :	angle de contact apparent sur les surfaces réelles, (chapitre 4.2)
θ_A :	angle d'avancée, (chapitre 4.3)
θ_C :	angle de contact critique, (chapitre 4.2)
θ_{germe} :	angle de contact d'un germe de précipité sur un substrat, (chapitre 4.2)
θ_R :	angle de recul, (chapitre 3.1)
t_0 :	temps de référence du rebond, période pendant laquelle la goutte chute à vitesse constante, (chapitre 6.1)
t_d :	temps de détachement de la goutte, (chapitre 6.1)
t_e :	temps caractéristique d'encrassement (chapitre 3.2)
t_i :	temps physique d'impact, (chapitre 6.1)
t_{i2} :	temps de première déformation, (chapitre 6.1)
$t_{max,d}$:	temps de déformation maximale de la surface de la goutte, (chapitre 6.1)
$t_{max,v}$:	temps de vitesse barycentrique maximale, (chapitre 6.1)
t_{res} :	temps de restitution, (chapitre 6.1)
u :	vitesse barycentrique normée d'une goutte pendant le rebond, (chapitre 6.1)
u_0 :	vitesse initiale constante d'une goutte, loin de la paroi, correspond à $u(t_0)$, (chapitre 5.1)
u_d :	vitesse de détachement d'une goutte, $u(t_d)$, (chapitre 6.2)
u_i :	vitesse d'impact d'une goutte, $u(t_i)$, (chapitre 6.4)
u_{res} :	vitesse de restitution de la forme sphérique, $u(t_{res})$, (chapitre 6.5)
u_t :	vitesse terminale de chute des gouttes (en milieu continu infini), (chapitre 6.2)

Grandeurs physiques courantes

$\Delta\rho$:	différence de masse volumique entre la phase dispersée et la phase continue
ρ :	masse volumique de la phase considéré
μ :	viscosité dynamique de la phase considéré
R_a :	rugosité moyenne (moyenne arithmétique des écarts de 2 ^{ème} et 3 ^{ème} espèces sur le profil de rugosité)

σ : tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue
 u_{CD} : vitesse de glissement (ou interstitielles) des gouttes

Indices

D : gouttes de phase dispersée, (par extension toute phase aqueuse)
 C : phase continue, (par extension la phase organique de tétrapropylène hydrogéné)

Nombres adimensionnels

$\Phi\rho$:	ratio des densités,	$\frac{\rho_D}{\rho_C}$
$\Phi\mu$:	ratio des viscosités dynamiques,	$\frac{\mu_D}{\mu_C}$
Ca :	nombre capillaire,	$\frac{\mu_C u_0}{\sigma}$
Bo :	nombre de Bond (ou d'Eötvös)	$\frac{g d p_0^3 \Delta \rho}{\sigma}$
Mo :	nombre de Morton	$\frac{g \Delta \rho \mu_C^4}{\rho_C^2 \sigma^3}$
Re :	nombre de Reynolds,	$\frac{\rho_C u_{CD} d_p}{\mu_C}$
We :	nombre de Weber défini selon	$\frac{\rho_C u_{CD}^2 d_p}{\sigma}$
We^* :	nombre de Weber de particule modifié	$\frac{(\rho_D + C_M \rho_C) u_0^2 d p_0}{\sigma}$
We_c^* :	nombre de Weber de particule à la paroi	$\frac{(\rho_D + C_{M,wall} \rho_C) u_i^2 d p_0}{\sigma}$
St :	nombre de Stokes (chapitre 5.2) :	$\frac{(\rho_P + C_M \rho_C) u_0 d p_0}{9 \mu_C}$
St^* :	nombre de Stokes modifié (chapitre 5.2) :	$\frac{(\rho_P + C_M \rho_C) u_0 d p_0}{\mu_C}$

Résolution mathématique du modèle à 3 réacteurs parfaitement agités (RPA)

A1.1. modèle à 3 RPA

La résolution mathématique s'appuie sur l'algorithme (figure 1) suivant, où S est la sursaturation absolue de la solution, I la force ionique, C_i la concentration de l'espèce i , C_{eq} la solubilité du précipité d'oxalate, γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i et ψ la distribution de taille L du précipité.

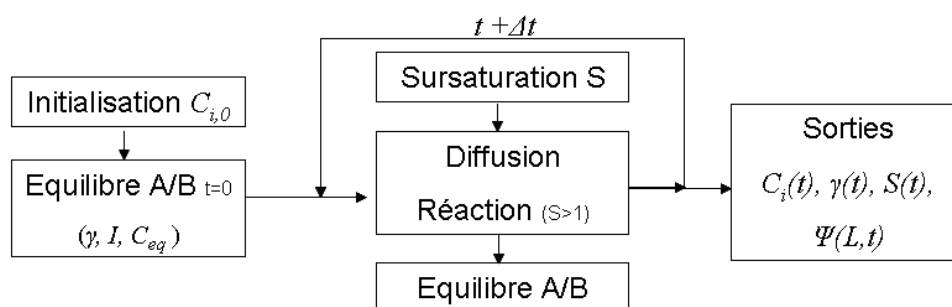


Figure 1 – Schéma bloc de l'algorithme de résolution

En premier lieu, les concentrations chimiques C_i des espèces sont évaluées, sans tenir compte de la réaction de précipitation en supposant le milieu à l'équilibre. Ce faisant, seules les décompositions acido-basiques interviennent, et le vecteur concentration est solution d'un système d'équations algébriques non-linéaire résolu par une méthode itérative de type Newton-Raphson.

A1.2. Calcul de la sursaturation

L'obtention des concentrations autorise alors le calcul de la sursaturation (équations 1-4), force motrice chimique de la précipitation.

$$S = \frac{\gamma^{\pm}}{\gamma^{\pm}_{eq}} \left(\frac{\prod_k C_k^{a_k}}{K_s} \right)^{\frac{1}{\sum a_k}} \quad (1)$$

$$\gamma^{\pm} = \left(\prod_k \gamma_k^{a_k} \right)^{\frac{1}{\sum a_k}} \quad (2)$$

$$\log(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 C_k \quad (4)$$

A1.3. Système différentiel

Une fois l'étape de calcul de la sursaturation effectuée, le code numérique résout par méthode prédictive explicite (de type Runge-Kutta, adaptée aux systèmes raides, c'est à dire aux systèmes d'évolution rapide et de grande amplitude de variation) le terme de diffusion-réaction (5) en s'appuyant sur l'expression de la vitesse de réaction r (6).

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm \frac{k_i S_R}{V_R} (C_i - C_{i,R}) \pm v_i \bar{r} \quad (5)$$

$$\bar{r} = \frac{\Phi v \rho_c}{M_c} r_N L_n^3 - 3G \int_0^\infty L^2 \Psi(L,t) dL + \int_0^\infty L^5 r_A dL - \int_0^\infty L^3 \Psi(L,t) r_D dL \quad (6)$$

Où k_i est le coefficient de diffusion (pris constant en première approche) de l'espèce i , v_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce i et S_R et V_R respectivement la surface et le volume du réacteur considéré (A , B ou C). Φ , ρ_c et M_c représentent le facteur de forme du précipité (pris à $\pi/6$ en première approche – cas de la sphère), la masse volumique et la masse molaire des cristaux d'oxalates de cérium. L_n caractérise la taille des germes, tandis que les termes r_N , G , r_A et r_D représentent respectivement les vitesses de germination primaire (7) (prise homogène), de croissance cristalline (8), d'agglomération (9) et de disparition (10). Le terme β est appelé noyau d'agglomération et *crystallise* l'attention de la recherche actuelle en matière de précipitation au sein du CEA. En première approche il est pris constant.

$$r_N = A \exp\left(\frac{-B}{(\ln S)^2}\right) \quad (7) \quad G = G_0 C_{eq} (S - 1) \quad (8)$$

$$r_A = \int_0^L \frac{\beta(L,\lambda) \Psi(L',t) \Psi(\lambda,t)}{(L')^2} d\lambda \quad L' = (L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}} \quad (9) \quad r_D = \int_0^\infty \beta(L,\lambda) \Psi(\lambda,t) d\lambda \quad (10)$$

A1.4. Résolution du bilan de population

Le terme r (6) est évalué en intégrant la distribution de taille en nombre $\psi(L,t)$ de la population de précipités obéissant au bilan de population (11).

$$\frac{\partial \Psi(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial G \Psi(L,t)}{\partial L} - \frac{Q_s \Psi_s(L,t)}{V_R} = r_N \delta(L - L_n) + L^2 r_A - \Psi(L,t) r_D \quad (11)$$

La fonction *pdepe* (*Partial Differential Equation Parabolic Elliptic*) de Matlab permet de résoudre ce bilan. Utiliser cette fonction permet de s'affranchir d'une méthode de résolution de type intégrale (méthode des moments ou méthode des classes). S'il est facile de poser comme conditions initiales $\psi(L, t=0)=0$ et $\psi(L \gg L_n, t)=0$, il est difficile de trouver la condition aux limites pour $\psi(L_n, t)$. Par défaut elle sera prise à $r_N L_n^3 t$.

Par ailleurs, afin d'alléger l'ensemble des calculs, toutes les intégrales sont discrétisées par méthodes des rectangles. Une fois le terme réactionnel évalué et la quantité de précipité générée calculée, le temps t est incrémenté dans intervalle de temps Δt afin de suivre au mieux le déroulement des différentes phases de calculs et notamment les tous premiers instants. La progression sur le temps peut être logarithmique.

Formes des gouttes

A2.1. Équations de Laplace

S'il est possible de considérer que la tension interfaciale (et par extension toutes les tensions superficielles) peuvent se voir comme des enthalpies libres de surface, la clé de la compréhension de ces phénomènes (forme des gouttes et par extension leur mouillage sur les surfaces) réside toujours dans la minimisation de l'énergie du système, en accord avec la thermodynamique.

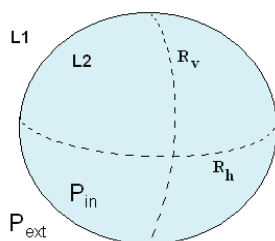


Figure 1- Goutte sphérique en émulsion

Considérons (figure 1) une goutte de liquide L_2 dans un liquide L_1 de rayons de courbure R_v et R_h et soumis à la différence de pression interne-externe à l'interface $\Delta P = P_{in} - P_{ext}$. La condition d'équilibre d'un tel système est traduite par l'équation de Laplace selon (1)

$$\Delta p = p_{in} - p_{ext} = \sigma_{L_1 L_2} \left(\frac{1}{R_h} + \frac{1}{R_v} \right) \quad (1)$$

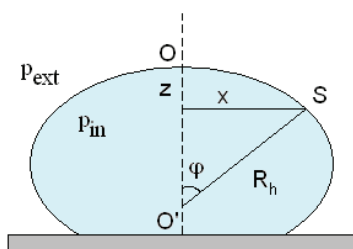


Figure 2 – Goutte posée

Dans le cas d'une goutte sessile ou goutte posée quelconque (figure 2), il existe un point particulier, l'apex O , en lequel les deux rayons de courbure sont égaux ($R_h = R_v = R_0$). En appliquant la loi de Laplace (1) en ce point particulier, il vient (2)

$$p_{O,in} - p_{O,ext} = \frac{2\sigma_{L_1 L_2}}{R_0} \quad (2)$$

En supposant que la pression au niveau de l'interface est uniquement fonction de l'altitude z du point S , la projection du principe fondamental de l'hydrostatique sur l'axe OO' dans un repère ayant pour origine l'apex donne (3)

$$\begin{aligned} P_{O,in} &= P_{S,in} - \rho_{in} g z \\ P_{O,ext} &= P_{S,ext} - \rho_{ext} g z \end{aligned} \quad (3)$$

En posant $\Delta\rho = \rho_{in} - \rho_{ext}$, et en appliquant l'équation de Laplace à l'apex au niveau de l'interface de la goutte (au point S), il est possible d'obtenir l'équation (4) dite de Laplace-Young.

$$\frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g z = \sigma \left(\frac{1}{R_h} + \frac{1}{R_v} \right) \quad (4)$$

A2.2. Équation de Bashford & Adams

Par une analyse trigonométrique dans le plan perpendiculaire à la figure 2 et passant par S et en supposant une symétrie de révolution autour de l'axe Oz , on obtient $R_v = x / \sin \varphi$. En posant $\sigma = \sigma_{LIL2}$ afin de simplifier les notations, l'équation (4) de Laplace-Young devient (5)

$$\frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g z = \sigma \left(\frac{1}{R_h} + \frac{\sin \varphi}{x} \right) \quad (5)$$

Il suffit alors de simplifier (5) par σ/R_0 et de poser le paramètre adimensionnel $\beta = \Delta\rho g R_0^2 / \sigma$ pour faire apparaître (6).

$$2 + \beta \frac{z}{R_0} = \frac{R_0}{R_h} + R_0 \frac{\sin \varphi}{x} \quad (6)$$

En introduisant dans (6) les paramètres adimensionnels $Z = z/R_0$, $X = x/R_0$ et $R = R_h/R_0$, il apparaît alors l'équation adimensionnelle centrale de Bashford & Adams (7) :

$$2 + \beta Z = \frac{1}{R} + \frac{\sin \varphi}{X} \quad (7)$$

A2.3. Équations de surface de la goutte

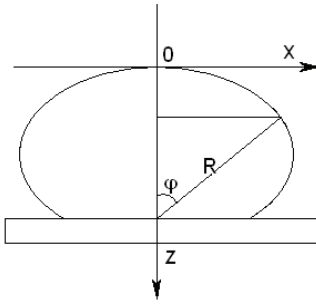


Figure 3- Plan (X,Z) de la goutte posée

Les équations (4) de Laplace-Young et (7) de Bashford & Adams sont bien connues dans la littérature, mais sont inadaptées, sous cette forme, à la détermination analytique du profil mathématique de la surface de la goutte compte-tenu du couplage entre le ou les rayons de courbure R , et les coordonnées de l'interface dans un plan (X, Z) (figure 3).

Il est donc important de découpler R du couple (X,Z) . Ce découplage (8) se fait par l'intermédiaire de l'angle φ et en introduisant la variation infinitésimale de l'abscisse curviligne ds du point S . En divisant par R_0 et en reprenant les notations adimensionnelles introduites précédemment, il est possible d'obtenir (8).

$$ds = R d\varphi = \frac{dZ}{\sin \varphi} = \frac{dX}{\cos \varphi} \quad (8)$$

Il est alors possible d'en tirer l'expression de $1/R$ (9) et ainsi celle du système (10) d'équations paramétrées en φ permettant d'établir l'équation de surface du ménisque.

$$\frac{1}{R} = \frac{d\varphi}{ds} = \frac{d\varphi \sin \varphi}{dZ} = \frac{d\varphi \cos \varphi}{dX} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} f_1(X, Z, \varphi) &= \frac{dX}{d\varphi} = R \cos \varphi = \frac{\cos \varphi}{2 + \beta Z - \frac{\sin \varphi}{X}} \\ f_2(X, Z, \varphi) &= \frac{dZ}{d\varphi} = R \sin \varphi = \frac{\sin \varphi}{2 + \beta Z - \frac{\sin \varphi}{X}} \end{aligned} \quad (10)$$

A2.4. longueur (ou rayon) capillaire

L'équation de surface du ménisque ayant été établie, il convient, de distinguer deux cas en fonction du diamètre de la goutte. Si goutte est de grandes dimensions, elle est soumise aux forces de gravité. Si goutte est de petites dimensions et elle s'affranchit de l'influence de la gravité. Dans ce dernier cas, sa forme ne dépend que des seules forces de surface.

La forme de la goutte résulte donc d'un compromis entre la gravité qui cherche à l'aplatir par étalement et les forces de tensions interfaciales qui tendent maintenir les

formes de sphère ou de calotte sphérique de plus petite surface. Pour juger de cette compétition, il faut introduire la longueur capillaire κ^l (11).

$$\kappa^{-l} = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho g}} \quad (11)$$

Les deux cas précédents se traduisent donc en terme de comparaison au diamètre d_p de la goutte. Si $d_p > \kappa^l$, la gravité l'emporte sur les forces de surface. Si $d_p < \kappa^l$, les forces de surface sont prépondérantes. La goutte adopte la forme de calotte sphérique au contact d'une surface, ou la forme sphérique en émulsion. Visuellement, et en introduisant la notion d'angle de contact (quatre formes de goutte peuvent se distinguer en fonction du type de mouillage partiel en s'appuyant sur un exemple issu des expériences de gouttes posées (figure 4) :

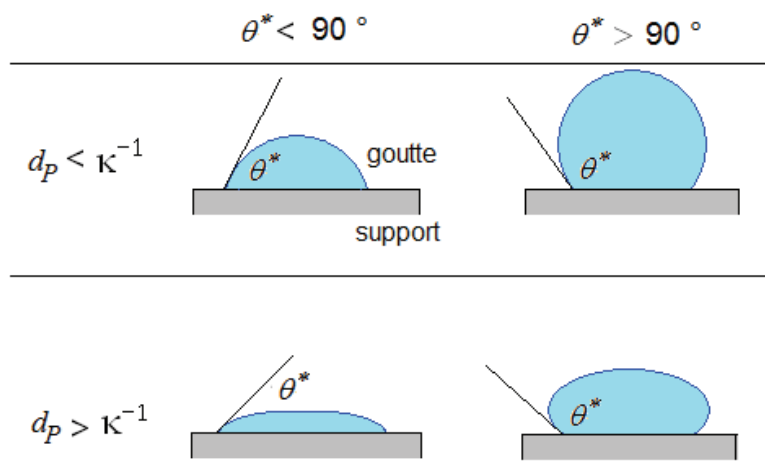


Figure 4 - Formes des gouttes en fonction de κ^l et de l'angle de contact apparent θ^*

Méthodes numériques de résolution de l'équation de surface des gouttes

A3.1. Approche géométrique

Il est intéressant de noter qu'il existe dans la littérature plusieurs méthodes de résolution de l'équation de Bashford & Adams. Toutes ces méthodes, y compris celle utilisée dans la thèse, ont pour point de départ commun la détermination des dimensions géométriques des gouttes.

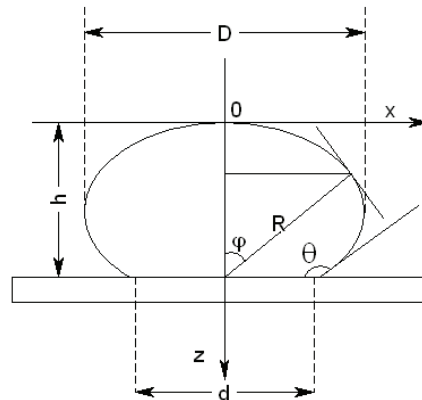


Figure 1- Grandeurs géométriques d'une goutte

Expérimentalement, il est particulièrement aisé de déterminer trois grandeurs géométriques : la hauteur h comprise entre l'apex de la goutte et le support, le grand diamètre D de la goutte et le diamètre d de la surface de contact. Ce faisant, il est alors possible d'introduire le facteur de forme $F = (D, h/D, d/D)$.

Il est tout aussi possible de repérer tous les points du ménisque de la goutte dans le plan (X,Z) pour une optimisation numérique sur tout le profil, bien que ce ne soit pas la solution retenue dans la thèse.

A3.2. Solution classique par abaques de Bashford et Adams

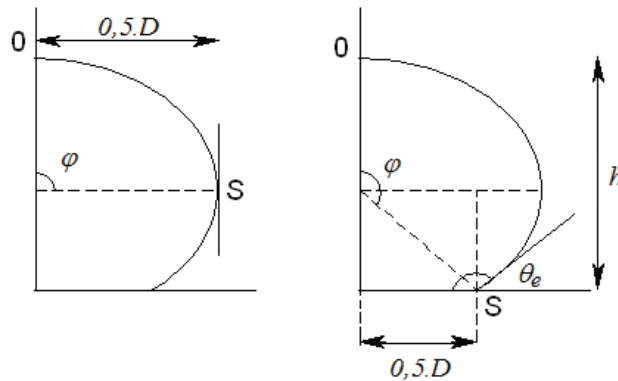
La méthode et la démarche développées par ses auteurs originels [1] est classique. Bien qu'ayant été très utilisé anciennement (E. Levebre Du Prey [3]), elle reste utilisé de nos jour (H. Bracou [2]). Les solutions de l'équation adimensionnelle de Bashford & Adams sont alors obtenues par méthode itérative reliant le couple de paramètres (U , θ_e) aux facteurs de forme F selon (1) .

$$U = \frac{\sigma}{\Delta \rho g D^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{R_0}{D} \right)^2 \quad (1)$$

Un réseau d'abaques solutions est construit pour les systèmes non-mouillants ($\theta_e > 90^\circ$). La construction de ces abaques repose sur la convergence de séries géométriques et il est admis par les auteurs [2] et [3] que les résultats obtenus par lecture de l'abaque donnent l'angle de contact à 1° près. Néanmoins le peu de précision dans la lecture de l'abaque semble rédhibitoire dans le cadre d'une utilisation fréquente et fiable.

A3.3. Solution directe par optimisation

Les premiers à avoir proposé une méthode numérique de résolution de l'équation de Bashford & Adams sont Padday [4] puis Anastasiadis [5] et principalement Rotenberg [6] [7]. En reprenant le système d'équations de surface du profil de la goutte et en faisant l'hypothèse que le profil de goutte est symétrique par rapport à l'axe z , il est possible de raisonner en symétrie axiale comme illustré sur la figure 2 :



Figures 2 - Problème en symétrie selon l'axe z

Pour les systèmes non-mouillants $\theta > 90^\circ$, en intégrant le système différentiel définissant l'équation de surface du ménisque entre $\varphi=0$ et $\varphi=\pi/2$, il est possible d'obtenir la relation (2). De la même façon, les relations (3) et (4) s'obtiennent en intégrant le système entre $\varphi = 0$ et $\varphi = \theta$.

$$[dX]_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} = X_{\varphi=\frac{\pi}{2}} - X_{\varphi=0} = \int_0^{\pi/2} f_1 d\varphi = \frac{D}{2R_0} \quad (2) \quad [dX]_{\varphi=0}^{\varphi=\theta_e} = \frac{d}{2R_0} \quad (3) \quad [dZ]_{\varphi=0}^{\varphi=\theta_e} = \frac{h}{R_0} \quad (4)$$

Pour les systèmes mouillants $\theta_e < 90^\circ$, le système défini dans la partie précédente ne convient plus. En effet, dans ce cas $d=D$; les équations (2) et (3) sont redondantes et imposent nécessairement comme unique solution $\theta = \pi/2$. Afin de résoudre ce type de système, il convient de n'utiliser que les équations (3) et (4), ces dernières permettant alors une description complète du problème.

A3.4. Sources de divergence sur la tension interfaciale σ

La résolution par optimisation du système d'équations de surface passe nécessairement par un choix de l'utilisateur. Il convient de distinguer deux cas de figures en fonction de l'influence de la composante des forces de gravité sur la forme des gouttes, c'est-à-dire en fonction de la longueur capillaire. Si $D \gg \kappa^l$, la goutte est soumise aux forces de gravité. Il est alors possible d'introduire le vecteur d'optimisation $\alpha = (R_0, \sigma, \theta)$. Il n'y a pas de source de divergence possible sur la tension interfaciale σ . Si $D \ll \kappa^l$, la goutte n'est pas soumise aux forces de gravité. Elle adopte donc une forme de sphère plus ou moins tronquée en fonction du type de mouillage. Il y a alors une source de divergence possible sur la tension interfaciale σ .

Dans le cas d'une sphère, tous les rayons de courbures sont égaux ($R_v=R_h=R_0$), ce qui impose nécessairement que la quantité $\Delta\rho g z$ est nulle. Ce qui n'est mathématiquement possible que si $\Delta\rho = 0$. Le paramètre β de l'équation de Bashford et Adams doit donc nécessairement être nul. Lors de l'optimisation numérique, ce cas se traduit par une valeur de β qui tend vers 0. R_0 et $\Delta\rho$ étant fixés non nuls, cela se traduit mathématiquement par une valeur de la tension interfaciale tendant vers l'infini, ce qui explique la divergence mathématique de la valeur de tension interfaciale obtenue lorsqu'on utilise l'équation de Bashford & Adams.

En conclusion, il est difficile d'évaluer la tension interfaciale de gouttes, de dimension inférieure à la longueur capillaire, par la méthode de la goutte posée. Mais, par voie de conséquence, cette dernière n'a que peu d'influence sur la forme de la goutte, donc sur la valeur de l'angle de contact déterminé numériquement. Par contre, il est toujours possible de mesurer la tension interfaciale, et ce quelque soit le type de méthode utilisé, sur des gouttes de dimension supérieure à la longueur capillaire.

A3.5. Méthode numérique de résolution

Dans le cas des systèmes non mouillants, il est possible de définir la fonction écart $g(\alpha, D, d, h)$ (5).

$$\begin{aligned}
g_1 &= 2\alpha_{(1)} \int_0^{\pi/2} \frac{\cos \varphi .d\varphi}{2 + \beta (\alpha_{(1)}, \alpha_{(2)})Z - \frac{\sin \varphi}{X}} - D \\
g_2 &= 2\alpha_{(1)} \int_0^{\alpha^{(3)}} \frac{\cos \varphi .d\varphi}{2 + \beta (\alpha_{(1)}, \alpha_{(2)})Z - \frac{\sin \varphi}{X}} - d \\
g_3 &= \alpha_{(1)} \int_0^{\alpha^{(3)}} \frac{\sin \varphi .d\varphi}{2 + \beta (\alpha_{(1)}, \alpha_{(2)})Z - \frac{\sin \varphi}{X}} - h
\end{aligned} \tag{5}$$

Dans le cas des systèmes mouillants, les fonctions g_2 et g_3 sont suffisantes (6) pour décrire la forme du ménisque. Par commodité de définition, g_2 devient g_1 , et g_3 devient g_2 .

$$\begin{aligned}
g_1 &= 2\alpha_{(1)} \int_0^{\alpha^{(3)}} \frac{\cos \varphi .d\varphi}{2 + \beta (\alpha_{(1)}, \alpha_{(2)})Z - \frac{\sin \varphi}{X}} - d \\
g_2 &= \alpha_{(1)} \int_0^{\alpha^{(3)}} \frac{\sin \varphi .d\varphi}{2 + \beta (\alpha_{(1)}, \alpha_{(2)})Z - \frac{\sin \varphi}{X}} - h
\end{aligned} \tag{6}$$

Le problème se résume donc à la minimisation (par le logiciel SCILAB(R)) de la fonction G définie (7) comme la somme de carrés de la fonction g (5-6).

$$\begin{aligned}
D > \kappa^{-1}, \quad G(\alpha) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g_i(\alpha)^2, \quad \alpha = (R_0 \sigma \theta) \\
D < \kappa^{-1}, \quad G(\alpha') &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g_i(\alpha')^2, \quad \alpha' = (R_0 \theta), \quad \sigma = cste
\end{aligned} \tag{7}$$

La méthode numérique de résolution choisie pour résoudre le problème d'optimisation est basée sur l'algorithme de résolution des systèmes non-linéaire de Levenberg –Marquardt [10], [11]. La résolution est relativement lente sur G et dans certains cas, il est utile de remplacer G par la fonction $G^*=|g(\alpha)|$ donnant sensiblement les mêmes résultats. Cette méthode est tout de même bien moins robuste lorsque le diamètre de la goutte est très proche de la longueur capillaire.

A3.6. Erreurs numériques et incertitude expérimentale

Afin de juger de la précision globale de cette méthode d'obtention d'un angle de contact statique à l'équilibre, il convient de dissocier deux types d'erreurs définissant

l'intervalle de précision pour une série de j mesures (j variant de 1 à N , avec N le nombre total de mesures).

- Une erreur numérique $\Delta\theta_{num}$, due à la méthode numérique d'optimisation, définie comme la moyenne des résidus d'optimisation ; la convergence de la solution optimale étant néanmoins très bonne (et ce quel que soit le type de méthode, rapide par G^* ou lente par G , forcée avec α' ou libre avec α). Cette erreur est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} degrés, soit négligeable à la vue de l'incertitude expérimentale.
- Une incertitude expérimentale $\Delta\theta_{exp}$. Cette incertitude est la somme d'une erreur du au système expérimental $\Delta\theta_{syst}$ et d'une incertitude $\Delta\theta_{graph}$ sur la détermination graphique du facteur de forme F .

Pour un système réel, lors de la détermination de la moyenne d'une mesure sur N mesures au total, il est utile de définir une incertitude statistique $\Delta\theta_{stat}$, (8) due à la dispersion statistique des mesures autour de la moyenne. Cette dernière est définie comme la valeur maximale des bornes de l'intervalle au niveau de confiance bilatéral $1-\omega=95\%$ de la moyenne [12], [13], en fonction de l'écart-type d'échantillonnage s et de la variable de Student t selon (8).

$$\Delta\theta_{stat} = t_{\omega, N-1} \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\theta_i - \bar{\theta})^2}{N-1}} \quad (8)$$

Dans le cas d'un angle de contact à l'équilibre, la dispersion statistique de la mesure est grande car la surface admet localement des hétérogénéités de surfaces. En présence de ces systèmes, il convient de quantifier la dispersion statistique sur les angles d'avancée et de recul.

Il est alors possible de définir la précision $\Delta\theta_{tot}$ de la méthode de détermination de l'angle de contact d'une série de N mesures d'un système, comme le maximum entre l'erreur expérimentale (erreur $\Delta\theta_{syst}$ + incertitude graphique $\Delta\theta_{graph}$) et l'incertitude statistique $\Delta\theta_{stat}$ autour de la moyenne. Dans la plupart des cas, l'incertitude graphique est faible devant les deux autres. Le paramètre θ à mesurer est donc fourni selon la relation (9).

$$\theta \pm \Delta\theta_{tot}, \quad \Delta\theta_{tot} = \max\left(\left(\Delta\theta_{syst} + \Delta\theta_{graph}\right), \Delta\theta_{stat}\right) \quad (9)$$

D'une manière générale, le choix de la méthode d'optimisation n'a que peu d'importance devant la dispersion statistique des mesures autour de la moyenne, cette dernière étant principalement engendrée par la non-homogénéité locale des états de surfaces et la propreté des échantillons.

A3.7. Références

- [1] F. Bashforth & J.C Adams, « Theories of capillarity action », Cambridge University Press, (1983)
- [2] H. Bracou, « Etude hydrodynamique d'une colonne d'extraction, influence de la mouillabilité », Thèse CEA/INPT, chapitre 3, (1995)
- [3] E. Lefebvre Du Prey, « Méthode d'interprétation de la goutte posée pour mesurer la tension interfaciale et l'angle de contact », Revue de l'IFP 10153, p365-373, (1968)
- [4] J.F. Padday, A.Pitt, « Asymmetric meniscus profiles », Journal of Colloid and Interface Science, volume 38 issue 2, p323-334, (1972)
- [5] S.H. Anastasiadis et al., Journal of Colloid and Interface Science, volume 119, issue 1, p55-66, (1987)
- [6] Y. Rotenberg, L. Boruvka, A.W. Neumann, « Determination of surface-tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces », Journal of Colloid and Interface Science, Volume 93, issue 1, p169-183, (1983)
- [7] F.K. Skinner, Y. Rotenberg, A.W. Neumann, « Contact angle measurements from contact diameter of sessile drop by means of a modified axisymmetric drop-shape analysis », Journal of Colloid and Interface Science, Volume 130, issue 1, p25-32, (1989)
- [8] L.A. Girifalco, R.T. Good, « A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and application to interfacial tension », J ; Phys. Chem. 61(7). P904-909, (1957)
- [9] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury « The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces », Journal of Colloid and Interface Science, volume 111 issue 2, p378-390, (1986)
- [10] D. Petit, D. Maillet, « Techniques inverses et estimation de paramètres. Partie 1 », Techniques de l'ingénieur, A4515, (2008)
- [11] J.P. Corriou, « Optimisation », Support de cours de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries chimiques de Nancy, (2006)
- [12] J. Poirier, « Estimateurs et tests d'hypothèse », Techniques de l'ingénieur, R250, (1992)
- [13] J. Poirier, « Tables statistiques », Techniques de l'ingénieur, R270, (1992)

Analyse d'images par Matlab

Cette annexe se focalise sur la méthode d'analyse d'images associée à la détermination des grandeurs temporelles et géométriques de la goutte lors du rebond. Dans la mesure où le module traditionnel de traitement de l'image de Matlab (*Image Processing Toolbox*) n'était pas disponible, un algorithme alternatif de détection de contours a été programmé et optimisé pour la détection du profil d'une goutte isolée dans un milieu fortement contrasté.

A4.1. Détecter les contours

L'algorithme de détection des contours a évolué au cours de la thèse. La première méthode utilisée reposait sur quatre opérations successives : une numérisation de l'image, une accentuation des contours par application d'un filtre de Saubel (convolution de l'image par un Laplacien), un filtrage à seuil et une exclusion des contours non-pertinents. La figure (1) illustre la suite d'étapes de cette première méthode.

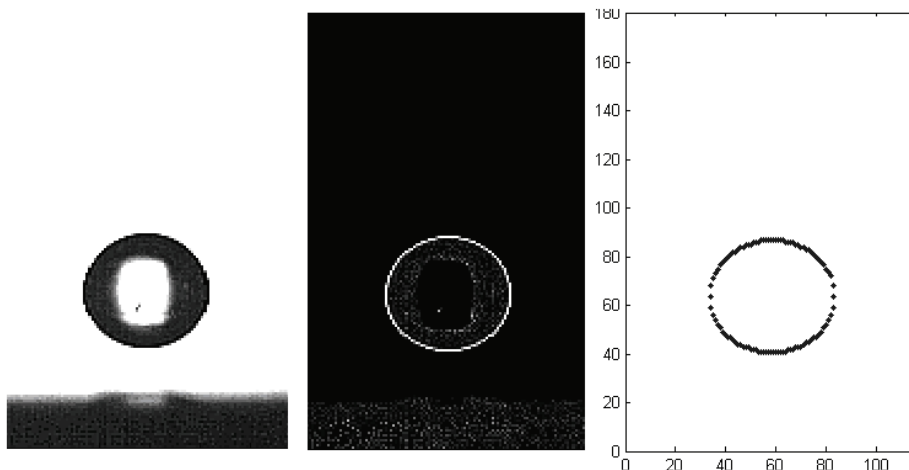


Figure 1– (a) Numérisation (b) application du Laplacien (c) filtrage et récupération des contours

Cette première méthode, performante pour des gouttes fortement contrastées et un milieu continu dénué de poussières se révèle nettement inadaptée en environnement un peu plus perturbé. Par ailleurs, elle nécessite un positionnement manuel de la ligne de base du support. Une méthode plus robuste a donc été programmée. Le résultat, visible en figure 2 est sans appel. Cette méthode repose sur une binarisation par bandes de l'image.

Soit la matrice d'intensité de l'image numérisé $IM(X,Z)$ (figure 2a) et soit $IMS(X,Z)$ l'image seuillée, que l'on remplit initialement de 0. On parcourt $IM(X,Z)$ dans une direction (X , ou Z). Si le minimum de la valeur des pixels d'une bande de $IM(X,Z)$ vaut au moins la valeur du seuil (paramétrable), alors on remplit la bande entière correspondante de $IMS(X,Z)$ par des 1. Le résultat de cette étape de seuillage est visible en figure 2b, la valeur du seuil ayant été adaptée ici pour détecter les résidus liquide environnant la goutte, tout en éliminant le bruit de fond).

Une fonction récursive érode ensuite progressivement la largeur de chaque bande de $IMS(X,Z)$ jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'une : celle correspondant à la goutte ou goutte + support comme dans le cas de la figure 2c. La bande du support peut être discriminée très simplement lorsque la goutte est loin de la surface, puisqu'elle correspond (si l'on parcourt l'image de haut en bas), à la première bande dont tous les pixels sont supérieurs au seuil.

Finalement, seule la bande correspondant à la goutte est isolée. Une opération logique $IM \& IMS$ entre les images 2a et 2c permet alors d'isoler le contour 2d.

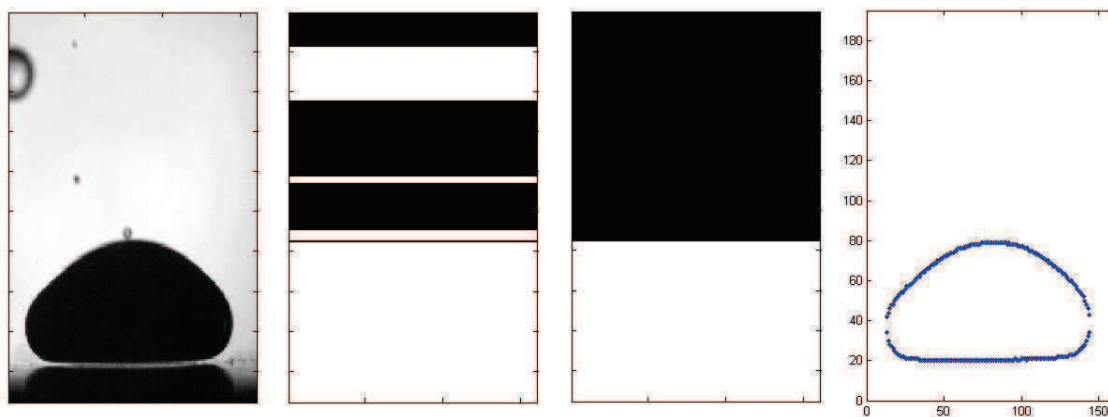


Figure 2- (a) Numérisation $IM(X,Z)$ (b) seuillage à bandes (c) érosion (d) récupération des contours

Quelque soit la méthode utilisée, un balayage de l'image permet d'accéder aux coordonnées (z_c, x_c) du contour avec une assez bonne précision pour une grande variété de gouttes comme l'illustre la figure 3 ci-dessous.

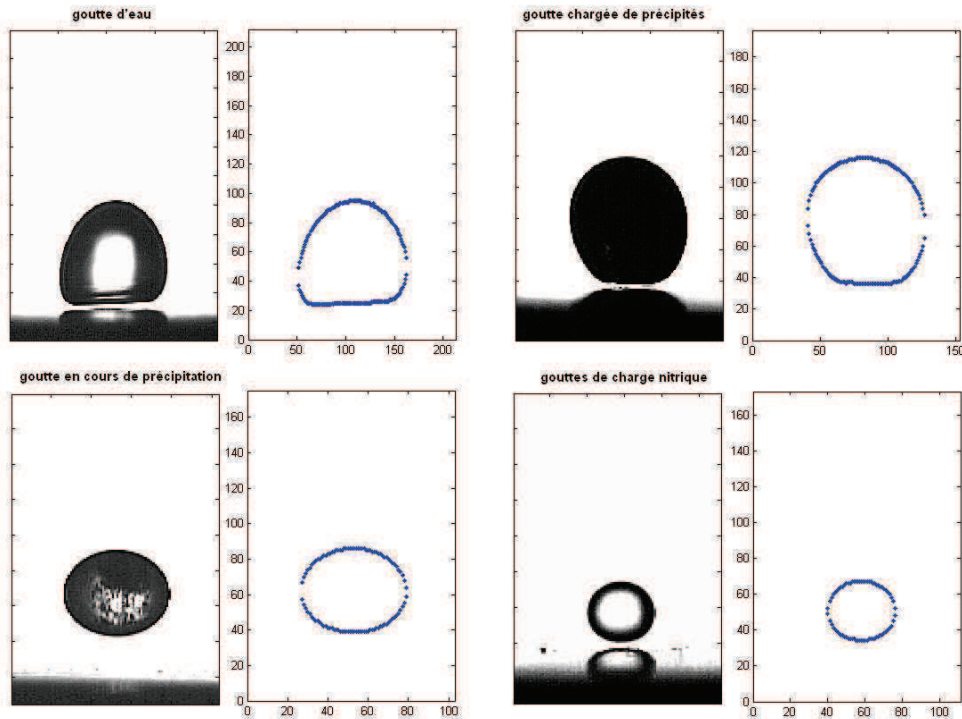


Figure 3– Exemple de détections de contours

Comme il est possible de le voir en regardant ces résultats, la dernière étape de balayage de l'image entraîne un défaut de définition du profil au niveau des extrémités et un nombre de points de contours variables d'une image sur l'autre (notamment lors de l'étalement de la goutte). Cette lacune est corrigée par une interpolation des points du contour en N_p points équidistants. La figure 4 illustre cette étape d'interpolation pour différentes valeurs de N_p .

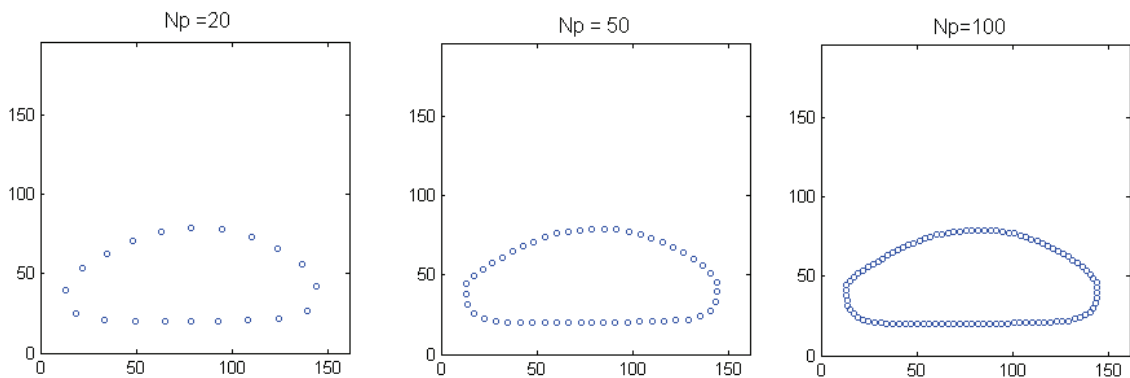


Figure 4– interpolation équidistante des points du contour

A4.2. Suivre la trajectoire de la goutte au cours du temps

Une fois les N_p points du profil de contour (z_c , x_c) déterminés, il est nécessaire d'évaluer la position (z_g , x_g) du centre de gravité de la goutte. L'algorithme mis en

place est simple et consiste à calculer le barycentre de la surface interne délimitée par les contours de la goutte. Ce faisant, chaque point de cette surface possède le même poids et de part l'axisymétrie du problème, le barycentre de la surface est le barycentre de la goutte.

En maillant radialement la surface de N_r points équidistants, il est possible de séparer la surface interne en portion élémentaires de fluides et d'en calculer la position des barycentres. Cette option a pour finalité de prendre en compte l'anisotropie du champ de vitesses associées à la déformation du profil de la goutte. La figure 5 illustre cette étape pour $N_p=20$ points de profil et différentes valeurs de N_r . Par définition le centre de gravité de la goutte correspond donc au cas $N_r=0$.

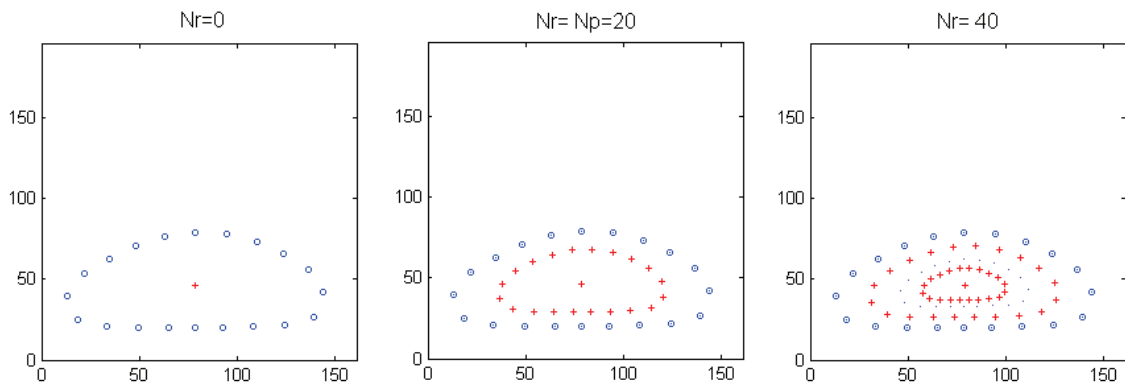


Figure 5– interpolation équidistante radiale et calcul des centres de gravité

La position du centre de gravité ayant été déterminée pour une image à l'instant t , il est alors aisé de suivre sa trajectoire au cours du rebond comme illustré dans le mémoire au chapitre 5.3.2.

A4.3. Déterminer les paramètres géométriques de la goutte

Il est nécessaire, dans l'optique d'évaluer le terme énergétique de déformation de surface d'accéder à la surface de peau de la goutte ou bien à son volume. La principale difficulté de ce calcul réside dans l'approximation géométrique faite sur la forme des gouttes quelque soit le temps du rebond considéré.

Deux diamètres expérimentaux sont distingués au cours du temps en utilisant les points interpolés du contour : le diamètre horizontal $dp_H(t)$ et le diamètre vertical $dp_V(t)$. Trois hypothèses sur la forme de la goutte s'affrontent alors.

Soit la goutte est assimilable à une sphère de diamètre dp_H (cette hypothèse a du sens lors de la période de chute à vitesse constante). Soit la goutte est un ellipsoïde aplati (oblate spheroid) repéré par son grand rayon $dp_H/2$, son petit rayon $dp_V/2$ et son excentricité $e=(dp_H^2-dp_V^2)^{0.5}/dp_H$. Soit la goutte est de forme quelconque mais axisymétrique de révolution π .

Les surfaces externes et volumes de la sphère (1-2) et de l'ellipsoïde aplati (3-4) sont obtenus simplement.

$$S_{sphère} = \pi dp_H^2 \quad (1) \qquad S_{ellipsoïde} = \frac{\pi dp_H^2}{2} + \frac{\pi dp_V^2}{4e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) \quad (3)$$

$$V_{sphère} = \frac{\pi dp_H^3}{6} \quad (2) \qquad V_{ellipsoïde} = \frac{\pi}{6} dp_H^2 dp_V e \quad (4)$$

Dans le dernier cas, la surface de peau et le volume de la goutte sont évalués de manière intégrale comme la somme des surfaces élémentaires dS_i et des volumes élémentaire $dV_{i,r}$ sur chaque demi-profil $P_{i=1:N_p/2}$ de contour solution comme illustré par la figure 6. Les volumes élémentaires sont calculés en utilisant le théorème de Guldin, et représentent donc des tores de section triangulaire dans le cas où $N_r=0$, et des tores de sections trapézoïdale et triangulaire dans le cas où $N_r>0$. Le nombre N_p de points de contour est choisi suffisamment grand ($N_p>60$) pour pouvoir assimiler l'arc de courbe entre chaque couple de points (P_{i-1}, P_i) à une portion de droite.

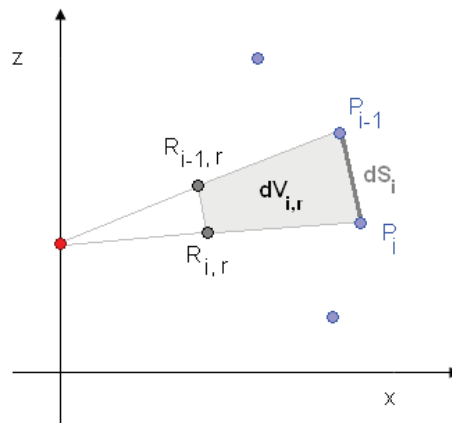


Figure 6 – surface élémentaire dS

Dans le cas de l'exemple type de la goutte d'eau de 2.6 mm de diamètre initial, les profils d'évolution des surfaces et de volumes correspondant aux trois hypothèses sont illustrés au cours du rebond par les figures 7 et 8. L'hypothèse de la sphère conduit à une surestimation de la surface externe et du volume, même pendant la période de chute à vitesse constante, ce qui s'explique par le tassement de la goutte lors de cette période, phénomène abordé au chapitre 6.1.1. L'hypothèse de forme de l'ellipsoïde aplati conduit lui à une bonne estimation de la surface (hors période de déformation de la goutte) mais conduit à un calcul du volume visiblement peu pertinent. En définitive, seul le calcul intégral (effectué ici avec $N_p=60$ et $N_r=0$) permet d'accéder à une évaluation cohérente de la surface de peau et du volume de la goutte. Concernant ce dernier, il est possible de voir une légère augmentation du volume intégral au cours du temps ($\sim +3\%$ au temps final). Cette erreur numérique générique redondante dans le calcul complexe des volumes élémentaires n'a malheureusement pas pu être isolé dans le code source du programme.

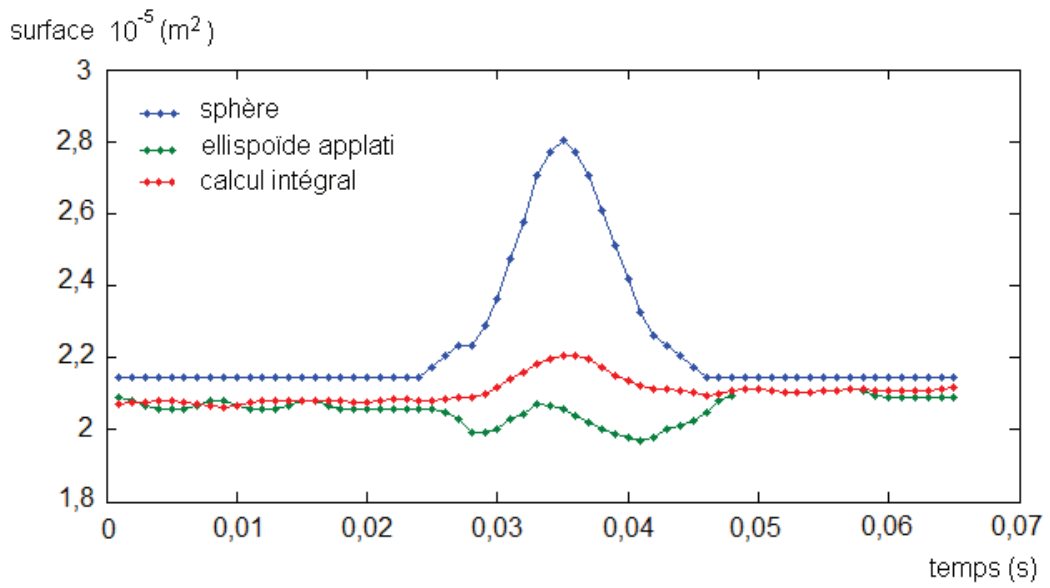


Figure 7 – profil d'évolution de la surface de peau de la goutte – comparaison des trois méthodes de calcul

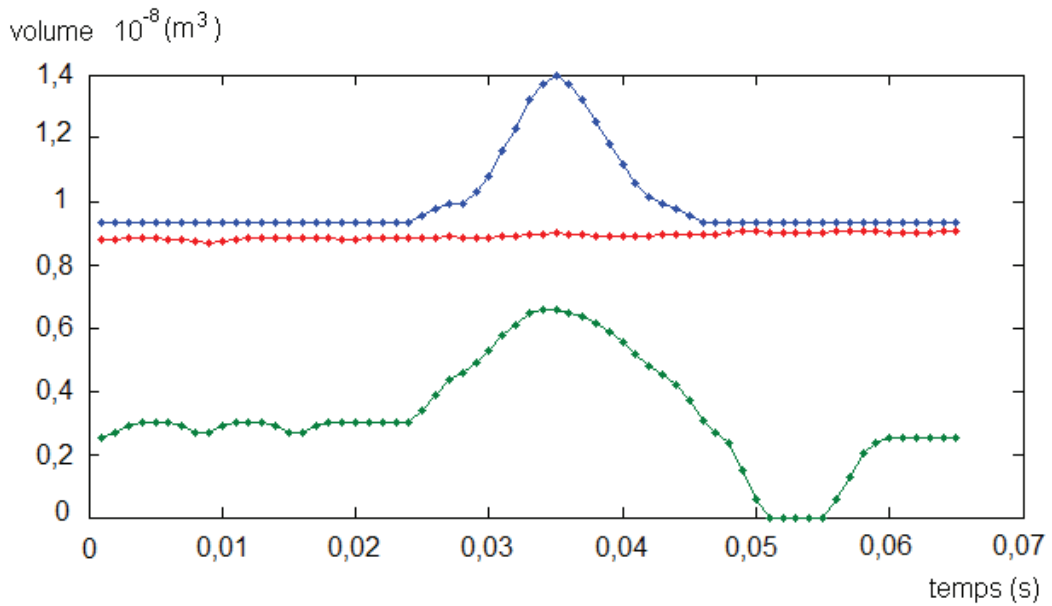


Figure 8 – profil d'évolution du volume de la goutte – comparaison des trois méthodes de calcul

Point de fonctionnement du pilote d'étude

Caractéristiques du procédé - $T = 18-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	ordre de grandeur
débit de charge (cm^3/h) - 24 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 1,5 mol/L	500
débit de complexant (cm^3/h) - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,7 mol/L	500
débit de phase organique (cm^3/h) - TPH	2000
section d'écoulement du fût (cm^2)	1,8
section d'écoulement en partie ouverte des garnissages (cm^2)	0,45 (25% du fût)
espacement des garnissages de type plateaux tronqués (cm)	1
débit spécifique aqueux ($\text{L}/\text{h}/\text{cm}^2$ de section de colonne)	60
débit spécifique organique ($\text{L}/\text{h}/\text{cm}^2$ de section de colonne)	120
taux de rétention α (fraction volumique moyenne de phase dispersée) (%)	3 – 6
vitesse de glissement des gouttes (cm/s)	0 – 20
vitesse absolue de la phase continue en parties tronquées du garnissage (cm/s)	5 – 40
vitesse absolue de la phase dispersée / garnissages fixes en parties tronquées du garnissage (cm/s)	0 – 60
diamètre moyen volumique $d_{4,3}$ des gouttes de l'émulsion (mm)	1 – 5

Tableau 2- Paramètres hydrodynamiques et grandeurs opératoires d'un essai type [1]

Grandeurs physico-chimiques	acide oxalique (6,5 % <i>mass</i>)	charge nitrique (9 % <i>mass</i>)	TPH
masse volumique (<i>kg/m³</i>)	1027,3 ^{*1}	1091,1 ^{*1}	758,6 ^{*1}
viscosité dynamique (<i>mPa.s</i>)	1,339 ^{*2}	1,04 ^{*2}	1,38 ^{*3}
tension interfaciale phase aqueuse / phase organique (<i>mN/m</i>)	45 (+/- 0,7) ^{*4}	45 (+/- 0,4) ^{*4}	/
tension superficielle avec l'air (<i>mN/m</i>)	71 (+/- 0,1) ^{*4}	72 (+/- 0,4) ^{*4}	/

Tableau 2- Grandeurs physico-chimiques des phases en présence (291-295 K)

^{*1}: mesurée au densimètre (Anton-Paar DMA 48, isotherme 20°C). ^{*2}: extrapolée des données de base de l'acide nitrique pur 9 % massique (1,5 mol/L) [2]. ^{*3}: extrapolée des données de base pour le calcul des opérations d'extraction [3-4]. ^{*4}: mesurée expérimentalement à partir de la méthode de goutte tombante (LAUDA TVT2, isotherme 22°C).

nombre adimensionnels	gouttes du procédé
rapport de densité Φ_ρ	1,3 - 1,4
rapport de viscosité Φ_μ	0,7 - 1
nombre de Morton Mo (10^{-10})	1,82 - 2,26
nombre de Reynolds Re	0 - 550
nombre de Weber We	0 - 3
nombre de Bond Bo	0,06 - 1,8

Tableau 3- Nombres adimensionnels caractéristiques du procédé

- [1] R. Picard, « Caractérisation du mélange axial dans une colonne pulsée – application à la précipitation d'un oxalate de cérium », rapport de stage Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Nancy, (2007)
- [2] R.H. Perry, C.H. Chilton, « Chemical engineers Handbook », 5th Edition, s3-65
- [3] B. Boulis, R. Darmon, Y. Caseau, « Données de base pour le calcul des opérations d'extraction », NT SDP/82.07, (1982)
- [4] J.Y. Lanoé « Recueil des données physiques et thermodynamiques du TBP des diluants et mélanges », NT SCPR/85/227, (1985))

Lit fluidisé émulsif triphasique [1]

BUREAU DE PARIS
PARIS HEAD OFFICE.

DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS

n° **11 51610**
du **28.02.2011**

pour : **PROCEDE DE PRECIPITATION D'UN OU PLUSIEURS SOLUTES**

Inventeur(s) : **PICARD Romain - DUHAMET Jean - ODE Denis**

au nom de : **Commissariat à l'énergie atomique
et aux énergies alternatives**

SP 38485 FG
FD 12244

PROCEDE DE PRECIPITATION D'UN OU PLUSIEURS SOLUTES**DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention a trait à un procédé de
5 précipitation d'un ou plusieurs solutés contenu(s) dans
une phase liquide.

Elle trouve application dans le traitement
et le recyclage des combustibles nucléaires usés, où
elle présente un intérêt tout particulièrement pour la
10 préparation oxalique des actinides pouvant se situer en
aval d'un procédé de traitement des combustibles
nucléaires, notamment en vue de récupérer l'uranium et
le plutonium actuellement présents dans les
combustibles usés.

15 Plus précisément, le procédé de traitement
des combustibles nucléaires usés peut comprendre, après
les étapes classiques de dégainage et de dissolution
dans de l'acide nitrique concentré, plusieurs cycles de
purification, et notamment trois cycles, à savoir :

20 - un premier cycle qui vise à décontaminer
conjointement l'uranium et le plutonium vis-à-vis de
deux actinides(III), l'américium et le curium, ainsi
que de la majeure partie des produits de fission, et à
réaliser une partition de l'uranium et du plutonium en
25 deux flux ; et

- deux cycles complémentaires, dénommés
respectivement « *deuxième cycle uranium* » et « *deuxième
cycle plutonium* » et qui visent à purifier séparément
l'uranium et le plutonium après leur partition.

Le plutonium ainsi isolé est ensuite soumis à une étape de précipitation oxalique, pour donner un précipité d'oxalate de plutonium $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, lequel précipité peut être ensuite transformé en oxyde de plutonium.

Une des difficultés des procédés de précipitation, et en particulier du procédé de précipitation oxalique, réside dans la nature collante du précipité, dont une partie peut adhérer aux parois du réacteur, dans lequel la réaction de précipitation est mise en œuvre.

Les procédés de précipitation mis en œuvre dans l'art antérieur peuvent être réalisés dans de nombreux types de réacteurs.

Des réacteurs de conception simple peuvent être des réacteurs du type cristalliseur et des réacteurs du type vortex.

Les réacteurs du type cristalliseur reposent sur le principe d'une augmentation progressive de la sursaturation de la solution de précipitation engendrant une cristallisation du soluté à précipiter, ce type de réacteur fonctionnant classiquement selon un mode discontinu, ce qui limite leur utilisation dans l'optique de réaliser une précipitation à l'échelle industrielle. Pour pallier cet inconvénient, une solution consiste à multiplier les réacteurs et à les faire fonctionner en parallèle et en décalé.

Les réacteurs du type Vortex, tels que définis, par exemple, dans US 395,988 et US 4,464,341, sont constitués classiquement d'un récipient en verre, dont le contenu est agité par la rotation d'un barreau

intérieur, qui crée un vortex à la double fonction de confiner, au sein d'une phase aqueuse, le précipité éloigné des parois en verre et de garantir un temps de séjour suffisant pour autoriser la croissance des grains du précipité, afin de le rendre moins collant. Toutefois, ces réacteurs sont sujets à des encrassements périodiques et il est difficile de prévoir pour ceux-ci la garantie d'un régime sous-critique lorsqu'on veut augmenter les dimensions de ces réacteurs.

Des réacteurs de conception plus complexe ont également été envisagés, parmi lesquels on peut citer les réacteurs dits « à colonne pulsée », tels que décrits dans FR 2905283, mettant en œuvre un système à contre-courant pulsé et un confinement du précipité par une phase organique dans une colonne à garnissage interne, avec toutefois les limitations suivantes :

*l'utilisation d'un garnissage interne pour la colonne nécessaire à l'établissement du cisaillement et à la rencontre des réactifs augmente de manière importante la surface exposée au précipité, ce qui peut engendrer, malgré tout, l'adhésion du précipité à la surface exposée, sauf à revêtir systématiquement la surface du garnissage par des matériaux très hydrophobes ;

*l'utilisation d'un système à contre-courant pulsé crée des zones mortes dans la colonne, où les gouttes peuvent venir adhérer au garnissage de la colonne, générant ainsi un dépôt de précipité.

Il subsiste donc un besoin pour un procédé de précipitation d'un ou plusieurs solutés ne présentant pas les inconvénients suivants :

5 -l'adhérence du précipité formé aux parois du réacteur, générant à terme un encrassage de celui-ci ;

-l'obligation de revêtir les parois du réacteur d'un revêtement hydrophobe pour limiter l'adhérence du précipité sur celles-ci ;

10 -l'apparition de zones mortes dans le réacteur de précipitation à l'origine de l'encrassage du réacteur dans ces zones.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

15 Ainsi, l'invention a trait à un procédé de précipitation d'au moins un soluté dans un réacteur comprenant :

a) une étape de mise en contact en co-courant dans un réacteur d'une première phase liquide comprenant le soluté, d'une deuxième phase liquide
20 comprenant un réactif de précipitation du soluté, moyennant quoi l'on obtient un mélange comprenant, en suspension, des particules de précipité, et d'une troisième phase liquide constituant une phase dispersante pour ledit mélange ; et

25 b) une étape de fluidisation par la troisième phase du mélange mentionné à l'étape a).

De par la nature de ses étapes, le procédé de l'invention présente les avantages suivants :

30

-l'absence d'adhérence du précipité aux parois du réacteur grâce au confinement du mélange comprenant les particules de précipité par une troisième phase liquide et la fluidisation du mélange par cette même troisième phase liquide qui empêche toute stagnation de ces particules au niveau des parois et permet un rebond des gouttes renfermant lesdites particules à la surface des parois ;

-la possibilité de régler au mieux le temps de séjour du mélange dans le réacteur, grâce à la souplesse du régime de fluidisation (en jouant notamment sur le débit de la troisième phase liquide, pour obtenir une précipitation optimale du soluté), ce temps de séjour pouvant être choisi de sorte à obtenir des grains de précipité de taille importante, moyennant quoi ils n'adhéreront pas aux parois du réacteur ;

-une grande souplesse de mise en œuvre avec la possibilité d'adapter le procédé en fonction du ou des solutés que l'on souhaite précipiter par le choix approprié d'une deuxième phase liquide et d'une troisième phase liquide, dès lors qu'elles souscrivent aux critères de l'invention.

Comme mentionné ci-dessus, le procédé de l'invention comprend une première étape a) consistant à mettre en contact en co-courant dans un réacteur une première phase liquide comprenant le soluté, une deuxième phase liquide comprenant un réactif de précipitation du soluté, moyennant quoi l'on obtient un mélange comprenant, en suspension, des particules de précipité, et une troisième phase liquide constituant une phase dispersante pour ledit mélange.

Avantageusement, la première phase liquide et la deuxième phase liquide sont miscibles entre elles, tandis que la troisième phase liquide est immiscible avec le mélange comprenant la première phase
5 liquide et la deuxième phase liquide.

On précise que par co-courant, on entend que la première phase liquide, la deuxième phase liquide et la troisième phase liquide circulent dans le même sens, ce qui implique qu'elles soient injectées
10 dans le réacteur selon un mode qui permette cette circulation à co-courant.

Ainsi, d'un point de vue pratique, dans le cas notamment où la densité du mélange de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide est
15 supérieure à celle de la troisième phase liquide, la première phase liquide, la deuxième phase liquide et la troisième phase liquide peuvent être injectées dans un réacteur, par exemple, au niveau d'une partie inférieure de celui-ci, cette partie inférieure
20 constituant une zone d'injection. Par exemple, l'entrée de la première phase liquide et l'entrée de la deuxième phase liquide peuvent être disposées à la même hauteur de la zone d'injection et situées en vis-à-vis, moyennant quoi, lors de l'injection simultanée de ces
25 deux phases, la mise en contact de ces deux phases est instantanée formant ainsi spontanément un mélange comprenant, en suspension, les particules de précipité. Quant à la troisième phase liquide, selon cette configuration, l'entrée de cette dernière peut être
30 située, dans la zone d'injection à une hauteur

inférieure de celle des entrées de la première phase liquide et la deuxième phase liquide.

Dans le cas où la densité du mélange de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide est inférieure à la densité de la troisième phase liquide, la première phase liquide et la deuxième phase liquide et la troisième phase liquide peuvent être injectées dans un réacteur, par exemple, au niveau d'une partie supérieure de celui-ci, cette partie supérieure constituant une zone d'injection. Par exemple, l'entrée de la première phase liquide et l'entrée de la deuxième phase liquide peuvent être disposées à la même hauteur de la zone d'injection et situées en vis-à-vis, moyennant quoi, lors de l'injection simultanée de ces deux phases, la mise en contact de ces deux phases est instantanée formant ainsi spontanément un mélange comprenant, en suspension, les particules de précipité. Quant à la troisième phase liquide, selon cette configuration, l'entrée de cette dernière peut être située, dans la zone d'injection, au-dessus des entrées de la première phase liquide et la deuxième phase liquide.

L'injection de la première phase liquide, de la deuxième phase liquide et de la troisième phase liquide peut être effectuée en mode continu ou encore en mode semi-continu, ce qui signifie, pour ce dernier cas, que l'une au moins des phases liquides susmentionnées est injectée en mode continu et une au moins des phases liquides susmentionnées est injectée en mode discontinu (par exemple, par injection périodique du type créneau, type rampe ou type Dirac).

On précise que, par phase dispersante, on entend que la troisième phase liquide est apte à faire en sorte que le mélange formé par la mise en contact de la première phase liquide et de la deuxième phase
5 liquide au sein duquel du précipité est formé soit dispersé sous forme de gouttes au sein de la troisième phase liquide, cette troisième phase liquide étant généralement choisie de sorte à être immiscible avec le mélange résultant de la première phase liquide et la
10 deuxième phase liquide.

L'étape de mise en contact a) est effectuée classiquement par injection d'une première phase liquide, d'une deuxième phase liquide et d'une troisième phase liquide dans une zone du réacteur
15 spécifique, par exemple, une partie inférieure dudit réacteur (dite zone d'injection) ou une partie supérieure dudit réacteur, sachant que le débit d'alimentation pour la troisième phase liquide doit être, de préférence, supérieur à celui de la première
20 phase liquide et/ou de la deuxième phase liquide, pour que la troisième phase liquide puisse assurer la fluidisation du mélange résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide.

Qui plus est, le choix d'un tel débit
25 d'alimentation pour la troisième phase liquide va permettre, en outre, aux grains de précipité formés par réaction entre la première phase et la deuxième phase liquide de ne pas adhérer aux parois du réacteur.

Lors de la mise en œuvre de l'étape a),
30 comme déjà mentionné ci-dessus, la première phase liquide et la deuxième phase liquide vont réagir entre

elles pour former un mélange comprenant un précipité du soluté, lequel mélange va être entraîné par la troisième phase liquide en régime de lit fluidisé (correspondant à l'étape b) susmentionnée et dénommé également fluidisation).

On précise que, par fluidisation, on entend le fait de mettre en suspension des gouttes chargées de particules de précipité formées dans un écoulement fluide ascendant, lesdites gouttes chargées de particules constituant le lit fluidisé, l'écoulement fluide ascendant étant constitué par la troisième phase liquide.

De l'utilisation d'un régime de lit fluidisé découle notamment une augmentation de taille de ces particules, ce qui permet d'éviter une adhérence de ces particules aux parois, en plus du fait que cette adhérence est également empêchée grâce au confinement généré par la troisième phase liquide.

Outre les étapes a) et b), le procédé peut comprendre une étape de sédimentation du mélange issu de l'étape b), cette étape de sédimentation pouvant être réalisée par simple décantation, cette étape de sédimentation pouvant être suivie d'une étape de recueil dudit précipité.

L'étape de recueil peut être typiquement réalisée en soutirant les particules de précipité ayant sédimenté. Ce recueil peut être suivi d'opérations de séparation solide-liquide du type filtrations, centrifugations ou autres, de sorte à débarrasser les particules de précipité de la phase liquide susceptible d'avoir été soutirée avec elles, ainsi que d'opérations

de lavage et/ou de séchage.

Le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, une étape de recyclage de la troisième phase liquide, qui peut être réinjectée au niveau de la zone
5 d'injection mentionnée ci-dessus.

Le procédé de l'invention est, avantageusement, mis en œuvre, notamment dans le cas où la densité du mélange de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide est supérieure à celle de
10 la troisième phase liquide, dans un réacteur à lit fluidisé d'axe principal vertical comprenant :

-une partie inférieure (dite, également, partie basse) dévolue à l'injection de la première phase liquide, la deuxième phase liquide et de la
15 troisième phase liquide ;

-une partie intermédiaire (dite, également, partie centrale) dévolue à la fluidisation du mélange résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide par la troisième phase liquide ;
20 et

-une partie supérieure (dite, également, partie haute) dévolue à la sédimentation du précipité formé.

A l'inverse, dans le cas où la densité du
25 mélange de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide est inférieure à celle de la troisième phase liquide, le procédé peut être, avantageusement, mis en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé d'axe principal vertical comprenant :

-une partie supérieure (dite, également, partie haute) dévolue à l'injection de la première phase liquide, la deuxième phase liquide et de la troisième phase liquide ;

5 -une partie intermédiaire (dite, également, partie centrale) dévolue à la fluidisation du mélange résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide par la troisième phase liquide ;
et

10 -une partie inférieure (dite, également, partie basse) dévolue à la sédimentation du précipité formé.

Lorsque le procédé de l'invention est dédié à la précipitation oxalique des actinides, notamment
15 dans le cadre du traitement de combustibles usés, le précipité formé dans le cadre de ce procédé est un précipité d'oxalate d'actinide(s).

Dans ce cas de figure :

-la première phase liquide est,
20 classiquement une solution aqueuse comprenant, comme soluté, au moins un élément actinide (cette solution étant dénommée ci-après « solution d'actinide(s) » ;

-la deuxième phase liquide est,
classiquement, une solution aqueuse comprenant un
25 réactif de précipitation du ou des éléments actinides présents dans la première phase liquide, ce réactif de précipitation étant l'acide oxalique (cette solution étant dénommée ci-après « solution oxalique ») ; et

-la troisième phase liquide est,
30 classiquement, une solution organique comprenant un

solvant organique immiscible avec la première phase liquide et la deuxième phase liquide, ce solvant organique pouvant être du dodécane ou du tétrapropylène hydrogéné (connu sous l'abréviation TPH).

5 La solution d'actinide(s) contient, classiquement, le ou les actinides sous la forme de nitrate(s), vu que c'est sous cette forme que ces éléments sont généralement produits par les usines de traitement des combustibles nucléaires usés.

10 En particulier, lorsque le procédé de l'invention s'inscrit dans le traitement des combustibles usés, les actinides concernés peuvent être l'uranium, le plutonium, le neptunium, le thorium, l'américium et/ou le curium.

15 En particulier, il peut s'agir d'uranium, de plutonium, de neptunium, d'américium et/ou de curium, lorsque les précipités d'oxalates formés sont destinés à être transformés en un composé d'actinide(s) utile pour la fabrication de pastilles de combustibles
20 nucléaires, du type oxyde, carbure ou nitrure.

L'invention va être, à présent, décrit au regard du mode de réalisation particulier qui suit, ce mode de réalisation étant donné à titre illustratif et non limitatif.

25 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 est un schéma illustrant un réacteur approprié pour la préparation d'un précipité d'oxalate de cérium conformément au procédé de l'invention.

La figure 2 est un schéma illustrant en détail de la partie inférieure du réacteur (constituant la zone d'injection) illustré sur la figure 1.

Les figures 3 à 5 correspondent à des clichés pris au niveau de la partie intermédiaire du réacteur (première partie verticale) pour différents modes de fonctionnements exposés dans l'exemple ci-dessous.

10 **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

EXEMPLE : Précipitation d'oxalate de cérium

Pour réaliser des essais relatifs à la précipitation d'oxalate de cérium, on utilise le réacteur 1, qui est représenté schématiquement sur la figure 1.

Ce réacteur en verre d'axe principal vertical se compose de trois parties :

-une partie inférieure 3 constituant la zone d'injection de la première phase liquide consistant en une solution aqueuse comprenant du cérium sous forme de nitrate de cérium, de la deuxième phase liquide consistant en une solution oxalique et de la troisième phase liquide consistant en une solution organique de tétrapropylène hydrogéné, cette partie inférieure étant représentée en vue de détail sur la figure 2 ;

-une partie intermédiaire 5 dévolue à la fluidisation du mélange en émulsion résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide

par la troisième phase liquide, cette partie intermédiaire consistant en un tube cylindrique comprenant une première partie verticale 7 à section droite constante (de 15 mm de diamètre) qui présente
5 une courbure 9 et une deuxième partie verticale 11 ;

-une partie supérieure 13 dévolue à la récupération par sédimentation du précipité formé, consistant en un décanteur, dans lequel plonge l'extrémité ouverte de la deuxième partie verticale 11
10 du tube constitutif de la partie intermédiaire du réacteur.

Plus précisément, la partie inférieure, représentée en vue de détail sur la figure 2, est constituée d'un tube cylindrique de section circulaire constante (de 15 mm de diamètre) fermé au niveau de son
15 extrémité inférieure 15.

Les réactifs, c'est-à-dire la solution organique de tétrapropylène hydrogéné (constituant la troisième phase liquide), la solution comprenant du
20 cérium (constituant la première phase liquide) et la solution oxalique (constituant la deuxième phase liquide), sont introduits dans cette partie inférieure via :

-une buse verticale 17 traversant
25 l'extrémité inférieure du tube et alimentant la partie inférieure du réacteur en solution organique via une vanne 18 ;

-deux buses 19 et 21 situées à mi-hauteur de la zone d'injection et diamétralement opposées l'une
30 à l'autre, ces buses 19 et 21 étant constituées d'un tube en verre horizontal en partant de son entrée et

finissant sous forme coudée au niveau de la sortie (correspondant à la partie de la buse qui pénètre dans la partie inférieure du réacteur), ces buses alimentant la partie inférieure du réacteur respectivement en solution oxalique et en solution comprenant du cérium.

La partie inférieure 3 du réacteur est également munie, au niveau de son extrémité inférieure, d'une canule 23 permettant de purger le réacteur, cette canule étant reliée à une conduite 25 munie d'une vanne 27.

La buse verticale 17 est reliée à un réservoir d'alimentation 29 en solution organique via une conduite 31 munie d'une pompe 33 permettant de régler le débit d'alimentation de la solution organique.

Les buses 19 et 21 sont, quant à elles, respectivement reliées à un réservoir d'alimentation en solution oxalique 35 et un réservoir d'alimentation en solution comprenant du cérium 37 via des conduites 39 et 41 munies également de pompes 43 et 45 et de vannes 47 et 49, qui vont permettre de régler le débit d'alimentation de la solution oxalique et de la solution comprenant du cérium.

C'est dans cette partie inférieure du réacteur que se produit la mise en contact de la solution oxalique et de la solution comprenant du cérium, ce qui entraîne la génération in-situ d'un précipité d'oxalate de cérium au sein d'un mélange de phases aqueuses issues de la première et deuxième phases liquides, ce mélange étant ensuite entraîné en direction de la partie intermédiaire du réacteur via la

solution organique, qui confine ce mélange au sein de gouttelettes dispersées dans la solution organique.

Comme il ressort des figures 1 et 2, le réacteur ne comporte pas d'agitateur, le mélange des différentes phases étant assuré uniquement par les débits d'alimentation de ce réacteur en ces différentes phases.

Comme évoqué ci-dessus, la partie intermédiaire consiste en un tube cylindrique vertical à section droite constante (de 15 mm de diamètre), qui prolonge le tube constitutif de la partie inférieure du réacteur, sur une hauteur de 1 m (constituant ainsi une première partie verticale), au-delà de laquelle ce tube présente une courbure conduisant à une deuxième partie verticale dont l'extrémité plonge dans la partie supérieure du réacteur, le tube conservant la même section sur toute sa longueur.

Enfin, la partie supérieure du réacteur consiste en un décanteur présentant une grille permettant de forcer la coalescence des fines (correspondant aux gouttelettes très fines) pouvant être entraînées par la solution organique pendant l'opération de décantation, une sortie munie d'une vanne dans sa partie inférieure rétrécie permettant l'évacuation du précipité et pouvant constituer également une ligne de purge du décanteur et une sortie munie d'une vanne permettant l'évacuation des eaux mères oxaliques.

Dans sa partie supérieure, le décanteur comporte également une surverse permettant à la

totalité de la phase organique d'être réacheminée vers le réservoir de phase organique 29 via une conduite 63.

Trois essais (respectivement A, B et C) ont été réalisés en condition de précipitation collante à partir d'une première phase liquide (une solution aqueuse nitrate (1,5 N) de nitrate de cérium présentant une concentration de 24 g/L), une deuxième phase liquide (une solution aqueuse oxalique présentant une concentration de 0,7 mol/L) et une troisième phase liquide (une solution organique de tétrapropylène hydrogène).

Le premier essai A est réalisé avec les débits de phases liquides suivants :

- *0,4 L/h de nitrate de cérium (III) ;
- *0,4 L/h d'acide oxalique ; et
- *100 L/h de TPH.

Sur le cliché représenté sur la figure 3 pris au niveau de la partie intermédiaire du réacteur (plus précisément, la première partie verticale avant courbure), il est observé une distribution relativement monodisperse de gouttelettes (résultant du mélange de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide), au sein desquelles il est possible de distinguer le précipité en formation.

Le deuxième essai B est réalisé en diminuant le débit de phase organique par rapport à l'essai A, les débits respectifs des phases liquides étant les suivants :

- *0,4 L/h de nitrate de cérium (III) ;
- *0,4 L/h d'acide oxalique ; et

*80 L/h de TPH.

Sur le cliché représenté sur la figure 4 pris au même niveau du réacteur que pour la figure 3, on observe l'apparition de macrogouttes, dans lesquelles il est possible de distinguer le précipité en train de se déposer à l'intérieur de celles-ci.

Le troisième essai C est réalisé en diminuant encore le débit de phase organique par rapport à l'essai B, les débits respectifs des phases liquides étant les suivants :

*0,4 L/h de nitrate de cérium (III) ;

*0,4 L/h d'acide oxalique ; et

*60 L/h de TPH.

Sur le cliché représenté sur la figure 5, on observe que des macrogouttes commencent à se rassembler et à s'organiser pour former des amas de gouttes chargées de précipité. Ces amas, qui se forment de manière cyclique, délimitent des zones espacées où se produit la précipitation. Ces amas ont classiquement une vitesse de déplacement par rapport à la solution organique plus faible que les macrogouttes et sont entraînés vers le haut selon un mode d'écoulement du type piston pur.

Ce dernier mode est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir un confinement stable des amas de précipité par la solution organique et un long temps de séjour dans le réacteur.

Qui plus est, ce mode de fonctionnement permet d'absorber des débits d'alimentation en première phase liquide (celle comprenant du nitrate de cérium) relativement élevé.

- 5 Ainsi, il a été déterminé pour des débits d'alimentation en première phase liquide allant de 200 mL/h à 1000 mL/h, les points de fonctionnement suivants pour l'apparition d'amas de précipité :

Débit d'alimentation en première phase liquide (en mL/h)	Débit d'alimentation en deuxième phase liquide (en mL/h)	Débit d'alimentation en troisième phase liquide (en L/h)
200	200	50-55
400	400	55-60
800	800	70-75
1000	1000	80-85

REVENDICATIONS

1. Procédé de précipitation d'au moins un soluté dans un réacteur comprenant :

5 a) une étape de mise en contact en co-courant, dans un réacteur, d'une première phase liquide comprenant le soluté, d'une deuxième phase liquide comprenant un réactif de précipitation du soluté, moyennant quoi l'on obtient un mélange comprenant, en
10 suspension, des particules de précipité, et d'une troisième phase liquide apte à constituer une phase dispersante pour ledit mélange ; et

b) une étape de fluidisation par la troisième phase du mélange mentionné à l'étape a).

15

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première phase liquide, la deuxième phase liquide sont miscibles entre elles, tandis que la troisième phase liquide est immiscible avec le mélange
20 comprenant la première phase liquide et la deuxième phase liquide.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la première phase liquide et la deuxième
25 phase liquide sont injectées dans le réacteur à la même hauteur de celui-ci, tandis que la troisième phase liquide est injectée dans le réacteur à une hauteur inférieure à celle de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide, l'injection de la première
30 phase liquide, de la deuxième phase liquide et de la troisième phase liquide étant réalisée dans une partie

inférieure du réacteur constituant une zone d'injection.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la première phase liquide et la deuxième phase liquide sont injectées dans le réacteur à la même hauteur de celui-ci, tandis que la troisième phase liquide est injectée dans le réacteur à une hauteur supérieure à celle de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide, l'injection de la première phase liquide, de la deuxième phase liquide et de la troisième phase liquide étant réalisée dans une partie supérieure du réacteur constituant une zone d'injection.

15

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la troisième phase liquide est injectée dans le réacteur à un débit d'alimentation supérieur à celui de la première phase liquide et/ou de la deuxième phase liquide.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, après l'étape b), une étape de sédimentation du mélange issu de l'étape b).

25

7. Procédé selon la revendication 6, comprenant, en outre, après l'étape de sédimentation, une étape de recueil du précipité formé.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, une étape de recyclage de la troisième phase liquide.

5 9. Procédé selon la revendication 3, qui est mis en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé d'axe principal vertical comprenant :

-une partie inférieure dévolue à l'injection de la première phase liquide, la deuxième
10 phase liquide et de la troisième phase liquide ;

-une partie intermédiaire dévolue à la fluidisation du mélange résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide par la troisième phase liquide ; et

15 -une partie supérieure dévolue à la sédimentation du précipité formé.

10. Procédé selon la revendication 4, qui est mis en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé d'axe principal vertical comprenant :

-une partie supérieure dévolue à l'injection de la première phase liquide, la deuxième phase liquide et de la troisième phase liquide ;

25 -une partie intermédiaire dévolue à la fluidisation du mélange résultant de la première phase liquide et de la deuxième phase liquide par la troisième phase liquide ; et

-une partie inférieure dévolue à la sédimentation du précipité formé.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le soluté est un élément actinide.

5 12. Procédé selon la revendication 11, qui est un procédé de précipitation oxalique d'au moins un élément actinide.

10 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel :

-la première phase liquide est une solution aqueuse comprenant, comme soluté, au moins un élément actinide ;

15 -la deuxième phase liquide est une solution aqueuse comprenant un réactif de précipitation du ou des éléments actinides présents dans la première phase liquide, ce réactif de précipitation étant l'acide oxalique; et

20 -la troisième phase liquide est une solution organique comprenant un solvant organique immiscible avec la première phase liquide et la deuxième phase liquide.

25 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le solvant organique est du dodécane ou du tétrapropylène hydrogéné.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

L'invention a trait à un procédé de précipitation d'au moins un soluté dans un réacteur
5 comprenant :

a) une étape de mise en contact en co-courant d'une première phase liquide comprenant le soluté, d'une deuxième phase liquide comprenant un réactif de précipitation du soluté, moyennant quoi l'on
10 obtient un mélange en émulsion comprenant des particules de précipité, et d'une troisième phase liquide apte à constituer une phase dispersante pour ledit mélange en émulsion ; et

b) une étape de fluidisation par la
15 troisième phase du mélange mentionné à l'étape a).

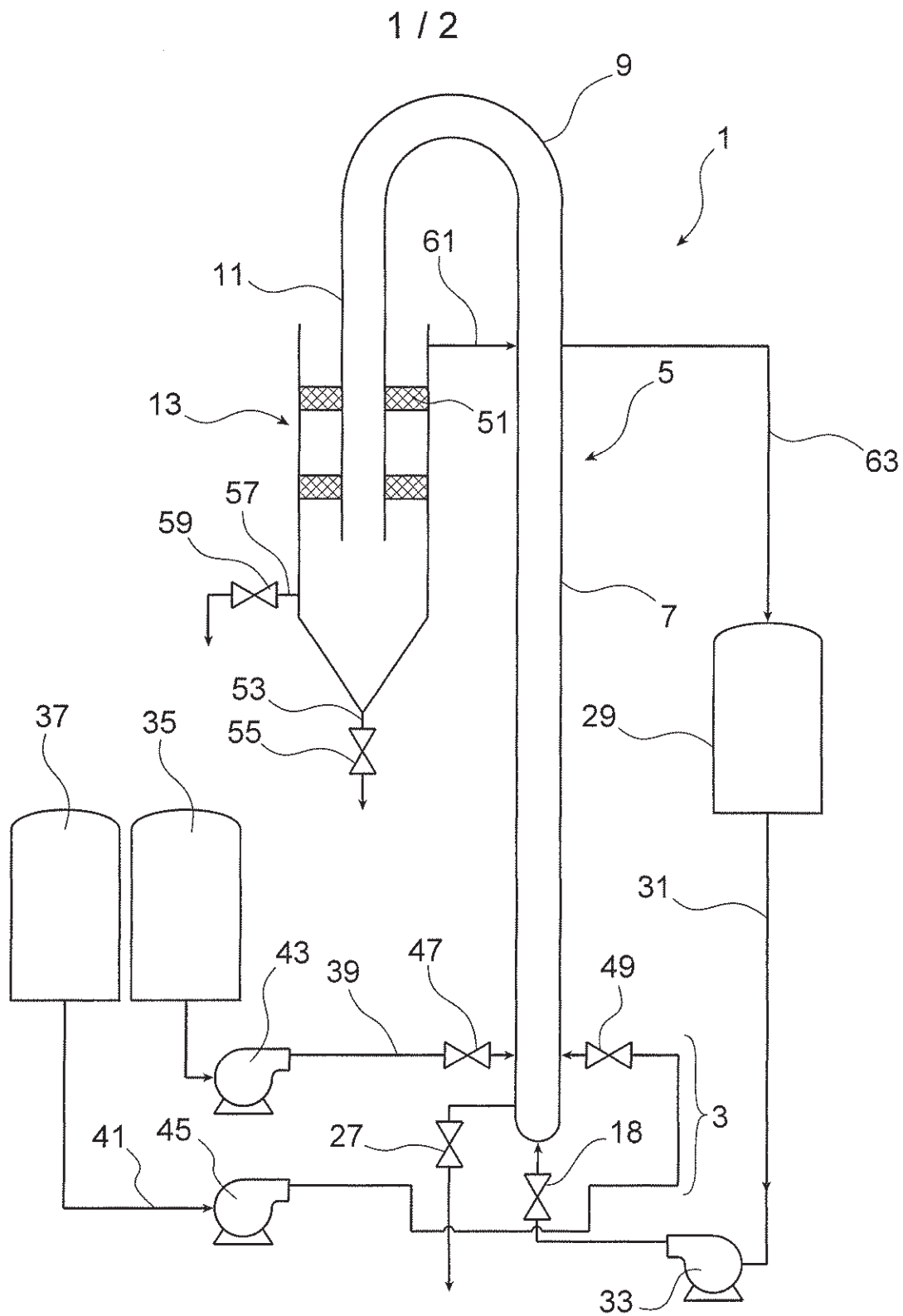


FIG. 1

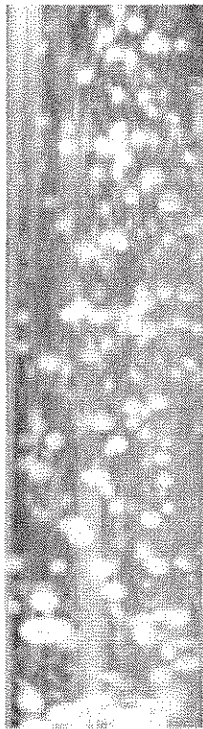
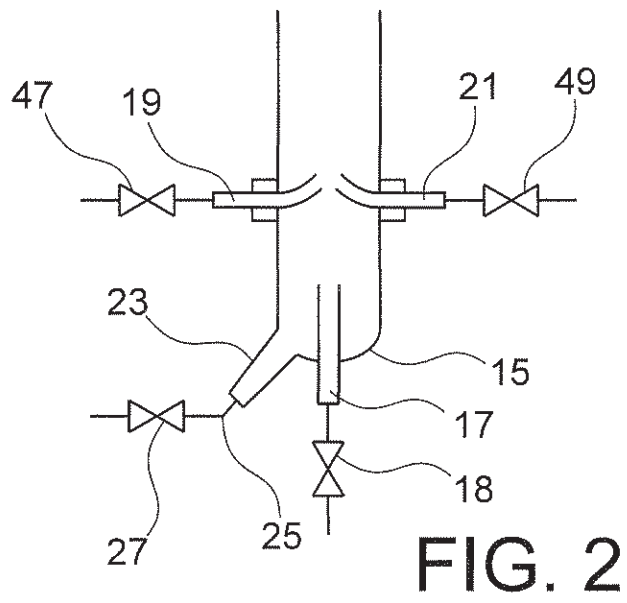


FIG. 3

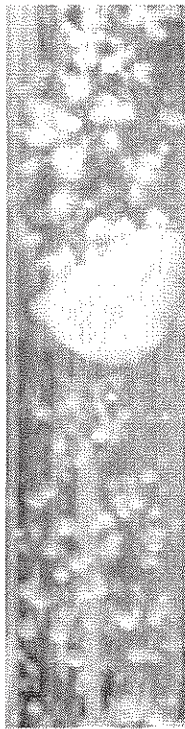


FIG. 4

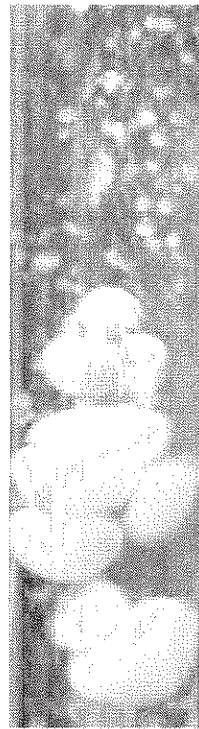


FIG. 5