HAL
open science

Etude de la formation de poudre dans des jets coaxiaux réactifs

Carine Ablitzer

To cite this version:

Carine Ablitzer. Etude de la formation de poudre dans des jets coaxiaux réactifs. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : . tel-00822392

HAL Id: tel-00822392

https://theses.hal.science/tel-00822392

Submitted on 14 May 2013

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.

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

N° 215 CD
Année 1999

THESE

présentée par

Carine ABLITZER

pour l'obtention du grade de

Docteur

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Discipline : Génie des Procédés

ETUDE DE LA FORMATION DE POUDRE DANS DES JETS COAXIAUX REACTIFS

soutenue à Saint-Etienne le 9 novembre 1999

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	**M. FAVRE-MARINET**	**Président**
Messieurs	**G. BALDI** **R. DAVID**	**Rapporteurs**
Messieurs	**M. COURNIL** **C. FORT** **F. GRUY** **C. PERRAIS**	**Examinateurs**

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

N° 215 CD
Année 1999

THESE

présentée par

Carine ABLITZER

pour l'obtention du grade de

Docteur

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Discipline : Génie des Procédés

ETUDE DE LA FORMATION DE POUDRE DANS DES JETS COAXIAUX REACTIFS

soutenue à Saint-Etienne le 9 novembre 1999

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	**M. FAVRE-MARINET**	**Président**
Messieurs	**G. BALDI** **R. DAVID**	**Rapporteurs**
Messieurs	**M. COURNIL** **C. FORT** **F. GRUY** **C. PERRAIS**	**Examinateurs**

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Processus et Réacteurs du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Elle a été initiée par la COGEMA, dans le cadre d'un programme commun de recherches CEA-COGEMA.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Frédéric Gruy, maître de conférence à l'EMSE, pour l'enthousiasme avec lequel il a encadré ce travail en qualité de directeur de thèse. J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Michel Cournil, professeur à l'EMSE, pour m'avoir accueillie dans son équipe pendant ces trois années. Que les autres membres de l'équipe Processus et Réacteurs, en particulier Messieurs Tontrup, Pic et Sessiecq, soient aussi remerciés pour leur soutien amical et leur disponibilité.

Je remercie Monsieur Christophe Perrais, ingénieur au CEA-Cadarache, pour avoir manifesté un intérêt sans failles à mes travaux et pour avoir contribué à les guider. Que Madame Mireille Bauer et Monsieur François Sudreau, ingénieurs au CEA, acceptent également toute ma reconnaissance pour leur soutien en qualité de responsables du laboratoire LCU au CEA-Cadarache.

Je remercie Messieurs Fort et Robert, de la COGEMA, et Monsieur Feugier, de FBFC, pour le suivi attentif qu'ils ont accordé à cette thèse et leurs précieux conseils.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Michel Favre-Marinet, professeur à l'INPG, pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse. Que Monsieur Giancarlo Baldi, professeur au Politecnico di Torino, et Monsieur René David, professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, reçoivent également mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail.

J'exprime enfin toute ma reconnaissance aux personnes de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et du laboratoire LCU de Cadarache qui m'ont apporté leur soutien scientifique, technique ou amical pendant ces trois années.

SOMMAIRE

Nomenclature

Introduction 1

Chapitre I : Etude bibliographique 3

I.1. Conversion de l'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium 3

I.1.1. Principe du procédé de conversion par voie sèche 3

I.1.2. Caractéristiques du jet d'hydrolyse 4
I.1.2.1. Caractéristiques du jet industriel 4
I.1.2.2. Propriétés de la réaction d'hydrolyse 5
I.1.2.3. Caractéristiques de la poudre d'UO_2F_2 produite 6

I.2. Caractéristiques des jets simples et des jets coaxiaux 8

I.2.1. Structure d'un jet à l'échelle macroscopique 9
I.2.1.1. Structure générale des jets simples ou coaxiaux 9
I.2.1.2. Profils de vitesses, masses volumiques et concentrations 15
I.2.1.3. Développement des couches de mélange dans la région initiale 19
I.2.1.4. Relations d'équivalence entre jets 24

I.2.2. Structure d'un jet à l'échelle mésoscopique 25
I.2.2.1. Introduction 25
I.2.2.2. Spectre de la turbulence 26
I.2.2.3. Mésomélange par dispersion inertielle-convective 28
I.2.2.4. Mésomélange par diffusion turbulente 33

I.2.3. Structure d'un jet à l'échelle microscopique 33
I.2.3.1. Incorporation de fluide extérieur par les tourbillons microscopiques 34
I.2.3.2. Déformation des tourbillons et diffusion moléculaire à l'intérieur des tourbillons 34

I.3. Formation de particules en phase gazeuse 35

I.3.1. Germination des particules 35

I.3.2. Croissance des particules par agglomération 37

I.3.3. Morphologie des particules 38

I.4. Réacteurs à jets 40

I.4.1. Caractéristiques des jets réactifs 40
I.4.1.1. Effet de l'exothermicité de la réaction 41
I.4.1.2. Existence de zones de réaction spécifiques 41

I.4.2. Caractéristiques des particules formées dans un jet 43
I.4.2.1. Cas limite d'un contrôle par l'agglomération 43
I.4.2.2. Cas limite d'un contrôle par la germination 44

I.5. Conclusion 44

Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation 47

II.1. Systèmes réactifs modèles 47

II.2. Description de l'installation expérimentale 49

II.2.1. Dispositif de production du jet 52
II.2.1.1. Etude de l'écoulement 52
II.2.1.2. Etude de la formation de poudre 52

II.2.2. Injecteurs 55

II.2.3. Instruments de régulation ou de contrôle 55

II.3. Evaluation du macromélange par mesures de température 57

II.3.1. Principe des mesures pour l'étude de l'écoulement 57

II.3.2. Mode opératoire 60

II.4. Evaluation de la granulométrie des poudres par turbidimétrie 60

II.4.1. Principe des mesures de distributions granulométriques 60

II.4.2. Mode opératoire 62

II.5. Autres méthodes de caractérisation des poudres 65

II.5.1. Microscopie électronique à balayage 65

II.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante 66

Chapitre III : Résultats expérimentaux 67

III.1. Introduction 67

III.2. Etude expérimentale du mélange dans un jet double 67

III.2.1. Aspect général des résultats 67

III.2.2. Longueur du cône secondaire 68

III.2.3. Développement des couches de mélange 74

III.3. Etude expérimentale de la formation de poudre 78

III.3.1. Etude préliminaire des poudres 78
III.3.1.1. Analyse en diffraction des rayons X en incidence rasante 78
III.3.1.2. Détermination de quelques caractéristiques physiques 78
III.3.1.3. Evaluation de la forme des distributions granulométriques 81

III.3.2. Jets simples 82

III.3.3. Jets coaxiaux doubles 85
III.3.3.1. Effet des vitesses 88
III.3.3.2. Effet des masses volumiques des gaz vecteurs 97
III.3.3.3. Effet de l'épaisseur de l'injecteur 101
III.3.3.4. Effet des pressions partielles 104

III.3.4. Jets coaxiaux triples 107

III.3.5. Influence de la température des gaz 113

III.4. Conclusion 115

Chapitre IV : Modélisation et interprétation 117

IV.1. Modélisation 118

IV.1.1. Ecoulement macroscopique et macromélange dans un jet coaxial 118
IV.1.1.1. Développement des couches de mélange de la région initiale 119
IV.1.1.2. Incorporation des gaz dans les couches de mélange de la région initiale 122
IV.1.1.3. Développement du jet dans la région principale 129

IV.1.2. Mésomélange 132
IV.1.2.1. Mésomélange dans la région initiale 132
IV.1.2.2. Mésomélange dans la région principale 136
IV.1.2.3. Evaluation de la durée caractéristique du mélange 137

IV.1.3. Micromélange 138

IV.1.4. Formation des particules 143

IV.2. Simulations numériques 144

IV.3. Confrontation à l'expérience 147

IV.3.1. Développement des couches de mélange dans la région initiale 147
IV.3.1.1. Longueur du cône secondaire *147*
IV.3.1.2. Largeur des couches de mélange *151*

IV.3.2. Distributions granulométriques des poudres 154
IV.3.2.1. Poudre obtenue par hydrolyse de $TiCl_4$ *155*
IV.3.2.2. Poudre obtenue par hydrolyse de $SnCl_4$ *160*

IV.4. Discussion 163

IV.4.1. Modèle d'écoulement et de mélange 163
IV.4.1.1. Développement des couches de mélange dans la région initiale *164*
IV.4.1.2. Mésomélange et micromélange *165*

IV.4.2. Modèle de formation des particules 165
IV.4.2.1. Hydrolyse de $TiCl_4$ *165*
IV.4.2.2. Hydrolyse de $SnCl_4$ *168*

IV.4.3. Application à l'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium 174

Conclusion et perspectives **177**

Bibliographie **181**

Annexes

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Symboles généraux

a	m	opposé de l'abscisse du pôle
a	m^2	surface de particule
a_{final}	m^2	surface minimale d'une particule
a_1	m^2	surface du monomère
A	-	constante
A_c	-	constante du profil des concentrations
A_u	-	constante du profil des vitesses
b	m	largeur de demi-vitesse
b_{ij}	m	largeur de demi-vitesse de la couche de mélange ij
B	-	constante
c	$mol.m^{-3}$	concentration ou concentration moyenne
c_{eq}	-	constante
c_m	$mol.m^{-3}$	concentration moyenne sur l'axe
c_0	$mol.m^{-3}$	concentration moyenne en z=0
c_δ	-	constante d'expansion
C_{geom}	m^2	section géométrique d'une particule
Cp	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	capacité calorifique massique
C_{sca}	m^2	section efficace de diffusion
d	m	diamètre de particule
dp	m	diamètre moyen
dp^*	m	diamètre critique de Kelvin
D_e	m	diamètre équivalent
D_{eq}	m	diamètre équivalent
D_f	-	dimension fractale de volume
D_i	m	diamètre interne du tube amenant le gaz i
D_{ref}	m	diamètre interne d'éjection de référence
D_s	-	dimension fractale de surface
D_t	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion turbulente
D_v	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion
D_0	m	diamètre interne d'un injecteur simple
e_i	m	épaisseur du tube amenant le gaz i
E	s^{-1}	coefficient d'incorporation du micromélange
f	-	fonction de distribution
f	s^{-1}	fréquence de passage des tourbillons
f	-	coefficient de frottement
F	$mol.s^{-1}$	débit molaire
I	$mol.m^{-3}.s^{-1}$	vitesse de germination
I	$W.m^{-2}$	intensité d'un faisceau lumineux en présence de particules
I_i	$m^3.s^{-1}$	débit volumique de gaz i incorporé dans une couche de mélange
I_0	$W.m^{-2}$	intensité d'un faisceau lumineux en l'absence de particules
k	$kg.m^2.s^{-2}$	énergie cinétique turbulente
k	m^{-1}	nombre d'onde

k_B	m^{-1}	nombre d'onde de Batchelor
k_{Bo}	$J.K^{-1}$	constante de Boltzmann
k_k	m^{-1}	nombre d'onde de Kolmogorov
k_0	m^{-1}	nombre d'onde des tourbillons énergétiques
K_c	-	constante du profil des concentrations
K_{ij}	$m^3.s^{-1}$	noyau d'agglomération entre les particules des classes i et j
K_u	-	constante du profil des vitesses
l	m	microéchelle de Taylor pour les concentrations
l	m	longueur de mélange
l	m	espacement entre deux tourbillons
L	m	chemin optique
L_c	m	échelle intégrale des fluctuations de concentrations
L_f	m	échelle intégrale des fluctuations de vitesses
m	$kg.s^{-1}$	débit massique
m_i	kg	masse moyenne des particules de la classe i
m_0	$kg.s^{-1}$	débit massique en sortie d'injecteur
M	$kg.m.s^{-2}$	débit de quantité de mouvement
M_0	$kg.m.s^{-2}$	débit de quantité de mouvement en sortie d'injecteur
M_i	$kg.mol^{-1}$	masse molaire de l'espèce i
M_p	$kg.mol^{-1}$	masse molaire du solide p
n_i	-	densité de particules de la classe i
N	$mol.m^{-3}$	concentration en particules
P_p	Pa	pression partielle en produit gazeux p
Ppi	Pa	pression partielle en réactif dans le gaz d'éjection i
P_{satp}	Pa	pression de saturation du produit gazeux p
Q	$m^3.s^{-1}$	débit volumique
Q_m	$m^3.s^{-1}$	débit volumique de mésomélange
Q_{sca}	-	coefficient d'extinction
Q_0	$m^3.s^{-1}$	débit volumique en sortie d'injecteur
Q_μ	$m^3.s^{-1}$	débit volumique de micromélange
r	m	distance radiale
r_i	m	rayon moyen des particules de la classe i
r_m	m	rayon où $W = W_{min}$ dans une traînée
r_1	m^2	rayon du monomère
r_1	m	rayon supérieur du cône primaire
r_2	m	rayon supérieur du cône secondaire
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfaits
R_i	-	W_i/W_1
s_e	m^2	section équivalente
s_i	m^2	section d'éjection du gaz i
S	-	saturation
S_i	-	ρ_i/ρ_1
t	s	durée
T	K	température
T_{ext}	K	température à l'extérieur du jet
T_f	K	température de fusion
T_i	K	température d'éjection du gaz i
u	$m.s^{-1}$	composante radiale de la vitesse
u_i	$m.s^{-1}$	composante du vecteur vitesse

v	$m.s^{-1}$	composante orthoradiale de la vitesse
v	m^3	volume de particule
v_i	m^3	volume moyen des particules de la classe i
v_1	m^3	volume du monomère
w	$m.s^{-1}$	composante axiale de la vitesse
w_g	-	fraction massique du produit gazeux dans le milieu gazeux
W	$m.s^{-1}$	valeur moyenne de la composante axiale de la vitesse
W_a	$m.s^{-1}$	vitesse axiale moyenne du gaz atmosphérique
W_c	$m.s^{-1}$	vitesse caractéristique
W_e	$m.s^{-1}$	vitesse équivalente
W_{eq}	$m.s^{-1}$	vitesse équivalente
W_i	$m.s^{-1}$	vitesse axiale moyenne d'éjection du gaz i
W_m	$m.s^{-1}$	vitesse axiale moyenne sur l'axe
W_{min}	$m.s^{-1}$	vitesse axiale moyenne minimale dans une traînée
W_{ref}	$m.s^{-1}$	vitesse moyenne de référence
W_0	$m.s^{-1}$	vitesse d'éjection d'un jet simple
x_{OH}	m	décalage axial du pôle
X	-	fraction volumique
X_m	-	fraction volumique de mésomélange
X_μ	-	fraction volumique de micromélange
z	m	distance axiale
z_I	m	abscisse de la fin de la région initiale
z_T	m	abscisse de la fin de la région de transition

Lettres grecques

α	-	fraction massique
α	-	degré de mélange
α	-	constante
β	-	degré de mélange
β	-	constante
β_{ij}	-	constantes intégrales (cf annexes)
δ	m	largeur de couche de mélange
δ_i^L	m	épaisseur de la sous-couche laminaire associée au gaz (i)
δ_i^*	m	épaisseur de quantité de mouvement associée au gaz (i)
δ_w	m	épaisseur de tube
ε	$m^2.s^{-3}$	taux de dissipation de l'énergie turbulente
η	-	distance adimensionnelle
λ	m	libre parcourt moyen
λ	m	longueur d'onde
λ_f	m	microéchelle de Taylor pour les vitesses
μ	Pa.s	viscosité dynamique
ν	$m^2.s^{-1}$	viscosité cinématique
ν_i	$m^2.s^{-1}$	viscosité cinématique du gaz i dans les conditions d'éjection
ν_t	$m^2.s^{-1}$	viscosité turbulente
σ	-	écart-type relatif d'une distribution lognormale monomodale
σ_p	$J.m^{-2}$	tension de surface du solide p

σ^2	-	variance
ρ	$kg.m^{-3}$	masse volumique
ρ_a	$kg.m^{-3}$	masse volumique moyenne du gaz atmosphérique
ρ_f	$kg.m^{-3}$	masse volumique d'un produit de réaction
ρ_g	$kg.m^{-3}$	masse volumique du milieu gazeux
ρ_i	$kg.m^{-3}$	masse volumique moyenne d'éjection du gaz i
ρ_P	$kg.m^{-3}$	masse volumique du solide p
τ	m^{-1}	turbidité
τ_f	s	durée caractéristique de coalescence
τ_S	s	constante de temps de Corrsin
ξ	-	distance adimensionnelle
ψ	-	vitesse adimensionnelle

Nombres sans dimension

Re	-	Nombre de Reynolds
Sc	-	Nombre de Schmidt
Sc_t	-	Nombre de Schmidt turbulent
St	-	Nombre de Strouhal

Conventions

e	indice ou exposant faisant référence à la couche externe
i	indice ou exposant faisant référence à la couche interne
j(j+1)	indice relatif à la couche de mélange entre les gaz j et (j+1)
$\overline{x}$	valeur moyenne d'une grandeur x
x'	fluctuation d'une grandeur x

Opérateurs

$\bullet$	produit scalaire
∇	gradient
$\nabla \bullet \mathbf{V}$	divergence du vecteur **V**

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les jets peuvent être le siège de la formation de particules dans diverses circonstances.

On peut citer par exemple :

- la formation de cristaux de glace dans un jet simple de vapeur d'eau suite à l'incorporation de gaz atmosphérique froid,

- la précipitation d'un produit résultant d'une réaction entre un constituant du jet et l'atmosphère, ou entre plusieurs constituants du jet (formation de suie lors d'une combustion...).

La compréhension des mécanismes qui conditionnent la morphologie des particules formées peut présenter un intérêt, notamment lorsque celles-ci constituent un produit intermédiaire d'un procédé industriel de conversion.

La conversion de l'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium par voie sèche en est un exemple. L'une des étapes de ce procédé est en effet la formation de poudre d'oxyfluorure d'uranium suite à l'hydrolyse d'hexafluorure d'uranium dans un jet coaxial double (UF_6/H_2O) ou triple ($UF_6/N_2/H_2O$). Les caractéristiques de la poudre obtenue au cours de cette étape peuvent avoir une influence sur les propriétés des pastilles d'UO_2 utilisées en réacteur nucléaire.

Cette étude a pour but d'évaluer et de modéliser l'effet de divers paramètres sur les particules formées dans un jet coaxial double ou triple turbulent suite à une réaction. On s'attachera en particulier à déterminer l'influence sur les distributions granulométriques des vitesses absolues et relatives des gaz, ainsi que des caractéristiques de ces derniers. Pour cela, nous proposerons une modélisation des phénomènes en nous appuyant sur des mesures expérimentales de distributions granulométriques.

Le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique portant sur :

- le procédé industriel de conversion de l'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium par voie sèche,

- l'aérodynamique d'un jet coaxial turbulent et les étapes du mélange dans un jet,

- la précipitation et l'agglomération de particules en phase gazeuse.

Le chapitre 2 donne une description de l'installation et des méthodes de caractérisation utilisées pour les expérimentations. Le système réactif industriel UF_6/H_2O cité n'a pas été utilisé car d'autres systèmes sont plus faciles à manipuler. Il a ainsi été remplacé par deux systèmes analogues : $SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$. Ces derniers ont été sélectionnés sur des critères physiques et chimiques notamment.

Les principaux résultats expérimentaux sont présentés et commentés dans le chapitre 3. Ils concernent des mesures de températures sur jets inertes puis des études de distributions granulométriques pour les particules obtenues à partir des deux systèmes précédents.

En ce qui concerne la fabrication de poudre, l'influence de divers paramètres a été étudiée de façon à isoler les phénomènes prépondérants. En plus de la nature du chlorure métallique, ces paramètres sont :

- les vitesses absolues et relatives des gaz,

- les pressions partielles en réactifs,

- les masses volumiques des gaz,

- la géométrie de l'injecteur et la présence éventuelle d'azote intermédiaire (jets triples),

Le chapitre 4 développe les choix de modélisation adoptés et présente une comparaison des prédictions des modèles et des résultats expérimentaux.

Un bilan de cette étude et quelques perspectives sont proposés en conclusion.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude de la formation de poudre dans un jet coaxial fait intervenir au moins deux domaines scientifiques distincts :

- le domaine de l'aérodynamique d'un jet coaxial et du mélange de fluides,

- le domaine de la précipitation et de l'agglomération de particules en phase gazeuse.

Après une rapide description du procédé industriel à l'origine de cette étude, nous examinerons la bibliographie relative à ces différents aspects.

I.1. CONVERSION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM EN OXYDE D'URANIUM

I.1.1. Principe du procédé de conversion par voie sèche

La conversion de l'hexafluorure d'uranium gazeux en poudre de dioxyde d'uranium est l'une des étapes de la fabrication des pastilles d'UO_2 utilisées comme combustible dans les réacteurs à eau pressurisée. Plusieurs procédés permettent de réaliser cette opération (BOUTIN-LACOMBE, 1995). Ceux qui nécessitent une mise en solution de l'uranium sont qualifiés de procédés par voie humide alors que ceux qui effectuent directement la conversion gaz - solide sont qualifiés de procédés par voie sèche.

Les pastilles de combustible UO_2 destinées au parc nucléaire français sont toutes fabriquées suivant un procédé par voie sèche. Ses principaux avantages sont un fonctionnement en continu, l'absence d'effluents liquides et un faible risque de criticité.

Ce procédé peut être décomposé en deux étapes :

- l'hydrolyse de l'UF_6 gazeux par de la vapeur d'eau pour former de la poudre d'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 (difluorure d'uranyle) :

$$UF_{6\,(g)} + 2\,H_2O_{\,(g)} = UO_2F_{2\,(s)} + 4\,HF_{\,(g)}$$

- la réduction de la poudre d'UO_2F_2 en poudre d'UO_2 dans un four tournant :

$$UO_2F_{2\,(s)} + H_{2\,(g)} = UO_{2\,(s)} + 2\,HF_{\,(g)}$$

Ces deux opérations sont réalisées successivement dans un unique four de conversion (*figure 1.1*). Les réactifs sont introduits sous forme de jets coaxiaux turbulents. Une vis de transfert assure le transport de la poudre d'UO_2F_2 depuis la zone d'hydrolyse vers la zone de réduction.

L'étape d'hydrolyse est la seule qui nous intéresse dans le cadre de cette étude.

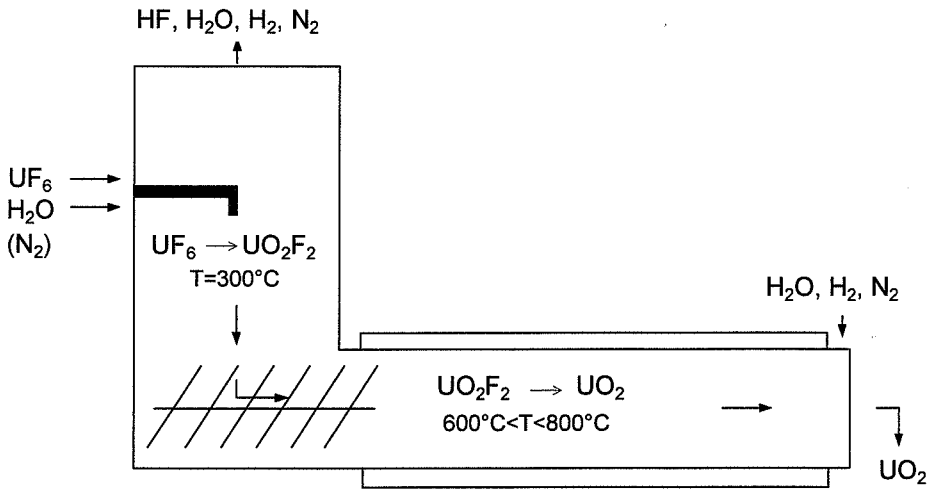


Figure 1.1 : Four de conversion UF_6/UO_2

I.1.2. Caractéristiques du jet d'hydrolyse

I.1.2.1. Caractéristiques du jet industriel

En France, les injecteurs utilisés pour l'hydrolyse sont notamment des injecteurs coaxiaux triples à symétrie de révolution (*figure 1.2*). Un jet d'azote est intercalé entre l'UF_6 et la vapeur d'eau pour éviter que la réaction d'hydrolyse ne débute au niveau des lèvres de l'injecteur, ce qui pourrait entraîner des problèmes de colmatage.

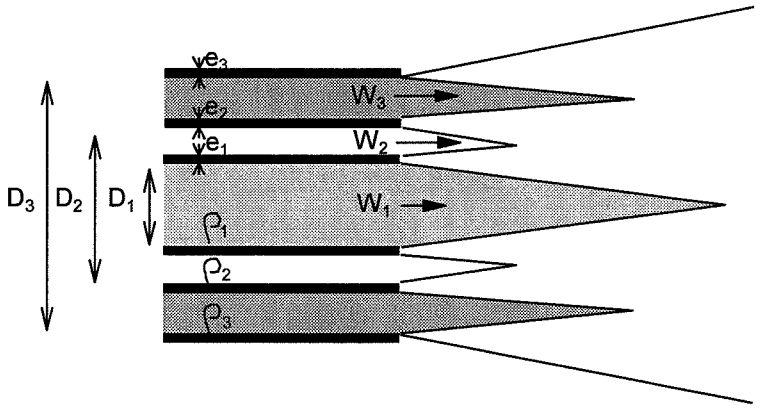


Figure 1.2 : Injecteur coaxial triple

Le jet se développe dans une atmosphère dont les caractéristiques sont complexes.
Les vitesses et masses volumiques des gaz en sortie d'injecteur sont en outre délicates à déterminer car les conditions thermodynamiques (température et pression) sont mal connues, notamment du fait des transferts thermiques dans le circuit.

Une évaluation des vitesses réelles a été faite en considérant une pression égale à la pression dans le réacteur (1,2 bar environ) et des températures égales soit aux températures de chauffe, soit à la température d'équilibre thermique. Le tableau 1.1 présente les valeurs obtenues pour des conditions moyennes de fonctionnement, ainsi que les vitesses TPN associées (conditions normales de température et de pression : 0°C, 1bar).

Gaz	vitesse TPN (0°C-1bar)	vitesse dans les conditions de chauffe (T_i-1,2 bar)	vitesse en supposant l'équilibre thermique (T_{eq}≈200°C-1,2 bar)
UF_6	32 $m.s^{-1}$	37 $m.s^{-1}$ (T_1=100°C)	45 $m.s^{-1}$
N_2	24 $m.s^{-1}$	22 $m.s^{-1}$ (T_2= 25°C)	35 $m.s^{-1}$
H_2O	21 $m.s^{-1}$	48 $m.s^{-1}$ (T_3=300°C)	30 $m.s^{-1}$

Tableau 1.1 : Vitesses des gaz en fonction des conditions opératoires

En première approximation, les vitesses de l'azote et de la vapeur d'eau sont à peu près équivalentes et le rapport entre la vitesse de l'UF_6 et la vitesse des deux autres gaz est de l'ordre de 1,5.

Une évaluation des masses volumiques a été faite sur le même principe (*tableau 1.2*). Il apparaît que, quelle que soit la température des gaz, la masse volumique de l'UF_6 est environ 15 fois supérieure à celle de l'azote et de la vapeur d'eau, lesquelles sont à peu près équivalentes.

Gaz	masse volumique TPN	masse volumique pour T_i et 1,2 bar	masse volumique pour T_{eq} et 1,2 bars
UF_6	15,5 $kg.m^{-3}$	13,6 $kg.m^{-3}$	10,7 $kg.m^{-3}$
N_2	1,2 $kg.m^{-3}$	1,3 $kg.m^{-3}$	0,8 $kg.m^{-3}$
H_20	0,8 $kg.m^{-3}$	0,5 $kg.m^{-3}$	0,6 $kg.m^{-3}$

Tableau 1.2 : Masses volumiques des gaz en fonction des conditions opératoires

I.1.2.2. Propriétés de la réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium est fortement exothermique. Son enthalpie de réaction à 400K serait de l'ordre de -108 $kJ.mol^{-1}$. Sa constante d'équilibre à 400K est 2,58 10^{18}.

Les mécanismes réactionnels sont mal connus. Peu d'intermédiaires semblent impliqués.

Dans le but de les identifier, ANDERSON (1982) a étudié la réaction à basse température par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Il propose plusieurs mécanismes réactionnels possibles :

étape 1 : (a) $UF_6 + H_2O \rightarrow UF_6 \bullet H_2O$
ou (b) $UF_6 + H_2O \rightarrow UF_5OH \bullet HF$ (ou $H^+UOF_5^- \bullet HF$)
ou (c) $UF_6 + H_2O \rightarrow H^+UF_6OH^-$

étape 2 : (a) $UF_6 \bullet H_2O \rightarrow UF_5OH + HF$
ou (b) $UF_5OH \bullet HF \rightarrow UF_5OH + HF$
ou (c) $H^+UF_6OH^- \rightarrow UF_5OH + HF$

étape 3 : (a) $UF_5OH + H_2O \rightarrow UF_5OH \bullet H_2O$
ou (b) $UF_5OH + H_2O \rightarrow UOF_4 \bullet HF \bullet H_2O$ (ou $H^+UOF_5^- \bullet H_2O$)
ou (c) $UF_5OH + H_2O \rightarrow UF_4(OH)_2 \bullet HF$

étape 4 : (a) $UF_5OH \bullet H_2O \rightarrow UOF_4 + HF + H_2O$
ou (b) $UOF_4 \bullet HF \bullet H_2O \rightarrow UOF_4 + HF + H_2O$
ou (c) $UF_4(OH)_2 \bullet HF \rightarrow UOF_4 + HF + H_2O$

et ainsi de suite...

D'après Anderson, les résultats expérimentaux vont plutôt dans le sens de la formation d'ions UOF_5^- (mécanisme b). Dans tous les cas, UOF_4 serait l'un des intermédiaires de la réaction.

SHERRROW *et al* (1992), qui ont fait le même type d'étude par spectroscopie infra-rouge, à température ambiante, proposent également la formation intermédiaire de UOF_4, avec une décomposition de la réaction en deux étapes principales :

(1) $UF_6 + H_2O \rightarrow UOF_4 + 2\ HF$
(2) $UOF_4 + H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 2\ HF$

La présence de cet intermédiaire n'a cependant pas pu être mise en évidence.

L'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium est très rapide. On considère généralement qu'elle est instantanée à la température ambiante (MUREAU, 1992). Des films du jet réactif effectués par FAVIER *et al* (1982) à l'aide d'une caméra rapide semblent confirmer cette hypothèse.

I.1.2.3. Caractéristiques de la poudre d'UO_2F_2 produite

Les caractéristiques de la poudre d'oxyfluorure d'uranium formée au cours du procédé voie sèche sont mal connues.

Des campagnes de prélèvements ont été réalisées sur un four de conversion par voie sèche du CEN-Cadarache (PERRAIS *et al*, 1994). De la poudre d'UO_2F_2 a été prélevée dans la vis de transfert. Son étude s'est avérée délicate car l'oxyfluorure d'uranium produit par la réaction d'hydrolyse évolue très rapidement au contact de l'humidité de l'air ambiant ; il donne en

particulier plusieurs formes hydratées : UO_2F_2, 0,25 H_2O (phase α), UO_2F_2, 0,8-1,5 H_2O (phase β), UO_2F_2, 1,8-2,2 H_2O (phase γ).

Les campagnes avaient pour objectif de comparer la morphologie de l'UO_2F_2 obtenu en fonction des conditions opératoires.

Les résultats étaient difficiles à interpréter car les paramètres du four de conversion sont nombreux et couplés entre eux. Par exemple, il n'était pas possible de distinguer les effets des conditions d'hydrolyse de ceux induits par les gaz issus de la réduction en four tournant.

Néanmoins, il est apparu que l'UO_2F_2 était constitué de particules très fines d'une taille de 50 à 150 nm pour une surface spécifique d'environ 15 $m^2.g^{-1}$. Ces particules étaient fréquemment arrangées sous forme de "bâtonnets" et "plaquettes" plus ou moins coalescés entre eux. Dans certains cas, la coalescence pouvait engendrer des structures d'une taille de plusieurs microns, pour une surface de 5 à 10 $m^2.g^{-1}$, dans lesquelles on n'identifiait plus le cristallite élémentaire.

La coalescence des particules a été directement reliée au degré d'hydratation du produit, qui était généralement attribué aux conditions d'échantillonnage (condensation de vapeur d'eau dans le prélèvement) et au vieillissement de la poudre avant analyse. MORATO (1997) a montré que lors de la mise à l'air ambiant, l'UO_2F_2 anhydre s'hydrate très rapidement en surface (au bout de quelques heures), sous une forme voisine du di-hydrate (phase γ), puis l'hydratation se poursuit plus lentement à cœur du matériau pendant quelques semaines pour se stabiliser sous la forme du mono-hydrate (phase β).

Quelques travaux ont porté sur l'étude de l'hydrolyse de l'UF_6 lors d'une fuite de ce gaz dans l'atmosphère. Les conditions de température sont dans ce cas assez éloignées de celles qui nous intéressent.

BOSTICK *et al* (1984) ont ainsi étudié la morphologie du produit obtenu en libérant brutalement de l'hexafluorure d'uranium dans un volume donné. Il apparaît qu'elle dépend de la durée de l'expérience, de l'humidité de l'atmosphère et de la température initiale de l'UF_6. Différents types de mise en contact de l'UF_6 et de la vapeur d'eau ont été utilisés (libération progressive d'UF_6 gazeux dans une atmosphère stagnante ou en mouvement, projection brutale d'UF_6 liquide). Ils conduisent à des distributions granulométriques différentes par modification de l'agglomération, laquelle est fortement influencée par la dispersion initiale des particules. En particulier, une libération brutale d'UF_6 liquide produit plus de petites particules.

Sur la même installation expérimentale, PICKRELL (1982) a observé la morphologie des grains d'UO_2F_2 obtenus lors d'une libération d'hexafluorure d'uranium dans une atmosphère d'humidité variable. La vapeur d'eau est toujours en large excès, sauf dans le cas où l'humidité est inférieure à 2%.

Lorsque le taux d'humidité est très élevé (>95%), les grains obtenus sont sphériques et résultent de la coalescence de petites particules. Leur taille varie de 0,3 - 0,6 µm quelques secondes après formation à 1 - 2 µm après plusieurs minutes. Ils ne sont pas agglomérés.

Pour des taux d'humidité moins élevés (60-85%), les particules obtenues sont généralement des agglomérats en chaînes de petites sphères. Ils ont une taille d'environ 10 µm et sont composés de particules de 0,1 à 0,4 µm de diamètre. Entre 10% et 60% d'humidité, la taille des agglomérats et des particules élémentaires décroît avec le taux d'humidité. Pour une humidité inférieure à 2%, on obtient des agglomérats de 2 µm maximum ; ils sont composés de sphères de 0,03 µm.

Aucune structure en bâtonnets ou en plaquettes n'a été observée.

Ces résultats mettent en évidence l'influence importante de la vapeur d'eau sur la morphologie des particules d'UO_2F_2, dans les conditions de l'étude. Elle joue en particulier un rôle essentiel dans le phénomène de coalescence de l'UO_2F_2.

I.2. CARACTERISTIQUES DES JETS SIMPLES ET DES JETS COAXIAUX

La formation de particules dans un jet par réaction entre deux gaz est nécessairement précédée d'une mise en contact intime entre les réactifs. Le mélange des réactifs constitue donc une étape préalable indispensable. Celui-ci détermine d'autre part les concentrations locales en gaz et en solide, ainsi que les températures locales.

Le mélange se produit d'abord à l'échelle macroscopique. Il se traduit par l'incorporation de gaz atmosphérique dans le jet (expansion du jet) et le développement éventuel de couches de mélange entre les différents gaz.

Cette première forme de mélange, ou **macromélange**, impose la composition moyenne en un point du jet en déterminant l'incorporation des différents gaz dans les zones de mélange.

La turbulence du milieu assure ensuite la dispersion des gaz dans le jet et la réduction de la taille des zones de gaz purs. Ce dernier phénomène s'accompagne d'un accroissement du volume des zones de diffusion (BRODKEY, 1975).

Cette seconde forme de mélange, ou **mésomélange**, est responsable de la diminution de la variance des concentrations à l'échelle mésososcopique (spatialement fluctuantes) dans un volume matériel de fluide se déplaçant dans le jet.

Seule la diffusion moléculaire permet la mise en contact intime de molécules de gaz et une éventuelle réaction. Il s'agit donc de la dernière étape du mélange. Elle est rendue possible par des transferts convectifs préalables, à l'échelle moléculaire.

Ce mélange final à l'échelle des molécules, ou **micromélange**, est le phénomène qui réduit progressivement et tend à annuler l'intensité de ségrégation du volume matériel défini précédemment, c'est-à-dire son degré d'hétérogénéité.

Le caractère macroscopique du macromélange explique que celui-ci soit le type de mélange le mieux connu des trois. Plusieurs auteurs se sont attachés à le mesurer expérimentalement ou à l'évaluer théoriquement.

Le mésomélange et le micromélange sont moins bien connus car plus difficiles à étudier expérimentalement. Leur quantification est donc plus délicate. Il existe au moins trois catégories de modèles pour décrire ces phénomènes (VILLERMAUX *et al*, 1994) :

- des modèles purement phénoménologiques et empiriques qui font intervenir de nombreux paramètres ajustables et n'ont donc aucun caractère prédictif,

- des modèles physiques basés sur une simplification des équations d'écoulement et de diffusion qui font intervenir des paramètres physiques pouvant être déterminés indépendamment,

- des modèles analytiques détaillés qui nécessitent l'utilisation de codes de calcul élaborés et présentent donc des possibilités limitées.

Le cas du mélange dans un jet a été notamment étudié par Baldyga et ses collaborateurs (BALDYGA *et al*, 1997, 1995...). La représentation qu'ils proposent entre dans la catégorie des modèles physiques simplifiés. Elle distingue explicitement le mélange à l'échelle mésoscopique (mésomélange) et le mélange à l'échelle moléculaire (micromélange).

Notons que certains auteurs tels que VILLERMAUX *et al* (1994) préfèrent quant à eux utiliser le terme micromélange pour qualifier l'ensemble mésomélange + micromélange sans distinction.

Dans ce qui suit, nous considérerons successivement le macromélange, le mésomélange et le micromélange dans un jet non réactif. Le cas particulier d'un jet réactif est abordé dans le chapitre 1.4.

I.2.1. Structure d'un jet à l'échelle macroscopique

Alors que les caractéristiques macroscopiques des jets simples sont plutôt bien connues, celles des jets coaxiaux ne sont étudiées que depuis quelques années et ne sont donc abordées que par quelques auteurs. Les principales propriétés des jets simples sont présentées dans ce paragraphe car elles s'appliquent aux jets coaxiaux dans certaines circonstances.

Les résultats qui suivent correspondent en général à des jets libres, c'est-à-dire pour lesquels l'influence du confinement est négligeable. Elrod, cité par LESNIEWSKI (1997), a montré qu'un jet n'est pas perturbé par une enceinte de confinement si sa section est inférieure à 20% de la section de l'enceinte. Pour un jet turbulent dans une enceinte cylindrique de diamètre D, cette limite est atteinte pour une distance axiale $z \cong 0{,}4$ D.

Les résultats expérimentaux de HABIB *et al* (1979, 1980) sont les seuls qui portent sur un jet double confiné ($D/D_2 \cong 2{,}8$). Ils apparaissent cependant faiblement dépendants du confinement dans la région initiale du jet.

I.2.1.1. Structure générale des jets simples ou coaxiaux

Jet simple

La structure d'un jet axisymétrique turbulent a été largement étudiée, à la fois pour des jets immergés (atmosphère au repos) et pour des jets dans un co-courant ou dans un contre-courant (ABRAMOVICH, 1963 ; ZIMMERMANN, 1993 ; NICKELS *et al*, 1996).

Les résultats qui suivent se rapportent à un jet immergé.

Un jet simple turbulent peut être scindé en plusieurs régions. Leur nombre varie de deux à quatre suivant les auteurs. En général, on en distingue trois *(figure 1.3)* :

I. une région initiale ($0<z<z_I$),

II. une région de transition ($z_I<z<z_T$),

III. une région principale ($z_T<z$).

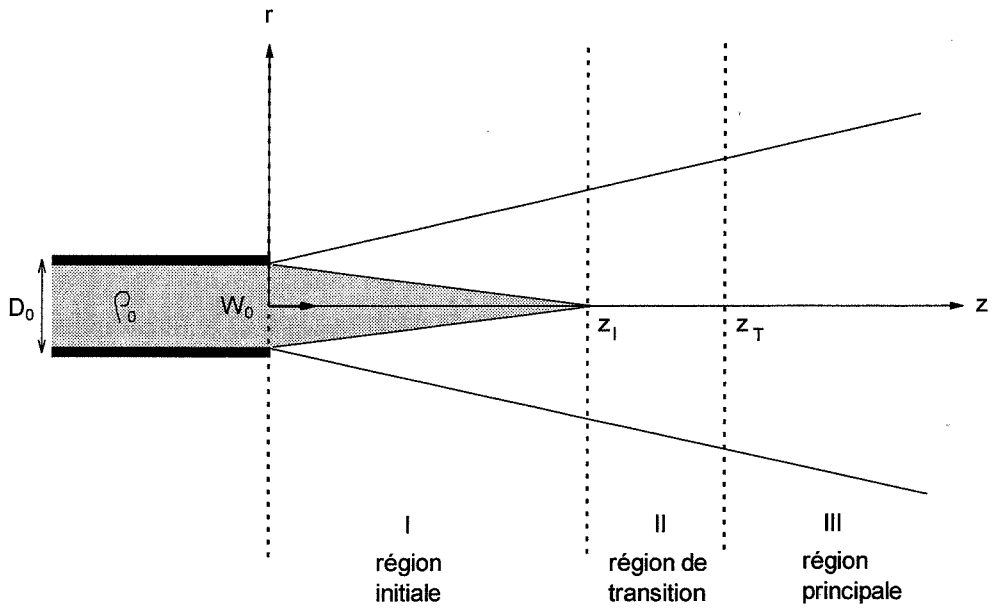


Figure 1.3 : Structure d'un jet simple

La région initiale est la région de l'espace où le gaz issu de l'injecteur existe encore à l'état pur à l'échelle macroscopique (persistance d'un cône de gaz pur).

La région principale est la région lointaine du jet. Elle est caractérisée par des profils de vitesse gaussiens autosimilaires, c'est-à-dire que les profils W/W_m sont identiques s'ils sont présentés par rapport à une grandeur sans dimension $\eta=r/(z+a)$, a étant une constante et W_m la vitesse sur l'axe *(figure 1.4)*. Le jet se développe ainsi comme s'il avait pour origine une source ponctuelle d'abscisse -a. Ce point est appelé pôle du jet ou origine de similarité. On utilise généralement pour l'abscisse du pôle -a une valeur comprise entre $-D_0$ et $-2\ D_0$.

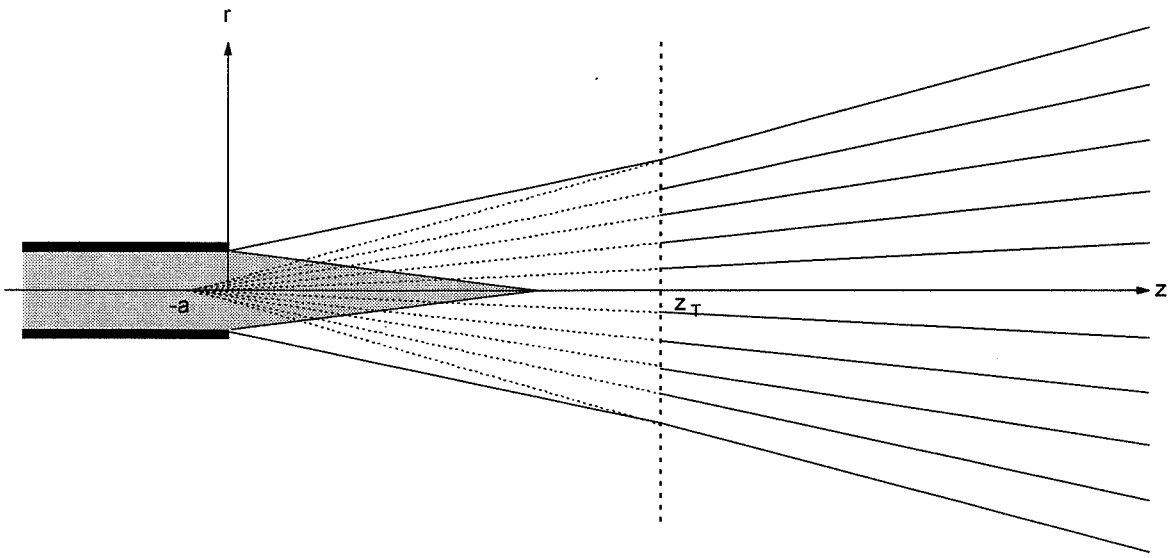


Figure 1.4 : Courbes iso-vitesses W/W_m dans la région principale

La limite radiale expérimentale du jet est définie arbitrairement à partir d'un critère de vitesse. Dans une section donnée, Abramovich considère qu'elle correspond à la position où la vitesse moyenne W est égale à 1% de W_m.

La région de transition est la région intermédiaire entre la région initiale et la région principale. Elle correspond à la zone d'établissement des profils de vitesse similaires.
Une simplification courante consiste à négliger la longueur de la région de transition, qui est alors remplacée par une section de transition positionnée à la fin du cône de gaz pur.

ZIMMERMANN (1993) compare les valeurs de z_I proposées par divers auteurs. Elles varient entre 5 D_0 et 8 D_0.
Les ordres de grandeur annoncés pour z_T varient suivant les auteurs. LESNIEWSKI (1997) annonce 10 à 20 D_0 alors que ZIMMERMANN (1993) propose 100 D_0.

En l'absence de forces extérieures, le débit de quantité de mouvement M est identique dans toutes les sections du jet :

$$M(z) = \int_0^\infty \rho W^2 \, 2\pi r \, dr = \rho_0 W_0^{\,2} \frac{\pi D_0^{\,2}}{4} \qquad \text{Eq 1.1}$$

Le débit volumique Q dans la région principale est une fonction affine de la distance axiale :

$$Q(z) = \alpha \, Q_0 \frac{(z+a)}{D_0} \qquad \text{Eq 1.2}$$

où α est un coefficient de l'ordre de 0,23.

La vitesse sur l'axe dans la région principale W_m décroît de façon inversement proportionnelle à la distance axiale :

$$W_m = \frac{\beta \, W_0 \, D_0}{(z+a)} \qquad \text{Eq 1.3}$$

β est une constante que l'on peut déduire de la conservation du débit de quantité de mouvement. Le calcul de β nécessite de connaître les profils de vitesse et de masse volumique dans une section.

Jet double

MORTON (1959, 1962) a développé un modèle simple de macromélange dans un jet double où il propose de distinguer uniquement deux zones : un cône relatif au jet interne et une couronne relative au jet externe. Il introduit un coefficient d'entraînement E pour quantifier les échanges de matière et de quantité de mouvement entre elles. Cette approche simplifiée semble assez éloignée de la réalité.

De même que dans le cas du jet simple, nous subdiviserons donc le jet double en trois parties (*figure 1.5*).

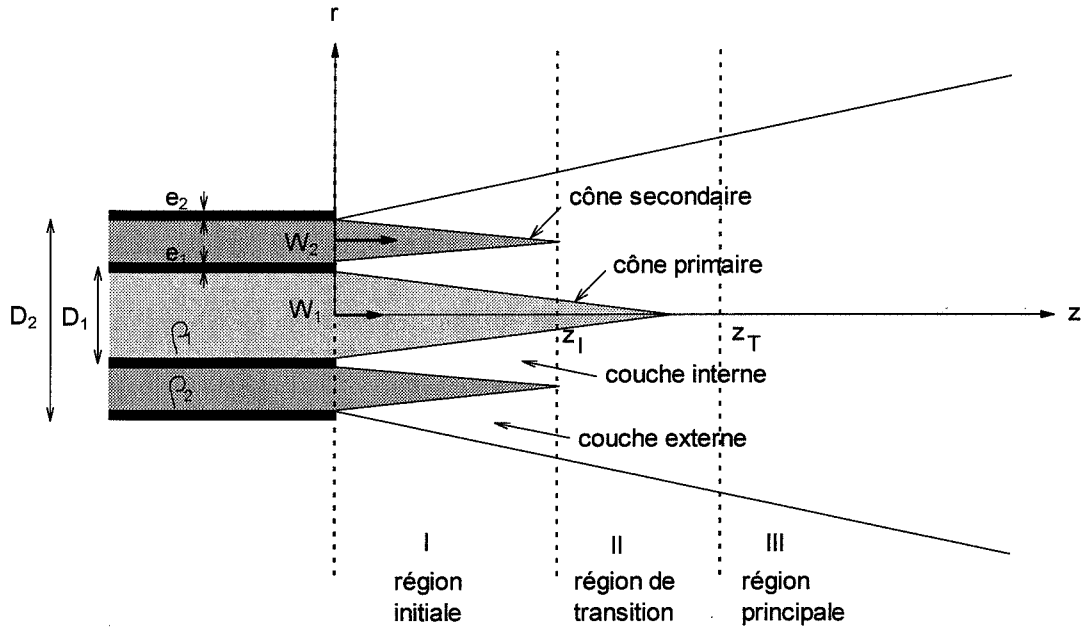


Figure 1.5 : Structure d'un jet coaxial double

La région initiale peut être définie comme la région de l'espace où les deux gaz (1) et (2) sont encore présents à l'état pur à l'échelle macroscopique (cônes primaire et secondaire). Elle est caractérisée par la formation de couches de mélange entre les jets de fluides purs.

Deux types de couches de mélange se développent dans la région initiale :

- une couche de mélange interne entre le gaz central (ρ_1, W_1) et le gaz périphérique (ρ_2, W_2),

- une couche de mélange externe entre le gaz périphérique (ρ_2, W_2) et l'atmosphère (ρ_a, W_a).

La région principale est la région dans laquelle le jet double se comporte désormais comme un jet simple. Il présente en particulier les mêmes profils de vitesse qu'un jet simple. La fusion des jets est terminée mais le jet global continue à incorporer du gaz ambiant.

La région de transition est la zone intermédiaire entre la région initiale et la région principale. Elle correspond à la fusion des couches de mélange interne et externe.
L'ensemble région initiale + région de transition est parfois qualifiée de "région de développement" (CHAMPAGNE *et al*, 1971).

Les positions des différentes zones dépendent notamment de la géométrie de l'injecteur et des caractéristiques de vitesses et de masses volumiques des gaz.

Des résultats expérimentaux ont été obtenus par divers auteurs pour des conditions de vitesses et des géométries différentes. La plupart des études expérimentales ont consisté en des mesures de profils de grandeurs turbulentes (vitesses moyennes, intensité de turbulence...)

ou en des mesures de fréquences de passage des tourbillons en un point (analyse spectrale). L'anémométrie à fil chaud et la vélocimétrie Doppler laser ont été souvent utilisées. Quelques visualisations optiques ont également été effectuées.

En travaillant avec plusieurs rapports de vitesses et deux valeurs de D_2/D_1, CHAMPAGNE *et al* (1971) ont obtenu une longueur de cône secondaire constante égale à $4(D_2-D_1)$. La longueur du cône primaire dépendait quant à elle du rapport des vitesses. Ils situent le début de la région principale à 60 D_1 environ.

DURAO *et al* (1973) ont observé une similarité des profils de vitesse moyenne à partir d'une distance axiale égale à seulement 10 D_2 (28 D_1). L'état d'autosimilarité semble donc atteint plus rapidement dans le cas des jets coaxiaux que dans le cas des jets simples.

KO *et al* (1976) ont mesuré $z_I = 4\ D_1$ et $z_T = 7\ D_1$ pour $W_2<W_1$. Ils ont obtenu $z_T = 4\ D_2$ pour $W_2>W_1$. Ils ont observé une longueur de cône secondaire indépendante du rapport des vitesses égale à 1,7 D_2. Ils en déduisent que la longueur du cône secondaire pourrait être fonction de $D_2(1-(D_1/D_2)^2)$. Dans le cas de leurs expérimentations, la longueur du cône primaire est égale à 9,9 W_1/W_2 pour un rapport W_1/W_2 compris entre 0,15 et 0,8.

BURESTI *et al* (1994, 1998) ont obtenu des résultats en accord avec KO *et al* (1985) et AU *et al* (1987) concernant la fin de la région initiale (6,6 D_1) et le début de la région principale (12 D_1).

La région initiale des jets coaxiaux turbulents a été notamment étudiée dans le cadre de recherches sur la réduction du bruit (société Boeing...). Des études ont en effet montré que le bruit généré par un jet simple était principalement produit dans les quatre premiers diamètres du jet et qu'il pouvait être considérablement réduit par l'ajout d'un jet périphérique. DAHM *et al* (1992) se sont ainsi intéressés aux structures tourbillonnaires de la région initiale d'un jet double. Ils les ont étudiées sur des jets d'eau par fluorescence. Contrairement à Ko et ses collaborateurs, ils estiment que les structures tourbillonnaires des couches interne et externe ne se développent pas indépendamment l'une de l'autre mais sont couplées par une loi de type Biot et Savart.

Le développement de ces structures est dû à deux effets :

- l'effet de traînée, lié notamment à la géométrie de l'injecteur et aux vitesses absolues,

- l'effet de cisaillement, lié à la différence des vitesses.

La composante de cisaillement conduit à la formation de tourbillons cohérents ayant tous le même sens de rotation alors que la composante de traînée conduit à la formation de tourbillons alternés. Les observations expérimentales montrent d'autre part que les structures tourbillonnaires de la couche externe suivent dans certains cas une trajectoire hélicoïdale par rapport à l'axe du jet.

L'effet de traînée est souvent ignoré. Pourtant, pour $W_2/W_1=1$, les auteurs ont observé que des vitesses absolues élevées accélèrent le développement des tourbillons dus à la traînée. Ils ont également constaté qu'une différence de masses volumiques est susceptible de rendre prépondérant l'effet de traînée, même pour des différences de vitesses importantes.

Le développement initial d'une couche de mélange axisymétrique peut être approché par le développement d'une couche de mélange plane. Dans ce cas, DAHM *et al* (1992) proposent une évaluation de l'espacement entre deux tourbillons cohérents et de la vitesse moyenne dans la couche de mélange :

- Espacement l entre deux tourbillons :

$$l(z) = 0{,}68 \frac{|W_1 - W_2|}{W_1 + W_2} z \qquad \text{Eq 1.4}$$

- Vitesse moyenne dans la couche de mélange :

$$W(z) = \frac{W_1 \rho_1^{1/2} + W_2 \rho_2^{1/2}}{\rho_1^{1/2} + \rho_2^{1/2}} \qquad \text{Eq 1.5}$$

La fréquence de passage de ces tourbillons en un point est :

$$f = \frac{W(z)}{l(z)} \qquad \text{Eq 1.6}$$

Le nombre de Strouhal est représentatif des fréquences des tourbillons cohérents. Il est défini par une relation du type :

$$St = \frac{f D_{ref}}{W_{ref}} \qquad \text{Eq 1.7}$$

En choisissant judicieusement les diamètres et vitesses de référence D_{ref} et W_{ref} pour les deux couches de mélange, KO *et al* (1976) mesurent un nombre de Strouhal constant égal à environ 0,5 pour tout le volume des deux couches de mélange dans le cas $W_2/W_1<1$. Dans le cas $W_2/W_1>1$, KO *et al* (1985) obtiennent des nombres de Strouhal décroissant faiblement avec z.

Jet triple

La structure d'un jet triple peut être définie comme celle d'un jet double *(figure 1.6)*. La région initiale est dans ce cas la région de l'espace où les trois gaz (1), (2) et (3) sont présents à l'état pur à l'échelle macroscopique.

Aucune publication relative à des jets coaxiaux triples n'a été relevée dans les bases de données scientifiques.

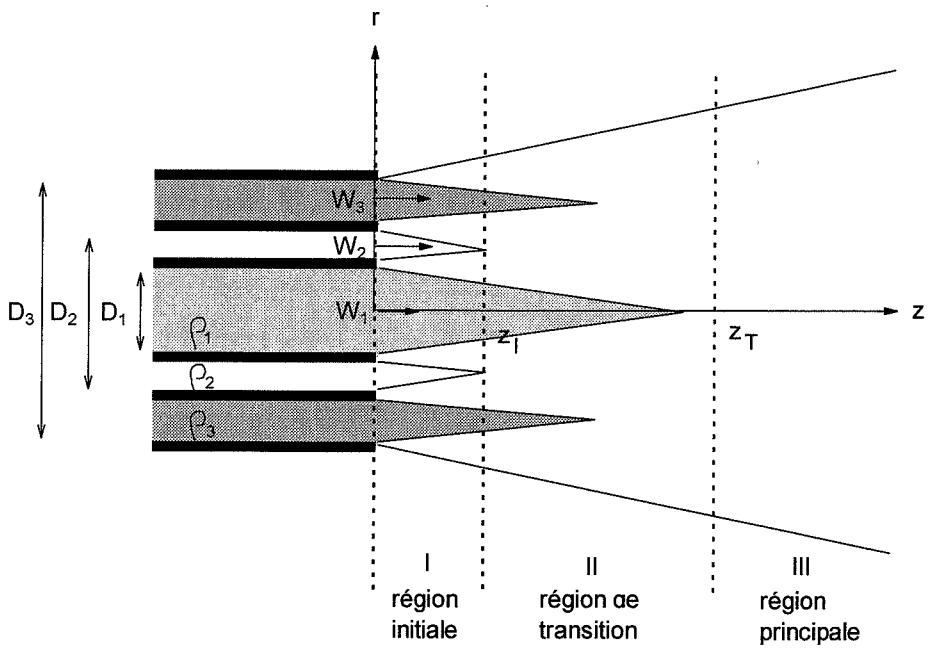


Figure 1.6 : Structure d'un jet coaxial triple

I.2.1.2. Profils de vitesses, masses volumiques et concentrations

Plusieurs résultats expérimentaux concernant les jets doubles indiquent que les couches de mélange de la région initiale et la région principale présentent des profils de similarité. La région de transition ne présente pas de tels profils.

Région initiale

Profils de vitesses moyennes

Du fait de l'hypothèse de symétrie de révolution, les vitesses moyennes dans les couches de mélange sont fonction uniquement des variables r et z. La figure 1.7 présente la structure de la couche interne, caractérisée par sa limite inférieure r_I et sa largeur δ.

En se basant sur des mesures expérimentales, les auteurs s'accordent pour remplacer cette double dépendance en une dépendance par rapport à une variable adimensionnée unique η, elle-même fonction de r et de la largeur $\delta(z)$ de la couche de mélange. L'introduction de cette variable adimensionnée permet de représenter les profils de vitesse moyenne par une même fonction de η pour chaque position de z, à un facteur multiplicatif près. On obtient donc des profils autosimilaires.

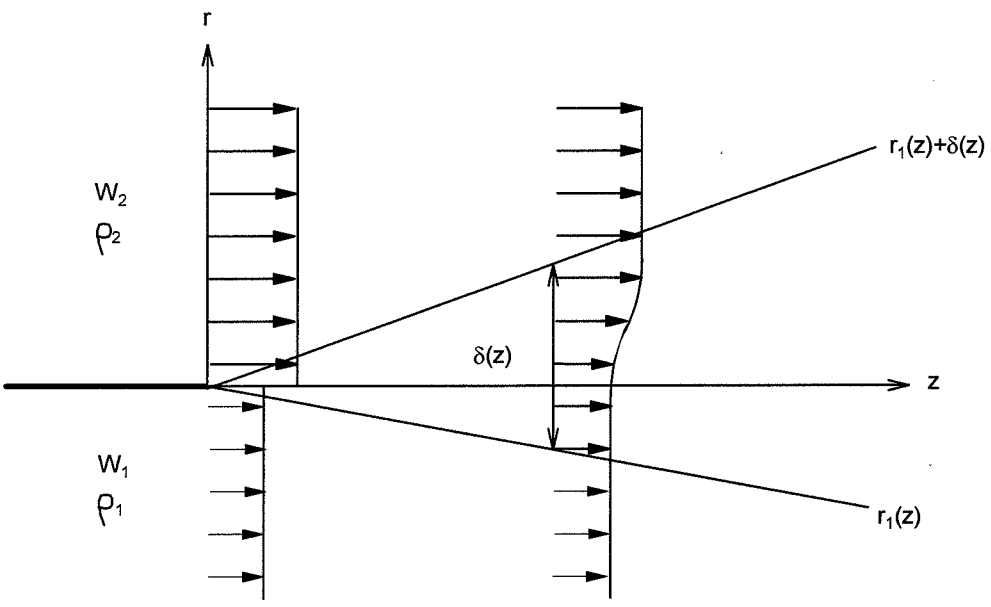


Figure 1.7 : Développement de la couche de mélange interne

KO *et al* (1985), AU *et al* (1987), HABIB *et al* (1979, 1980) et BURESTI *et al* (1994, 1998) présentent des mesures expérimentales dans les couches internes et externes de jets doubles. Ils mettent en évidence ces relations de similarité sur une partie du domaine.

La figure 1.8 représente les profils de vitesse moyenne proposés par différents auteurs pour la couche interne, tracés à partir des variables adimensionnées suivantes :

$$\psi = \frac{W_1 - W}{W_1 - W_2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{r - (r_1 + \delta)}{r_1 - (r_1 + \delta)} = \frac{(r_1 + \delta) - r}{\delta}$$

• ABRAMOVICH (1963) propose de décrire les profils de vitesse moyenne par la fonction :

$$\psi = (1 - \eta^{1.5})^2 \qquad \text{Eq 1.8}$$

• SUBRAMANIAN (1980) utilise :

$$\psi = \frac{1}{2}(1 + \cos \pi\eta) \qquad \text{Eq 1.9}$$

• D'autres auteurs tels que VISWANATHAN *et al* (1992) préfèrent utiliser des profils de vitesse moyenne théoriques semi-infinis (comportement asymptotique de la vitesse : ψ tend vers 1 quand r tend vers l'infini), d'où une largeur de couche de mélange théoriquement infinie. Une caractéristique de longueur finie étant indispensable pour décrire l'évolution du système, ils introduisent la notion de largeur de demi-vitesse b(z). Dans le cas de la couche interne, la limite inférieure théorique $r_1(z)$ de la couche étant supposée connue, b(z) est définie par : W_1-W(r_1+b) = 0,5 (W_1-W_2).

Viswanathan et ses collaborateurs proposent le profil de vitesse moyenne suivant :

$$\psi = 1 - \exp[-(\ln 2)\xi^2] \qquad \text{Eq 1.10}$$

avec $\xi = \dfrac{r - r_1}{b} = (1-\eta)\dfrac{\delta}{b}$

Par convention, on peut définir une valeur de la vitesse pour laquelle on considère que l'on sort de la couche de mélange (par exemple la vitesse correspondant à ψ=0,95), et introduire ainsi une largeur δ. Si on définit δ par : W_1-$W(r_1+\delta)$ = 0,95 (W_1-W_2), on obtient δ = 2,08 b (δ = 2,58 b pour une coupure à 99%). D'où :

$$\psi \approx 1 - \exp[-(2{,}08)^2(\ln 2)(1-\eta)^2]$$

On notera c_{eq} le coefficient vérifiant : $\delta = c_{eq}$ b.

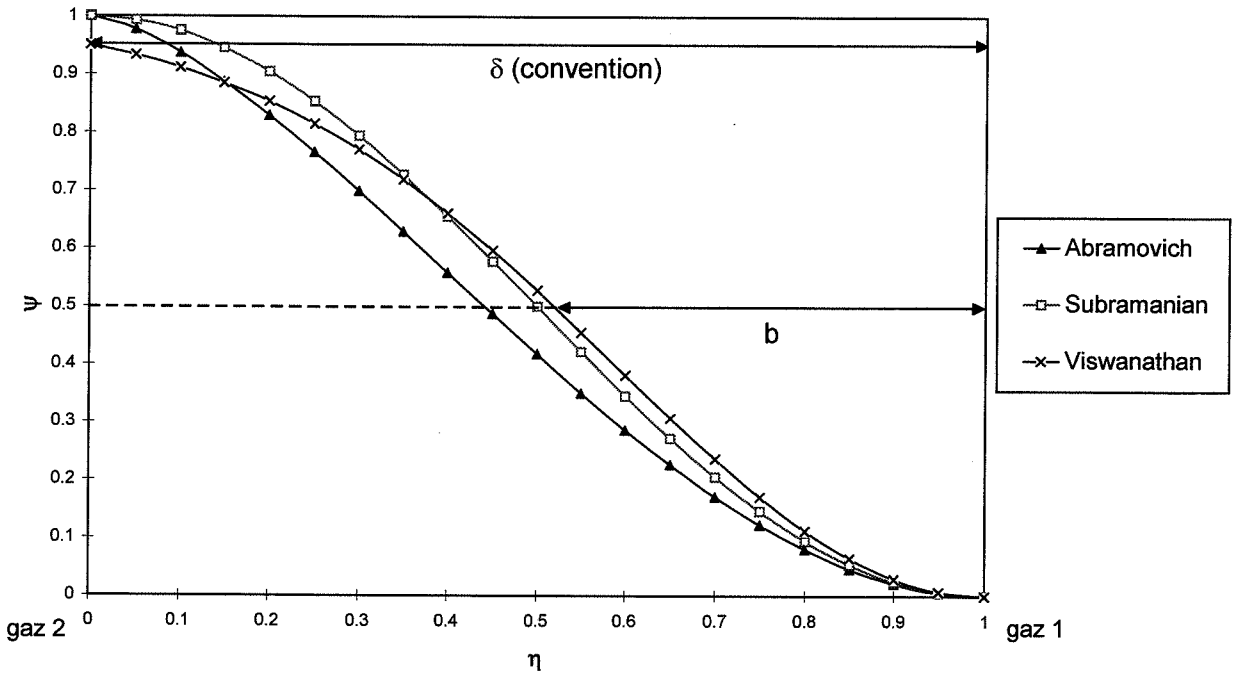


Figure 1.8 : Profils de vitesse moyenne issus de la bibliographie

Profils de masses volumiques moyennes

Lorsque les masses volumiques des gaz d'origine sont différentes, la masse volumique moyenne dans la couche de mélange semble obéir de même à une relation d'autosimilarité.

Le profil de Crocco-Busemann est proposé par Viswanathan. Il est valable pour un système caractérisé par un nombre de Prandtl égal à 1 (cas des gaz notamment) et une pression statique constante. Il lie le profil de masse volumique au profil de vitesse par la relation :

n'est pas adimensionnel

$$\frac{\rho_1}{\rho} = -\kappa W^2 + \left\{\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) + \kappa\left(1-\left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2\right)\right\}\frac{W}{(W_1 - W_2)}$$
$$+\frac{1}{2}\left\{1+\frac{\rho_1}{\rho_2}+\kappa\left[1+\left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2\right]-\frac{W_1+W_2}{W_1-W_2}\left[1-\frac{\rho_1}{\rho_2}+\kappa\left[1-\left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2\right]\right]\right\} \qquad \text{Eq 1.11}$$

avec $\kappa = \dfrac{(\gamma-1)M_j^{\,2}}{2}$

M_j est le nombre de Mach

Profils de concentrations moyennes

Sur la base de diverses mesures expérimentales, Abramovich propose un profil de concentrations moyennes approximativement linéaire pour un jet non réactif.

Région principale

Profils de vitesses moyennes

Dans la région principale, les vitesses moyennes W(r, z) pour un plan d'abscisse z peuvent être représentées par un profil gaussien, que le jet soit initialement simple ou coaxial (ZIMMERMANN, 1993) :

$$W(r,z) = W_m(z).\exp(-A_u\ \eta^2) \qquad \text{avec} \quad \eta = \frac{r}{z+a} \qquad \text{Eq 1.12}$$

W_m est la valeur de la vitesse moyenne sur l'axe.

La valeur de la constante A_u dépend des auteurs ; elle est de l'ordre de 50-110. Les valeurs maximales, sur l'axe, sont proportionnelles à 1/(z+a). a est l'origine virtuelle du jet pour le développement de ce dernier dans la région principale. a est petit devant z :

$$W_m(z) = K_u\frac{W_0}{z+a} \qquad \text{Eq 1.13}$$

Pour un jet simple, K_u est une constante comprise entre 5 et 8.

Pour un jet double, CHAMPAGNE *et al* (1971) présentent des résultats expérimentaux pour les vitesses moyennes et les intensités de turbulence pour $z>60\ D_1$ ($z>40\ D_2$). DURAO *et al* (1973) en proposent également pour $z>10\ D_2$. Les contraintes de Reynolds ont aussi été mesurées. Des profils expérimentaux semblables sont proposés par KO *et al* (1985), AU *et al* (1987) et BURESTI *et al* (1994, 1998).

Profils de concentrations moyennes

La répartition spatiale d'un composé chimique appartenant au jet a également été étudiée.

Pour un traceur de concentration moyenne initiale c_0, la concentration dans la région principale a aussi un profil gaussien avec une valeur maximale sur l'axe proportionnelle à 1/(z+a). Les profils de concentration et de vitesse sont liés par le nombre de Schmidt turbulent Sc_t ($Sc_t=\nu_t/D_t$ où ν_t est la viscosité turbulente et D_t le coefficient de diffusion turbulente) :

$$\frac{c(r,z)}{c_m(z)} = \left(\frac{W(r,z)}{W_m(z)}\right)^{Sc_t}$$

On obtient :

$$c(r,z) = c_m(z).\exp(-A_c\ \eta^2) \qquad \text{Eq 1.14}$$

$$c_m(z) = K_c \frac{c_0}{z+a} \qquad \text{Eq 1.15}$$

La valeur de la constante A_c dépend de A_u et du nombre de Schmidt turbulent, lequel est égal à environ 0,7 (HINZE, 1975) :

$$A_c = Sc_t\ .\ A_u \qquad \text{Eq 1.16}$$

Pour un jet simple, K_c est de l'ordre de 5-6.

I.2.1.3. Développement des couches de mélange dans la région initiale

Influence du cisaillement sur le développement des couches de mélange

Approche phénoménologique de Abramovich

Le développement de la couche de mélange interne est généralement présenté comme le résultat du cisaillement entre les deux fluides. Certains auteurs proposent des approches phénoménologiques basées sur des observations expérimentales. ABRAMOVICH (1963) considère ainsi que la largeur δ de la couche de mélange interne obéit à la loi :

$$\frac{d\delta}{dz} = c_\delta \frac{W_1 - W_2}{W_c} \qquad \text{Eq 1.17}$$

où W_c est une vitesse caractéristique et c_δ une constante.

$\frac{d\delta}{dz}$ est le taux de croissance de la couche de mélange.

La vitesse caractéristique s'exprime par :

$$W_c(z) = \frac{\int_{r1}^{r1+\delta} \rho(r,z)W(r,z)\,dr}{\int_{r1}^{r1+\delta} \rho(r,z)\,dr} \qquad \text{Eq 1.18}$$

Si $\rho_1 \approx \rho_2$, Abramovich propose d'utiliser comme valeur approchée de W_c :

$$W_c = \frac{\rho_1 W_1 + \rho_2 W_2}{\rho_1 + \rho_2} \qquad \text{Eq 1.19}$$

Dans ce cas, on obtient :

$$\delta = c_\delta \left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) \frac{\left(1 - \frac{W_2}{W_1}\right)}{\left(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1}\frac{W_2}{W_1}\right)} z \qquad \text{Eq 1.20}$$

$c_\delta \approx 0{,}135$

Lorsque les masses volumiques des gaz sont très différentes, W_c doit être calculée à partir des profils de vitesses et de masses volumiques.

En fait, grâce aux propriétés d'autosimilarité des vitesses et des masses volumiques, la vitesse caractéristique de Abramovich W_c est indépendante de z et s'obtient par :

$$W_c = \frac{\int_0^1 \rho(\eta)W(\eta)\,d\eta}{\int_0^1 \rho(\eta)\,d\eta}$$

avec $\eta = \frac{(r_1 + \delta) - r}{\delta}$

D'autres auteurs expriment le taux de croissance de la couche de mélange par des relations du même type. On peut citer DIMOTAKIS (1986) pour les couches planes, avec une relation empirique valable pour un rapport de masses volumiques quelconque :

$$\delta = 0{,}085 \left(\frac{1 - \frac{W_2}{W_1}}{1 + \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}\frac{W_2}{W_1}}} \right) \left(1 + \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} - \frac{1 - \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}}{1 + 2{,}9\left(\frac{W_1 + W_2}{W_1 - W_2}\right)} \right) z \qquad \text{Eq 1.21}$$

On appellera incorporation volumique d'un gaz dans une couche de mélange à l'abscisse z le débit volumique de gaz pur incorporé dans la couche de mélange entre l'origine de la couche et l'abscisse z.

Dimotakis propose une expression pour le rapport des incorporations volumiques I dans une couche plane :

$$\frac{I_1}{I_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\left(1 + 0{,}68\frac{W_1 - W_2}{W_1 + W_2}\right) \qquad \text{Eq 1.22}$$

Ce rapport est indépendant de l'abscisse z pour une couche plane.

La même démarche générale s'applique à la couche de mélange externe pour laquelle la vitesse du gaz atmosphérique est nulle.

Les modèles du type de celui de Abramovich sont basés sur une prépondérance du cisaillement dans les mécanismes de mélange. Lorsque le cisaillement est faible (W_2/W_1 voisin de 1), les phénomènes de traînée et de dispersion turbulente ne sont pas négligeables, ce qui rend ces modèles incomplets.

En pratique, pour deux gaz identiques, plusieurs auteurs ont observé une insuffisance des théories de cisaillement pour $0{,}4<W_2/W_1<2{,}5$ (ABRAMOVICH, 1963 ; BURESTI *et al*, 1994).

Approche théorique de Viswanathan

VISWANATHAN *et al* (1992) proposent un traitement plus mathématique du développement d'une couche de mélange axisymétrique prenant en compte les structures tourbillonnaires.

Les grandeurs physiques (vitesses, masse volumique et pression) sont décomposées suivant une valeur moyenne (moyenne temporelle) et une fluctuation. Les vitesses sont adimensionnées par W_1 et les masses volumiques par ρ_1. Le système est supposé à symétrie de révolution d'où l'utilisation des coordonnées cylindriques.

Ils posent : $\mathbf{V} = \overline{\mathbf{V}} + \mathbf{V}' = \left| \begin{array}{l} u = \overline{u} + u' \\ v = \overline{v} + v' \\ w = \overline{w} + w' \end{array} \right.$ et $\rho = \overline{\rho} + \rho'$

En régime permanent, la conservation locale de la matière s'écrit :

$$(\nabla \bullet \rho\mathbf{V}) = 0 \qquad \text{Eq 1.23}$$

On en déduit :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho u r})}{\partial r} + \frac{\partial(\overline{\rho w})}{\partial z} = 0 \qquad \text{Eq 1.24}$$

En négligeant les forces de gravitation et les transferts visqueux, la conservation locale de la quantité de mouvement s'écrit :

$$[\nabla \bullet \rho\mathbf{VV}] + \nabla P = \mathbf{0} \qquad \text{Eq 1.25}$$

En supposant la pression moyenne constante, on en déduit :

$$\overline{\rho u}\frac{\partial \overline{w}}{\partial r}+\overline{\rho w}\frac{\partial \overline{w}}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho u' w' r})}{\partial r}=0 \qquad \text{Eq 1.26}$$

Les auteurs utilisent les propriétés de similarité pour intégrer des combinaisons des équations précédentes sur la largeur de la couche de mélange. Ils en déduisent une relation entre les limites inférieure et supérieure de la couche de mélange en fonction de la position axiale, ainsi qu'une relation décrivant son expansion en fonction du tenseur des contraintes de Reynolds.

Les structures tourbillonnaires sont décrites par une superposition d'ondes. Il apparaît que le développement initial de la couche de mélange serait plus faible dans le cas d'une couche axisymétrique que dans le cas d'une couche plane du fait de la plus grande stabilité induite par la configuration axisymétrique. Ce résultat est en accord avec diverses mesures expérimentales.

Influence de la traînée sur le développement des couches de mélange

L'importance de l'effet de traînée a été rapportée par DAHM *et al* (1992) et RIBEIRO *et al* (1980). Ce phénomène se caractérise par une absence de similarité du profil de vitesse au voisinage de l'injecteur. Le profil de vitesse présente initialement un minimum W_{min} (correspondant au rayon $r = r_m$) dont la valeur croît avec z. Elle évolue progressivement vers un profil similaire (*figure 1.9*).

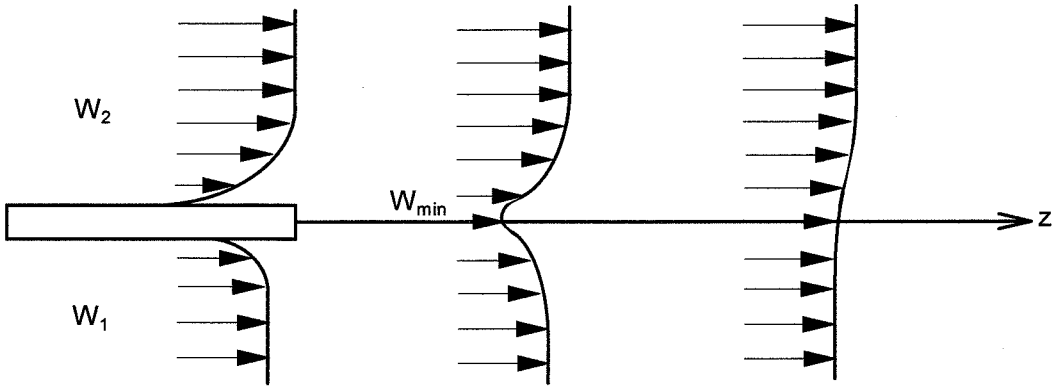


Figure 1.9 : Profils de vitesse à la sortie de l'injecteur

Le phénomène de traînée se caractérise par un déficit de quantité de mouvement par rapport au cas idéal. Il fait intervenir la somme de deux contributions *(figure 1.10)* :

- l'effet des couches visqueuses (largeurs δ_1^L et δ_2^L), dont l'origine est la présence des parois internes du tube,

- l'effet de l'épaisseur δ_w du tube.

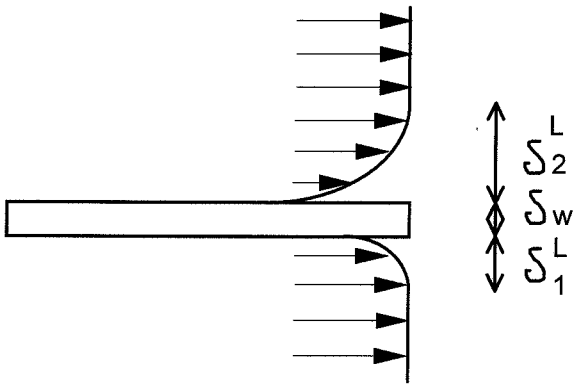


Figure 1.10 : Epaisseur du tube et couches visqueuses

L'épaisseur δ_1^L de la sous-couche laminaire est liée à la viscosité cinématique ν_1 par :

$$\delta_1^L = \frac{5\nu_1}{W_1\sqrt{\frac{f}{2}}} \qquad \text{Eq 1.27}$$

où f est un coefficient de frottement sans dimension.

Pour un tube lisse, d'après la corrélation de Drew :

$$\frac{f}{2} \approx 0{,}0007 + 0{,}0625(\mathrm{Re})^{-0.32} \qquad \text{Eq 1.28}$$

avec $\mathrm{Re} = \dfrac{W_1 D_1}{\nu_1}$

Pour un tube rugueux, on peut utiliser la relation de Coolebrook ou celle de Churchill :

$$\frac{f}{2} = \left[\left(\frac{8}{\mathrm{Re}}\right)^{12} + \frac{1}{(A+B)^{3/2}}\right]^{1/12} \qquad \text{Eq 1.29}$$

avec $A = \left\{2{,}457 \ln\left[\left(\frac{7}{\mathrm{Re}}\right)^{0{,}9} + 0{,}27\frac{e}{D_1}\right]^{-1}\right\}^{16}$ et $B = \left(\frac{37530}{\mathrm{Re}}\right)^{16}$

e est la hauteur moyenne des aspérités.

ABRAMOVICH (1963) présente un calcul simplifié permettant de tenir compte de l'influence de la traînée sur le développement de la couche interne. Il ne considère que le déficit de quantité de mouvement induit par la traînée par rapport au cas idéal. L'effet sur les structures tourbillonnaires n'est pas abordé.

Abramovich estime que le principal effet de la traînée est un décalage du pôle d'une valeur x_{OH}. Pour un rapport m_1 de la vitesse minimale (W_1 ou W_2) sur la vitesse maximale (W_1 ou W_2) compris entre 0,1 et 0,5, le résultat de ses calculs est en accord avec le résultat empirique de Zhestkhov :

$$x_{OH} = 3 m_1 \delta_\Sigma * \qquad \text{Eq 1.30}$$

avec

$$\delta_\Sigma * \approx 0{,}125 \delta_1{}^L + 0{,}125 \delta_2{}^L + \delta_w$$

En ce qui concerne les structures tourbillonnaires, BURESTI *et al* (1994, 1998) ont comparé les fréquences obtenues avec deux injecteurs doubles, l'un d'épaisseur 5 mm et l'autre d'épaisseur négligeable. Ils ont montré que l'épaisseur de l'injecteur dans le premier cas est responsable d'un pic à haute fréquence (1185 Hz) dans la région initiale, correspondant à la traînée induite par l'épaisseur du tube. Les fréquences prépondérantes restent cependant identiques à celles obtenues avec une épaisseur négligeable.

I.2.1.4. Relations d'équivalence entre jets

Pour déterminer certaines caractéristiques d'un jet simple particulier ou d'un jet double, il est parfois possible de le remplacer par un jet simple équivalent dont les propriétés sont mieux connues.

Jet simple équivalent à un jet simple particulier

Pour un jet simple (D_0, ρ_0) se développant dans une atmosphère de masse volumique différente (ρ_a), PIETRI (1997) propose de remplacer le diamètre réel par un diamètre équivalent tel que :

$$D_{eq} = D_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_a}} \qquad \text{Eq 1.31}$$

En utilisant ce paramètre d'adimensionnement, on retrouve des évolutions axiales de vitesses identiques pour des jets de masses volumiques différentes.

De même, VAN TIGGELEN (1968) propose de substituer à un jet réactif (avec combustion) un jet non réactif équivalent du point de vue des recirculations et des concentrations. Pour cela, il remplace la masse volumique et la vitesse du gaz par la masse volumique ρ_f du produit de la réaction à la température de la réaction et la vitesse correspondante, et en utilisant un diamètre apparent relié au diamètre réel par la relation suivante :

$$D_{eq} = D_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_f}} \qquad \text{Eq 1.32}$$

Jet simple équivalent à un jet double

Pour évaluer l'incorporation de gaz atmosphérique par un jet double lorsque $\rho_1=\rho_2=\rho$, SUBRAMANIAN (1980) propose de remplacer un jet coaxial double par le jet simple équivalent de vitesse W_e et de diamètre D_e tels que le débit massique m_0 et le débit de quantité de mouvement M_0 sont conservés. Soient s_1 et s_2 les sections des jets coaxiaux et s_e la section du jet simple équivalent :

$$M_0 = \rho\left(s_1 W_1^2 + s_2 W_2^2\right) \qquad \text{et} \qquad M_0 = \rho s_e W_e^2 = \rho \frac{\pi D_e^2}{4} W_e^2$$

$$m_0 = \rho\left(s_1 W_1 + s_2 W_2\right) \qquad \text{et} \qquad m_0 = \rho s_e W_e = \rho \frac{\pi D_e^2}{4} W_e$$

Soit

$$W_e = \frac{M_0}{m_0} = \frac{s_1 W_1^2 + s_2 W_2^2}{s_1 W_1 + s_2 W_2} \qquad \text{Eq 1.33}$$

$$D_e = \frac{2 m_0}{\sqrt{\pi \rho M_0}} = \frac{2\left(s_1 W_1 + s_2 W_2\right)}{\sqrt{\pi\left(s_1 W_1^2 + s_2 W_2^2\right)}} \qquad \text{Eq 1.34}$$

I.2.2. Structure d'un jet à l'échelle mésoscopique

I.2.2.1. Introduction

Le mésomélange intervient à l'échelle intermédiaire entre l'échelle du réacteur (de l'ordre du centimètre ou du mètre) et l'échelle des molécules et des particules (de l'ordre du nanomètre ou du micromètre).

Le mésomélange de deux gaz initialement purs se traduit par la décroissance progressive de la variance du système (moyenne adimensionnée des carrés des écarts à la fraction volumique moyenne) de 1 à 0. A partir de cette constatation, CORRSIN (1964) a proposé de quantifier le mésomélange à l'aide d'une loi d'évolution de la variance au cours du temps. La démarche utilisée pour établir cette loi est détaillée ci-dessous. Elle consiste à modéliser la dispersion des plus gros tourbillons depuis la taille L_c (échelle intégrale des fluctuations de concentrations), jusqu'à l'échelle de Kolmogorov. Elle s'appuie sur les caractéristiques du spectre de la turbulence présentées en I.2.2.2. La méthode est présentée en I.2.2.3.

BALDYGA *et al* (1997) ont appliqué la représentation de Corrsin pour un jet. Ils proposent d'utiliser deux modélisations du mésomélange en fonction de la position dans le jet :

(1) La première représentation concerne plus particulièrement les couches de mélange de la région initiale. Elle consiste à utiliser, pour un fluide donné, une unique valeur de la concentration moyenne dans une section d'une couche de mélange, du fait de la convection de chaque élément de fluide sur toute la largeur de cette couche. La dispersion des fluides peut

être présentée soit comme la désagrégation de bulles de fluide pur (phénomène d'érosion), soit comme la formation de tourbillons de plus en plus petits à l'intérieur de tourbillons macroscopiques tels que ceux de la couche interne (*figure 1.11*).

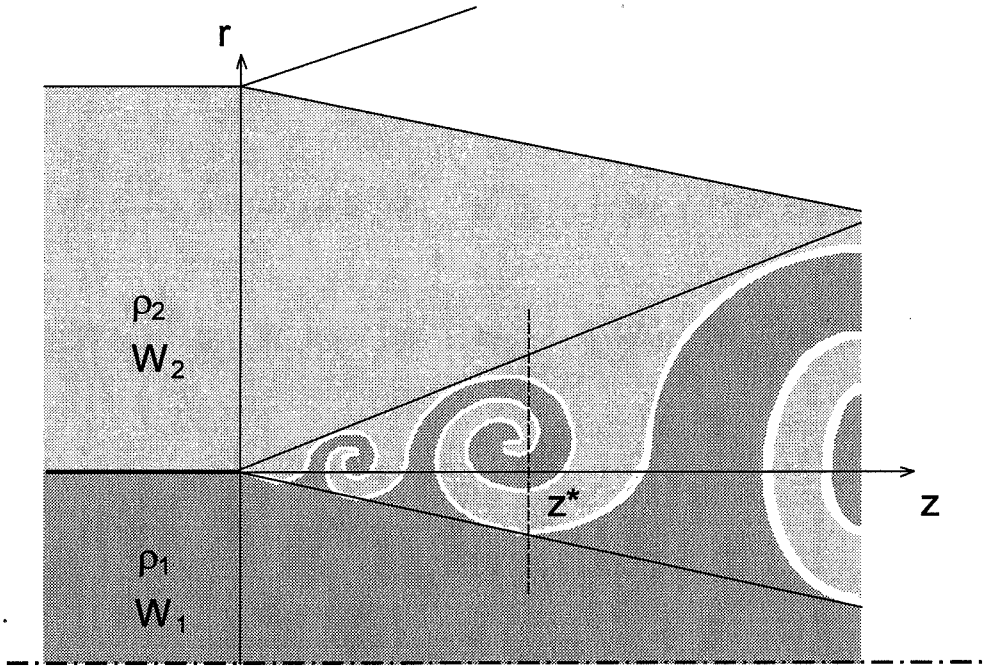


Figure 1.11 : Structure d'une couche de mélange : couche interne

(2) La seconde représentation du mésomélange est mieux adaptée pour la région principale du jet, où la convection d'un élément de fluide sur la largeur de la zone de mélange n'est plus assurée. Elle consiste à compléter la représentation précédente en introduisant un profil radial de concentrations moyennes qui permet d'évaluer plus précisément le mésomélange local en fonction de la distance radiale. Le profil est établi en modélisant la dispersion turbulente d'un fluide perpendiculairement à sa direction principale de propagation. Cette dispersion radiale dépend directement de la diffusion turbulente D_t. Ce complément est présenté en I.2.2.4.

I.2.2.2. Spectre de la turbulence

Divers types de mesures expérimentales ont permis de mettre en évidence l'hétérogénéité du volume de macromélange dans une couche de mélange. L'existence de grandes structures tourbillonnaires dans une couche de mélange turbulente entre deux gaz a ainsi été visualisée par MUNGAL *et al* (1984). Les deux gaz réagissaient suivant une réaction exothermique et le mélange était évalué par mesures de températures (thermométrie à fil froid). Les auteurs ont montré la présence de larges zones froides de fluides purs entre les zones chaudes de fluide mélangé où la réaction avait lieu.

Le mésomélange dans une couche de mélange peut également être visualisé par des méthodes optiques. DAHM *et al* (1992) l'a ainsi observé par fluorescence induite par laser. WINANT *et al* (1974) ont utilisé des colorants. BROWN *et al* (1974) ont exploité la différence d'indice de réfraction des deux gaz (azote et hélium).

Dans les théories classiques, la turbulence d'un fluide se traduit par l'existence d'un spectre continu de tourbillons de dimensions d et un spectre de nombres d'onde k associé, avec $k=d^{-1}$.

Les gros tourbillons interagissent avec le mouvement moyen et en extraient de l'énergie cinétique. L'énergie est transférée progressivement aux échelles plus petites jusqu'au domaine de taille où les forces visqueuses sont actives et dissipent l'énergie en produisant de la chaleur.

Soient respectivement G(k,t) et E(k,t) les spectres des fluctuations de concentration et de vitesse tels que :

$$\overline{c'^2} = \int_0^\infty G(k)\,dk \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{2}\overline{u'^2} = \int_0^\infty E(k)\,dk$$

Le spectre des fluctuations de vitesse est le plus utilisé. Il comporte plusieurs régions (*figure 1.12*) :
- le domaine des tourbillons macroscopiques,
- le domaine des tourbillons énergétiques,
- le domaine inertiel convectif ($k_0<k<k_k$),
- le domaine visqueux convectif ($k_k<k<k_B$) lorsque Sc>>1,
- le domaine visqueux diffusif ($k>k_B$).

Sc est le nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{D_v}$.

Un nombre de Schmidt élevé, comme par exemple dans le cas de liquides, correspond à un milieu où les transports convectifs (caractérisés par la viscosité cinématique ν) sont beaucoup plus efficaces que les transports diffusifs (caractérisés par le coefficient de diffusion D_v).

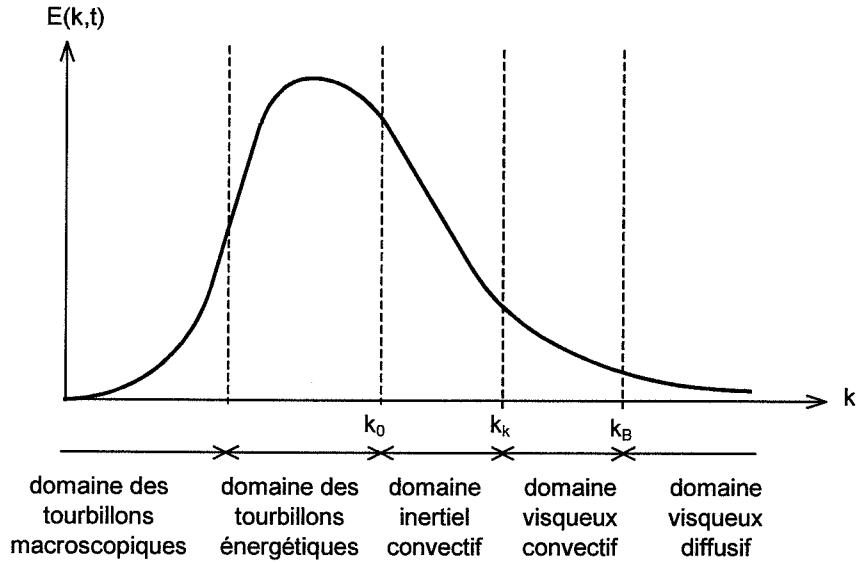


Figure 1.12 : Spectre de la turbulence

k_0 est le nombre d'onde caractéristique des tourbillons énergétiques.
k_k est le nombre d'onde de Kolmogorov et k_B est le nombre d'onde de Batchelor :

$$k_k = \left(\frac{\varepsilon}{\nu^3}\right)^{1/4} \qquad k_B = \left(\frac{\varepsilon}{\nu D_v^{\,2}}\right)^{1/4}$$

avec ε : taux de dissipation de l'énergie turbulente (massique)
ν : viscosité cinématique du milieu

${}_ck_0$ est le nombre d'onde équivalent à k_0 pour le spectre des fluctuations de concentration.
Pour les spectres proposés, k_0 et ${}_ck_0$ sont liées aux échelles intégrales de vitesse et de concentration, respectivement L_f et L_c par :

$$k_0 \approx \frac{3\pi}{10L_f} \qquad \text{et} \qquad {}_ck_0 \approx \frac{\pi}{5L_c} \qquad \text{Eq 1.35}$$

Les échelles intégrales sont une mesure des plus grandes distances de corrélation de vitesses ou de concentrations en deux points.

Les tourbillons macroscopiques et les tourbillons énergétiques sont généralement anisotropes car liés aux caractéristiques de l'écoulement (DAHM *et al*, 1992, NICKELS *et al*, 1996). Par contre, on considère souvent que les plus petits tourbillons perdent toute dépendance directionnelle (hypothèse d'isotropie locale de la microturbulence) (SCHIESTEL, 1993).

Dans le domaine inertiel convectif, le principal type de mélange est la désintégration des tourbillons, avec réduction de leur taille. Dans le domaine visqueux convectif, les tourbillons sont soumis à des distorsions (élongations) qui accroissent l'efficacité de la diffusion moléculaire. Cette dernière est le phénomène prépondérant dans le domaine visqueux diffusif.
Le mésomélange tel que nous le définissons a lieu dans le domaine inertiel-convectif. Les domaines visqueux convectif et visqueux diffusif concernent le micromélange.

I.2.2.3. Mésomélange par dispersion inertielle-convective

Dispersion inertielle-convective en turbulence isotrope

CORRSIN (1964) a évalué théoriquement la cinétique de mésomélange dans un réacteur agité, pour une turbulence isotrope.

Il considère un réacteur contenant un traceur de concentration $c(x,t)=\bar{c}(x,t)+c'(x,t)$.

La grandeur moyenne $\bar{c}$ est supposée homogène dans l'espace. En l'absence de réaction, elle est donc constante. L'équation locale de conservation de la matière relative à la grandeur fluctuante $c'(x,t)$ s'écrit alors :

$$\frac{\partial c'}{\partial t} + u_i \frac{\partial c'}{\partial x_i} = D_v \nabla^2 c' \qquad \text{Eq 1.36}$$

Après transformation et passage à la moyenne, en utilisant à nouveau l'hypothèse d'homogénéité dans l'espace, on obtient :

$$\frac{d}{dt}\overline{c'^2} = -2\,D_v \overline{\left(\frac{\partial c'}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial c'}{\partial x_j}\right)} \qquad \text{Eq 1.37}$$

On obtient de même pour l'une quelconque des composantes de la vitesse, notée u_1 :

$$\frac{d}{dt}\overline{u_1'^2} = -2\,\nu \overline{\left(\frac{\partial u_1'}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial u_1'}{\partial x_j}\right)} \qquad \text{Eq 1.38}$$

Corrsin introduit deux longueurs caractéristiques l et λ_f fonctions du temps telles que les équations précédentes s'écrivent :

$$\frac{d\overline{c'^2}}{dt} = -12\,D_v \frac{\overline{c'^2}}{l^2} \qquad \text{Eq 1.39}$$

$$\frac{d\overline{u_1'^2}}{dt} = -20\,\nu \frac{\overline{u_1'^2}}{\lambda_f^{\,2}} \qquad \text{Eq 1.40}$$

Suivant les auteurs, λ_f et l sont considérés comme une mesure de la taille des plus petits tourbillons ou comme la taille moyenne des tourbillons responsables de la dissipation d'énergie, ce qui conduit à les nommer soit micro-échelles (de Taylor), soit échelles de dissipation.

On en déduit l'évolution relative des fluctuations de concentration et de vitesse :

$$\frac{\left(\dfrac{d\sqrt{\overline{c'^2}}}{\sqrt{\overline{c'^2}}}\right)}{\left(\dfrac{d\sqrt{\overline{u_1'^2}}}{\sqrt{\overline{u_1'^2}}}\right)} = \frac{3}{5}\frac{1}{Sc}\left(\frac{\lambda_f}{l}\right)^2 \qquad \text{Eq 1.41}$$

En remplaçant le nombre de Schmidt par le nombre de Prandtl, on obtiendrait de même l'évolution relative des fluctuations de température et de vitesse.

Par définition, les micro-échelles l et λ_f s'écrivent :

$$l^2 = 6\frac{\int_0^\infty G\,dk}{\int_0^\infty k^2\,G\,dk} \quad \text{et} \quad \lambda_f^{\,2} = 10\frac{\int_0^\infty E\,dk}{\int_0^\infty k^2\,E\,dk} \qquad \text{Eq 1.42}$$

Corrsin s'intéresse uniquement à la réduction de la taille des tourbillons dans le domaine inertiel convectif, ainsi qu'aux déformations des filets fluides dans le domaine visqueux convectif lorsque ce dernier existe (Sc>>1). En proposant des expressions pour les spectres dans ces domaines en fonction des grandeurs caractéristiques de la turbulence, il réussit à relier, à un instant t, l'évolution des fluctuations de vitesse et de concentration.

L'équation d'évolution ou de relaxation de $\overline{c^2}$ conduit à une décroissance exponentielle au cours du temps de la variance de la concentration qui nous intéresse, $\overline{c'^2}$, avec une loi d'évolution du type :

$$\frac{d\overline{c'^2}}{\overline{c'^2}} = -\frac{dt}{\tau_S} \qquad \text{Eq 1.43}$$

avec $\tau_S = \dfrac{l^2}{12 D_v}$

Les résultats de Corrsin permettent d'évaluer τ_S :

Pour Sc≤1 $$\tau_S \approx \frac{2}{\left(3-Sc^2\right)\varepsilon^{1/3}{}_c k_0^{\,2/3}} \qquad \text{Eq 1.44}$$

Pour Sc>>1 $$\tau_S \approx \frac{1}{2}\left\{\frac{3}{\varepsilon^{1/3}{}_c k_0^{\,2/3}} + \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \ln Sc\right\} \qquad \text{Eq 1.45}$$

Plus la dissipation d'énergie turbulente ε est importante, plus la durée caractéristique du mélange est faible.

Dispersion inertielle-convective dans un jet

BALDYGA *et al* (1994, 1995, 1997) ont utilisé les résultats précédents pour décrire le mésomélange dans un jet liquide simple (diamètre D_0, vitesse W_0), en faisant l'hypothèse d'isotropie locale de la turbulence. Ils se trouvaient alors dans la situation Sc>>1.

Ils considèrent le mésomélange d'un fluide B dans un fluide A. La représentation des phénomènes consiste à évaluer la variance de la concentration en B pour une région donnée de façon simplifiée en distinguant les zones contenant B à l'échelle mésoscopique d'une part, et les zones où B est absent d'autre part.

Soient X_u la fraction volumique des zones contenant B (pur ou mélangé), X_B^e la fraction volumique moyenne de B dans les zones contenant B et X_{BM} la fraction volumique moyenne de B pour l'ensemble du système ($X_{BM} = X_u\, X_B^e$) *(figure 1.13)*. La valeur de X_B^e est supposée identique dans toutes les zones contenant B.

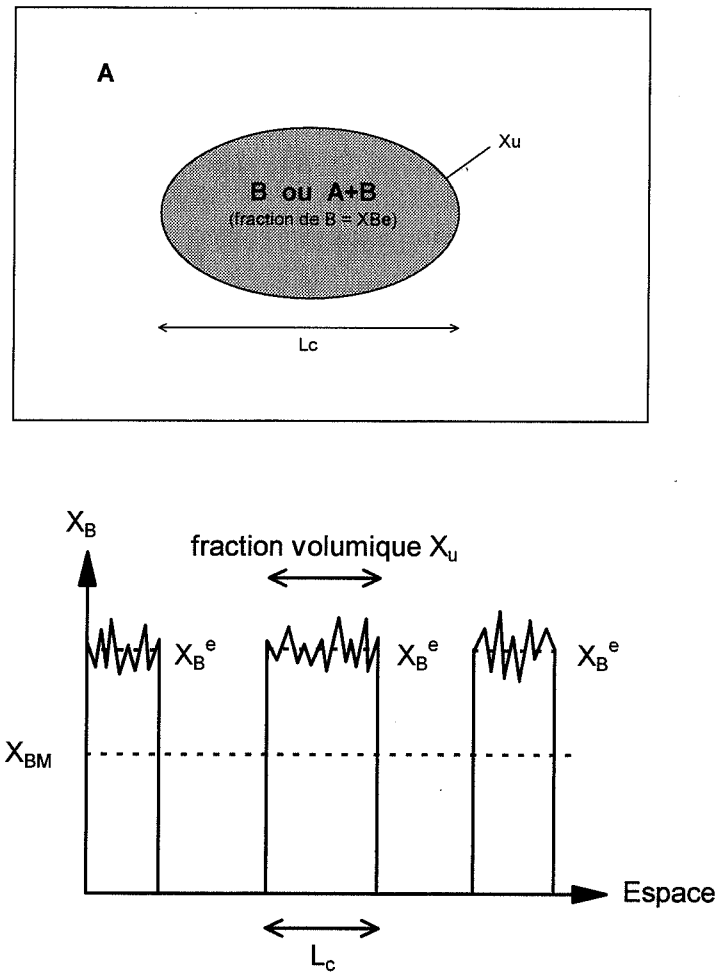


Figure 1.13 : Représentation schématique de la ségrégation du système

La variance de la concentration en B s'écrit :

$$\sigma^2 = X_u\,(X_B^e - X_{BM})^2 + (1-X_u)\,(0-X_{BM})^2 = X_{BM}\,(X_B^e - X_{BM})$$

La décroissance de la variance par mélange inertiel convectif est décrite par la loi de Corrsin, en ne conservant que la contribution associée au domaine inertiel-convectif (les auteurs préfèrent introduire la déformation des tourbillons dans la modélisation du micromélange) :

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = -\frac{\sigma^2}{\tau_S}$$

On en déduit :

$$\frac{dX_B{}^e}{dt} = -\frac{\left(X_B{}^e - X_{BM}\right)}{\tau_s}$$

Sachant que $X_{BM} = X_u\,X_B^e$, on obtient :

$$\frac{dX_u}{dt} = \frac{X_u(1-X_u)}{\tau_S} \qquad \text{Eq 1.46}$$

L'évolution temporelle d'un système fermé, initialement ségrégé, se traduit par une augmentation de X_u et une diminution de X_B^e, X_{BM} restant constant. Cette approche Lagrangienne a été utilisée pour décrire le mésomélange dans un jet simple.

Evaluation de τ_S

Au moins deux méthodes d'évaluation de τ_S pour un jet ont été proposées mais toutes deux nécessitent d'évaluer approximativement certaines grandeurs (microéchelle de Taylor, L_c, ε...) en fonction d'observations expérimentales.

- Après simplification de la constante de Corrsin (contribution inertielle-convective uniquement), BALDYGA *et al* (1995) éliminent ε par la relation approchée suivante (CORRSIN, 1964) :

$$\lambda_f^{\,2} \approx \frac{20}{k_0^{\,2/3}}\left(\frac{\nu}{\varepsilon^{1/3}}\right) \qquad \text{Eq 1.47}$$

En introduisant les échelles intégrales, ils obtiennent :

$$\tau_S = 0{,}098\left(\frac{\lambda_f^{\,2}}{\nu}\right)\left(\frac{L_c}{L_f}\right)^{2/3} \qquad (Sc>>1) \qquad \text{Eq 1.48}$$

Ils supposent ensuite que $L_c \approx L_f$ et que la microéchelle de Taylor croît linéairement dans le jet suivant :

$$\lambda_f = 0{,}88\ Re^{-0{,}5}\ (z+a) \qquad \text{Eq 1.49}$$

a est une origine virtuelle.

D'où :

$$\tau_S = \frac{c_\alpha\ (z+a)^2}{W_0 D_0} \qquad \text{Eq 1.50}$$

c_α est une constante de l'ordre de 0,1.

- BALDYGA *et al* (1994) expriment quant à eux τ_S en fonction de l'échelle intégrale des fluctuations de concentration et de ε :

$$\tau_S \approx \frac{3}{2}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{L_c^{\,2}}{\varepsilon}\right)^{1/3} \qquad (Sc>>1) \qquad \text{Eq 1.51}$$

L_c est évaluée par :

$$L_c = 0{,}0445\ z \qquad \text{Eq 1.52}$$

ε est évalué par une fonction empirique complexe (ZIMMERMANN, 1993) :

- Dans la région initiale et la région de transition, il s'agit d'une fonction présentant un minimum (ε=0) pour z=3 D_0 environ.

- Dans la région principale :

$$\varepsilon = \frac{C_\varepsilon D_0^{\,3} W_0^{\,3}}{z^4} \qquad \text{Eq 1.53}$$

C_ε est une constante ajustable de l'ordre de 50.

Dans le cas d'un jet de gaz, le nombre de Schmidt est inférieur à 1. D'après les résultats de Corrsin, la constante de temps du mésomélange peut être évaluée à l'aide de relations du même type que les relations précédentes (Sc>>1), mais avec un coefficient multiplicatif fonction du nombre de Schmidt.

I.2.2.4. Mésomélange par diffusion turbulente

Dans la région principale, la diffusion turbulente entraîne une dispersion progressive de l'espèce B dans la direction radiale lorsque la distance axiale augmente. Cet aspect peut être pris en compte en complément de la représentation précédente.

Sous l'effet de la diffusion turbulente, la fraction volumique des régions contenant B prend la forme :

$$X_B = \frac{Q_B}{4\pi D_t z} \exp\left(-\frac{W r^2}{4 D_t z}\right) \qquad \text{Eq 1.54}$$

Le coefficient de diffusion turbulente D_t est estimé par :

$$D_t = 0{,}1 \frac{k^2}{\varepsilon} \qquad \text{Eq 1.55}$$

où k est l'énergie cinétique turbulente du fluide.

I.2.3. Structure d'un jet à l'échelle microscopique

Considérons le système A/B précédent. Le volume de mésomélange est lui-même potentiellement hétérogène. Soit X_B la fraction volumique des zones de micromélange. X_B est inférieure ou égale à X_u (*figure 1.14*).

Si X_B^{μ} est la fraction volumique de B dans les zones de micromélange et X_B* la fraction volumique de B en dehors des zones de micromélange, on a :

$$X_B^{\mu} X_B + X_B^* (1-X_B) = X_{BM} = X_B^{e} X_u$$

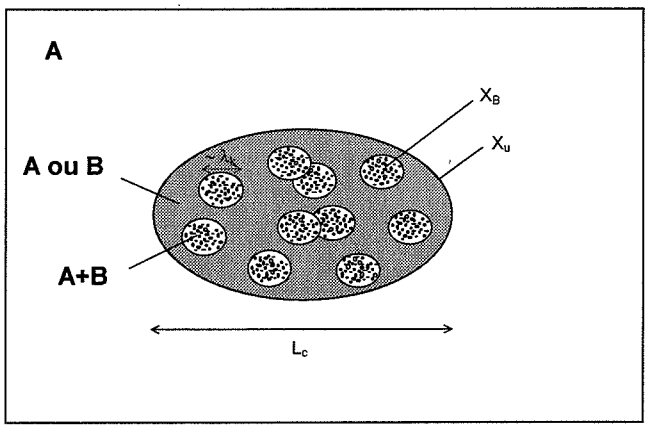


Figure 1.14 : Ségrégation à l'échelle microscopique

Le micromélange intervient par l'intermédiaire des plus petits tourbillons, dont la taille est voisine de l'échelle de Kolmogorov. Il est présenté comme la succession de plusieurs étapes (EDD-model) :

- incorporation de fluide extérieur par les tourbillons microscopiques,
- déformation des tourbillons et diffusion moléculaire à l'intérieur des tourbillons.

I.2.3.1. Incorporation de fluide extérieur par les tourbillons microscopiques

La croissance s'opère par fusion de tourbillons entre eux. La durée moyenne d'existence d'un tourbillon entre deux fusions est :

$$\tau_\omega = 12\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \qquad \text{Eq 1.56}$$

Chaque fusion entraîne en moyenne un doublement du volume du tourbillon.

Soit V_i le volume d'un tourbillon. L'incorporation se traduit sous forme continue par une croissance exponentielle de V_i en fonction du temps de la forme :

$$\frac{dV_i}{dt} = EV_i \qquad \text{Eq 1.57}$$

La valeur de E est déduite des équations 1.56 et 1.57 (BALDYGA *et al*, 1989) :

$$E = \frac{\ln 2}{\tau_\omega} = 0{,}058\sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \qquad \text{Eq 1.58}$$

I.2.3.2. Déformation des tourbillons et diffusion moléculaire à l'intérieur des tourbillons

La constante de temps de la diffusion à l'intérieur des tourbillons τ_d, accélérée par la déformation est :

$$\tau_d = 2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}\,\text{arcsin h}(0{,}05\,Sc) \qquad \text{Eq 1.59}$$

L'étape d'incorporation est limitante lorsque $\tau_d \ll \tau_\omega$, ce qui équivaut à Sc<<4000 (équations 1.59 et 1.56). Dans ce cas, on peut négliger la durée des étapes de déformation et de diffusion (E-model).

Le E-model de BALDYGA *et al* (1992) permet ainsi de déterminer, pour un système fermé, l'évolution temporelle du débit de micromélange (=volume de gaz mélangé à l'échelle moléculaire passant par une section du jet par unité de temps). Il introduit un facteur correctif pour tenir compte de l'auto-incorporation des tourbillons entre eux :

$$\frac{dQ_\mu}{dt} = E\,Q_\mu\left(1-\frac{Q_\mu}{Q_m}\right) \qquad \text{Eq 1.60}$$

avec Q_μ : débit de micromélange
Q_m : débit de mésomélange

Le E-model permet de retrouver des lois classiques d'évolution de la concentration du type "écart à la moyenne".

Le micromélange dépend fortement de la viscosité des fluides, contrairement au macromélange ou au mésomélange (CHEN *et al*, 1996). BALDYGA *et al* (1995) ont ainsi observé la transition d'un régime de mésomélange limitant à un régime de micromélange limitant en faisant varier la viscosité dans un réacteur agité.

I.3. FORMATION DE PARTICULES EN PHASE GAZEUSE

La formation de particules en phase gazeuse consiste en une étape de germination suivie d'une étape de croissance. Seul le phénomène de croissance par agglomération sera abordé car il s'agit du seul phénomène retenu a priori pour la modélisation (cf chapitre 4). Il est couplé au phénomène de coalescence.

I.3.1. Germination des particules

La germination est la formation des premières particules solides.

On appelle "germes" les plus petites particules stables, dont la taille correspond à un maximum d'enthalpie libre. D'après l'équation de Kelvin, la taille de ces particules (taille critique dp*) est liée à la saturation locale S du milieu par la relation :

$$dp^* = \frac{4M_p\sigma_p}{\rho_P RT \ln S} \qquad \text{Eq 1.61}$$

avec M_p : masse molaire du produit
σ_p : tension de surface du produit solide
ρ_P : masse volumique du produit solide

Pour un système biphasé gaz-solide, la saturation S est le rapport de la pression partielle en produit gazeux P_p sur la pression de saturation $Psat_p$ de ce produit :

$$S = \frac{P_p}{Psat_p} \qquad \text{Eq 1.62}$$

Considérons l'hydrolyse de $SnCl_4$ utilisée pour notre étude expérimentale. Pour la formation de particules d'oxyde d'étain SnO_2 dans des conditions voisines de celles envisagées pour cette étude :

$T = 500\ K$
$M_p = 150.7\ g.mol^{-1}$
$\sigma_p \approx 500\ mJ.m^{-2}$
$\rho_P = 7000\ kg.m^{-3}$
$Psat_p \approx 10^{-50}\ Pa$
$P_p \approx 10^{3}\ Pa$
$S \approx 10^{53}$

On obtient $dp^* \approx 0{,}08\ nm$

Une particule supposée sphérique qui ne contiendrait qu'une seule molécule aurait déjà un diamètre de 0,29 nm. Dans ce cas, on peut donc considérer qu'une particule constituée d'une seule molécule est théoriquement un germe. La même conclusion est obtenue pour TiO_2.

La vitesse de germination I peut être déterminée par la relation classique de Becker et Döring :

$$I = \frac{\rho_g^{\,2} w_g^{\,2}}{\rho_p}\left[\frac{2\sigma_p}{\pi M_p^{\,3}}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_p^{\,3} M_p^{\,2}}{3(RT)^3(\ln S)^2 \rho_p^{\,2}}\right) \qquad \text{Eq 1.63}$$

avec ρ_g masse volumique du milieu
w_g fraction massique du produit gazeux dans le milieu

Lorsque les forces de dissociation sont très faibles par rapport aux forces de cohésion, la vitesse de germination peut être considérée infinie, c'est-à-dire que toute molécule créée par réaction se transforme instantanément en un germe monomoléculaire (régime de germination non limitante). Cette hypothèse est notamment utilisée par ULRICH (1971) dans le cadre de la

formation de particules d'oxyde de silicium et par XIONG *et al* (1991) dans le cadre de la formation de particules d'oxyde de titane.

I.3.2. Croissance des particules par agglomération

L'agglomération des particules entre elles est le principal mode de croissance lorsque l'on ne tient pas compte d'éventuelles réactions de surface de type gaz-solide ou gaz-liquide.

L'agglomération peut être représentée sous forme discrète. Les particules sont réparties en classes en fonction du nombre de molécules de produit qu'elles contiennent. La classe i contient les particules constituées de i molécules. La vitesse de formation des particules de la classe i s'exprime alors sous la forme :

$$V_{agglo,i} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} K_{(i-j),j} n_j n_{(i-j)} - \sum_{j=1}^{N} K_{ij} n_i n_j \qquad \text{Eq 1.64}$$

avec n_i : densité de particules de la classe i
K_{ij} : constante cinétique ou noyau d'agglomération entre particules des classes i et j

Le premier terme du second membre représente la formation des particules de la classe i par agglomération entre particules des classes inférieures. Le second terme du second membre représente la disparition des particules de la classe i par agglomération avec d'autres particules.

Notons que HOUNSLOW *et al* (1988) et SPICER *et al* (1996) ont proposé un mode de définition des classes destiné à réduire les temps de calcul. L'équation 1.64 doit dans ce cas être adaptée. La classe i est caractérisée par le volume moyen v_i, demi-somme du volume maximal des particules de la classe (i-1) et du volume maximal des particules de la classe i. v_1 étant le volume d'une particule primaire, le volume moyen v_i est lié au volume moyen de la classe précédente v_{i-1} par la relation :

$$v_i = 2\, v_{i-1} \qquad i>1 \qquad \text{Eq 1.65}$$

Nous sommes dans le cadre de l'agglomération de particules submicroniques. L'expression des constantes cinétiques dépend du phénomène à l'origine de l'agglomération et de la taille des particules considérées, représentée par le nombre de Knudsen (rapport du libre parcours moyen λ des molécules du milieu sur le rayon de la particule). Le mouvement brownien est le principal phénomène à prendre en compte pour des particules submicroniques. Les particules les plus grosses (à partir de quelques dixièmes de microns) sont aussi soumises à l'agglomération turbulente. Dans ce cas, plusieurs auteurs proposent d'ajouter les constantes cinétiques brownienne et turbulente (SAINT-RAYMOND *et al*, 1998, ADACHI et al, 1994) :

$$K_{ij} = (K_{ij})_{Br} + (K_{ij})_{turb} \qquad \text{Eq 1.66}$$

Pour des particules sphériques, les noyaux d'agglomération peuvent être déterminés par les relations suivantes (HIDY, 1969) :

Noyau brownien

L'expression des noyaux browniens est issue de la théorie cinétique des gaz.

- Pour un nombre de Knudsen supérieur à 5 : (domaine moléculaire)

$$(K_{ij})_{Br} = (r_i + r_j)^2 \left[8\pi k_{Bo} T \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{Eq 1.67}$$

avec k_{Bo} : constante de Boltzmann
r_i : rayon moyen des particules de la classe i
m_i : masse moyenne des particules de la classe i

- Pour un nombre de Knudsen inférieur à 5 : (domaine continu)

$$(K_{ij})_{Br} = 4\pi\,(r_i+r_j)(\mathcal{D}_i+\mathcal{D}_j) \qquad \text{Eq 1.68}$$

$\mathcal{D}_i$ est un coefficient de diffusion corrigé par le facteur de Stokes-Cunningham :

$$\mathcal{D}_i = \frac{k_{Bo} T}{6\pi\mu r_i} \left(1 + \frac{\lambda}{r_i} \left(1{,}257 + 0{,}400 \exp(-1{,}10\, r_i / \lambda) \right) \right) \qquad \text{Eq 1.69}$$

avec μ : viscosité dynamique du milieu

Noyau turbulent

Une approche due à Camp et Stein consiste à supposer que l'agglomération turbulente se produit à l'intérieur des tourbillons de Kolmogorov, dans lesquels le gradient de vitesse est proportionnel à $(\varepsilon/\nu)^{1/2}$. Ils en déduisent l'expression suivante, par analogie avec les résultats de Smoluchowski pour les écoulements laminaires sous cisaillement :

$$(K_{ij})_{turb} = \alpha \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \left(r_i + r_j \right)^3 \qquad \text{Eq 1.70}$$

avec α : constante de l'ordre de 0,667

D'autres auteurs ont obtenu une relation de proportionnalité de la même forme par des raisonnements différents (SAINT-RAYMOND, 1995).

I.3.3. Morphologie des particules

L'agglomération de deux particules est initialement un simple collage. Il peut ensuite se former un pont de matière puis éventuellement les deux entités coalescent pour donner une unique particule sphérique. Une simplification courante consiste à considérer que la

coalescence est rapide par rapport à l'agglomération, ce qui revient à supposer que les particules sont toujours sphériques. Les expressions des noyaux d'agglomération sont alors bien connues (cf paragraphe précédent).

Cependant, certains travaux récents ne se contentent pas de traiter l'agglomération comme s'il s'agissait d'un système idéal de particules sphériques (PRATSINIS *et al*, 1996). Ainsi, plusieurs auteurs proposent de tenir compte du degré de coalescence des particules. Ils peuvent ainsi décrire l'évolution de la morphologie de la poudre mais surtout mieux prendre en compte l'influence de la morphologie dans les calculs d'agglomération.

Deux cas peuvent se présenter.

Premier cas : les agglomérats sont fractals

Supposons que les agglomérats sont fractals, c'est-à-dire caractérisés par une dimension fractale de surface D_s ou de volume D_f telle que quelle que soit la taille de la particule :

$$\frac{a}{a_1} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\frac{Ds}{3}} \qquad \text{Eq 1.71}$$

ou

$$\frac{r}{r_1} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\frac{1}{Df}} \qquad \text{Eq 1.72}$$

avec v : volume de la particule
a: surface de la particule
r : rayon de la particule
v_1 : volume du monomère
a_1 : surface du monomère
r_1 : rayon du monomère

D_S ou D_f étant connue, le volume v suffit pour décrire la morphologie des particules.
Les expressions des noyaux d'agglomération sont corrigées pour tenir compte des valeurs réelles des rayons ou des surfaces, avec éventuellement introduction de facteurs d'accessibilité (SAINT-RAYMOND *et al*, 1998 ; XIONG *et al*, 1993).

Le cas de particules parfaitement sphériques est inclus dans cette catégorie. Il correspond à D_s=2 et D_f=3.

Deuxième cas : les agglomérats ne sont pas fractals

Si les agglomérats ne sont pas fractals, la connaissance du volume v ne suffit plus pour décrire une particule. XIONG *et al* (1993) proposent alors une sous-classification en fonction de la surface a. On définit les densités de particules pour chaque classe : n(v,a).
L'expression des noyaux reste la même que dans le cas précédent. L'agglomération se traduit par un collage des particules à surface constante. Une loi cinétique de coalescence

permet ensuite de décrire l'évolution de la surface en fonction du temps. Pour TiO_2 à température élevée, XIONG propose une loi du type :

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{\tau_f}(a - a_{final}) \qquad \text{Eq 1.73}$$

avec a_{final} : surface minimale de la particule
τ_f : durée caractéristique de coalescence

τ_f dépend notamment du diamètre équivalent de la particule, de la température et des propriétés du matériau (tension de surface...). Cette dépendance est rarement connue. Pour certains matériaux, une approximation parfois utilisée (XIONG *et al*, 1991 ; ULRICH, 1971) consiste à poser :

$$\tau_f \rightarrow 0 \quad \text{si } T > 0{,}8\ T_f$$

$$\tau_f \rightarrow \infty \quad \text{si } T < 0{,}8\ T_f$$

où T_f est la température de fusion du matériau.

I.4. REACTEURS A JETS

I.4.1. Caractéristiques des jets réactifs

Les jets réactifs se rencontrent notamment dans les réacteurs de combustion (KHALIL *et al*, 1978).

L'utilisation d'un diamètre équivalent adapté permet de prévoir, pour la région principale, les caractéristiques macroscopiques d'un écoulement réactif avec expansion de volume (cf I.2.).

La réaction peut aussi avoir une influence sur le développement des couches de mélange, en particulier lorsqu'elle est associée à des effets thermiques ou à une expansion du débit de gaz. L'effet d'une production de chaleur a été étudié par HERMANSON *et al* (1985).

La réaction est a priori localisée dans les zones de micromélange. Cependant, pour certaines réactions nécessitant des conditions thermodynamiques contraignantes, la zone de réaction peut être plus restreinte, ce qui conduit à des configurations particulières. Un cas est rapporté par BROADWELL (1989).

Notons que la présence de particules dans un écoulement turbulent est aussi un facteur susceptible d'influencer le mélange en modifiant le spectre de la turbulence. Ce phénomène a été notamment observé par BARRESI (1997) dans le cas d'un réacteur agité contenant des billes de verre de grande taille (diamètre 500 µm environ). L'influence de particules submicroniques est vraisemblablement moindre.

I.4.1.1. Effet de l'exothermicité de la réaction

HERMANSON *et al* (1985) ont étudié l'effet d'une production de chaleur sur le développement d'une couche de mélange réactive (W_1=22 m.s^{-1}, W_2/W_1=0,4), pour la réaction:

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2\ HF$$

Ils ont constaté que l'existence des structures cohérentes macroscopiques n'était pas affectée dans le domaine étudié (élévation de température comprise entre 0 et 940 °C par modification de la dilution des réactifs et donc de la quantité de chaleur produite). Ils ont observé une légère diminution du taux de croissance de la couche de mélange lors d'une augmentation de la quantité de chaleur produite. Les résultats indiquent de plus que l'augmentation de volume dû à la réaction était largement compensée par une diminution de l'incorporation de gaz purs dans la couche de mélange.

I.4.1.2. Existence de zones de réaction spécifiques

BROADWELL (1989) a étudié l'influence théorique des nombres de Reynolds, Schmidt et Damköhler sur le mélange du fluide extérieur dans un jet simple turbulent.

Il distingue uniquement deux volumes de mélange :

- un volume de mélange homogène résultant de la cascade jusqu'à l'échelle de Kolmogorov suivie d'une homogénéisation instantanée (pour obtenir un système simple : volume homogène = volume de mésomélange = volume de micromélange),

- un volume de mélange correspondant à la formation de couches de diffusion laminaires à la frontière entre le fluide extérieur et le mélange homogène (leur épaisseur est d'autant plus grande que le nombre de Reynolds local est faible).

Il propose de schématiser les échanges entre le fluide extérieur (A) incorporé dans le jet et le volume de mélange homogène (A+B) par le diagramme ci-dessous (*figure 1.15*).

vf est le taux local d'augmentation du volume des couches de diffusion et vh est le taux local d'augmentation du volume de mélange homogène.

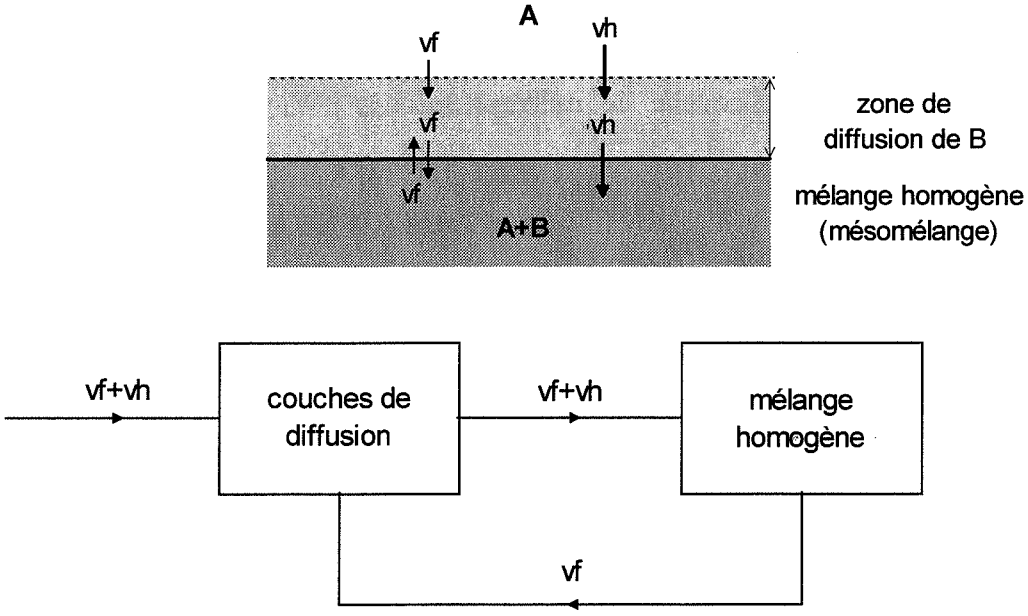


Figure 1.15 : Représentation schématique des échanges dans un jet simple immergé, d'après Broadwell

Considérons la région principale du jet. Soit φ la distance radiale adimensionnée. Soient $\alpha(\varphi)$ la fraction volumique de mélange (supposée indépendante de z), $\beta(\varphi)$ une fonction représentative de la surface des couches de diffusion et $g(\varphi)$ une fonction représentative du profil de vitesse.

Broadwell obtient :

$$vf = \frac{2\pi\, C\, w_0\, D_0\, F}{\sqrt{Re}} \qquad \text{avec} \qquad F = \int_0^\infty \beta(\varphi)\, g(\varphi)\, \varphi\, d\varphi \qquad \text{Eq 1.74}$$

$$vh = 2\pi\, C\, w_0\, D_0\, E \qquad \text{avec} \qquad E = \int_0^\infty \alpha(\varphi)\, g(\varphi)\, \varphi\, d\varphi \qquad \text{Eq 1.75}$$

C est une constante et Re est le nombre de Reynolds local.

Pour un nombre de Schmidt donné, un nombre de Reynolds très élevé serait nécessaire pour que la contribution des couches de diffusion devienne négligeable ($Re=10^6$ à 10^7 pour Sc=1). Il pourrait donc être nécessaire de tenir compte de celles-ci dans la description du mésomélange.

A condition de faire quelques extensions, cette théorie pourrait expliquer certains résultats expérimentaux obtenus lors de la formation de NO dans des flammes. Il semble en effet que la réaction associée se produise essentiellement dans les couches de diffusion, pour des raisons thermodynamiques (température). La conséquence serait une réduction de la quantité de NO

formée lorsque le nombre de Reynolds croît, par réduction du volume des couches de diffusion.

I.4.2. Caractéristiques des particules formées dans un jet

Dans le domaine de taille qui nous intéresse (particules submicroniques), le nombre de Stokes quantifiant l'effet de traînée sur les particules est suffisamment petit devant 1. On peut donc considérer que les particules suivent parfaitement le fluide.

LESNIEWSKI (1997) a étudié la formation de particules dans un jet simple pour deux types de situations :

- la condensation d'un gaz par abaissement de la température
  exemple : formation de glace dans un jet de vapeur d'eau

- la réaction d'un constituant du jet avec un constituant de l'atmosphère
  exemple : $TiCl_{4\,(g)} + 4\,H_2O_{\,(g)} \rightarrow Ti(OH)_{4\,(s)} + 4\,HCl_{\,(g)}$

Deux cas limites semblent possibles :

1. La sursaturation initiale est importante, ce qui conduit à la formation d'un nombre élevé de petites particules. La distribution finale des particules est imposée par l'agglomération.

2. La sursaturation initiale est modérée, ce qui conduit à la formation d'un plus petit nombre de particules. La distribution finale dépend surtout des caractéristiques de l'étape de germination.

I.4.2.1. Cas limite d'un contrôle par l'agglomération

Dans le cas d'un système contrôlé par l'agglomération dans le domaine brownien moléculaire, DELATTRE *et al* (1978) ont développé un modèle pour déterminer le diamètre moyen d_p de particules formées dans un jet simple à la position z (sans réaction). Ils ne tiennent pas compte du mésomélange et du micromélange. Ils déterminent une solution analytique pour la concentration en particules à partir des équations de conservation des particules et de la matière, en introduisant une expression analytique de l'évolution du nombre de particules par agglomération. Ils en déduisent :

$$d_p = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \left[4{,}5\,G \left(\frac{k_{Bo}T}{\rho_p}\right)^{1/2} \frac{V_0 z}{W_0} + v_{p0}^{\;5/6} \right]^{2/5} \qquad \text{Eq 1.76}$$

avec
- G constante dépendant du matériau
- V_0 fraction volumique des particules dans l'injecteur
- ρ_p masse volumique des particules
- v_{p0} volume initial des particules (souvent négligeable)

KOCH *et al* (1993) ont obtenu une relation du même type par une méthode un peu différente. Il font l'hypothèse d'une distribution lognormale. Leur résultat est valable dans les domaines brownien moléculaire et brownien continu. Ils obtiennent :

$$dp \propto \left(\frac{V_0\, z}{W_0}\right)^{\gamma/3} \qquad \text{Eq 1.77}$$

γ est un coefficient dynamique égal à respectivement 1,2 et 1,0 dans les domaines moléculaire et continu. Sa valeur est plus faible dans le domaine de transition. Lesniewski propose une valeur de l'ordre de 0,89.

En première approximation, la concentration en particules dans un jet simple N vérifierait :

$$N \propto \frac{W_0{}^{\gamma} D_0}{z^{1+\gamma}} \qquad \text{Eq 1.78}$$

I.4.2.2. Cas limite d'un contrôle par la germination

Pour un système contrôlé par la germination, Lesniewski propose un calcul des vitesses de germination basé sur les profils de vitesse et de température, avec éventuellement prise en compte des fluctuations par l'intermédiaire de fonctions densités de probabilités.

Le calcul des vitesses de germination donne des résultats sensiblement différents suivant que l'auteur tient compte des fluctuations ou utilise uniquement les grandeurs moyennes. Par contre, le nombre final de particules formées semble dépendre peu du mode de calcul.

Il propose la relation :

$$N \propto \frac{D_0{}^2}{W_0\, z} \qquad \text{Eq 1.79}$$

En définitive, à géométrie d'injecteur fixée, la concentration en particules serait proportionnelle à $W_0{}^{\gamma}$ dans le cas d'un contrôle par l'agglomération alors qu'elle serait inversement proportionnelle à W_0 dans le cas d'un contrôle par la germination.

La croissance est contrôlée par l'agglomération si la durée caractéristique entre deux collisions est petite devant le temps de séjour dans la zone de germination-croissance. Elle est contrôlée par la germination dans le cas opposé.

I.5. CONCLUSION

La conversion UF_6-UO_2F_2 par voie sèche se décompose en au moins deux étapes : le mélange des gaz réactifs puis la formation de particules par précipitation.

L'étude bibliographique relative au mélange dans un jet coaxial turbulent a permis d'identifier trois types de mélange :

- le macromélange
- le mésomélange
- le micromélange

Le macromélange est la formation de couches de mélange entre les gaz. Il résulte essentiellement du cisaillement entre les différents gaz impliqués. Plusieurs modélisations ont été proposées pour représenter le mélange de deux gaz de vitesses différentes. Elles utilisent toutes la propriété de similitude des vitesses dans une couche de cisaillement.

Le mésomélange est le phénomène de désagrégation des tourbillons de gaz purs à l'intérieur de la zone de macromélange. Il est responsable de la décroissance au cours du temps de la variance des concentrations d'un système matériel donné. La théorie de Corrsin permet d'évaluer la dynamique de cette décroissance.

Le micromélange est l'étape ultime du mélange de deux fluides. Il s'agit du mélange à l'échelle moléculaire. Il a été étudié et modélisé notamment par Baldyga et ses collaborateurs.

La formation des particules peut être plus ou moins complexe suivant les propriétés physico-chimiques des composés formés. Lorsque les phénomènes de réaction et germination sont très rapides, le phénomène déterminant pour la granulométrie finale des particules apparaît être l'agglomération. Les cinétiques d'agglomération sont assez bien connues.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL
ET
METHODES DE CARACTERISATION

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE CARACTERISATION

II.1. SYSTEMES REACTIFS MODELES

Pour faciliter l'étude expérimentale de la formation de poudre, le système UF_6/H_2O a été remplacé par des systèmes modèles moins toxiques.

Certaines caractéristiques du système de référence, jugées déterminantes dans le processus de formation des particules, ont servi de base au choix des substituts :

- la nature de la réaction,
- la cinétique de la réaction,
- les masses molaires des réactifs,
- la granulométrie moyenne de la poudre.

Ces critères, associés à quelques considérations pratiques, ont permis de sélectionner deux systèmes modèles : $SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$.

Les réactions d'hydrolyse des chlorures métalliques ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$...) sont chimiquement proches de l'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium. Elles ont en outre l'avantage de ne pas conduire à la formation de fluorure d'hydrogène, qui est un gaz nécessitant des aménagements spécifiques. Elles présentent généralement des constantes d'équilibre importantes, comme le montre le tableau 2.1.

Les valeurs correspondent aux réactions :

$$MCl_{4\,(g)} + 2\,H_2O_{(g)} = MO_{2\,(s)} + 4\,HCl_{(g)} \qquad (M = Ti, Si \text{ ou } Sn)$$

ou

$$UF_{6\,(g)} + 2\,H_2O_{(g)} = UO_2F_{2\,(s)} + 4\,HF_{(g)}$$

T(K)	Ti	Si	Sn	U
400	$4{,}45\ 10^{11}$	$4{,}70\ 10^{21}$	$2{,}18\ 10^{2}$	$2{,}58\ 10^{18}$
500	$1{,}33\ 10^{10}$	$1{,}57\ 10^{18}$	$3{,}15\ 10^{2}$	$4{,}04\ 10^{15}$
600	$1{,}14\ 10^{9}$	$7{,}60\ 10^{15}$	$4{,}17\ 10^{2}$	$5{,}81\ 10^{13}$
700	$2{,}02\ 10^{8}$	$1{,}71\ 10^{14}$	$5{,}20\ 10^{2}$	$2{,}92\ 10^{12}$

Tableau 2.1 : Constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse

Peu d'intermédiaires réactionnels semblent impliqués.

Les cinétiques de ces réactions sont mal connues. Plusieurs auteurs considèrent cependant que l'hydrolyse de $TiCl_4$ est rapide par rapport à d'autres phénomènes tels que la germination (LESNIEWSKI, 1997 ; JANG, 1997).

D'un point de vue physique, les systèmes $TiCl_4/H_2O$, $SiCl_4/H_2O$ et $SnCl_4/H_2O$ sont caractérisés par une valeur élevée du rapport de la masse molaire de l'halogénure métallique par rapport à la masse molaire de l'eau, comme le système UF_6/H_2O. Le tableau 2.2 indique les valeurs de ce rapport.

	Ti	Si	Sn	U
$\frac{M_{Xn}}{M_{H2O}}$	10,5	9,4	14,5	19,5

Tableau 2.2 : Rapport des masses molaires de l'halogénure métallique et de l'eau

Cet aspect doit être pris en considération car les masses molaires des gaz sont susceptibles d'avoir un effet sur le mélange. Cependant, contrairement au système de référence, les systèmes modèles sont utilisés dilués dans des gaz vecteurs, ce qui peut atténuer les écarts.

Enfin, les diamètres moyens des particules formées suite à ces réactions sont du même ordre de grandeur que ceux des particules d'UO_2F_2 (environ 0,05 à 0,5 µm, cf I.1.2.3).

$SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$ sont les deux systèmes qui ont été sélectionnés car ce sont ceux qui présentent le plus de facilités de manipulation. Ce sont des liquides à température ambiante.

Hydrolyse de $TiCl_4$

L'hydrolyse de $TiCl_4$ a lieu même à température ambiante. Elle est exothermique (enthalpie de réaction à 400K : -66,0 $kJ.mol^{-1}$) :

$$\mathbf{TiCl_{4\,(g)} + 2\,H_2O_{(g)} = TiO_{2\,(s)} + 4\,HCl_{(g)}}$$

La réaction peut être scindée en deux étapes principales (JANG, 1997 ; AKHTAR *et al*, 1994) :

(1) $TiCl_{4\,(g)} + 4\,H_2O_{(g)} = Ti(OH)_{4\,(s)} + 4\,HCl_{(g)}$

(2) $Ti(OH)_{4\,(s)} = TiO_{2\,(s)} + 2\,H_2O_{(g)}$

La première étape a lieu même à température ambiante alors que la seconde étape nécessite une température plus élevée (plusieurs centaines de degrés).

D'après PASCAL (1963), les fumées produites lors d'une hydrolyse de $TiCl_4$ en TiO_2 par de la vapeur d'eau sont peu acides du fait de la combinaison du gaz chlorhydrique avec TiO_2 pour former des oxychlorures. En particulier, l'oxyde de titane a la propriété de fixer le gaz chlorhydrique en formant l'hydroxychlorure de titane $Ti(OH)_2Cl_2$.

JANG (1997) a étudié l'hydrolyse de $TiCl_4$ dans un four à température élevée (1000°C). Ses résultats expérimentaux montrent que la taille moyenne des particules élémentaires passe de 45 nm à 19 nm lorsque la fraction molaire $H_2O/TiCl_4$ varie de 2 à 12. D'après l'auteur, un excès de vapeur d'eau pourrait gêner la croissance des particules primaires par agglomération. Le résultat inverse a été observé pour des particules d'UO_2F_2 dans l'atmosphère (cf chapitre 1), mais la taille des particules primaires semblait dans ce cas imposée par le phénomène de coalescence (cf I.1.2.3).

La transformation de $TiCl_4$ en TiO_2 est plus fréquemment réalisée par réaction avec l'oxygène, à température élevée (environ 1000°C) :

$$TiCl_{4\,(g)} + O_{2\,(g)} = TiO_{2\,(s)} + 2\,Cl_{2\,(g)}$$

Il s'agit de la voie privilégiée pour la production de TiO_2 à grande échelle, notamment pour la fabrication de pigments pour peintures.

Hydrolyse de $SnCl_4$

L'hydrolyse de $SnCl_4$ est faiblement endothermique (enthalpie de réaction à 400K : +5,9 $kJ.mol^{-1}$) :

$$\mathbf{SnCl_{4\,(g)} + 2\,H_2O_{(g)} = SnO_{2\,(s)} + 4\,HCl_{(g)}}$$

L'hydrolyse de $SnCl_4$ est notamment utilisée en CVD (chemical vapor deposition) (JARZEBSKI et MARTON, 1976). Une solution de $SnCl_4$ ($SnCl_4$ et un alcool ou un acide organique) est atomisée ou vaporisée et projetée sur un support chaud (environ 500 à 800°C en général). Un film adhérent de SnO_2 se forme sur le support. L'oxyde obtenu est généralement contaminé par du chlore et présente des écarts à la stoechiométrie (défaut d'oxygène) ; il est chimiquement stable à températures peu élevées et polycristallin.

L'hydrolyse de $SnCl_4$ a également été étudiée en milieu aqueux. Il se forme alors des précipités d'oxydes hydratés amorphes (acide α-stannique ou acide β-stannique suivant les cas) (PASCAL, 1963).

II.2. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

La formation de poudre est réalisée dans un réacteur à jets présentant des caractéristiques géométriques proches de celles de l'installation industrielle.

Le dispositif expérimental permet de réaliser deux types de jets :
- des jets de gaz inertes (air, hélium, argon),
- des jets de gaz réactifs avec les systèmes $SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$.

Les jets sont verticaux dirigés vers le bas.

Les jets de gaz inertes permettent d'étudier l'écoulement, notamment à l'aide de mesures de températures.

Les jets de gaz réactifs permettent d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la morphologie de la poudre obtenue. La structure d'un jet réactif est présentée sur la figure 2.1 dans le cas de l'hydrolyse du chlorure d'étain : le chlorure d'étain est dilué dans le gaz vecteur central et la vapeur d'eau est diluée dans le gaz vecteur périphérique.

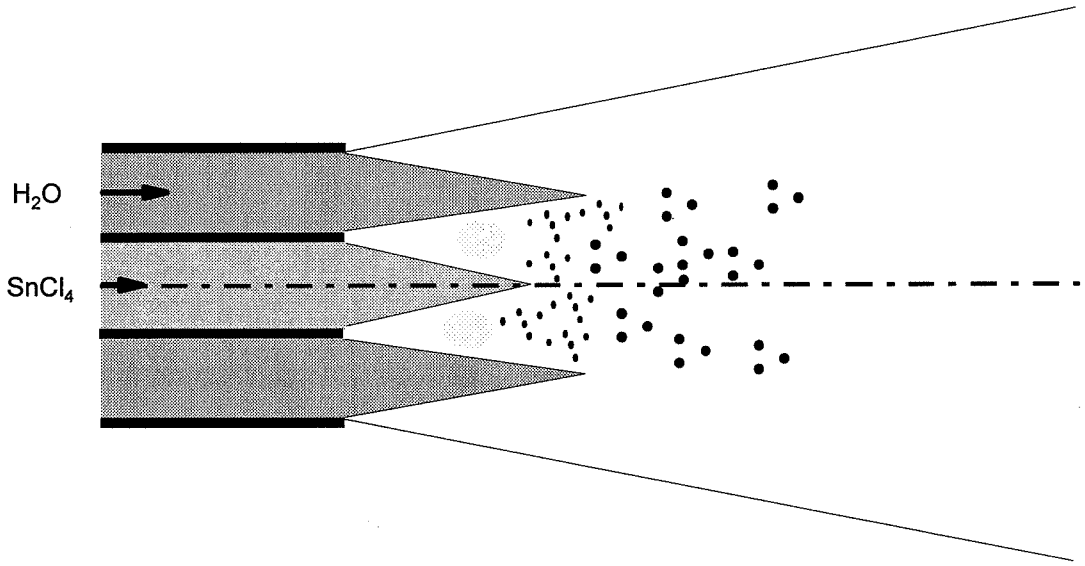


Figure 2.1 : Hydrolyse du chlorure d'étain dans un réacteur à jet

L'installation expérimentale se présente sous la forme d'une colonne à section carrée de 3 mètres de haut et 1 mètre de côté. Elle est subdivisée en deux parties (*figure 2.2*).

Tout ce qui est nécessaire à la production du jet se trouve dans la partie supérieure. Pour éviter la condensation des réactifs, le dispositif est placé dans une enceinte isolée chauffée à 80°C par deux résistances chauffantes de 1500 W.

L'injecteur débouche dans la partie inférieure, où se développe le jet. Quatre modèles d'injecteurs ont été utilisés. Des instruments de régulation et de contrôle permettent un fonctionnement semi-automatisé de l'installation.

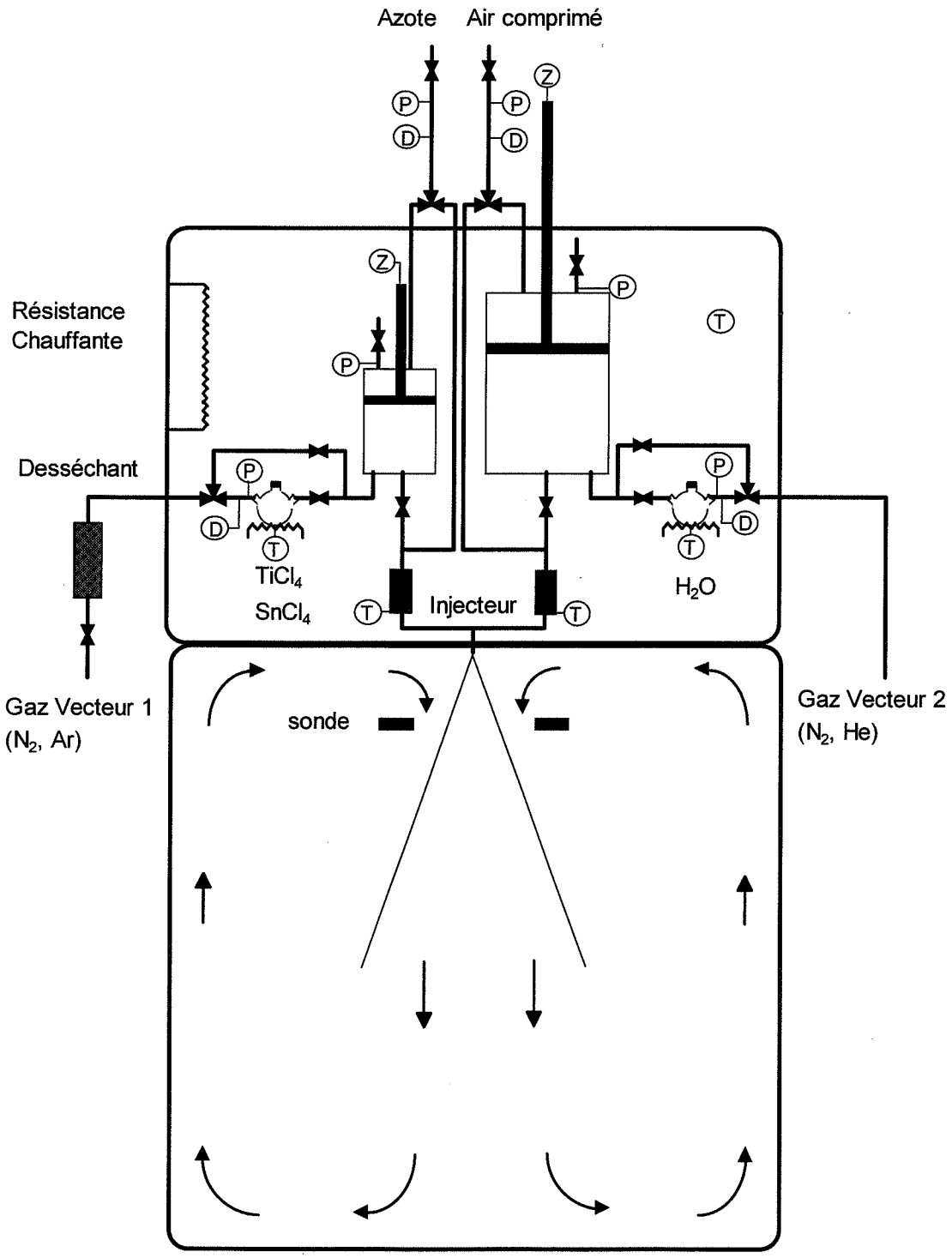


Figure 2.2 : Installation expérimentale

II.2.1. Dispositif de production du jet

L'installation expérimentale peut fonctionner selon deux modes différents détaillés ci-dessous.

II.2.1.1. Etude de l'écoulement

Lorsque l'on travaille sur gaz inertes, les débits de gaz dans l'injecteur sont directement imposés par un ensemble régulateurs de pression - débitmètres. Il est possible d'obtenir des vitesses comprises entre 0 et 50 $m.s^{-1}$, ce qui permet de se placer dans les conditions de vitesses du jet industriel.

Des réchauffeurs placés avant l'injecteur permettent de fixer la température des gaz par contact direct avec des bobinages résistifs.

L'utilisation de trois types de gaz a permis d'étudier l'effet des masses volumiques. Leurs valeurs à 0°C et 150°C sont présentées dans le tableau 2.3.

gaz	masse volumique à 0°C	masse volumique à 150°C
air	1,27 $kg.m^{-3}$	0,82 $kg.m^{-3}$
hélium	0,18 $kg.m^{-3}$	0,11 $kg.m^{-3}$
argon	1,76 $kg.m^{-3}$	1,14 $kg.m^{-3}$

Tableau 2.3 : Masses volumiques des gaz utilisés

II.2.1.2. Etude de la formation de poudre

Pour générer les jets réactifs, deux ensembles cylindre-piston sont remplis avec des gaz inertes (azote, argon ou hélium) et une pression partielle en eau ou en chlorure imposée. Le jet est ensuite produit par poussée simultanée des deux pistons.

Les étapes de la production d'un jet réactif sont les suivantes.

Etape 1 : Préchauffage de l'enceinte

L'enceinte est mise en température à 80°C (2 heures environ).

Etape 2 : Remplissage des cylindres

Les cylindres sont remplis avec les réactifs dilués. Cette opération nécessite une à deux heures suivant les pressions partielles souhaitées.

Les réactifs ont été dilués dans les gaz vecteurs avec des pressions partielles comprises entre 3,5 et 10 kPa. La pression partielle désirée est obtenue en introduisant la quantité juste nécessaire d'eau ou de chlorure métallique dans un ballon. Un faible balayage du gaz inerte assure la vaporisation du liquide et amène le piston en position haute en créant une faible surpression dans le cylindre (de l'ordre de 40 à 60 mbar). Le gaz vecteur correspondant au chlorure métallique est préalablement desséché à l'aide de sulfate de calcium anhydre (Drierite, Hammond Drierite Company).

Le tableau 2.4 présente les quantités d'eau et de chlorure métallique utilisées, pour une enceinte à 80°C.

Pression partielle	3,5 kPa ± 0,5 kPa	7,1 kPa ± 0,5 kPa	10,0 kPa ± 0,5 kPa
H_2O	0,54 g ± 0,08 g	1,10 g ± 0,08 g	1,55 g ± 0,08 g
$SnCl_4$	0,96 g ± 0,14 g	1,94 g ± 0,14 g	2,74 g ± 0,14 g
$TiCl_4$	0,70 g ± 0,10 g	1,42 g ± 0,10 g	2,00 g ± 0,10 g

Tableau 2.4 : Quantités de réactifs utilisées pour un jet

La manipulation des chlorures liquides doit être faite en évitant tout contact avec l'atmosphère car ces produits réagiraient immédiatement avec la vapeur d'eau atmosphérique. Ils sont donc manipulés à l'aide de seringues et introduits dans le ballon à travers un septum.

Les volumes des cylindres ont été choisis en fonction des sections de sortie des injecteurs et des plages de vitesses souhaitées. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.5.

	diamètre intérieur (mm)	hauteur intérieure (mm)	volume (l)
cylindre vapeur d'eau	250	516	25,3
cylindre chlorure métallique	150	175	3,09

Tableau 2.5 : Caractéristiques des cylindres

L'intérieur des cylindres est chromé. La surface est lubrifiée avec du silicone en aérosol (Sil-jet, Rhodorsil ou Loctite 8021, Loctite). Lorsque le chlorure de titane est utilisé, une lubrification doit être réalisée après chaque jet car l'efficacité du lubrifiant est altérée après contact avec ce produit.

Etape 3 : Préchauffage du circuit

La tuyère est mise en température par le circuit direct (cf II.2.1.1).

La température au niveau des réchauffeurs de gaz est fixée à 150°C pour l'hydrolyse de $TiCl_4$. Une température plus élevée, 300°C, a été choisie pour l'hydrolyse de $SnCl_4$ car la poudre formée à 150°C était poreuse (cf figure 3.25), ce qui pourrait indiquer une transformation solide-solide ou liquide-solide des particules due à une réaction initialement incomplète.

Les températures de sortie des gaz sont inférieures à la température de consigne du fait des pertes thermiques dans le circuit. Les valeurs réelles sont calculées pour chaque jet en fonction de divers paramètres, dont les vitesses des deux gaz et les pressions partielles en réactifs.

Pour l'hydrolyse de $SnCl_4$ dans un jet double par exemple, les valeurs calculées varient entre 230 et 300°C.

Etape 4 : Génération du jet

La poussée du piston correspondant au chlorure métallique est faite à débit imposé, avec de l'azote desséché pour éviter tout contact du lubrifiant avec de la vapeur d'eau. Pour le piston correspondant à la vapeur d'eau, les pertes de charges en aval du piston sont beaucoup plus importantes (de l'ordre de 1,5 bar pour 20 $m.s^{-1}$, contre 30 mbar dans le cas du chlorure métallique). En effet, la section de sortie étant plus grande, des débits plus élevés dans les tuyauteries sont nécessaires. Dans ce cas, la poussée est faite à pression imposée, avec de l'air comprimé, ce qui permet de mettre le piston préalablement en équilibre. Ces conditions opératoires permettent d'obtenir des vitesses d'écoulement constantes.

La pression est ainsi équilibrée de part et d'autre du piston correspondant à la vapeur d'eau (25 secondes) puis les deux jets sont générés par poussée simultanée des pistons. La durée d'un jet est comprise entre 5 et 35 secondes suivant l'injecteur utilisé et les vitesses imposées. L'arrêt des jets est simultané dès que l'un des deux cylindres est vide.

Les vitesses des gaz en sortie d'injecteur sont évaluées en deux étapes : détermination des vitesses TPN (conditions normales de température et de pression, 0°C, 1bar) en fonction des conditions de poussée et du type d'injecteur, puis calcul des vitesses réelles connaissant les températures de sortie évaluées précédemment.

Dans le cas du gaz interne (poussée à débit constant), les vitesses TPN sont déterminées à partir de la pression et du calcul de la température à la sortie de la buse d'injection. Dans le cas du gaz périphérique (poussée à pression constante), les calculs sont invalidés par l'expérience. Les vitesses TPN sont par conséquent prises égales à celles obtenues expérimentalement sur les gaz purs, en utilisant des courbes d'étalonnage à 150°C et 300°C. Cette approximation n'introduit pas une erreur importante dans la mesure où les pertes de charges correspondant aux écoulements He/H_2O et N_2/H_2O dépendent peu de la pression partielle en réactif entre 0 et 20 kPa.

Les valeurs des vitesses varient généralement entre 10 et 60 $m.s^{-1}$. Des valeurs plus élevées ont toutefois été obtenues avec certains jets d'hélium (jusqu'à 100 $m.s^{-1}$).

Les propriétés des mélanges gaz vecteurs / réactifs nécessaires aux différents calculs ont été évaluées à l'aide d'un code de calcul (détermination de l'influence des températures et des pressions partielles sur les viscosités dynamiques, les capacités calorifiques et conductivités thermiques en particulier). Deux exemples présentés en annexe (annexe 2.1) montrent que l'amplitude des variations n'est pas négligeable.

II.2.2. Injecteurs

De même que les injecteurs industriels, les injecteurs expérimentaux sont coaxiaux et présentent une symétrie de révolution. Le jet central correspond au chlorure métallique et le jet périphérique à la vapeur d'eau (cf figure 2.1).

Deux types d'injecteurs doubles ont été utilisés :

- un injecteur à parois épaisses de 1,0 mm caractérisé par les diamètres intérieurs D_1=4,35 mm et D_2=12,0 mm représenté sur la figure 2.3 (injecteur 1),

- un injecteur à parois fines de 0,2 mm caractérisé par les mêmes diamètres intérieurs (injecteur 2).

Deux types d'injecteurs triples ont été utilisés.

- un injecteur à parois épaisses caractérisé par D_1=4,35 mm (épaisseur 1,0 mm), D_2=8,0 mm (épaisseur 1,0 mm) et D_3=14,0 mm (épaisseur 1,5 mm) représenté sur la figure 2.4 (injecteur 3),

- un injecteur à parois fines de 0,2 mm caractérisé par les mêmes diamètres intérieurs (injecteur 4).

II.2.3. Instruments de régulation ou de contrôle

L'installation est équipée de plusieurs capteurs de température, pression et position, indiqués respectivement T, P et Z sur le schéma de l'installation expérimentale (*figure 2.2*).

Un logiciel écrit avec Labview 3.1 (National Instruments) centralise les informations fournies par les capteurs au niveau d'un écran de contrôle. Il est ainsi possible de connaître simultanément :
- la température de l'enceinte,
- la température des ballons,
- la température des réchauffeurs,
- la pression dans les ballons,
- la pression dans les circuits de poussée,
- la position des pistons,
- l'état des électrovannes.

L'état des électrovannes et les valeurs des consignes de température (ballons, réchauffeurs) sont modifiées directement à partir de l'écran de contrôle. Le logiciel agit automatiquement dans certaines situations, notamment en cas de surpression. Les puissances électriques fournies aux réchauffeurs sont ajustées par des régulateurs PID West.

Les débits de gaz pour le remplissage des cylindres ou la génération des jets sont imposés manuellement à l'aide de débitmètres à bille (débitmètres volumétriques BROOKS avec robinet de réglage).

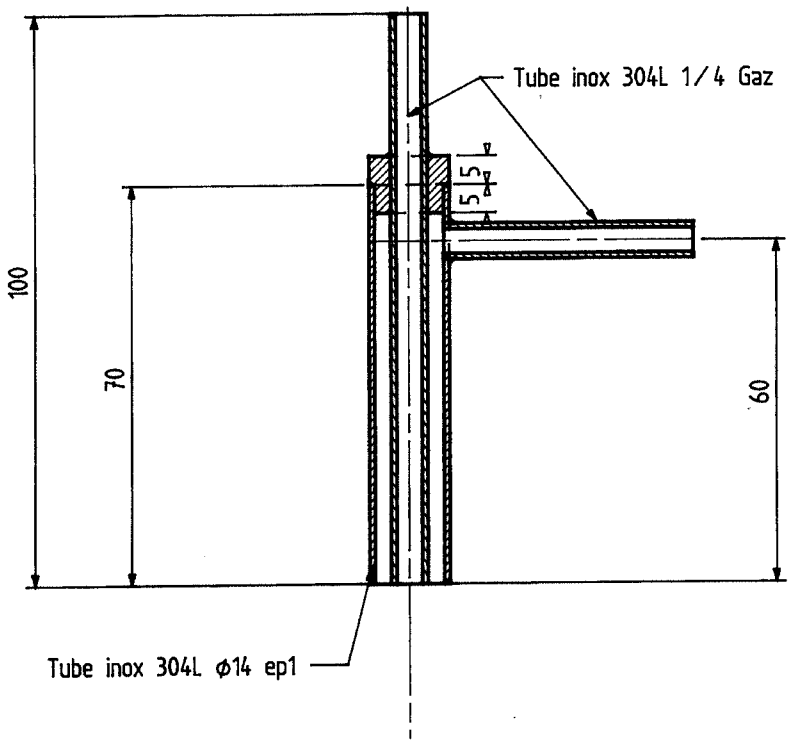


Figure 2.3 : Description de l'injecteur 1

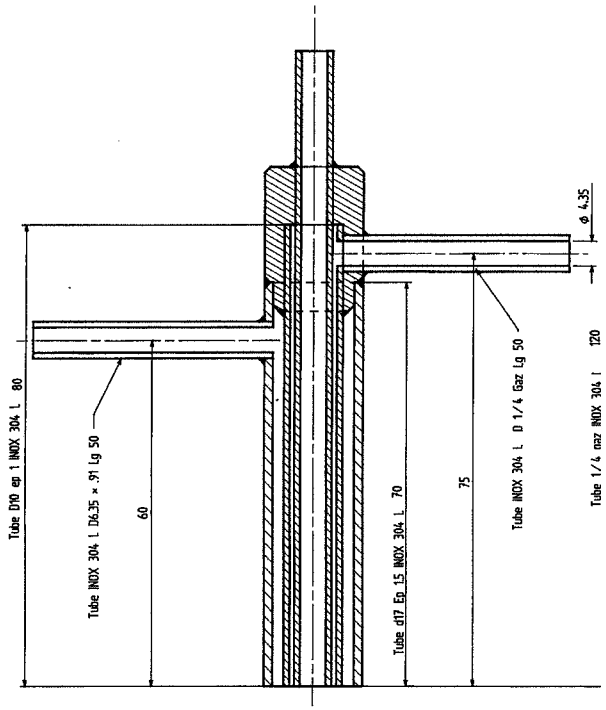


Figure 2.4 : Description de l'injecteur 3

II.3. EVALUATION DU MACROMELANGE PAR MESURES DE TEMPERATURE

II.3.1. Principe des mesures pour l'étude de l'écoulement

L'étude de l'écoulement d'un jet coaxial double a été effectuée à l'aide de mesures de température par thermocouple. En effet, dans les milieux turbulents étudiés, les transferts de chaleur sont essentiellement convectifs, donc conditionnés par l'écoulement du gaz. La mesure de température en chaque point de l'espace est ainsi représentative du mélange de deux gaz de températures différentes.

Les mesures de températures sont effectuées uniquement radialement pour différentes positions axiales du fait de la symétrie de révolution du système.

La valeur de température maximale $T_{max}(z)$ est constante aussi longtemps que le gaz le plus chaud est présent à l'état pur dans la section considérée. La section à partir de laquelle ce gaz n'existe plus que sous forme mélangée, avec l'atmosphère ou l'autre gaz, est associée à un début de décroissance de $T_{max}(z)$. Cette section correspond à la limite du cône primaire si le gaz le plus chaud est le gaz interne et à la limite du cône secondaire si le gaz le plus chaud est le gaz périphérique (*figure 2.5*).

Les profils radiaux de température peuvent être convertis en degré de mélange (*figure 2.6*), de telle sorte que le degré de mélange est nul lorsque le gaz est pur ($T(r)=T_i$, i=1,2,3) et de 100% lorsque les pressions partielles locales des deux gaz sont identiques (flux molaires locaux identiques).

Définition du degré de mélange en un point d'une couche de mélange :

Considérons le cas du mélange entre deux gaz a et b :
- soient T_a et T_b les températures des gaz a et b à la sortie de l'injecteur,
- soient Cp_a et Cp_b les capacités calorifiques massiques à pression constante des gaz a et b,
- soient M_a et M_b les masses molaires des gaz a et b,
- soient Pp_a et Pp_b les pressions partielles des gaz a et b au point de mesure,
- soient F_a et F_b les débits molaires suivant l'axe z des gaz a et b à travers une surface élémentaire entourant le point de mesure.

On définit le degré de mélange entre a et b par :

$$\alpha(r,z) = 1 - \left|Pp_a - Pp_b\right| = 1 - \left|\frac{F_a - F_b}{F_a + F_b}\right| \qquad \text{Eq 2.1}$$

α est égal à 0% sur les bords de la couche de mélange (gaz a pur ou gaz b pur). Il est égal à 100% si les pressions partielles ou les flux molaires en gaz a et b sont identiques au point de mesure.

Soit T la température au point de mesure. En négligeant les autres phénomènes de transfert devant la convection, le bilan thermique local s'écrit :

$$M_a F_a \int_{T_a}^{T} Cp_a \, dT + M_b F_b \int_{T_b}^{T} Cp_b \, dT = 0 \qquad \text{Eq 2.2}$$

Dans les domaines de températures rencontrés et pour les gaz utilisés (hélium, argon et air), les variations des capacités calorifiques avec la température sont négligeables. On en déduit :

$$F_a(z,r)\, M_a\, Cp_a\, (T(z,r)-T_a) = -F_b(z,r)\, M_b\, Cp_b\, (T(z,r)-T_b)$$

Soit

$$\alpha = 1 - \left| \frac{1 + \frac{M_a}{M_b} \frac{Cp_a}{Cp_b} \frac{(T-T_a)}{(T-T_b)}}{1 - \frac{M_a}{M_b} \frac{Cp_a}{Cp_b} \frac{(T-T_a)}{(T-T_b)}} \right| \qquad \text{Eq 2.3}$$

Lorsque l'injecteur est alimenté avec deux gaz 1 et 2 chauffés à deux températures différentes T_1 (gaz 1, au centre) et T_2 (gaz 2) et qu'il se développe dans l'air ambiant à la température $T_{ext}=T_3$ (gaz 3), il apparaît deux couches de mélange (entre 1 et 2 et entre 2 et 3). Le calcul des degrés de mélange correspondant à chaque zone permet de définir la position et l'épaisseur des couches de mélange.

Dans le cadre d'études sur la combustion, KHALIL (1978) propose une définition voisine . La mesure du mélange qu'il utilise pour deux gaz identiques (air) est :

$$\beta = \frac{T - T_b}{T_a - T_b} \qquad \text{Eq 2.4}$$

α est lié à β par : $\alpha=1-|2\beta-1|$.

Dans le domaine de température balayé (50 à 150°C), l'écoulement est peu perturbé par les effets thermiques. Ce point a été vérifié expérimentalement en effectuant des mesures avec des écarts de températures constants mais des températures initiales différentes. Elles aboutissent à des degrés de mélange identiques.

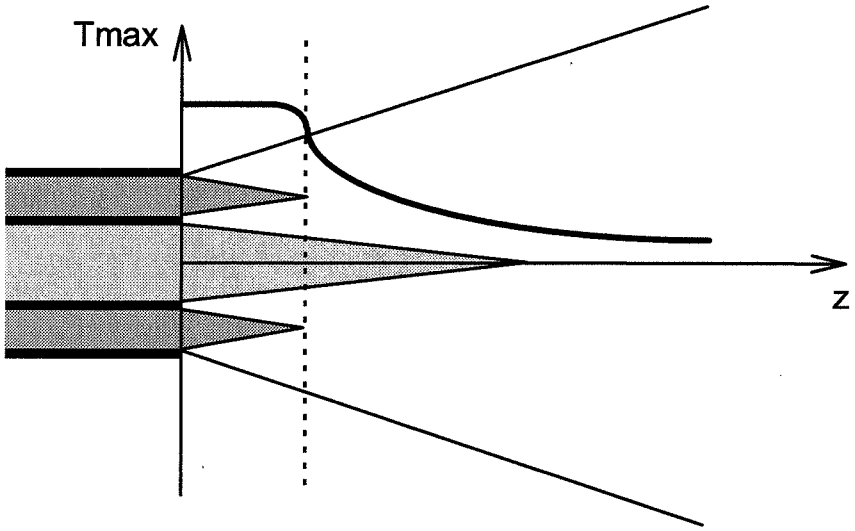


Figure 2.5 : Mesures axiales de température

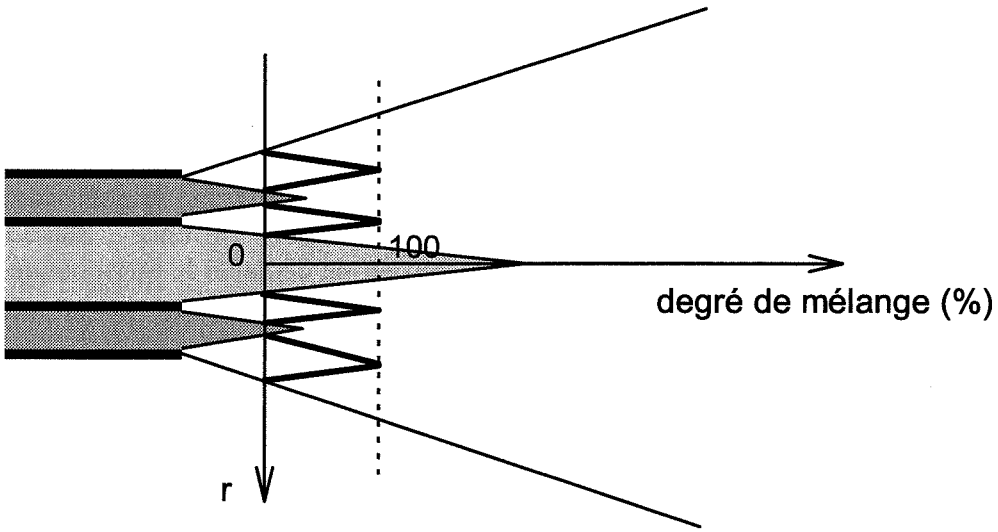


Figure 2.6 : Mesures radiales de température converties en degré de mélange

La figure 2.7 présente une courbe expérimentale de mesures de température dans un jet double et la courbe de degré de mélange associée. Les pointillés figurent la position des parois de l'injecteur dans la section de sortie.

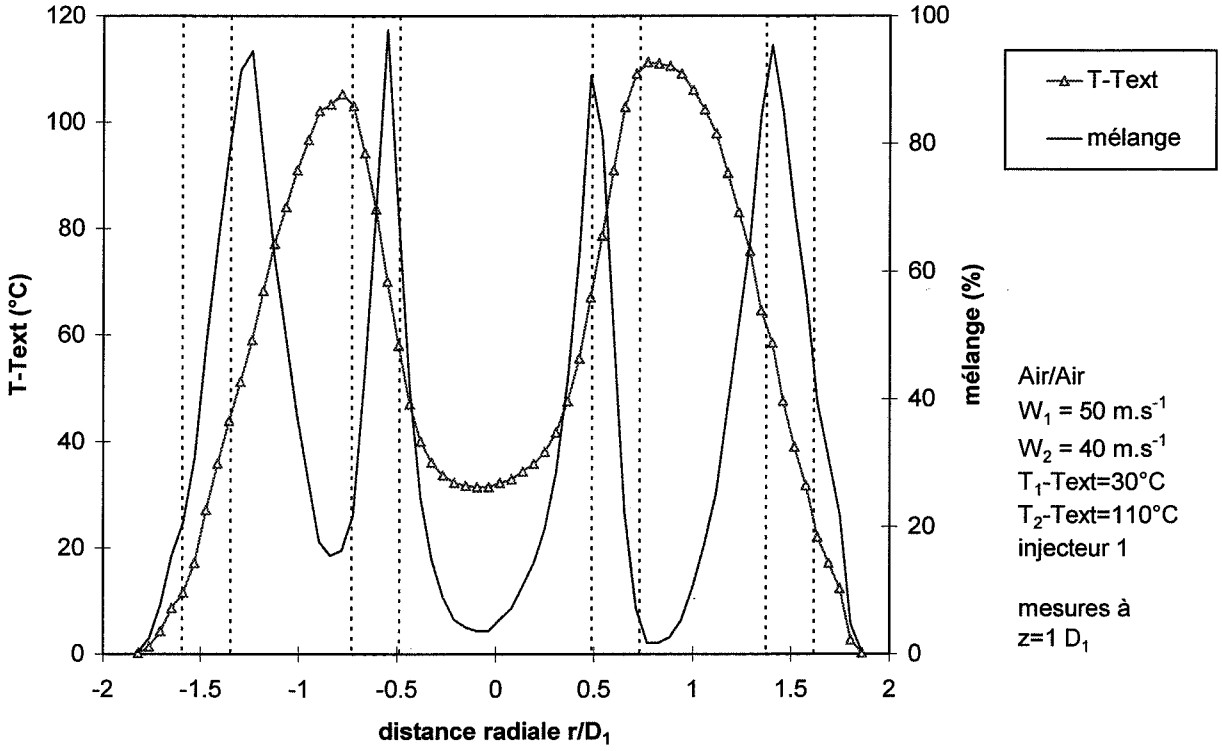


Figure 2.7 : Conversion de mesures de température en degré de mélange

II.3.2. Mode opératoire

Les mesures sont faites à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel de 125 µm de diamètre. Un dispositif de positionnement permet de déplacer le thermocouple sous l'injecteur par pas de 0,25 mm dans les trois directions de l'espace. Il permet de parcourir un cube de 30 cm de côté.

Il existe une direction suivant laquelle le support du thermocouple perturbe les mesures lorsque celles-ci sont effectuées au voisinage de l'injecteur (z inférieur à cinq ou six diamètres intérieurs). Les mesures faites suivant cette direction ne sont donc pas utilisées.

II.4. EVALUATION DE LA GRANULOMETRIE DES POUDRES PAR TURBIDIMETRIE

II.4.1. Principe des mesures de distributions granulométriques

La distribution granulométrique de la poudre produite lors d'un jet est mesurée in situ à l'aide d'une méthode optique utilisant la diffusion de la lumière par les petites particules et

basée sur la théorie de Mie (mesure d'extinction). Cette méthode peut également être utilisée en milieu liquide (SAINT-RAYMOND, 1995 ; CRAWLEY *et al*, 1997).

Les particules en suspension sont traversées par un faisceau parallèle de lumière polychromatique (*figure 2.8*).

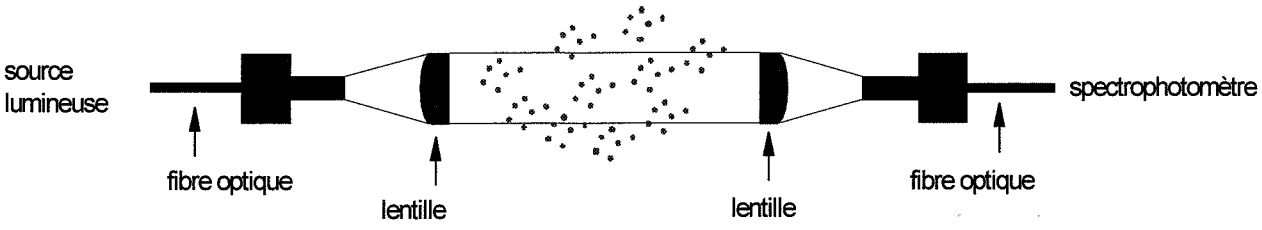


Figure 2.8 : Principe des mesures de distribution granulométrique

On définit pour chaque longueur d'onde λ du faisceau incident la turbidité τ de la suspension par :

$$\tau_{(\lambda)} = \frac{1}{L}\ln\left(\frac{I_{0(\lambda)}}{I_{(\lambda)}}\right) \qquad \text{Eq 2.5}$$

avec I_0 :intensité du faisceau en l'absence de particules
I : intensité du faisceau en présence des particules
L : chemin optique du faisceau à travers la suspension

Pour des particules monodisperses de diamètre d, la turbidité a pour valeur :

$$\tau_{(\lambda)} = N\,C_{sca(d,\lambda)} \qquad \text{Eq 2.6}$$

avec N : nombre de particules par unité de volume
C_{sca} : section efficace de diffusion des particules

La section efficace de diffusion des particules, supposées sphériques, est liée à leur section géométrique par la relation :

$$C_{sca(d,\lambda)} = Q_{sca(d,\lambda)}.C_{geom} = Q_{sca(d,\lambda)}.\frac{\pi d^2}{4} \qquad \text{Eq 2.7}$$

avec C_{geom} : section géométrique des particules
Q_{sca} : coefficient de diffusion

Le coefficient Q_{sca} est une fonction du diamètre des particules et de la longueur d'onde. Il dépend aussi de la composition des particules par l'intermédiaire de l'indice de réfraction. Le calcul de Qsca est détaillé par KERKER (1969).

Si les particules ne sont pas monodisperses mais suivent une distribution granulométrique caractérisée par la densité de population f(d), la turbidité globale est la somme des contributions élémentaires de chaque classe de particules :

$$\tau_{(\lambda)} = \frac{\pi}{4}\int_0^\infty Q_{sca(d,\lambda)} d^2 f(d) dd \qquad \text{Eq 2.8}$$

avec

$$N = \int_0^\infty f(d) dd \qquad \text{Eq 2.9}$$

Une hypothèse courante consiste à prendre pour la fonction densité de population une loi log-normale monomodale :

$$f(d) = \frac{N}{\sigma d\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}(\ln d - \ln d_p)^2\right) \qquad \text{Eq 2.10}$$

avec σ : écart-type relatif de la distribution
d_p : diamètre moyen des particules

II.4.2. Mode opératoire

La sonde utilisée pour les mesures est alimentée par une source lumineuse Xe à arc haute pression (Hamamatsu 150 W).

La lumière est transportée par des fibres optiques de 200 µm de diamètre (SEDI HCG MO 200T).

Les lentilles utilisées pour collimater le faisceau dans la sonde sont de type plan-convexe avec foyer à 10 mm (silice synthétique, MELLES GRIOT 01 LQP 147, diamètre 5 mm). Le chemin optique dans la suspension est élevé (7,4 cm) pour permettre un balayage des lentilles par de l'azote, ce qui empêche les dépôts de poudre (*figure 2.9*).

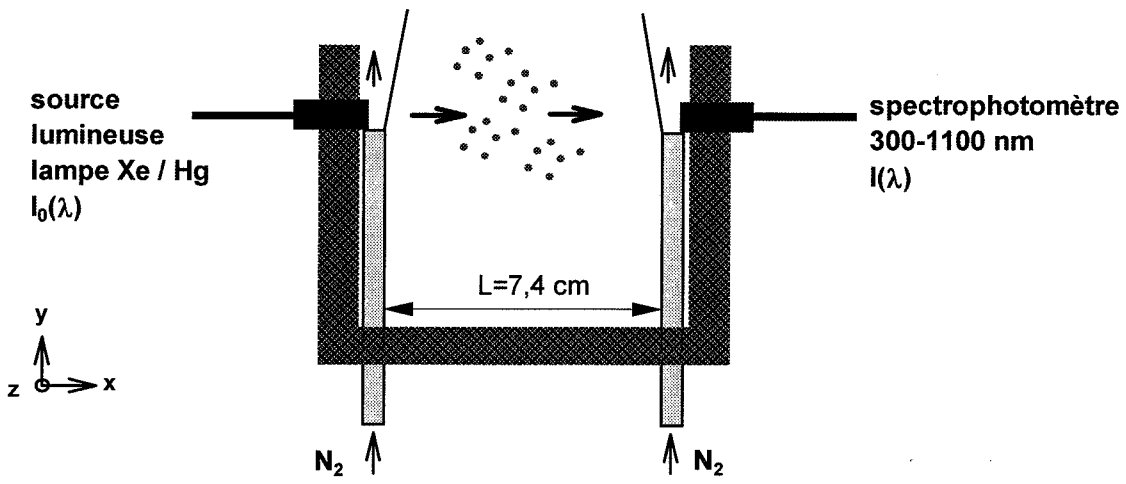


Figure 2.9 : Sonde de turbidité

La lumière transmise est analysée par un spectrophotomètre 300-1100 nm (MMS visible DLK).

Chaque mesure correspond à l'intégration du signal lumineux sur 150 ms, ce qui permet d'obtenir environ trois mesures par seconde.

L'atmosphère corrosive dans laquelle se trouve la sonde au cours des jets réactifs a nécessité l'utilisation de matériaux adaptés. Ainsi, les fibres optiques sont gainées de Téflon, le dispositif de positionnement (cf II.3.2.) a subi un traitement de surface au cadmium et la sonde a été réalisée dans un alliage inoxydable à base d'aluminium.

En faisant l'hypothèse d'une distribution log-normale monomodale, la détermination d'une distribution granulométrique expérimentale consiste à trouver le couple (diamètre moyen, écart-type relatif) qui donne le spectre de turbidité théorique qui s'ajuste le mieux possible au spectre expérimental (*figure 2.10*). Le deux paramètres sont indépendants, le premier jouant sur la position du maximum et le second sur l'écrasement de la courbe. Le nombre de particules par unité de volume N est ajusté de façon à obtenir le niveau global de turbidité observé. La valeur de N n'est pas connue car le volume exact du nuage de poudre dépend des conditions opératoires.

Dans le cas de $SnCl_4$, cette méthode permet de faire des évaluations fiables pour des diamètres compris entre 0,2 µm et 0,6 µm environ. A l'extérieur de cet intervalle, le maximum de la courbe se trouve en effet en dehors du domaine de longueurs d'ondes balayé. Les spectres relatifs à $TiCl_4$ ne présentent généralement pas de maximum, ce qui conduit à des évaluations moins précises.

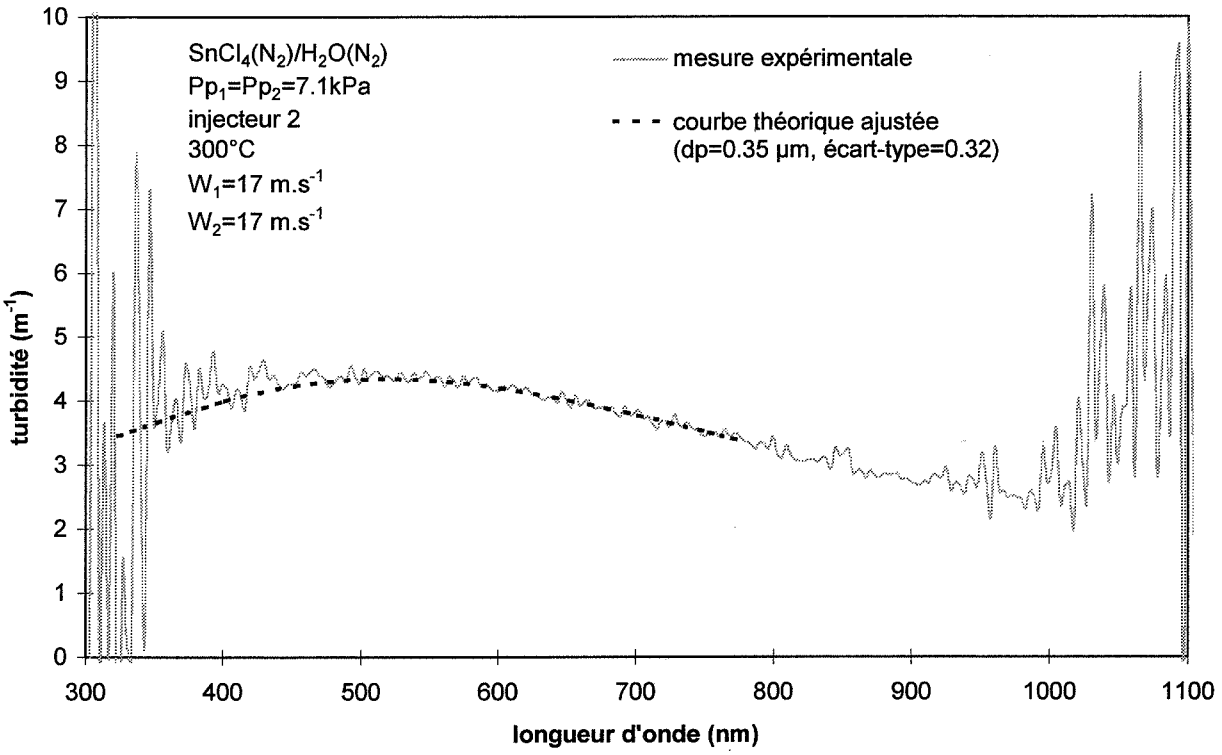


Figure 2.10 : Spectre de turbidité expérimental et courbe ajustée

Les mesures expérimentales sont faites in situ, la sonde étant placée dans l'axe du jet, à 30 mm de la sortie de l'injecteur. Nous verrons plus loin que les particules formées ont un temps de séjour dans le jet trop court pour atteindre une taille mesurable par cette méthode. Cette constatation nous a conduits à faire dans un premier temps des mesures globales plusieurs secondes après la fin du jet, après homogénéisation macroscopique du nuage de poudre dans l'enceinte (15 secondes après la fin du jet en pratique). Les particules ont alors poursuivi leur croissance et atteint une taille suffisante.

Un second type de mesures expérimentales a été effectué pour s'affranchir au maximum de l'effet de l'agglomération dans l'enceinte. Il s'agit d'étudier les premières particules perçues par la sonde. Ce sont les premières particules issues du jet et recirculant devant la sonde par convection libre. La durée écoulée entre la sortie du jet et le passage devant la sonde est d'environ six secondes.

En général, l'évolution du signal de turbidité au cours du temps présente les phases suivantes (*figure 2.11*) :
- Pendant les premières secondes, la sonde ne perçoit qu'un signal très faible mais non nul correspondant aux très petites particules contenues dans le jet.
- Après environ six secondes de jet, les premières particules produites commencent à atteindre le niveau de la sonde par convection dans l'enceinte. Les particules sortent du jet lorsque la vitesse de celui-ci s'annule par effet de la poussée d'Archimède ou du confinement. Elles circulent alors dans l'enceinte par convection, ce qui les conduit à atteindre à nouveau le niveau de la sonde environ six secondes après leur sortie du jet. Une augmentation de la turbidité se produit donc six secondes environ après le début du jet ; elle correspond à la

recirculation devant la sonde (dans l'atmosphère) des premières particules produites par le jet. La turbidité augmente au fur et à mesure que leur concentration augmente.
- L'arrêt du jet se traduit en général par un pic du signal de turbidité correspondant à une diminution de la vitesse du jet (régime transitoire de fin de jet).
- Le signal de turbidité peut continuer à augmenter pendant les six secondes nécessaires pour que les dernières particules produites atteignent le niveau de la sonde.
- pendant les secondes qui suivent le jet, le nuage de poudre s'étend sur la largeur de l'enceinte et s'homogénéise. Les particules continuent à s'agglomérer pendant cette phase.

Sur toute la durée de la mesure, on remarque que le signal de turbidité présente des fluctuations liées au passage devant la sonde de tourbillons macroscopiques plus ou moins chargés en particules.

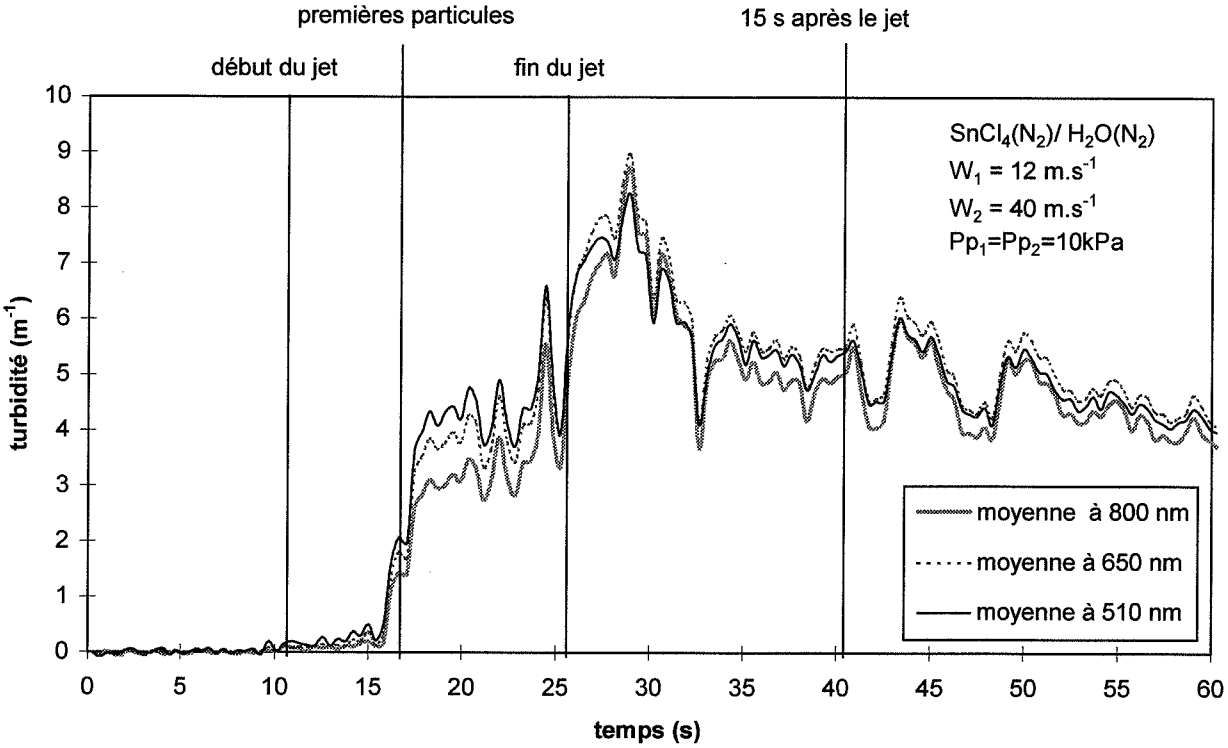


Figure 2.11 : Evolution de la turbidité au cours du temps

II.5. AUTRES METHODES DE CARACTERISATION DES POUDRES

II.5.1. Microscopie électronique à balayage

De la poudre a été prélevée par dépôt sur un support cylindrique en Téflon de 1 cm de diamètre placé dans le jet à 30 mm de la section de sortie. La poudre était maintenue dans un courant d'azote et d'air sec à la température du jet pendant dix minutes après le jet pour permettre sa stabilisation chimique. Les échantillons non séchés se décomposent en effet en quelques minutes.

La poudre était ensuite déposée sur un support d'observation et immédiatement métallisée à l'or pour éviter toute évolution par contact avec l'atmosphère.

Des essais de prélèvement du même type ont été effectués à 20 cm mais sans succès, la poudre n'adhérant pas au support de prélèvement.

Deux types de microscopes à balayage ont été utilisés : un appareil XL30 FEG et un appareil Jeol JSM-840 Scanning Microscope.

II.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante

Les prélèvements ont été faits selon le même protocole que pour la microscopie en remplaçant le support de prélèvement en Téflon par une plaque de verre de 3 cm de côté.

L'observation de la poudre aux rayons X s'est faite directement sur cette plaque.

Une observation des produits de l'hydrolyse de $TiCl_4$ et $SnCl_4$ n'ayant donné aucun résultat, la diffraction des rayons X en incidence rasante a été utilisée (diffractomètre D5000-Siemens).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. INTRODUCTION

Dans le but d'isoler les phénomènes prépondérants lors de la formation de poudre dans un jet coaxial, l'influence de divers paramètres a été évaluée. Les deux modes de fonctionnement de l'installation expérimentale décrits dans le chapitre précédent correspondent à deux familles d'expérimentations.

Un premier type d'études a porté sur des jets doubles de gaz inertes de masses volumiques à peu près identiques ou très différentes. L'objectif était d'évaluer le macromélange, et plus particulièrement le développement des couches de mélange dans la région initiale en fonction des caractéristiques des gaz. La longueur du cône secondaire et les degrés de mélange en différents points d'un jet ont été déterminés par l'intermédiaire de mesures de température.

Un second type d'études a consisté à caractériser la poudre produite dans un jet double ou triple lors de l'hydrolyse de chlorure d'étain ou de chlorure de titane dilué. Les distributions granulométriques ont été déduites de mesures d'extinction optique. La morphologie des particules a été observée par microscopie électronique à balayage.

III.2. ETUDE EXPERIMENTALE DU MELANGE DANS UN JET DOUBLE

III.2.1.Aspect général des résultats

La cartographie de la figure 3.1 représente la répartition des températures dans un plan perpendiculaire à l'axe d'un jet double, pour des conditions de températures initiales déterminées.

Les températures sont globalement symétriques par rapport à un point central, qui est le point d'intersection de l'axe du jet avec le plan de mesure, ce qui indique une symétrie de révolution. Ce résultat montre que le thermocouple utilisé perturbe peu l'écoulement et que le signal mesuré ne présente pas une erreur importante liée à la position du thermocouple dans le jet, à cette distance de l'injecteur.

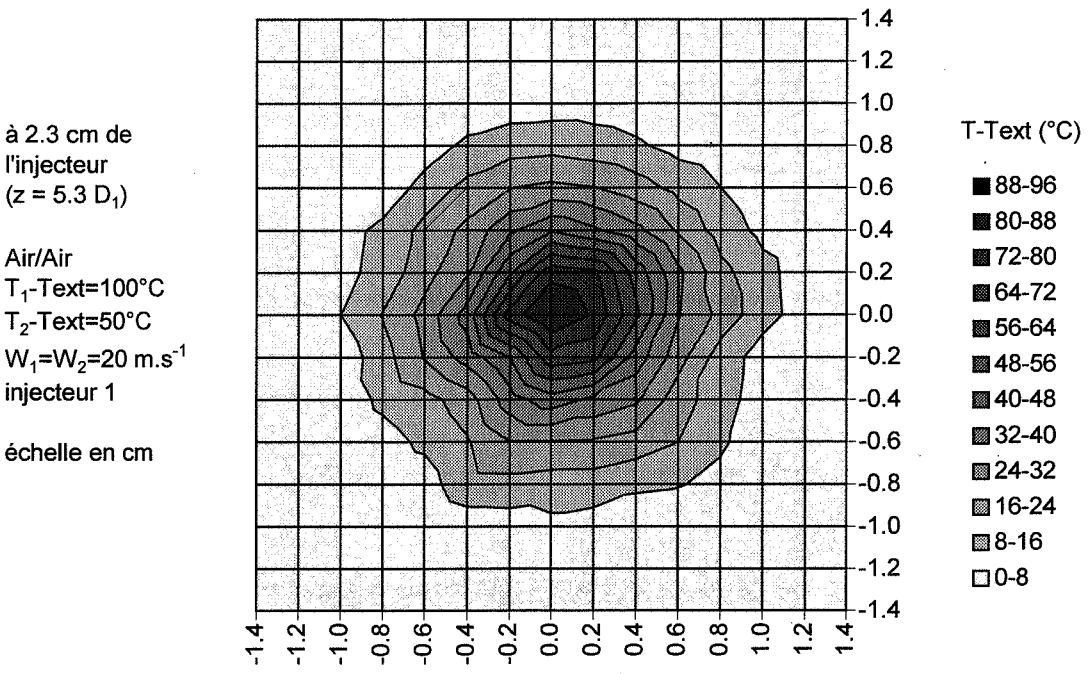


Figure 3.1 : Cartographie des températures dans une section d'un jet double

III.2.2. Longueur du cône secondaire

La figure 3.2 présente des mesures axiales de température dans un jet double réalisé avec l'injecteur 1.

La température sur l'axe du jet est presque constante au voisinage de l'injecteur (cône primaire) alors qu'elle décroît proportionnellement à 1/z loin de l'injecteur (région principale). Le passage d'un comportement à l'autre correspond à la région de transition. La même structure a été observée pour un jet simple et pour un jet double. Elle est en accord avec les résultats connus sur les jets axisymétriques (ABRAMOVICH, 1963).

T_2 étant supérieure à T_1 et à la température de l'atmosphère, la température maximale dans la section d'abscisse z, $T_{max}(z)$, est constante pour toute abscisse z inférieure à la longueur du cône secondaire, ce qui rend possible l'évaluation de cette grandeur. Par exemple pour W_1=30 m.s^{-1} et W_2=10 m.s^{-1}, on obtient environ 2 D_1, soit environ 9 mm *(figure 3.3)*.

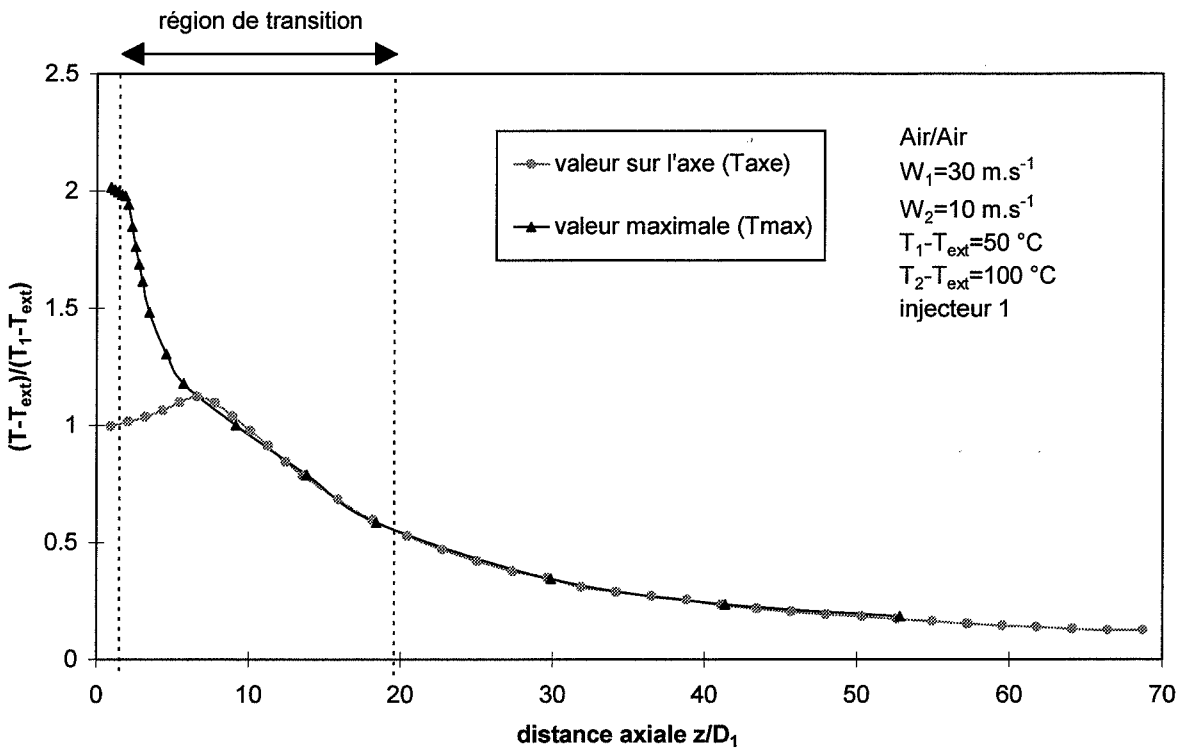


Figure 3.2 : Evolution axiale de la température pour un jet double

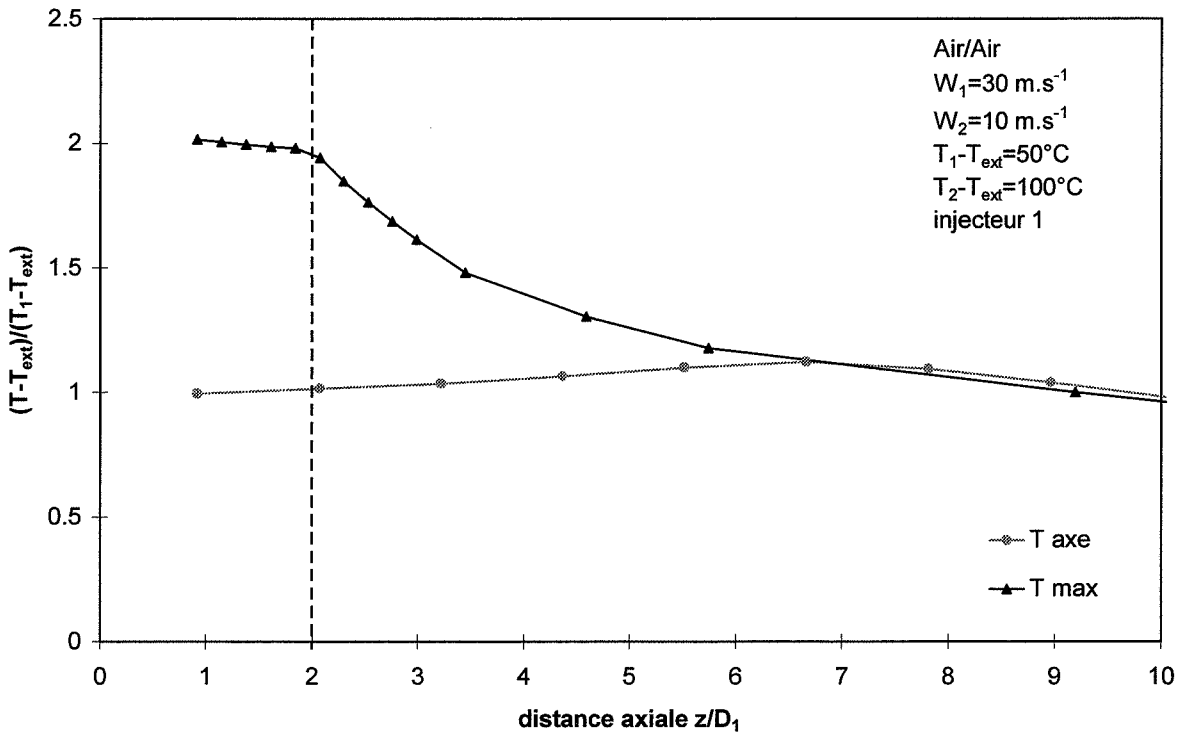


Figure 3.3 : Longueur du cône secondaire d'un jet air/air

La longueur du cône secondaire varie en fonction des conditions de vitesses et des masses volumiques des gaz utilisés, comme le montrent les résultats qui suivent. L'effet de ces paramètres sur la longueur du cône primaire n'a pas été évalué dans le cadre de cette étude.

Pour le cas d'un jet double air/air, avec W_1=40 m.s^{-1} et W_2=20 m.s^{-1}, la longueur du palier de température maximale est inférieure à 1 D_1 (*figure 3.4*).

Pour W_1=20 m.s^{-1} et W_2=40 m.s^{-1}, elle est un peu plus élevée, avec une valeur de l'ordre de 1 D_1 (*figure 3.5*). Dans les deux cas, le cisaillement est identique dans la couche de mélange interne. La faible différence de longueur est vraisemblablement due à l'inclinaison de cette couche de mélange par rapport à l'axe. Le gaz interne serait ainsi incorporé plus rapidement dans le second cas.

Dans le cas d'un jet double argon/hélium, la longueur du palier est également plus élevée pour W_1=20 m.s^{-1} et W_2=40 m.s^{-1} que pour W_1=40 m.s^{-1} et W_2=20 m.s^{-1}, avec des valeurs respectivement de l'ordre de 3 D_1 et 1,5 D_1 (*figures 3.6 et 3.7*).

A vitesses initiales identiques, les cônes secondaires sont apparemment plus longs dans le cas des jets argon/hélium que dans le cas des jets air/air (*figures 3.8 à 3.10*). Cette différence peut avoir pour origine un développement différent de la couche externe ou de la couche interne. La théorie sur les couches de mélange prévoit en particulier un taux de croissance de la couche interne plus faible pour les jets argon/hélium lorsque W_1 est inférieur à W_2 (cf chapitre 1). L'écart observé entre jets argon/hélium et jets air/air peut aussi être lié à un effet de traînée plus marqué pour les jets air/air, ce qui expliquerait également l'influence moins importante du cisaillement pour ces jets.

Pour les jets argon/hélium, la longueur du palier de température croît lorsque le rapport des vitesses W_2/W_1 passe de 0,5 à 1,0 à vitesse interne W_1 fixée *(figures 3.8 à 3.10)*. Ce résultat pourrait traduire une diminution du taux de croissance de la couche interne avec la réduction du cisaillement, conformément à la théorie sur les couches de mélange.

Pour les jets air/air, il est plus difficile de conclure car la longueur du cône secondaire varie peu. Ce résultat est en accord avec les constatations de CHAMPAGNE *et al* (1971), KO *et al* (1985) et AU *et al* (1987).

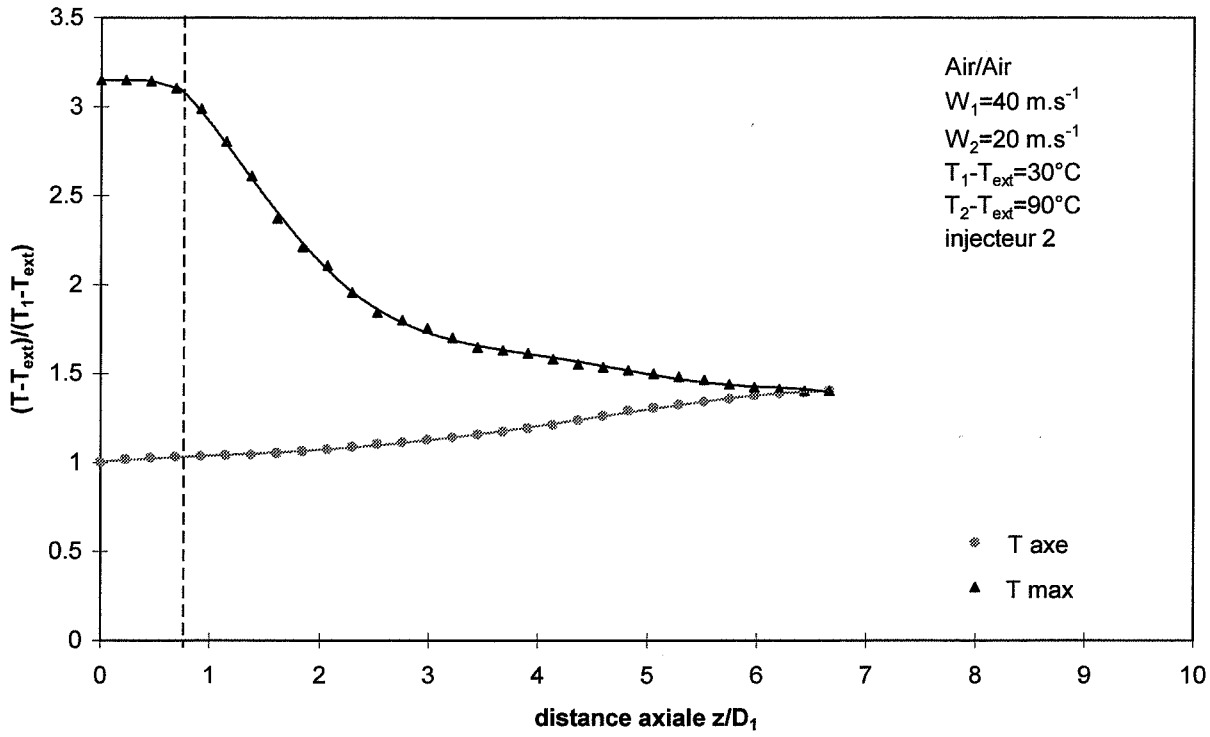


Figure 3.4 : Longueur du cône secondaire pour un jet air/air (W_2/W_1=0,5)

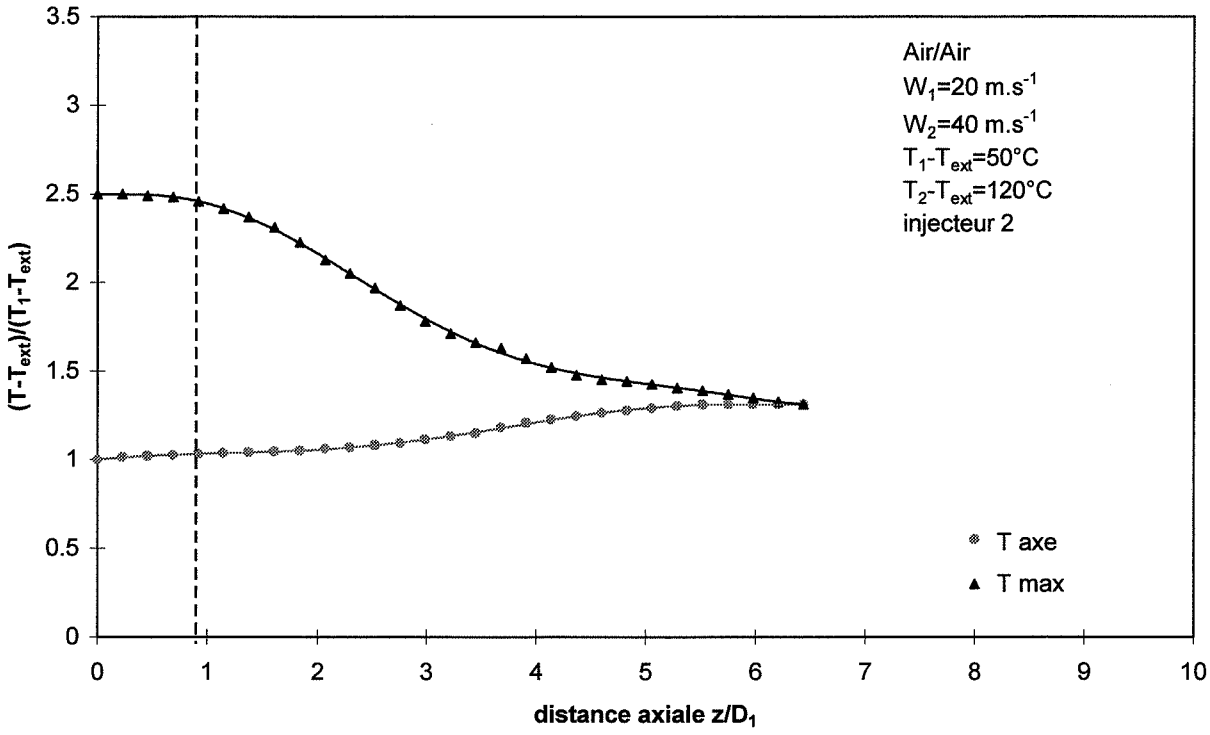


Figure 3.5 : Longueur du cône secondaire pour un jet air/air (W_2/W_1=2)

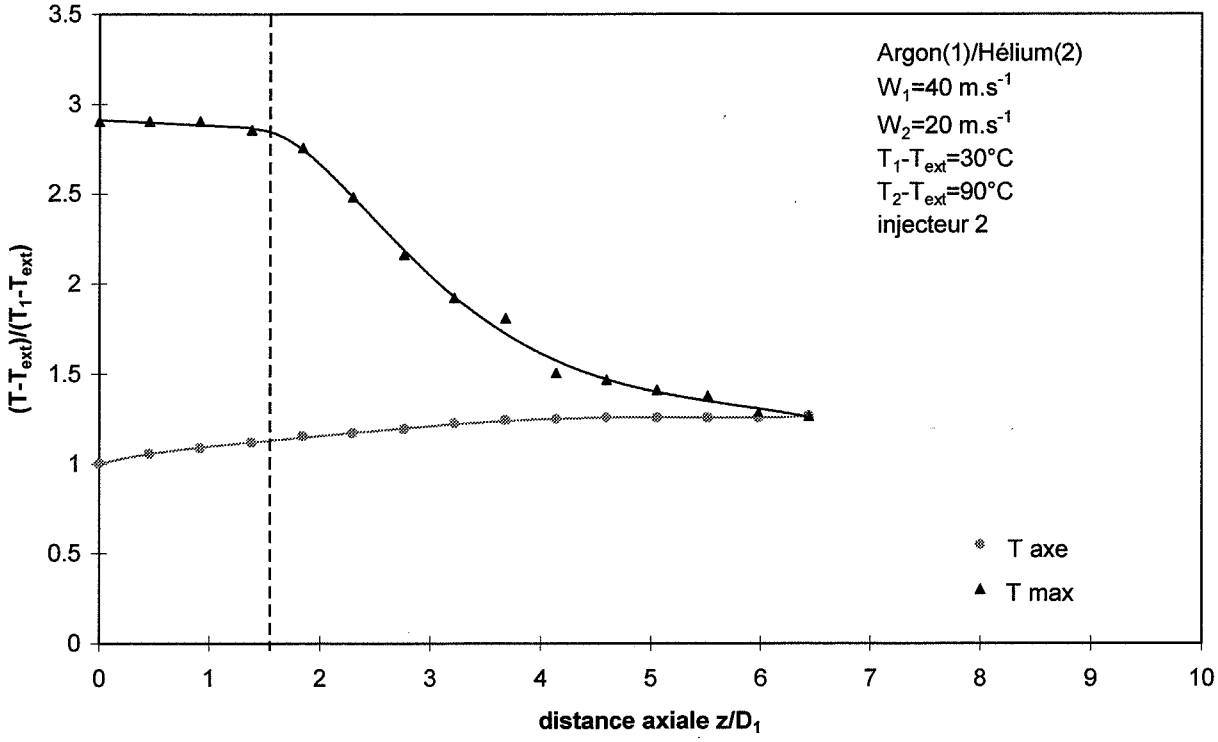


Figure 3.6 : Longueur du cône secondaire pour un jet argon/hélium (W_2/W_1=0,5)

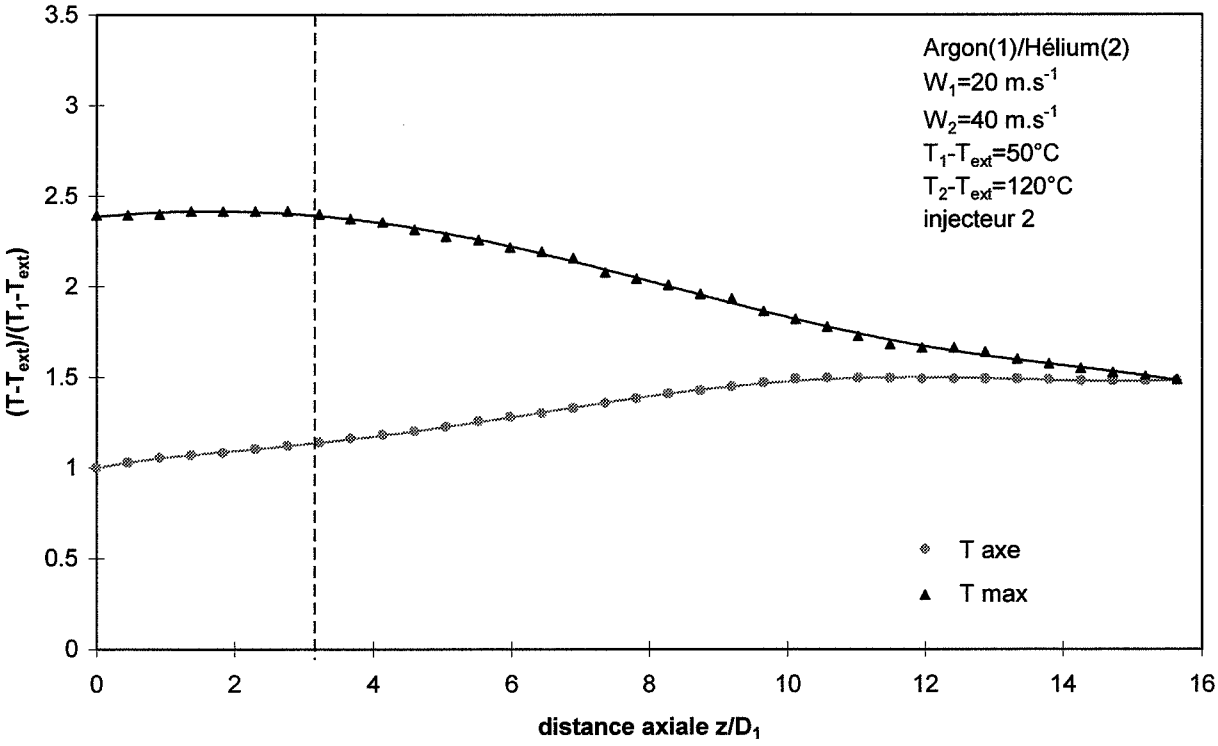


Figure 3.7 : Longueur du cône secondaire pour un jet argon/hélium (W_2/W_1=2)

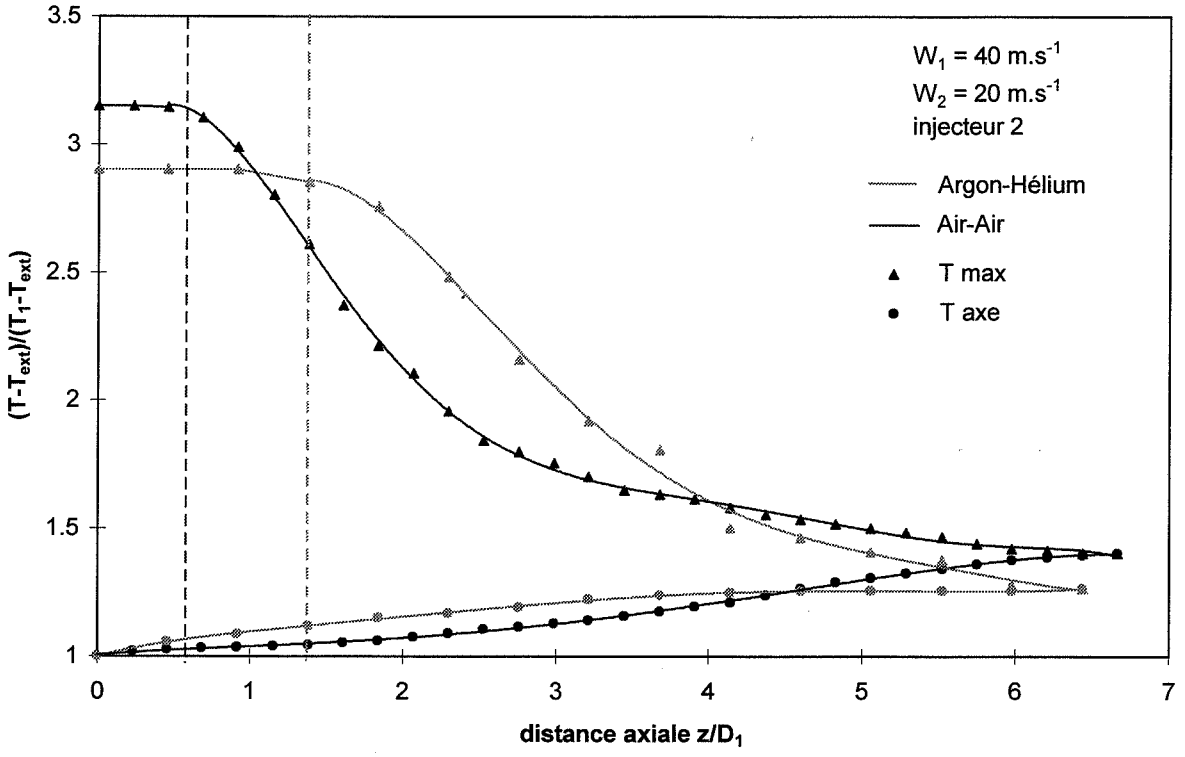


Figure 3.8 : Effet de la nature des gaz sur la longueur du cône secondaire (W_2/W_1=0,5)

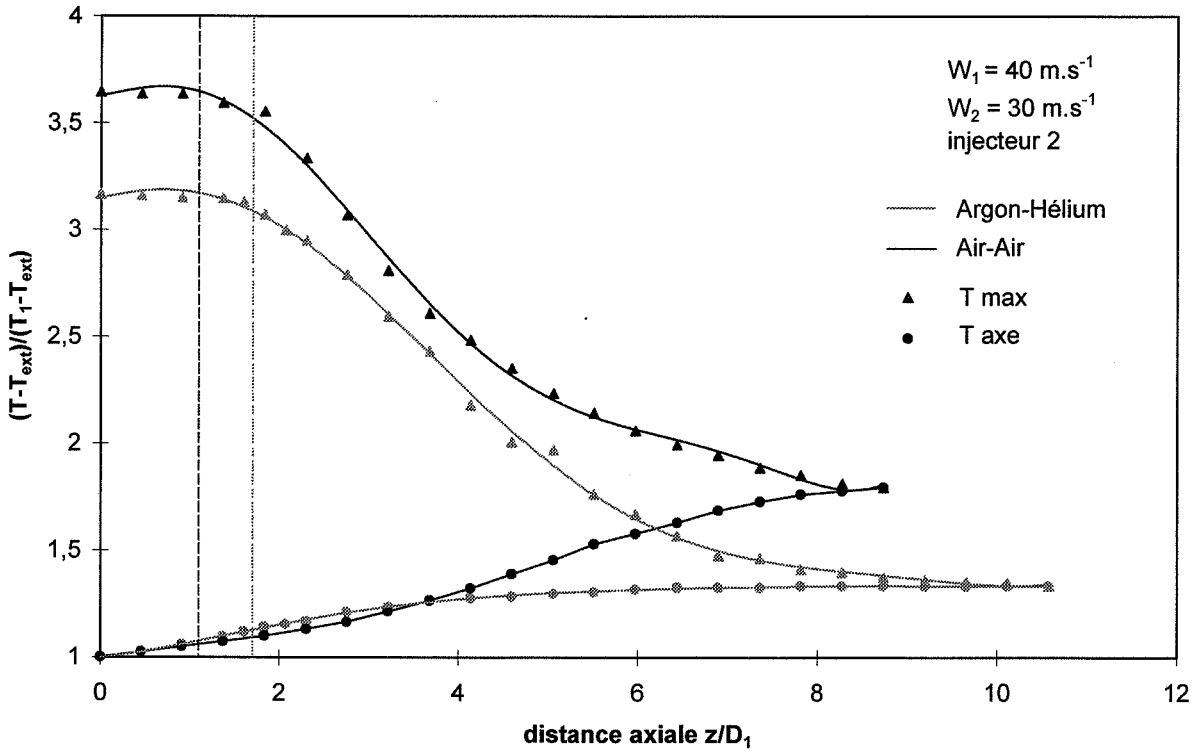


Figure 3.9 : Effet de la nature des gaz sur la longueur du cône secondaire (W_2/W_1=0,75)

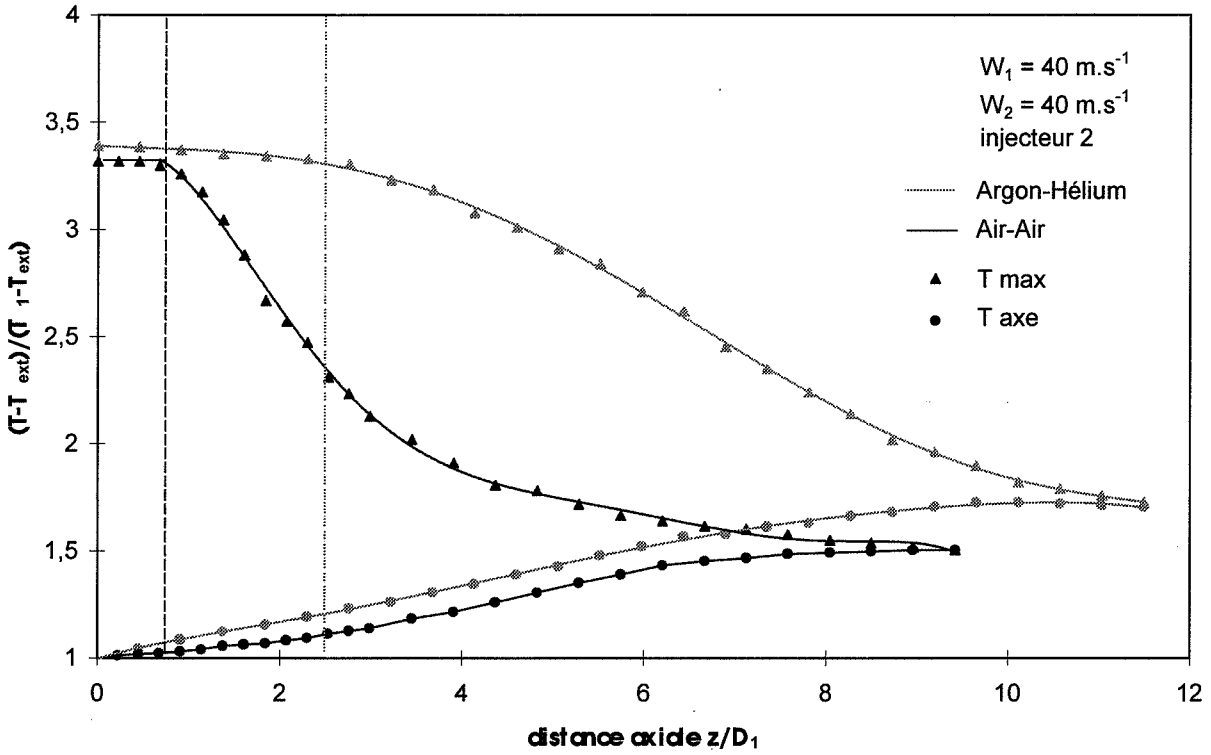


Figure 3.10 : Effet de la nature des gaz sur la longueur du cône secondaire ($W_2/W_1=1$)

III.2.3. Développement des couches de mélange

Les mesures de températures converties en degré de mélange montrent l'élargissement des couches de mélange d'un jet double lorsque la distance axiale croît (*figure 3.11*).

Le développement de la couche interne semble toujours plus faible que celui de la couche externe, ce qui est en accord avec les résultats des modèles de cisaillement.

La figure 3.12 présente une superposition des degrés de mélange pour un jet air/air et pour un jet argon/hélium pour des conditions de vitesses identiques ($W_1=W_2=40$ m.s^{-1}). Les largeurs des couches internes semblent peu différentes à 0,5 D_1. Par contre, les couches externes semblent plus proches de l'axe dans le cas du jet air/air. Les différences observées sur les mesures axiales entre jets air/air et jets argon/hélium pourraient donc être dues principalement au développement de la couche externe.

Cette différence de comportement affecte non seulement la longueur du cône secondaire mais aussi l'angle d'expansion du jet, qui est plus grand dans le cas des jets doubles argon/hélium. Ce dernier effet a déjà été rapporté par PIETRI (1997) pour des jets simples d'hélium dans l'air par comparaison avec les jets simples d'air dans l'air.

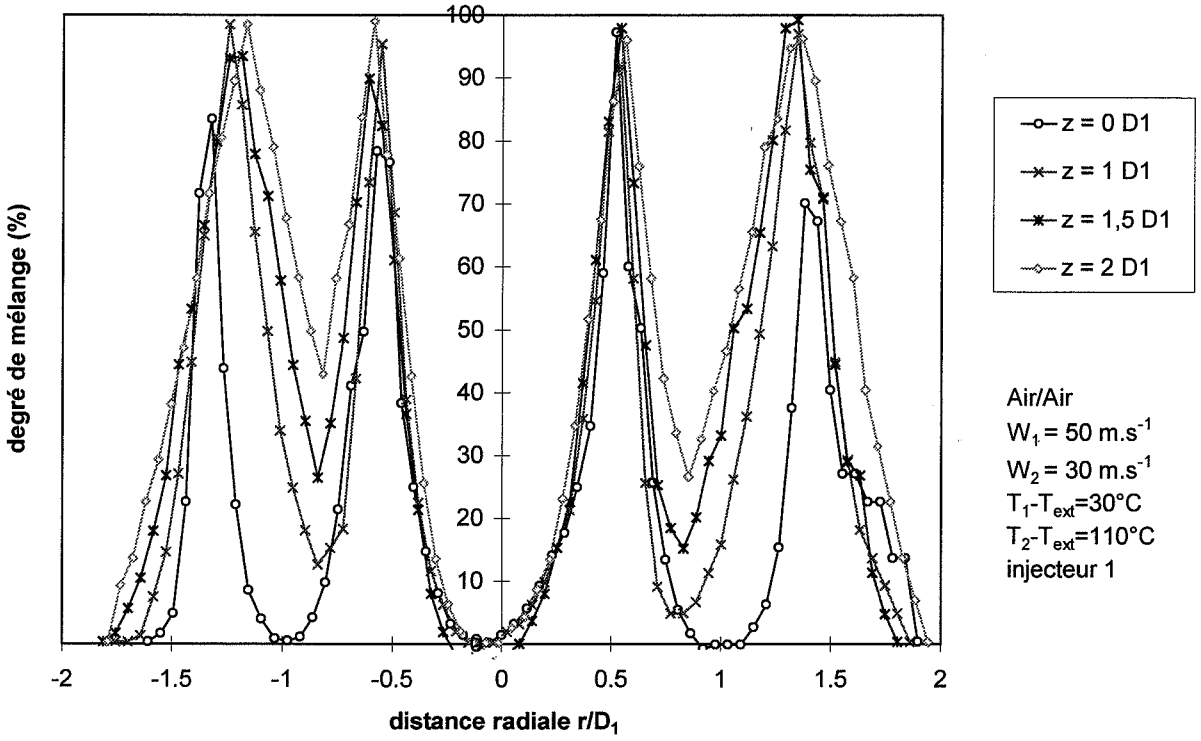


Figure 3.11 : Position des couches de mélange dans différentes sections d'un jet air/air

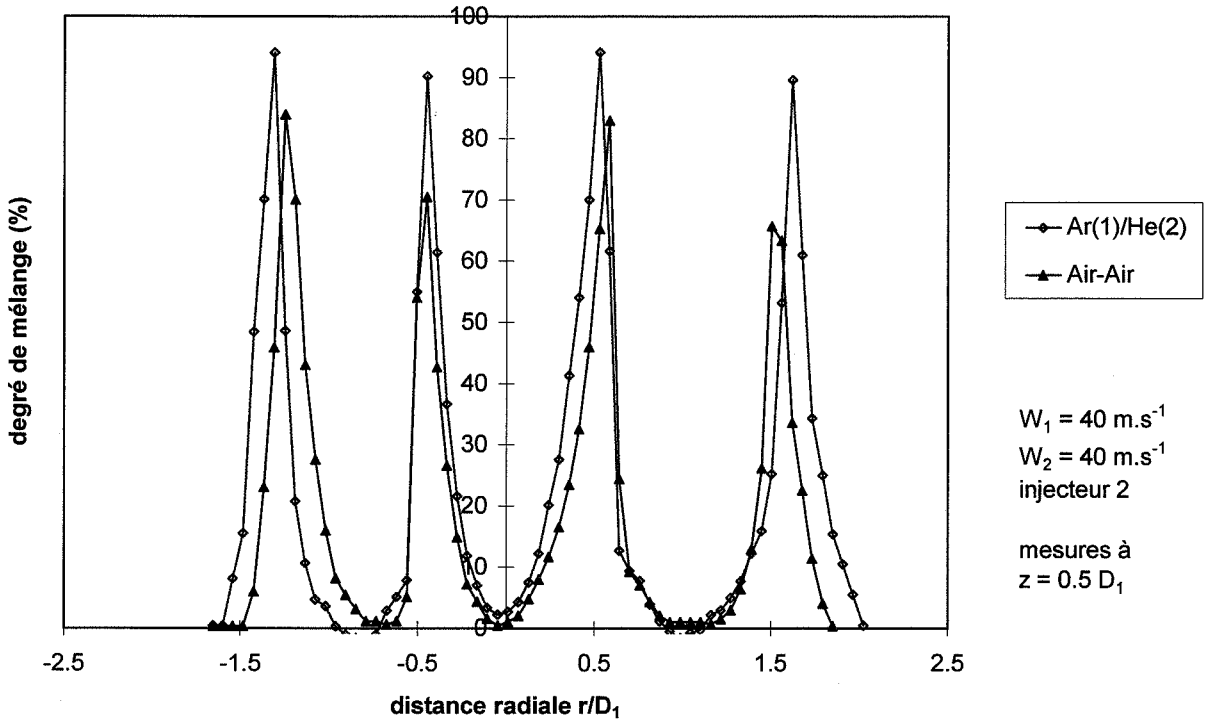


Figure 3.12 : Influence de la nature des gaz sur la position des couches de mélange

La figure 3.13 montre que dans le cas d'un jet air/air, à vitesse interne constante (W_1=50 m.s^{-1}), l'effet d'une augmentation de la vitesse externe est un éloignement de la couche externe par rapport à l'axe du jet. La couche interne semble peu modifiée mais il est possible que la diffusion thermique masque les phénomènes convectifs. En effet, le calcul des degrés de mélange néglige les effets de diffusion : les courbes calculées à partir des mesures expérimentales tendent donc à surestimer les épaisseurs des couches de mélange.

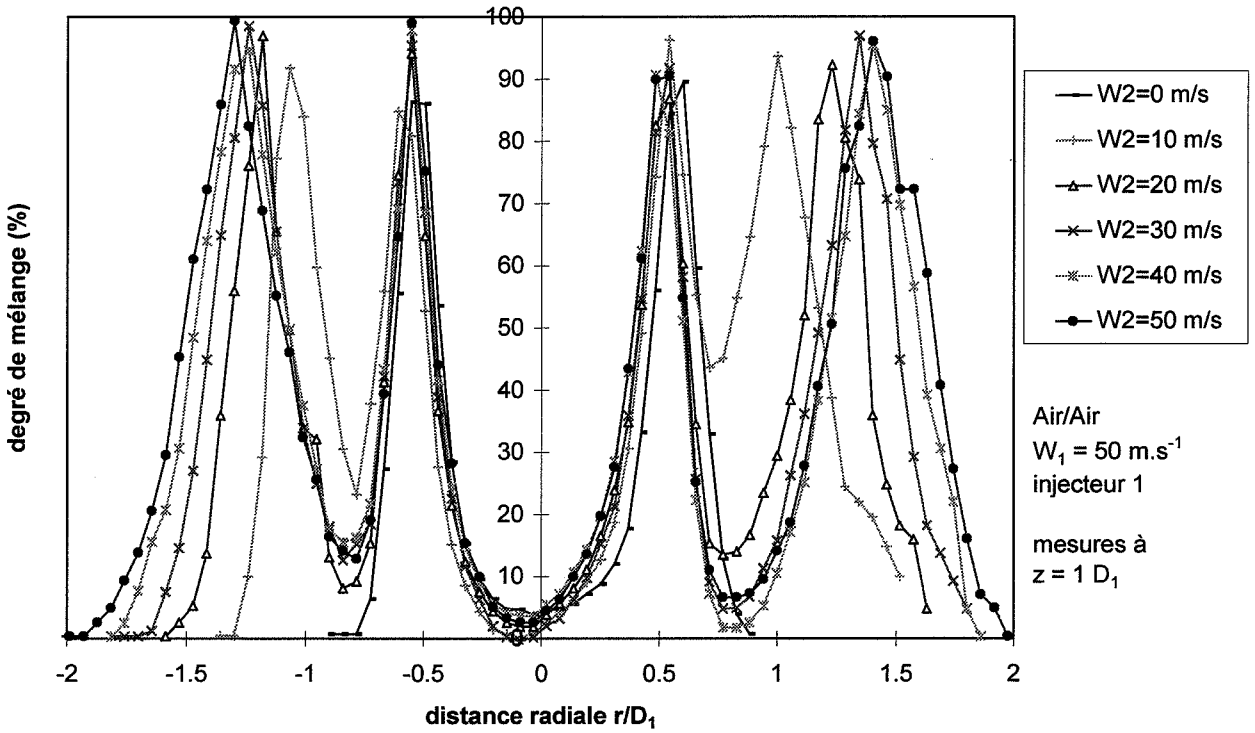


Figure 3.13 : Effet de la vitesse W_2 sur la position des couches de mélange

La figure 3.14 montre qu'à conditions de vitesses identiques (W_1=50 m.s^{-1}, W_2=30 m.s^{-1}), les couches de mélange internes ne semblent pas plus larges avec l'injecteur d'épaisseur 1,0 mm (injecteur 1) qu'avec l'injecteur d'épaisseur 0,2 mm (injecteur 2), ce qui pourrait indiquer que l'effet des épaisseurs est faible. Comme évoqué précédemment, il est aussi possible que la diffusion masque la convection.

Un défaut de symétrie de l'injecteur 2 ne permet pas de comparer les couches externes.

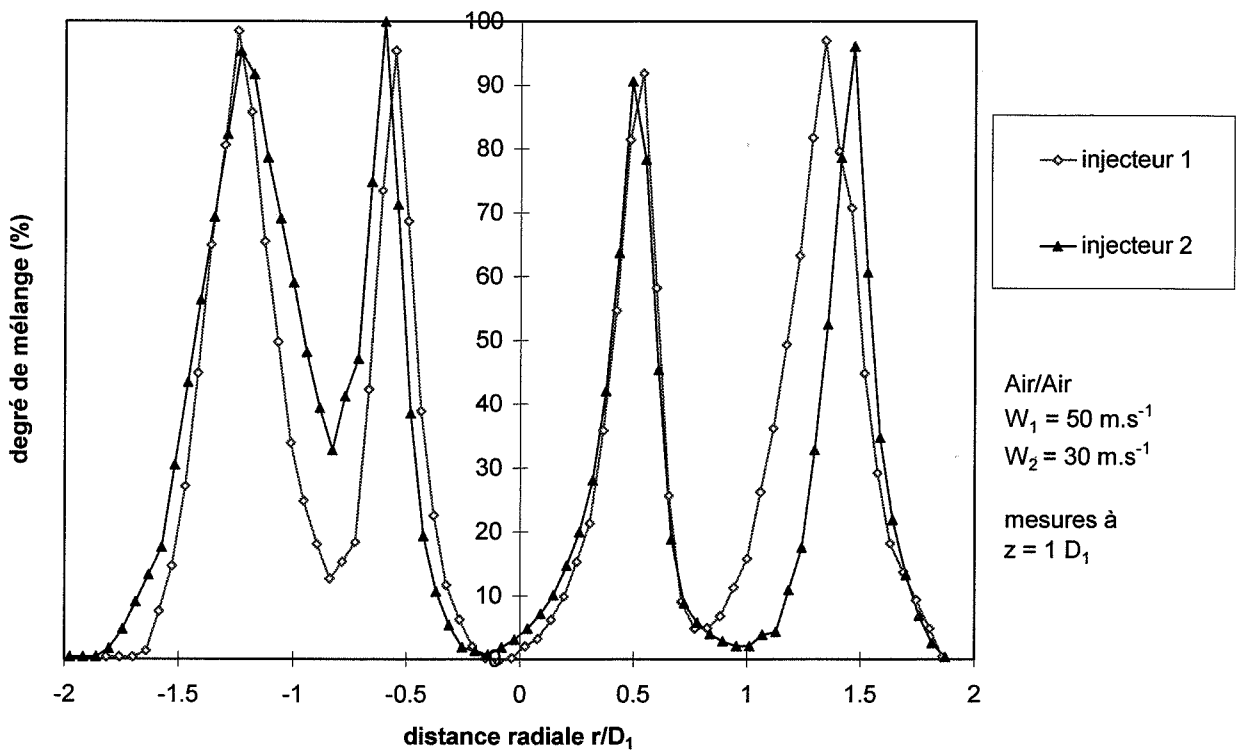


Figure 3.14 : Influence de l'épaisseur de l'injecteur sur la position des couches de mélange

Pour une origine virtuelle du jet double à z=-2 D_2, la limite du jet à z=1 D_1 devrait être située environ à r=1,73 D_1 d'après la théorie sur les jets. Les résultats expérimentaux sont peu différents. Le phénomène de conduction rend cependant difficile une évaluation précise de l'expansion du jet par mesures de températures.

Des observations visuelles (films) réalisées avec les systèmes réactifs sur des jets à 150°C ou 300°C permettent une évaluation plus fiable, la présence des particules permettant de visualiser le jet.

Sur la hauteur du jet, l'angle total apparent est de l'ordre de 25° à 30°, ce qui en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques connus, qui annoncent un angle total d'environ 26° (ABRAMOVICH, 1963).

Sur les 25 premiers centimètres environ (60 D_1 environ), l'angle du jet semble plus important, avec une valeur approximative de 35° à 40°. La poussée d'Archimède, qui résulte de l'écart de températures entre le jet et l'atmosphère, peut être à l'origine de cette forte expansion.

III.3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DE POUDRE

III.3.1. Etude préliminaire des poudres

III.3.1.1. Analyse en diffraction des rayons X en incidence rasante

Le produit de la réaction d'hydrolyse de $SnCl_4$ est un composé instable mal défini. Après séchage (10 minutes à 300°C), on obtient une poudre blanche plus stable. Son analyse en diffraction par les rayons X classique ainsi qu'en incidence rasante à 1.5° semble indiquer qu'il s'agit d'un composé amorphe.

Le même type d'étude effectué sur le produit de l'hydrolyse de $TiCl_4$ fait également apparaître un composé globalement amorphe mais des traces d'hydroxychlorure de titane cristallisé ($Ti_{29}O_{42}Cl_{32}$, 110 H_2O) sont détectables.
Ce résultat est conforme aux constatations de LESAFFRE (1990). Par hydrolyse de $TiCl_4$ à température ambiante, elle obtient un oxychlorure ou un hydroxychlorure solide mal identifié ayant un rapport Cl/Ti de 1 environ. D'autre part, OKUYAMA, cité par LESNIEWSKI (1997), obtient aussi des particules amorphes lors de la formation de TiO_2 à moins de 400°C.

En conclusion de cette étude préliminaire, nous pouvons supposer que les solides obtenus par hydrolyse sont des oxychlorures ou des hydroxychlorures d'étain et de titane amorphes. Leur composition exacte est inconnue.

III.3.1.2. Détermination de quelques caractéristiques physiques

La composition des particules étant mal connue, leur indice de réfraction a dû être évalué approximativement.

Un indice de 1,8 a été retenu pour la poudre issue de l'hydrolyse de $SnCl_4$. Il correspond à la valeur moyenne des indices de $SnCl_4$ (1,5) et SnO_2 (2,1). Il présente l'avantage de faire coïncider les plus petites tailles expérimentales avec celles prédites par le modèle pour les situations de mélange rapide et de dilution importante (cf chapitre 4).

L'indice de réfraction du matériau formé étant très supérieur à l'indice de l'atmosphère, sa valeur joue modérément sur les valeurs absolues des diamètres expérimentaux calculés. La figure 3.15 montre l'influence de la valeur de l'indice sur les diamètres moyens expérimentaux calculés pour plusieurs jets d'hydrolyse du chlorure d'étain, obtenus avec des conditions de vitesses différentes.

D'autre part, les calculs numériques associés à la modélisation des phénomènes (cf chapitre 4) font intervenir le volume solide rapporté à un atome d'étain (ou volume de solide produit par l'hydrolyse d'une molécule de $SnCl_4$). Cette grandeur est également indéterminée car fonction de la composition du matériau. Connaissant l'indice de réfraction, les mesures de turbidité permettent de déterminer la fraction volumique apparente de solide dans le volume de mesure. Si la quantité d'étain par unité de volume est connue, on peut en déduire le volume apparent de solide rapporté à un atome d'étain. Des mesures complémentaires ont ainsi été

faites en hydrolysant une masse donnée de chlorure d'étain dans une enceinte de volume 0,6 m^3. Des conditions de vitesses et de pressions partielles très différentes ont été utilisées de façon à produire des particules couvrant un large domaine de taille.

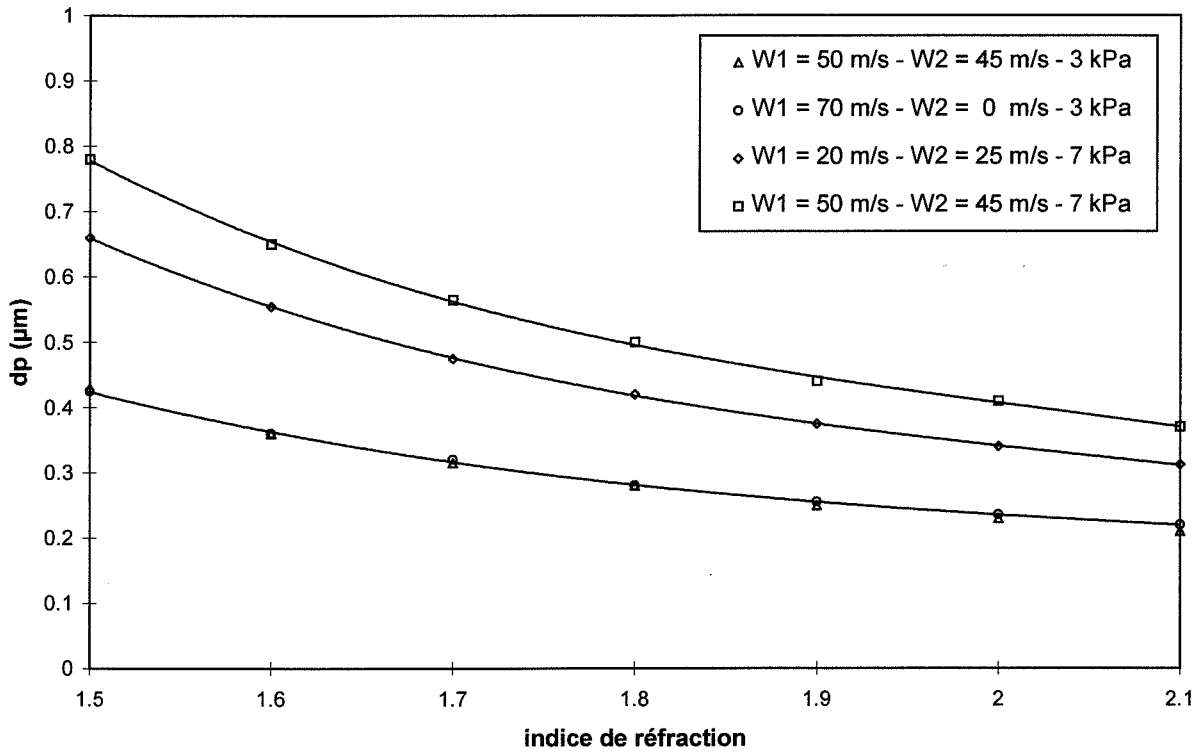


figure 3.15 : Influence de la valeur de l'indice sur les diamètres moyens expérimentaux dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, pour différentes conditions de vitesses et de pressions partielles

La figure 3.16 présente le volume solide apparent rapporté à un atome d'étain, en fonction de l'indice de réfraction utilisé pour les calculs. Les différentes conditions de vitesses, qui correspondent à différentes tailles de particules, aboutissent à la même courbe expérimentale.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que si la composition de la poudre était SnO_2 (masse rapportée à une mole d'étain égale à 150,7 $g.mol^{-1}$), la masse volumique apparente serait environ 2000 $kg.m^{-3}$ *(figure 3.17)*. A titre de comparaison, la masse volumique d'un cristal parfait de SnO_2 (cassitérite) est 7000 $kg.m^{-3}$. Ce résultat confirme que le produit obtenu n'est pas SnO_2 sous sa forme habituelle.

L'indice du produit issu de l'hydrolyse de $TiCl_4$ a été évalué à 2,1 sur le même principe. La détermination du volume solide rapporté à un atome de titane s'est avérée plus difficile car des dépôts de poudre en amont de l'injecteur rendent la connaissance de la masse de titane moins précise. La masse volumique apparente de la poudre pour la composition TiO_2 a été évaluée à 4000 $kg.m^{-3}$, ce qui correspond au cristal parfait de type rutile ou anatase.

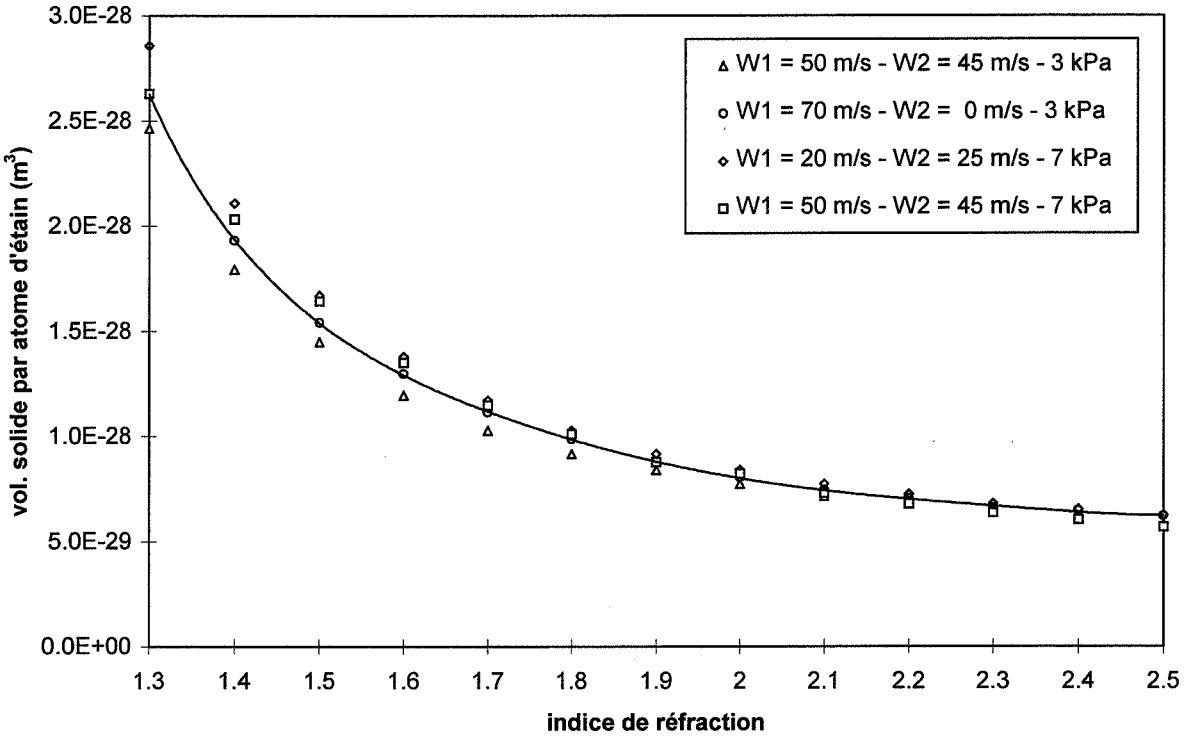


Figure 3.16 : Correspondance expérimentale entre indice et volume solide par atome d'étain, pour différentes conditions de vitesses et de pressions partielles

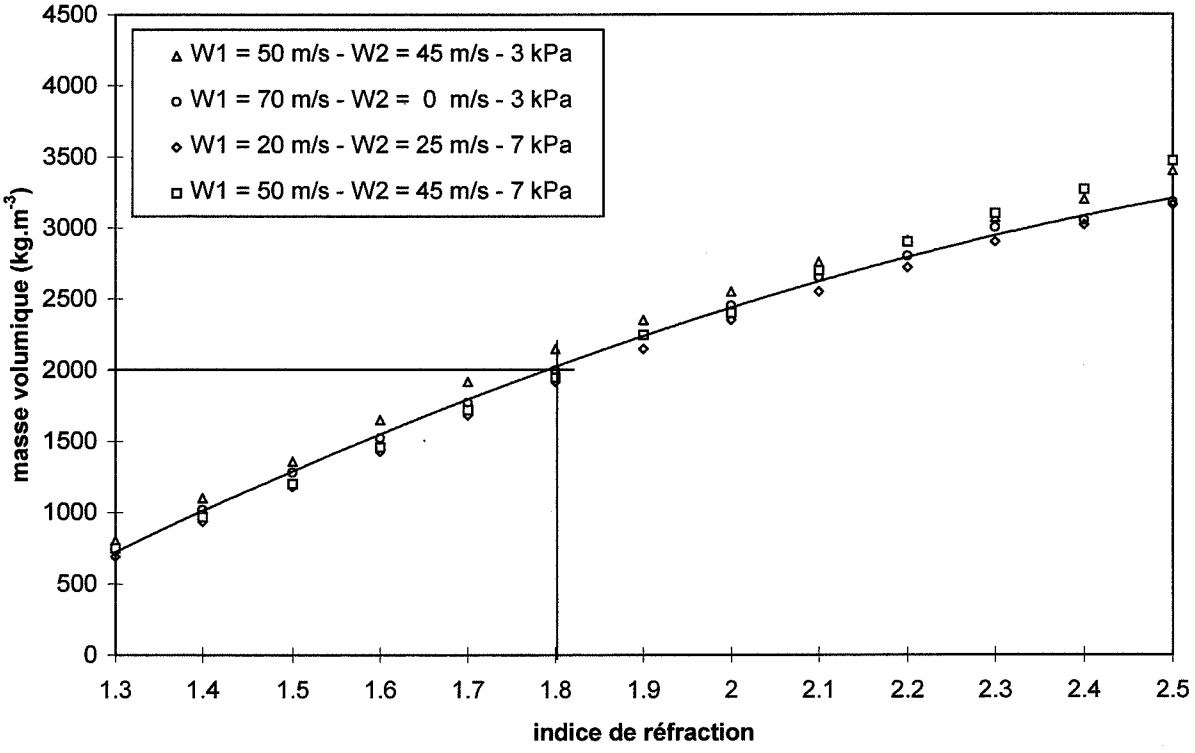


Figure 3.17 : Correspondance expérimentale entre indice et masse volumique pour SnO_2, pour différentes conditions de vitesses et de pressions partielles

III.3.1.3. Evaluation de la forme des distributions granulométriques

L'exploitation des mesures d'extinction est faite avec l'hypothèse d'une loi lognormale monomodale (cf chapitre 2). Les écart-types relatifs mesurés pour tous les types de jets sont toujours de l'ordre de 0,31-0,34 (*figure 3.18*). Ils traduisent une auto-similarité des distributions granulométriques quelle que soit la taille moyenne des agglomérats. Ce phénomène a été notamment rapporté par AKHTAR *et al* (1994).

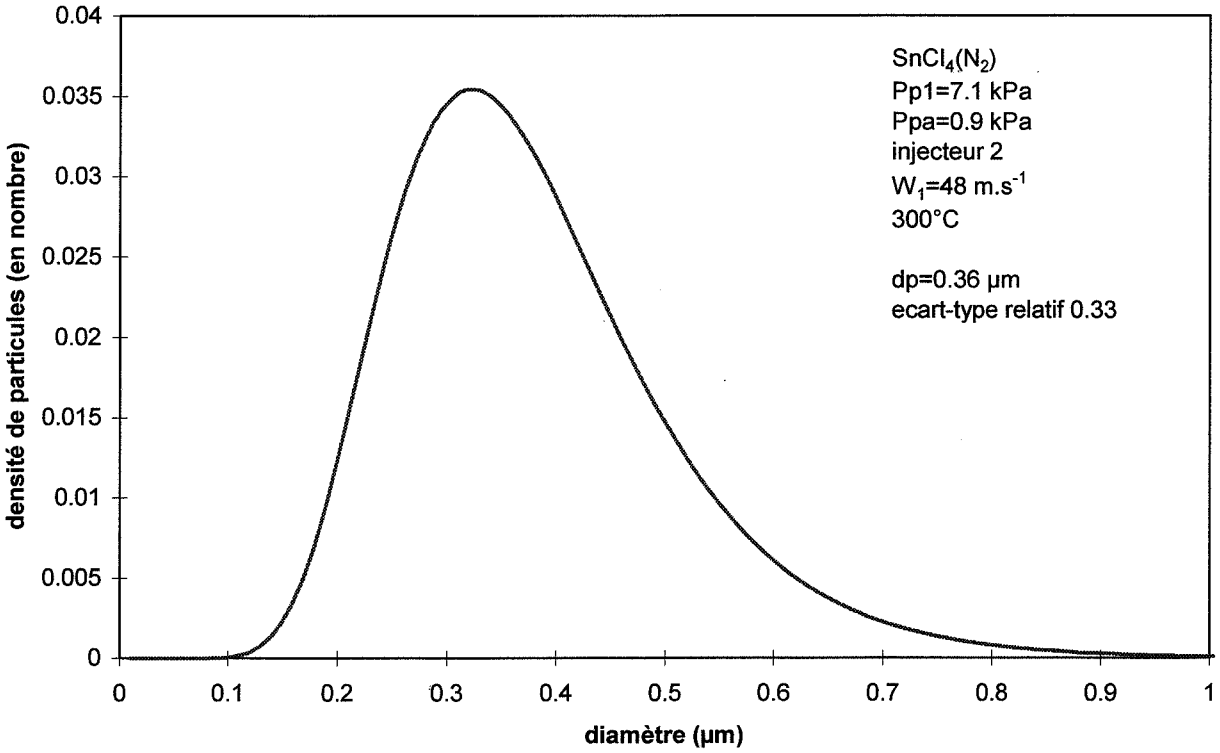


Figure 3.18 : Exemple de distribution granulométrique déduite d'une mesure d'extinction (jet simple)

Une analyse d'images à partir d'une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage a confirmé cette hypothèse d'une distribution lognormale monomodale. Un écart-type relatif de 0,33 a alors été mesuré, en accord avec les écart-types déduits des mesures de turbidité.

L'incertitude absolue sur les valeurs expérimentales des diamètres moyens est inférieure à ±6%. La précision maximale est d'environ ±0,005 µm ; elle est obtenue pour des diamètres moyens voisins de 0,3-0,4 µm dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, et voisins de 0,15-0,2 µm dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$. L'incertitude sur les valeurs des vitesses est plus élevée (environ ±8%) (cf annexe 3.1).

III.3.2 Jets simples

Un jet simple de $SnCl_4$ ou $TiCl_4$ dans l'atmosphère produit de la poudre de la même façon qu'un jet double, l'hydrolyse étant rendue possible par l'humidité de l'air (pression partielle en eau Ppa de l'ordre de 0,9 kPa).

Cette extrapolation du jet double pour une vitesse W_2 nulle a été étudiée par turbidimétrie, pour des jets de chlorure d'étain dilué dans l'azote ou dans l'argon et des jets de chlorure de titane dilué dans l'azote. Une pression partielle de 7,1 kPa ± 0,5 kPa a été imposée pour tous les réactifs.

Le tube interne de l'injecteur 2 a été utilisé comme un injecteur simple, c'est-à-dire sans jet périphérique. En principe, les résultats obtenus dans ces conditions ne dépendent pas du type d'injecteur car la configuration du jet interne est identique pour tous.

L'écart entre premières particules mesurables et particules 15 s après le jet est dû à la poursuite de l'agglomération dans l'enceinte.

Dans tous les cas étudiés, le diamètre moyen des particules 15 s après le jet décroît lorsque W_1 augmente (*figures 3.19 et 3.21*) (la valeur de W_1 en $m.s^{-1}$ est utilisée pour le calcul de $\ln W_1$). Les premières particules mesurables présentent la même tendance (*figures 3.20 et 3.21*).

Le fait de diluer le chlorure d'étain dans de l'azote ou de l'argon ne modifie pas sensiblement le résultat final.

Les particules obtenues avec le chlorure de titane ont un diamètre moyen compris entre 0,15 et 0,35 µm environ. Elles sont plus petites que celles obtenues avec le chlorure d'étain (entre 0,20 et 0,70 µm environ).

L'écart entre premières particules mesurables et particules 15 s après le jet est moins marqué dans le cas de $TiCl_4$ (*figure 3.22*). Ceci semble indiquer que le phénomène d'agglomération des particules dans l'enceinte est moins important dans ce cas.

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, les résultats pour les premières particules sont comparables à ceux obtenus théoriquement et expérimentalement par DELATTRE *et al* (1978) pour des particules s'agglomérant dans un jet simple (cf chapitre 1). Les diamètres moyens sont en effet proportionnels à $W_1^{-\alpha}$ avec α de l'ordre de 0,4 (*figure 3.23)* (constante de proportionnalité ajustée). Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, les faibles diamètres obtenus ne permettent pas de conclure.

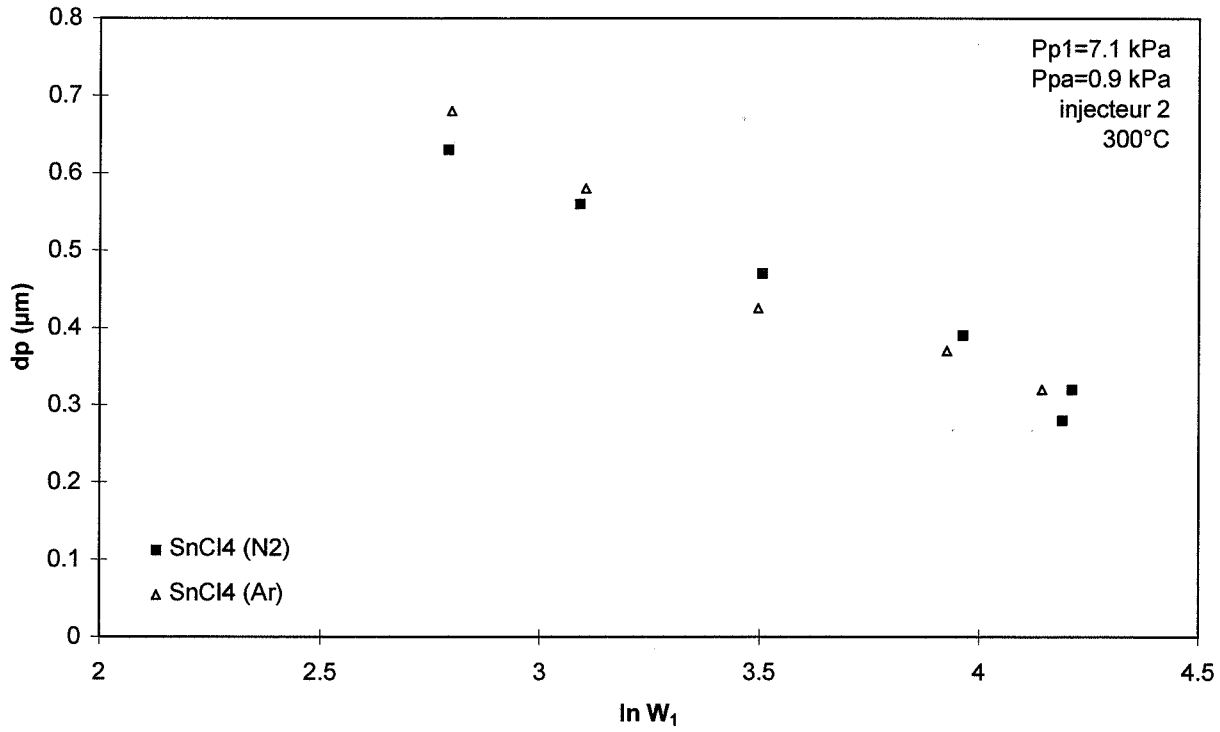


Figure 3.19 : Influence de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet simple $SnCl_4$)

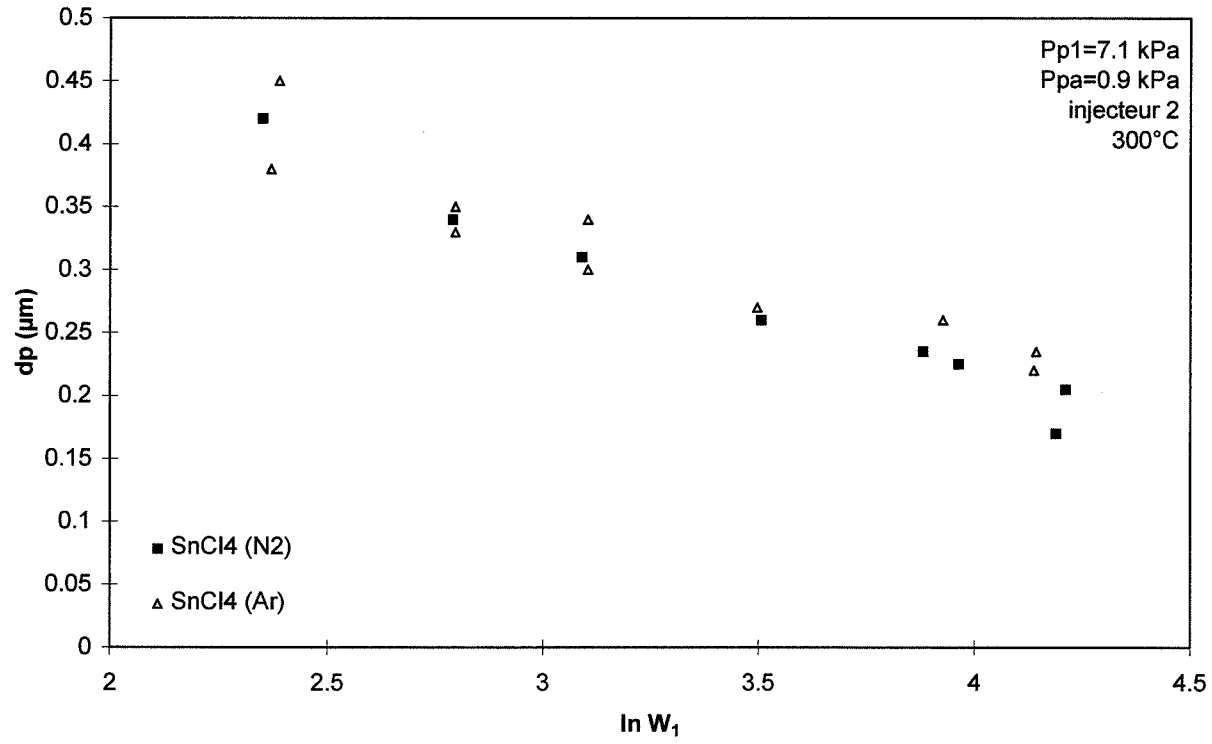


Figure 3.20 : Influence de W_1 sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet simple $SnCl_4$)

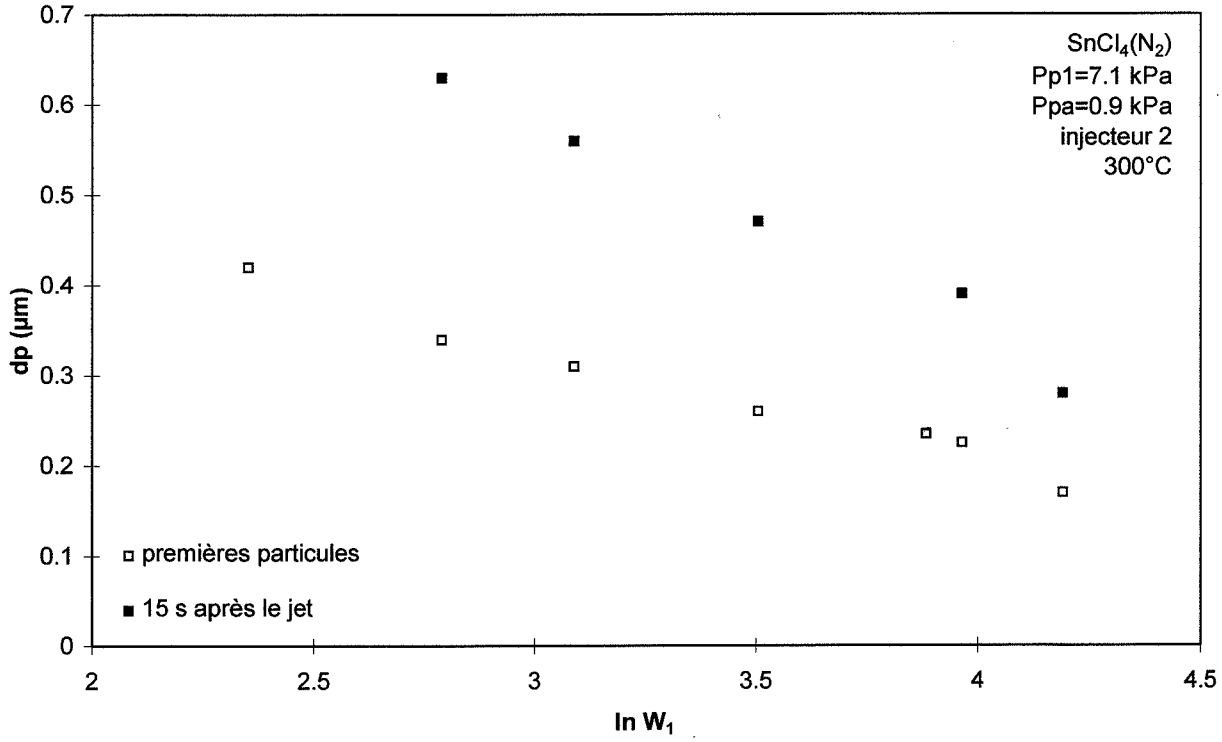


Figure 3.21 : Influence de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet et des premières particules mesurables (jet simple $SnCl_4$)

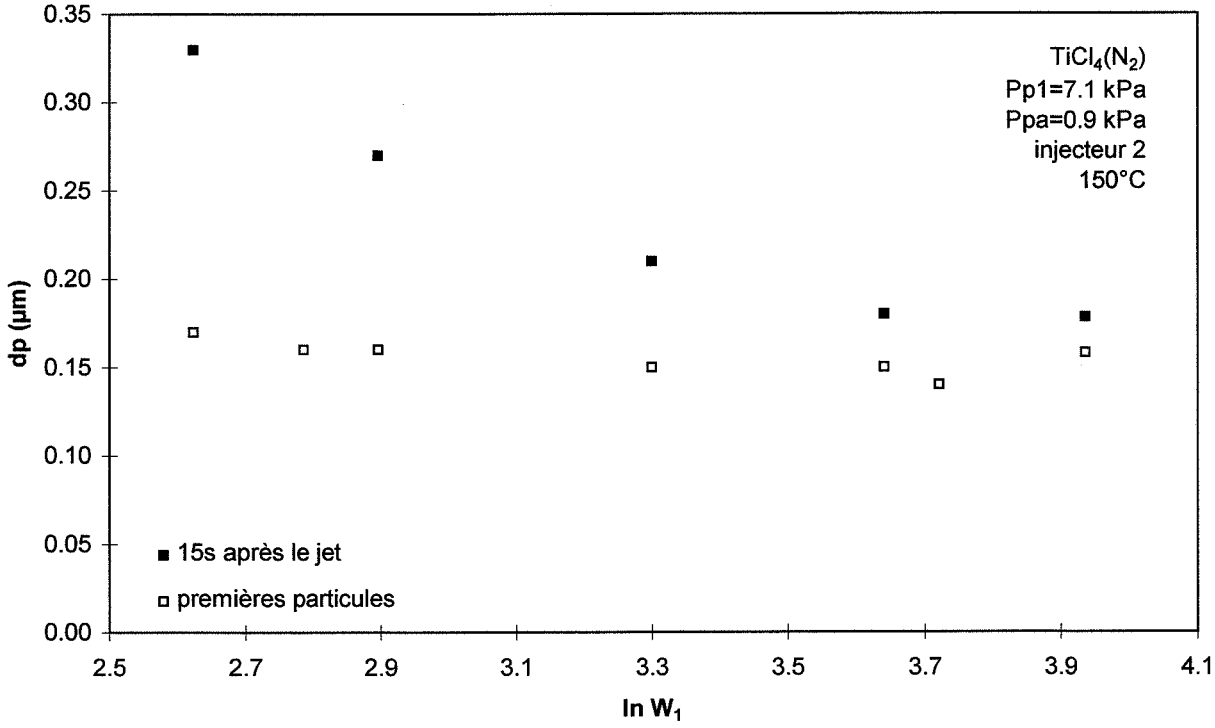


Figure 3.22 : Influence de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet et des premières particules mesurables (jet simple $TiCl_4$)

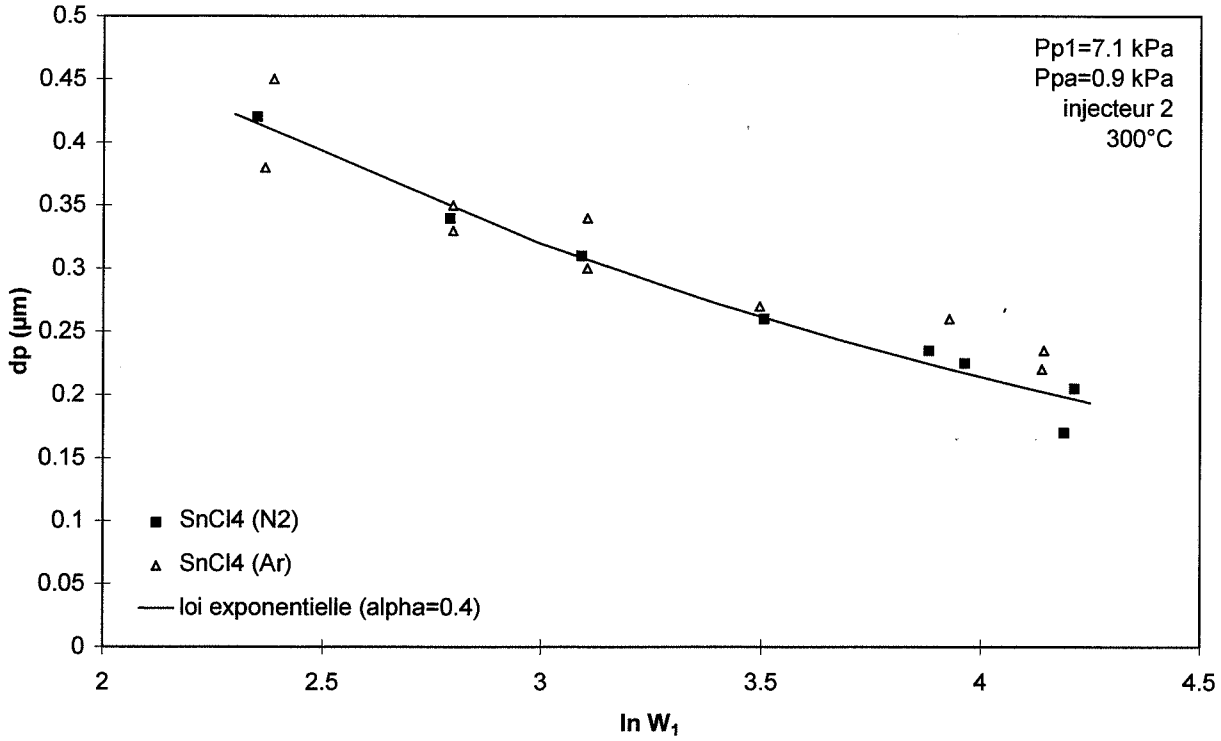


Figure 3.23 : Comparaison des résultats expérimentaux avec la loi de puissance proposée par DELATTRE et al (1978)

III.3.3 Jets coaxiaux doubles

La granulométrie de la poudre produite dans des jets doubles chlorure métallique / vapeur d'eau dépend a priori de nombreuses grandeurs.

L'étude bibliographique a montré que les vitesses des gaz sont susceptibles d'avoir une influence sur le résultat, notamment par action sur le mélange. Elles peuvent intervenir par l'intermédiaire du cisaillement ou des vitesses absolues. Ces deux effets ont donc été étudiés sur des jets doubles de chlorure métallique dilué (Pp1=7,1 kPa ± 0,5 kPa) et de vapeur d'eau diluée (Pp2=7,1 kPa ± 0,5 kPa).

L'effet de trois autres paramètres a été évalué :
- les masses volumiques des gaz vecteurs,
- l'épaisseur de l'injecteur,
- les pressions partielles en réactifs.

La granulométrie a été étudiée essentiellement par turbidimétrie, cette méthode permettant une évaluation quantitative des distributions granulométriques. Quelques résultats qualitatifs ont été obtenus par observations au microscope électronique à balayage.

De façon générale, l'observation au microscope de la poudre issue de l'hydrolyse de $SnCl_4$ à 300°C fait apparaître des particules sphériques de diamètres compris entre 0,2 µm et 1,0 µm environ (*figure 3.24*).

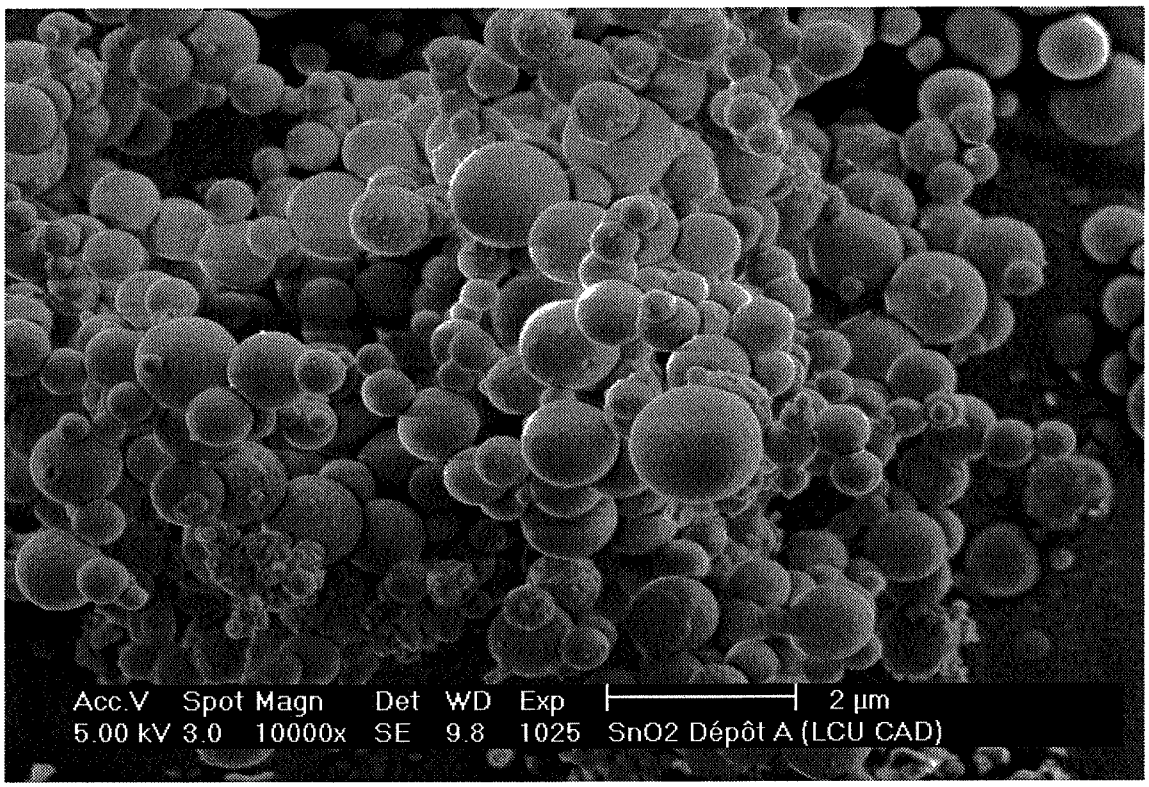


Figure 3.24 : Morphologie générale de la poudre (hydrolyse de $SnCl_4$ à 300°C)

Les photographies ne permettent pas de déterminer si ces particules sont denses ou poreuses. Il faut cependant souligner que des particules plus grosses et poreuses ont été observées lors d'essais d'hydrolyse à 150°C (*figure 3.25*). D'après PRATSINIS *et al* (1996), la formation de particules primaires poreuses est caractéristique d'une transformation solide-solide ou liquide-solide car une transformation gaz-solide aboutit nécessairement à des particules primaires denses. La formation des particules à 150°C pourrait donc s'opérer en deux étapes, avec formation d'un solide intermédiaire.

Une unique observation a fait apparaître une structure en plaquettes (*figure 3.26*). Il est possible qu'elle ait pour origine une recristallisation sur le support de prélèvement.

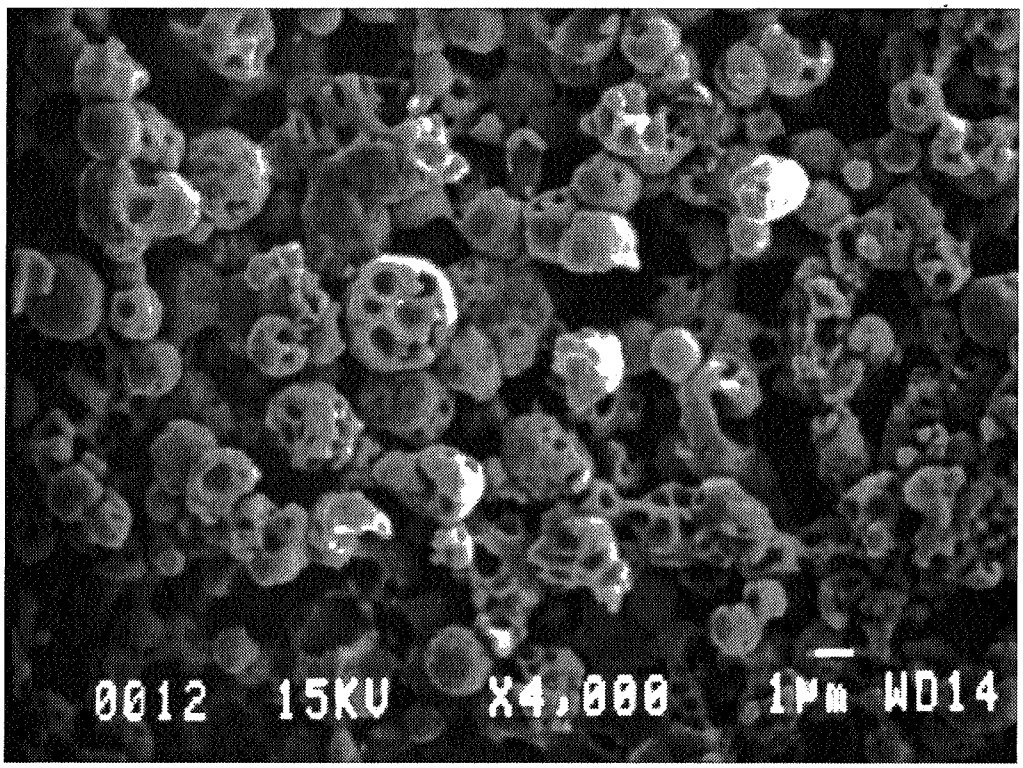


Figure 3.25 : Morphologie générale de la poudre (hydrolyse de $SnCl_4$ à 150°C)

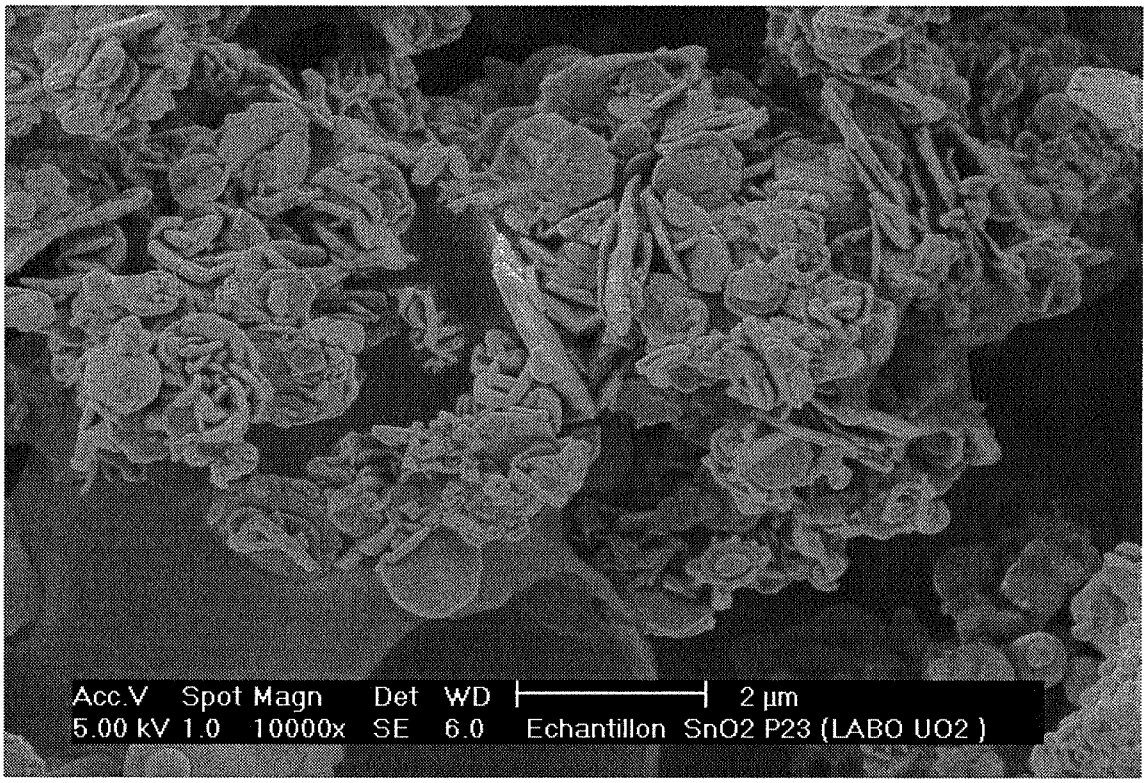


Figure 3.26 : Morphologie de la poudre dans un cas particulier (hydrolyse de $SnCl_4$ à 300°C)

La poudre issue de l'hydrolyse de $TiCl_4$ à 150°C semble constituée de particules dans l'ensemble plus petites que dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$. Les tailles sont plus hétérogènes, avec des diamètres allant de moins de 0,1 µm à 1,0 µm environ (*figure 3.27*).

Les particules déposées n'ont pas l'aspect sphérique de la figure 3.24.

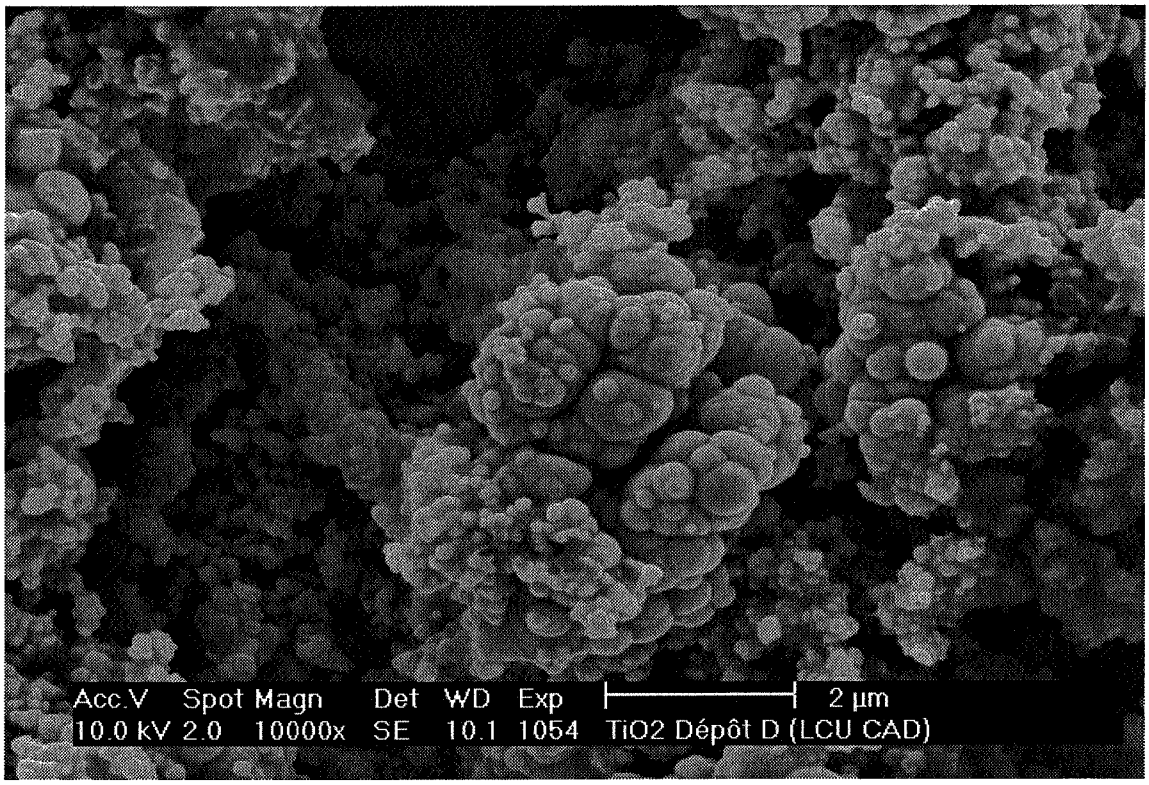


Figure 3.27 : Morphologie générale de la poudre (hydrolyse de $TiCl_4$ à 150°C)

Les mesures optiques sont toujours exploitées en supposant que les particules en suspension sont des sphères.

III.3.3.1. Effet des vitesses

Effet du cisaillement

A rapport de vitesses W_2/W_1 identique, la configuration théorique de la couche interne du jet est approximativement inchangée, ainsi que les proportions des deux gaz dans la couche de mélange. Seule la vitesse moyenne varie.

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, les diamètres des particules 15 s après le jet croissent avec une augmentation du rapport des vitesses W_2/W_1 à W_2 fixée (*figure 3.28*).

Ils sont compris entre 0,20 et 0,50 µm environ.

A rapport des vitesses constant, les diamètres augmentent lorsque W_2 diminue. Les mêmes tendances sont observées sur les premières particules mesurables (*figure 3.29*). Les diamètres sont dans ce cas compris entre 0,20 et 0,40 µm environ.

Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, les diamètres des premières particules mesurables et des particules 15 s après le jet sont compris entre 0,10 et 0,15 µm seulement. Ils ne présentent pas de variations significatives en fonction des vitesses (*figures 3.30 et 3.31*). Il est cependant probable que les particules sont dans ce cas trop petites pour être mesurées de façon précise par la méthode optique employée.

Effet de W_1

Les résultats précédents pour les particules 15 s après le jet peuvent être présentés en fonction de W_1 (la valeur de W_1 en $m.s^{-1}$ est utilisée pour le calcul de $\ln W_1$).

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, les diamètres décroissent lorsque W_1 croît, à W_2 fixée (*figure 3.32*). La décroissance est d'autant plus marquée que W_2 est faible. La pente la plus importante est obtenue pour le jet simple (extrapolation du jet double pour $W_2 = 0$).

Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, les mesures faites pour le jet double sont approximativement constantes et ne présentent pas la même décroissance que dans le cas du jet simple (*figure 3.33*).

Les différences entre les résultats de l'hydrolyse de $SnCl_4$ et ceux de l'hydrolyse de $TiCl_4$ sont importantes en ce qui concerne les premières particules mesurables. Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, la taille des premières particules mesurables semble en première approximation uniquement fonction de W_1, indépendamment de W_2 (*figure 3.34*).
Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, l'écart entre les résultats du jet simple et ceux du jet double est très marqué (*figure 3.35*).

Effet du débit de quantité de mouvement

Le débit de quantité de mouvement initial M_0 du jet est défini par :

$$M_0 = \rho_1 s_1 W_1^2 + \rho_2 s_2 W_2^2 \qquad \text{Eq 3.1}$$

avec ρ_j : masse volumique initiale du gaz j
s_j : section d'éjection du gaz j

Avec les injecteurs utilisés, la section d'éjection du gaz périphérique s_2 est nettement supérieure à celle du gaz interne s_1. Pour des masses volumiques peu différentes, le débit de quantité de mouvement dépend donc fortement de la vitesse W_2.

Le débit de quantité de mouvement conditionne la vitesse moyenne dans la région principale du jet, et donc le temps de séjour des particules dans le jet (cf chapitre 1). D'autre part, il est la principale grandeur qui détermine la longueur du jet et les caractéristiques de la dispersion macroscopique du nuage de poudre dans l'enceinte. Il a donc vraisemblablement

une influence importante sur l'agglomération dans l'enceinte de confinement. En particulier, plus le débit de quantité de mouvement est faible, plus l'agglomération dans l'enceinte est favorisée.

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, les résultats précédents indiquent une décroissance du diamètre moyen avec le débit de quantité de mouvement, à W_1 constante. D'autre part, à débit de quantité de mouvement approximativement constant, le diamètre moyen décroît fortement quand W_1 croît.

Les photographies présentées figures 3.36 et 3.37 confirment les résultats des mesures de turbidité. Pour une valeur de W_1 et un débit de quantité de mouvement faibles (W_1=17 m.s^{-1} et W_2=20 m.s^{-1}, *figure 3.36*), le diamètre moyen des particules semble de l'ordre de 0,5 µm. Pour une valeur de W_1 et un débit de quantité de mouvement élevés (W_1=54 m.s^{-1} et W_2=39 m.s^{-1}, *figure 3.37*), il semble voisin de 0,3 µm.

Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, l'observation de prélèvements obtenus dans des conditions de vitesses approximativement identiques au cas précédent ne permet pas de conclure (*figures 3.38 et 3.39*).

Il est possible que la poudre ait évolué après prélèvement. Une dégradation expliquerait l'aspect fritté des amas sur les micrographies (avec présence de joints de grains) et l'écart entre mesures de turbidité et diamètres apparents.

En conclusion, les jets d'hydrolyse de $SnCl_4$ et $TiCl_4$ ne présentent pas les mêmes caractéristiques.

La taille des particules obtenues par hydrolyse de $SnCl_4$ semble surtout fonction de la vitesse interne W_1, indépendamment du rapport des vitesses W_2/W_1, donc indépendamment du développement théorique de la couche interne. Le débit de quantité de mouvement initial a une influence sur l'agglomération dans l'enceinte.

Les particules issues de l'hydrolyse de $TiCl_4$ sont plus petites que dans le cas précédent. Leur taille est voisine de la taille marquant la transition entre agglomération moléculaire et agglomération brownienne continue. L'agglomération moléculaire étant plus rapide que l'agglomération brownienne continue, il semble que les particules atteignent rapidement la fin du domaine moléculaire, quelles que soient les conditions de vitesses. Par contre, l'agglomération dans le domaine brownien continu étant plus lente, les écarts pour les différentes conditions opératoires sont peu marqués.

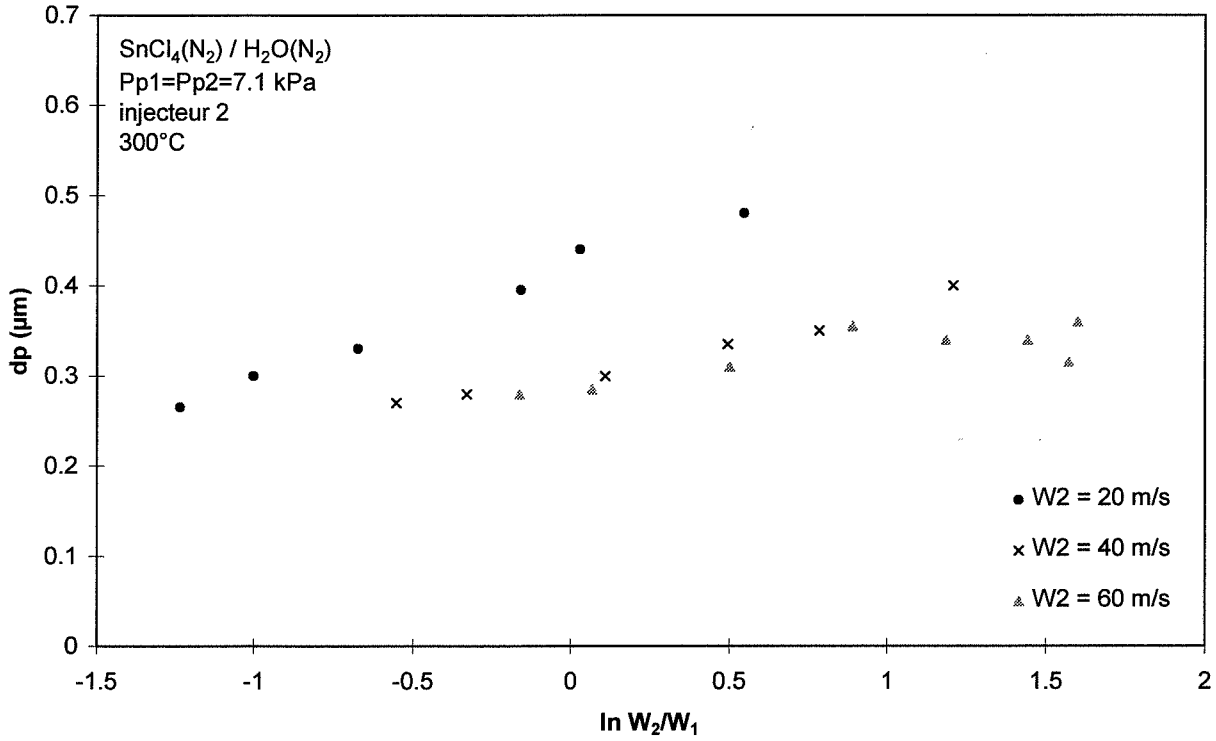


Figure 3.28 : Effet du cisaillement sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

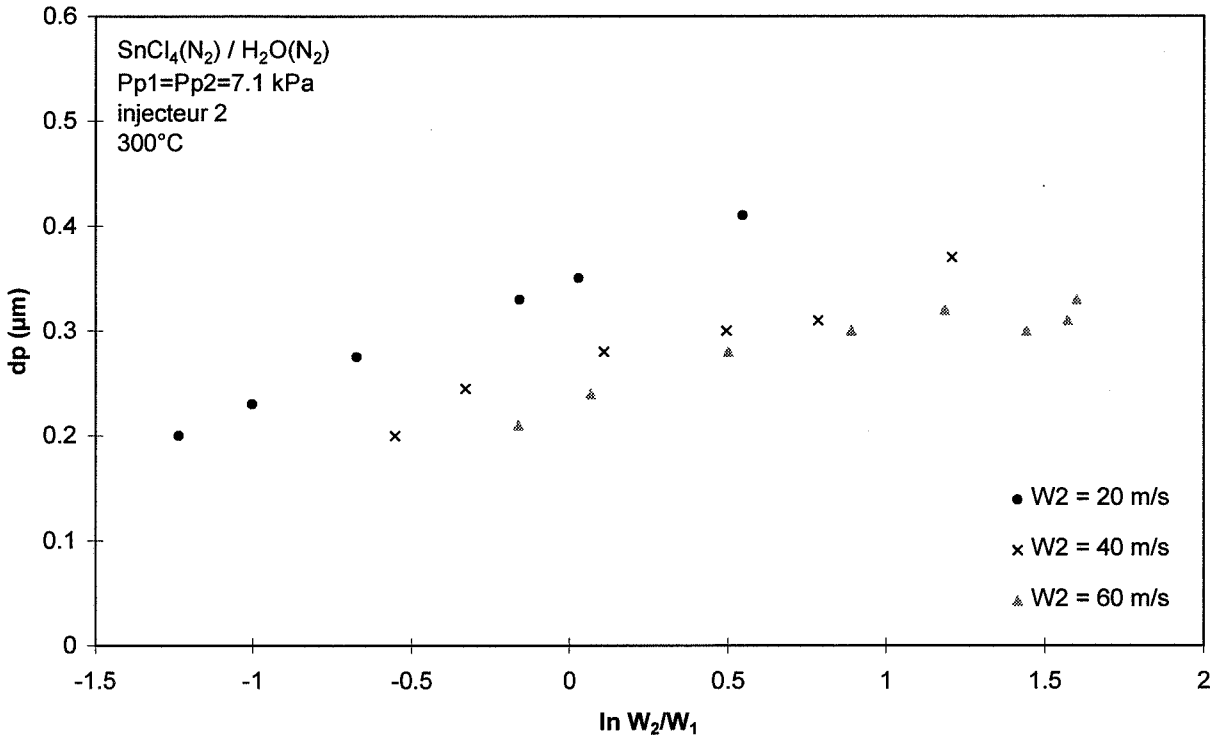


Figure 3.29 : Effet du cisaillement sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

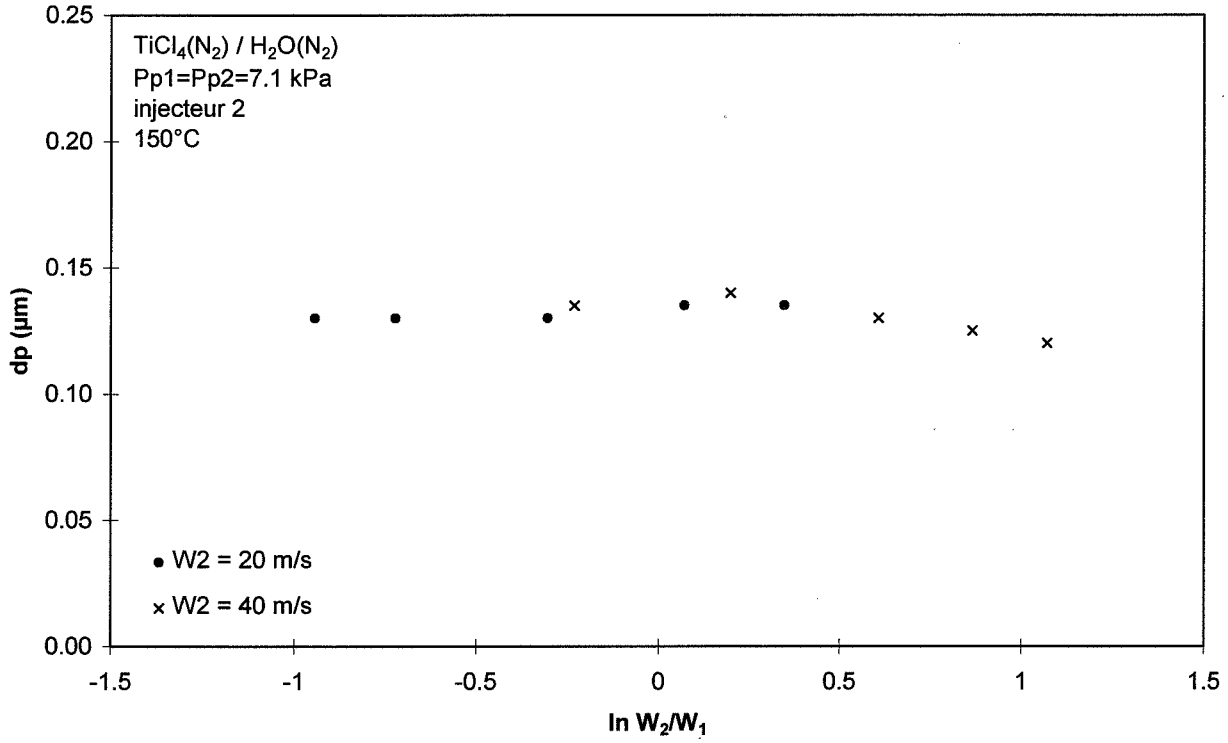


Figure 3.30 : Effet du cisaillement sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

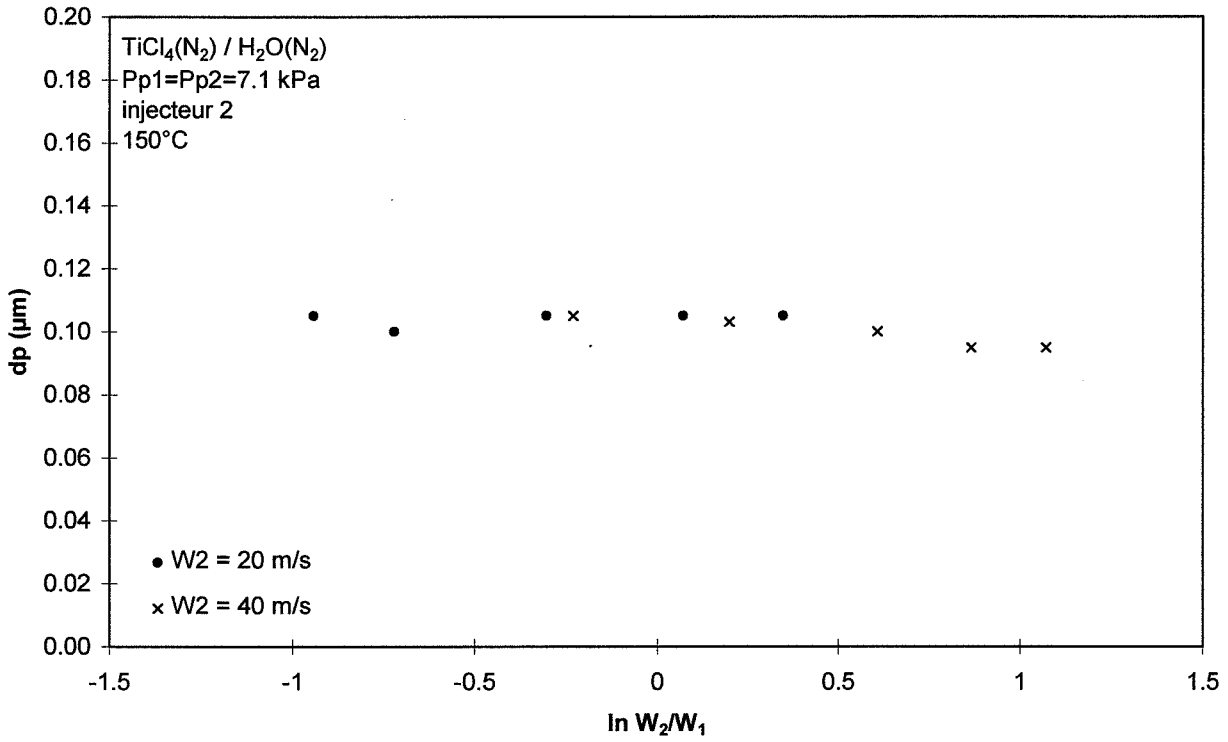


Figure 3.31 : Effet du cisaillement sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

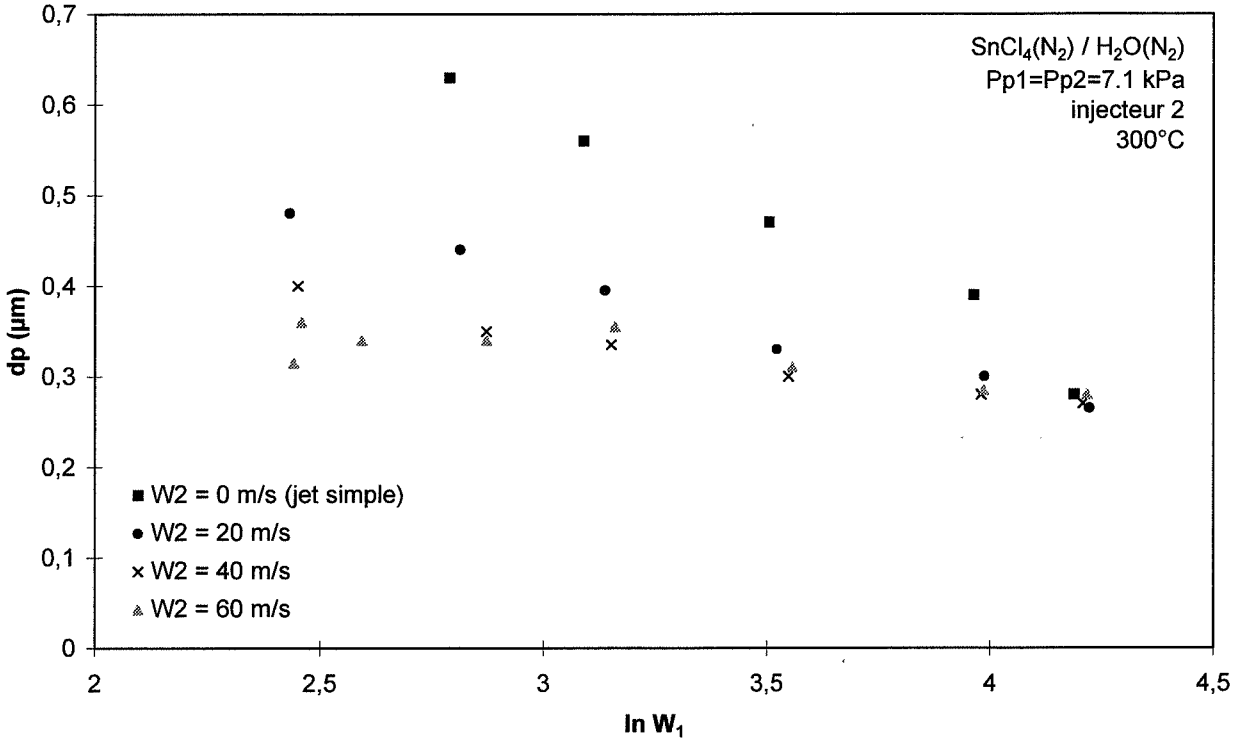


Figure 3.32 : Effet de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

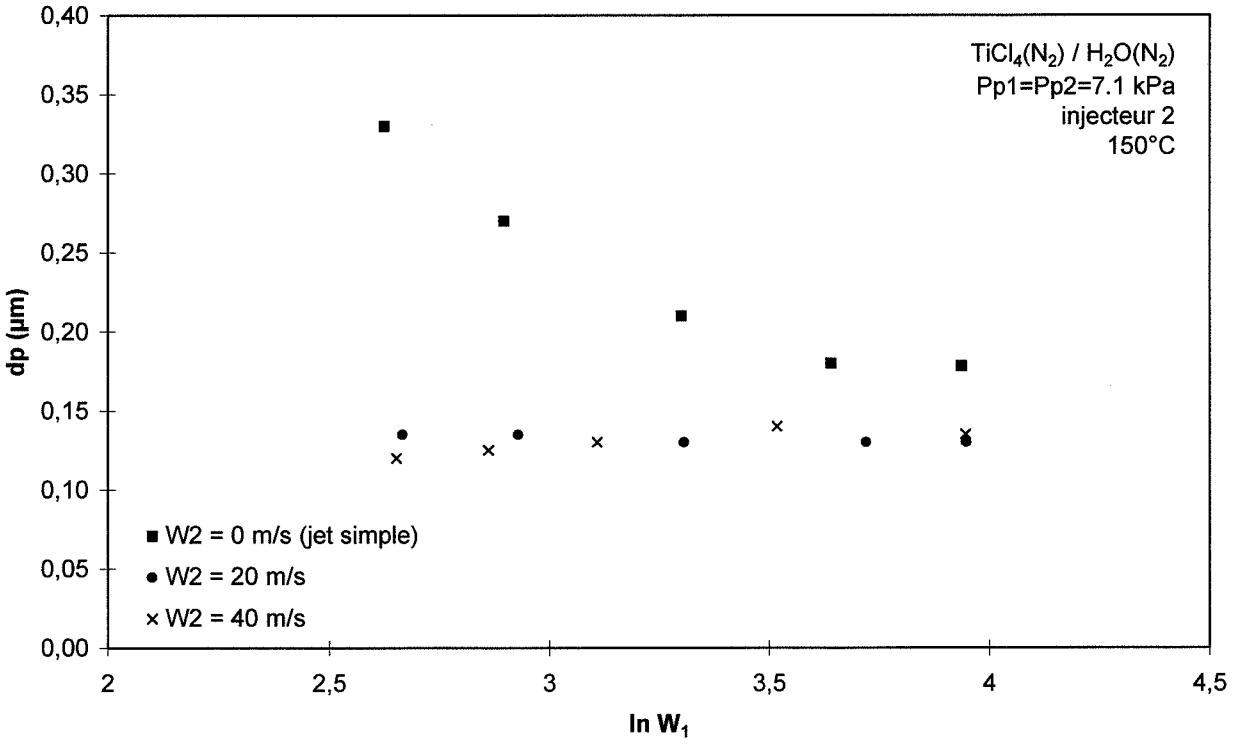


Figure 3.33 : Effet de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

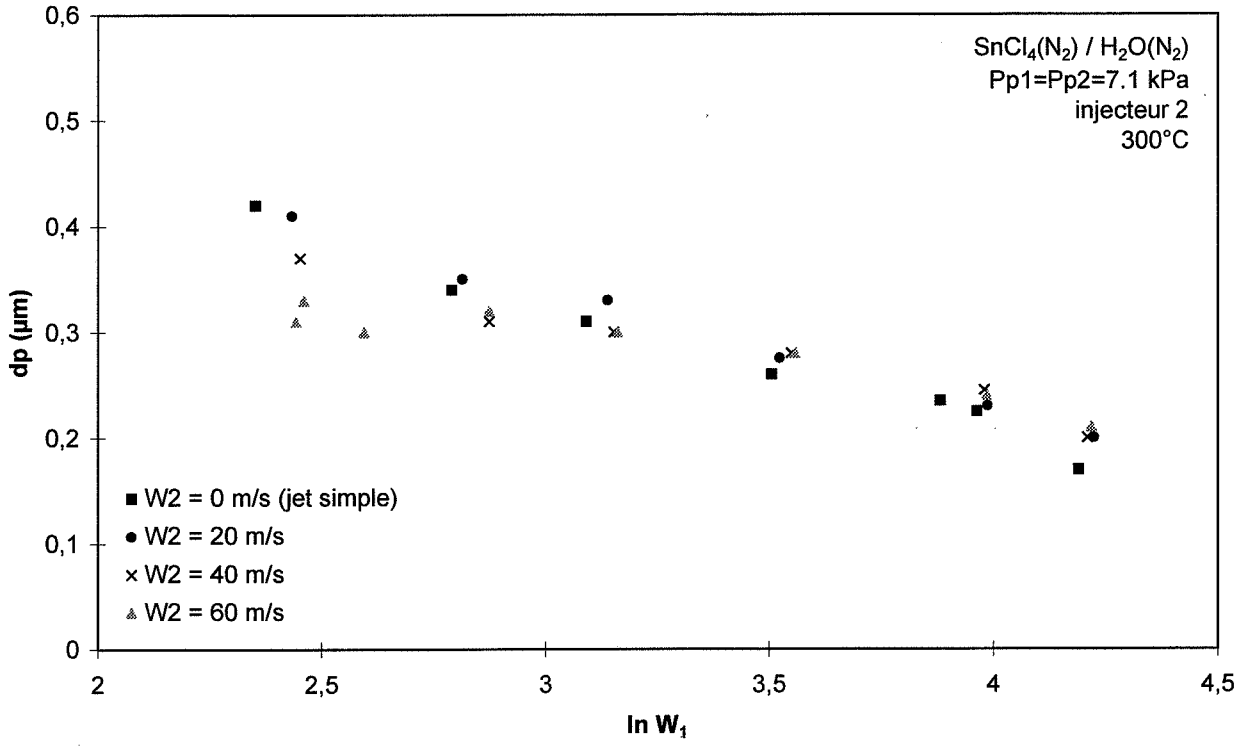


Figure 3.34 : Effet de W_1 sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

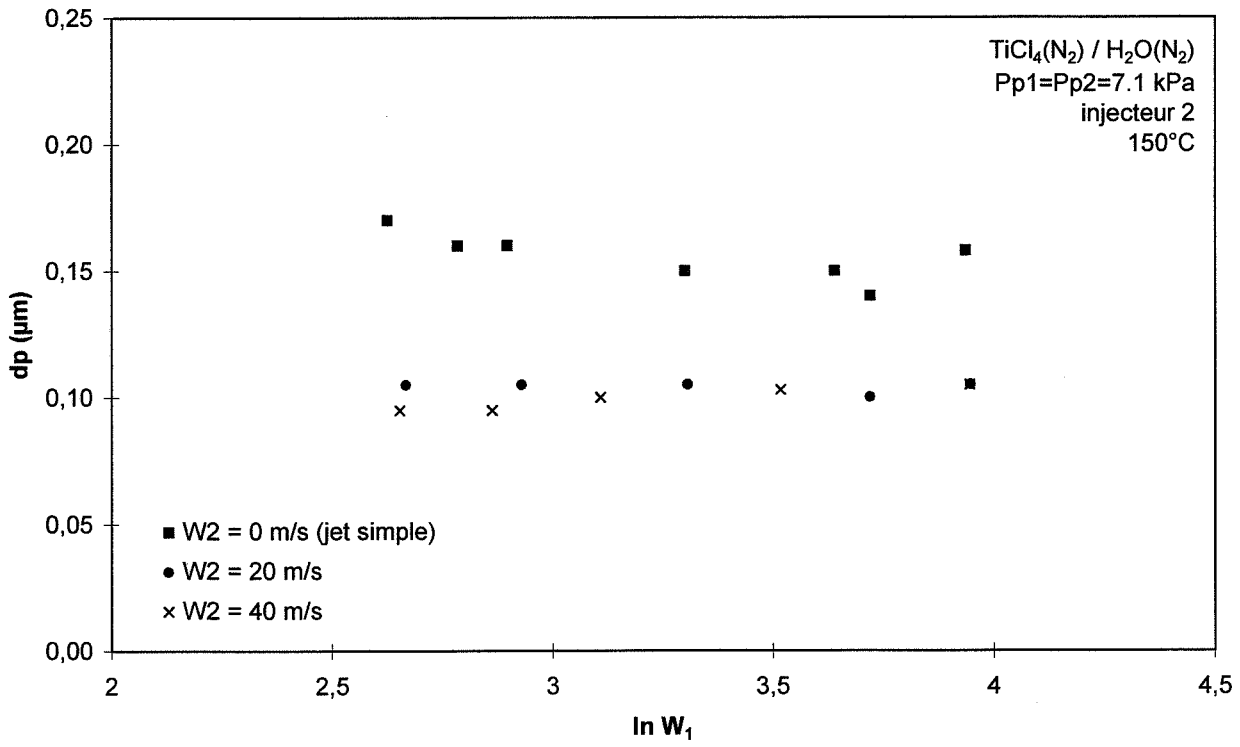


Figure 3.35 : Effet de W_1 sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

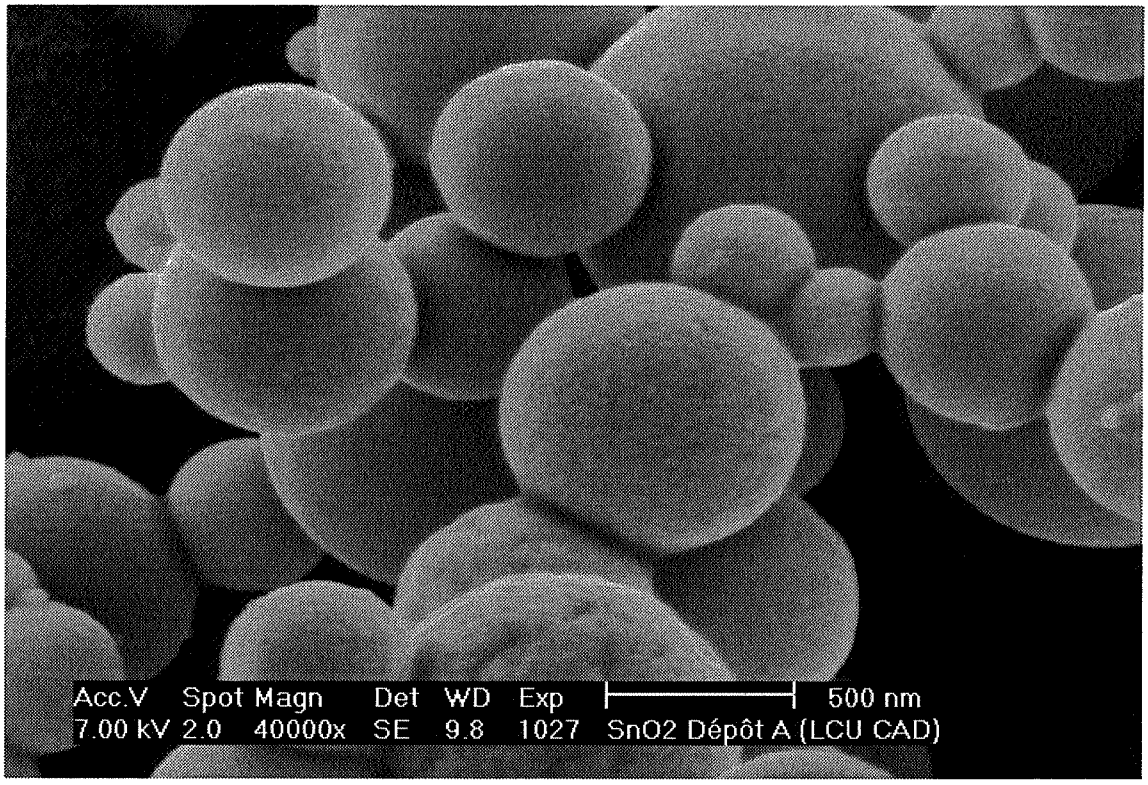


Figure 3.36 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement faibles

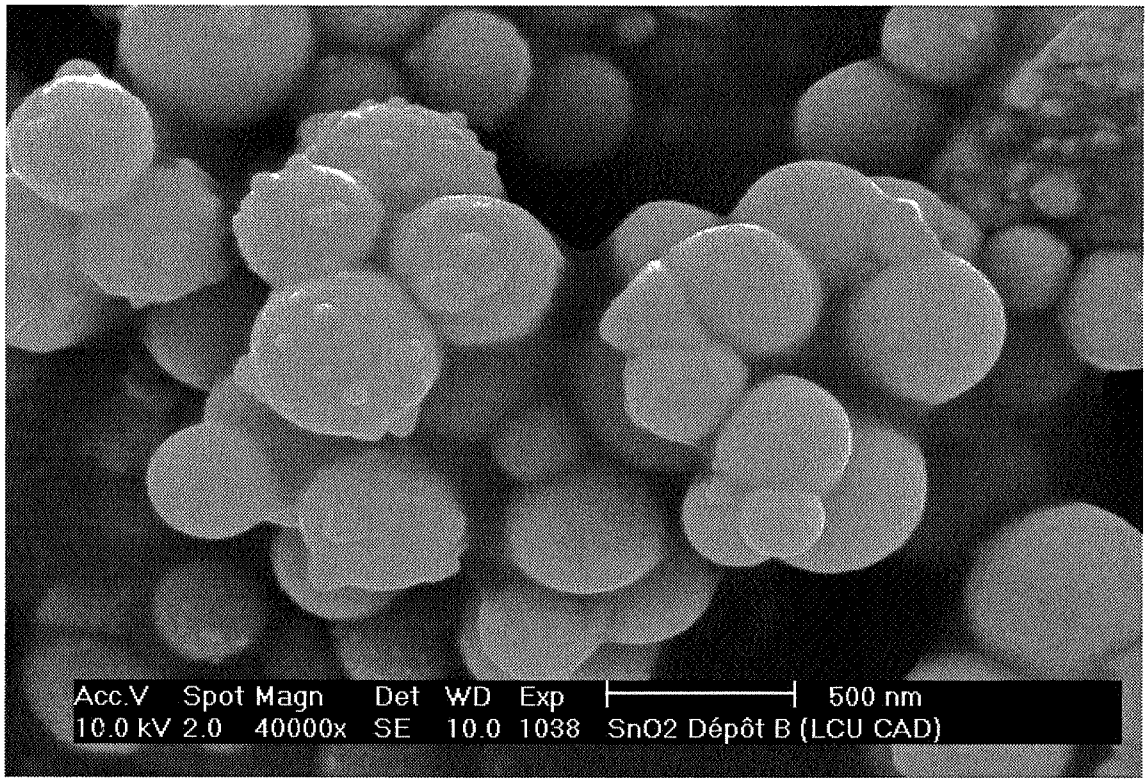


Figure 3.37 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement élevés

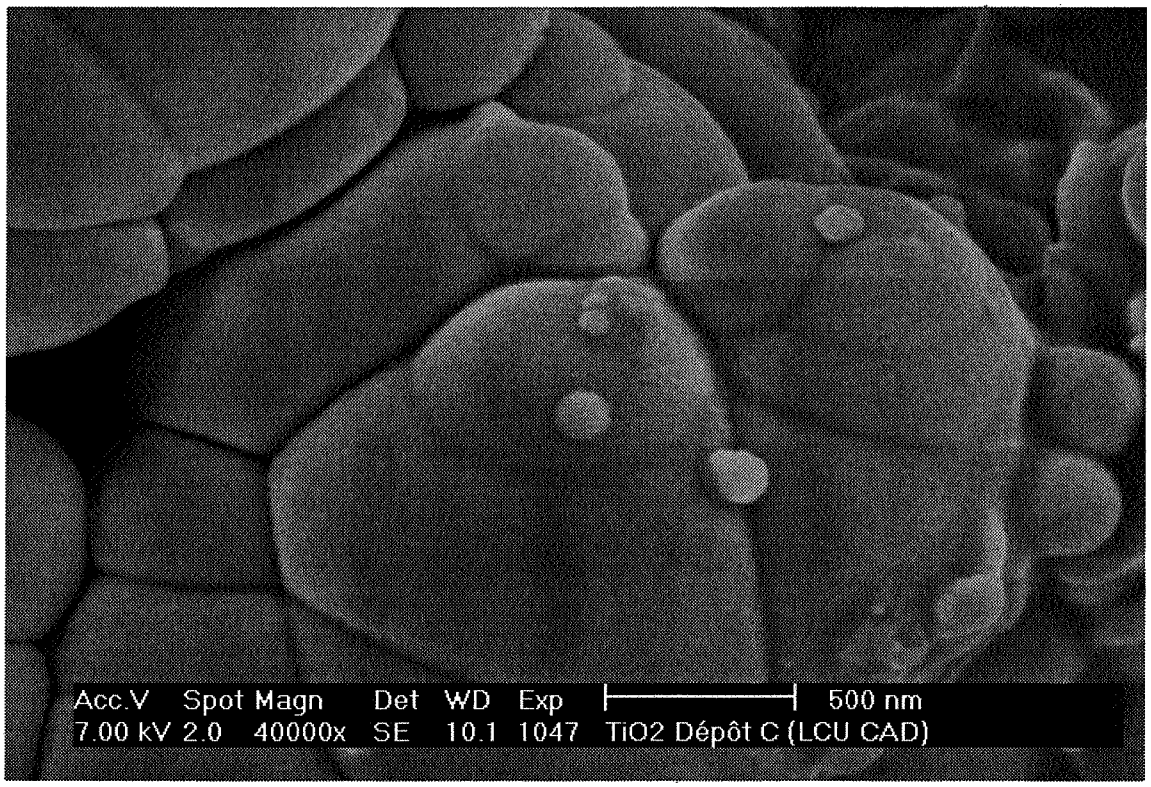


Figure 3.38 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement faibles

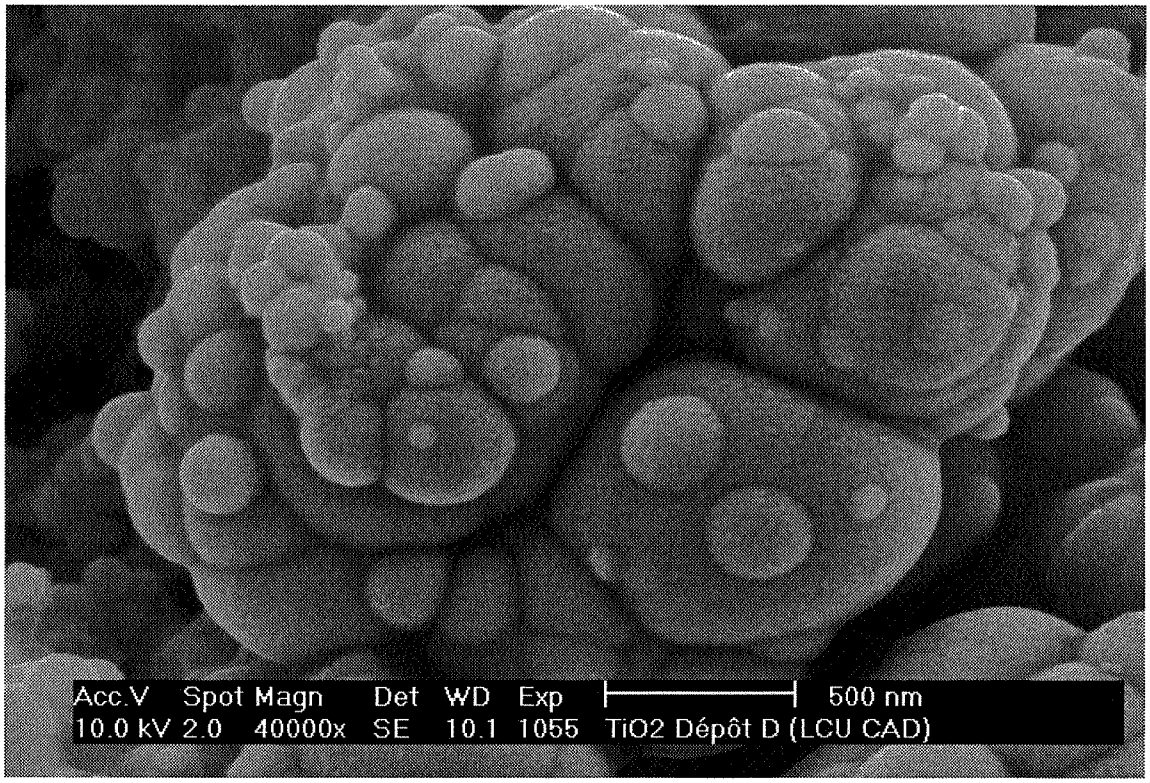


Figure 3.39 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet double $TiCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement élevés

III.3.3.2. Effet des masses volumiques des gaz vecteurs

L'étude bibliographique et les expérimentations sur gaz inertes ont montré que les masses volumiques des gaz ont notamment une influence sur le développement des couches de mélange.

Pour évaluer cet effet, le système $SnCl_4/H_2O$ a été dilué respectivement dans l'argon et l'hélium, avec des pressions partielles de 7,1 kPa ± 0,5 kPa. Dans ces conditions, le rapport des masses volumiques des deux gaz est environ égal à 11,0 contre 1,6 lorsque les réactifs sont dilués dans l'azote.

L'exploitation des mesures d'extinction montre que les diamètres moyens des particules 15 s après le jet présentent les mêmes tendances que celles observées en diluant les réactifs dans l'azote (*figures 3.40 et 3.41*).

Les figures 3.42 à 3.45 comparent l'effet d'une dilution dans l'argon et l'hélium à l'effet d'une dilution dans l'azote pour deux valeurs de W_2 (40 $m.s^{-1}$ et 60 $m.s^{-1}$). Il apparaît que les particules qui résultent d'une dilution dans l'hélium et l'argon sont plus grosses que celles qui résultent d'une dilution dans l'azote. Les différences sont surtout importantes pour la valeur de W_2 la plus faible (W_2=40 $m.s^{-1}$). Elles peuvent atteindre 0,2 µm à conditions de vitesses identiques. Ce cas correspond aux particules les plus grosses (diamètres jusqu'à 0,5 µm).

Pour la valeur de W_2 la plus élevée (W_2=60 $m.s^{-1}$), les particules finales sont petites (diamètres compris entre 0,3 et 0,4 µm) et les écarts entre les deux situations sont moins marqués (moins de 0,1 µm d'écart sur les diamètres à conditions de vitesses identiques).

Les mesures sur gaz inertes ont montré que le cône secondaire est plus long dans le cas d'un jet argon/hélium, ce qui se traduit par une couche de mélange interne plus longue pour ces jets. La couche interne étant une zone de forte concentration en particules, ce phénomène peut contribuer à expliquer les résultats obtenus. Cependant, à conditions de vitesses initiales fixées, le débit de quantité de mouvement des jets argon/hélium est plus faible. L'incorporation de gaz atmosphérique conduit donc à une décroissance de la vitesse moyenne plus rapide que dans le cas des jets air/air. Ce phénomène est amplifié par l'action de la poussée d'Archimède. Ce ralentissement rapide peut également expliquer l'obtention de particules plus grosses avec les jets argon/hélium.

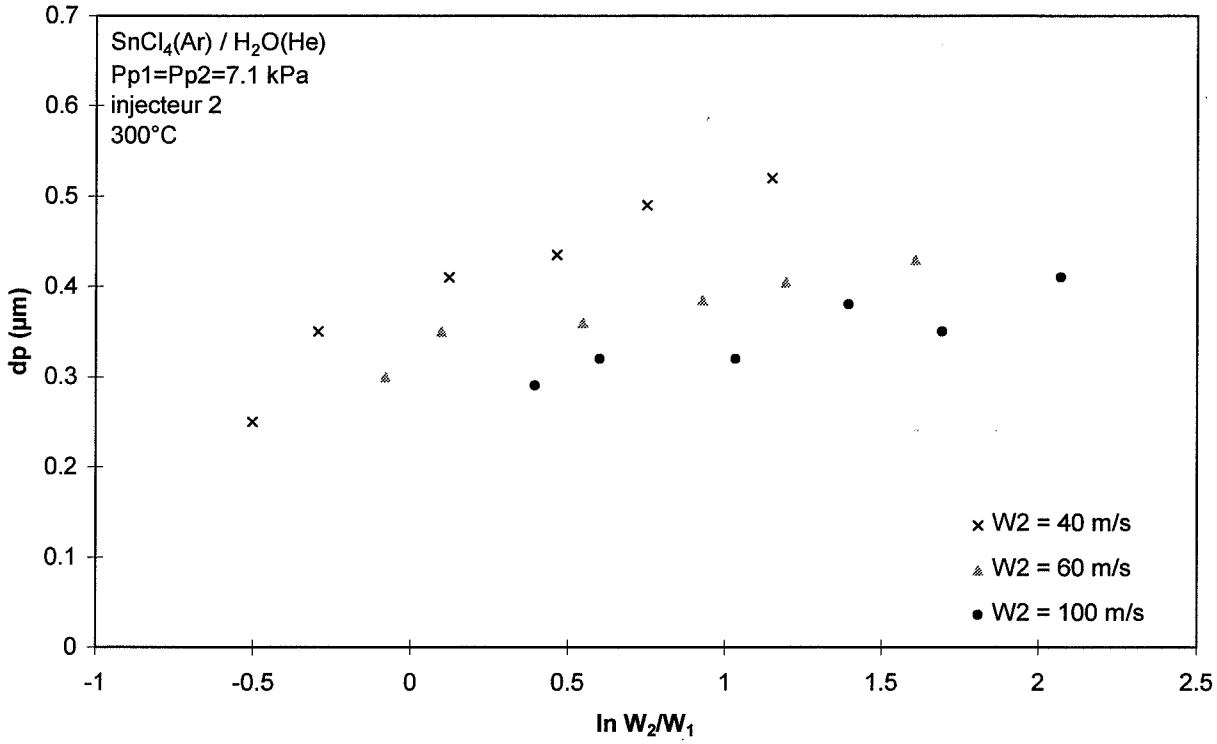


Figure 3.40 : Effet du cisaillement sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $SnCl_4(Ar)/H_2O(He)$)

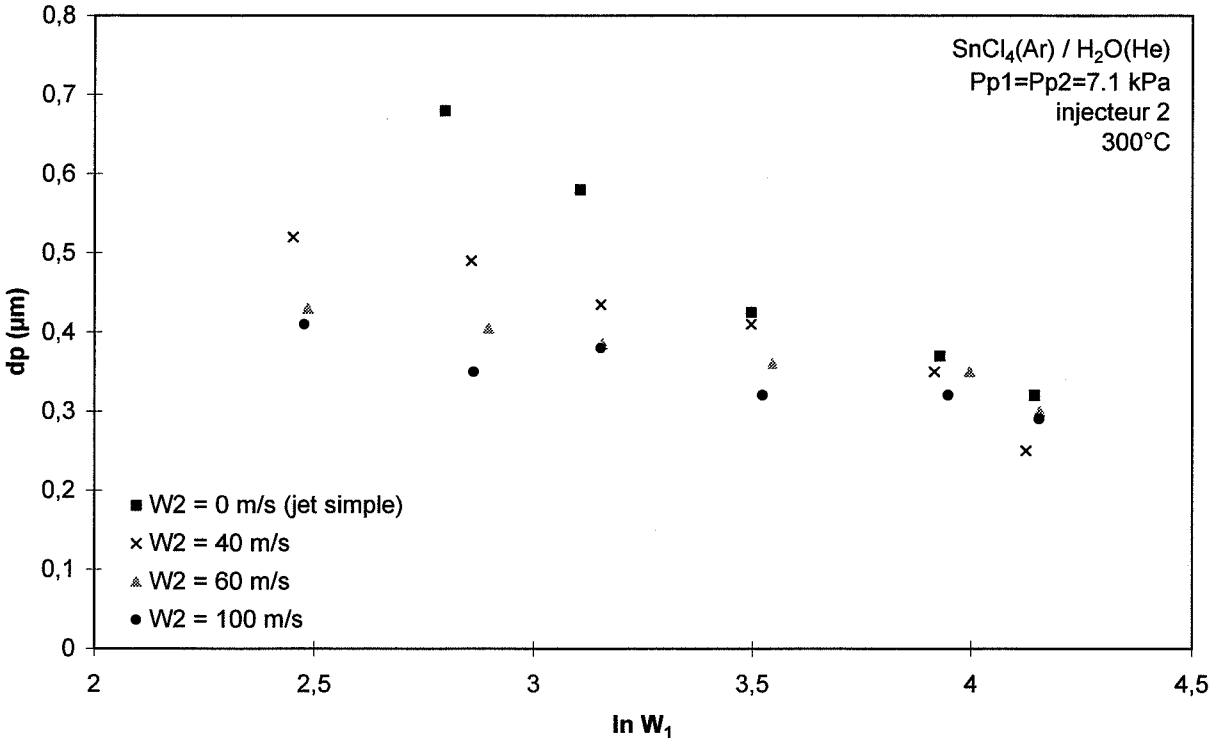


Figure 3.41 : Effet de W_1 sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $SnCl_4(Ar)/H_2O(He)$)

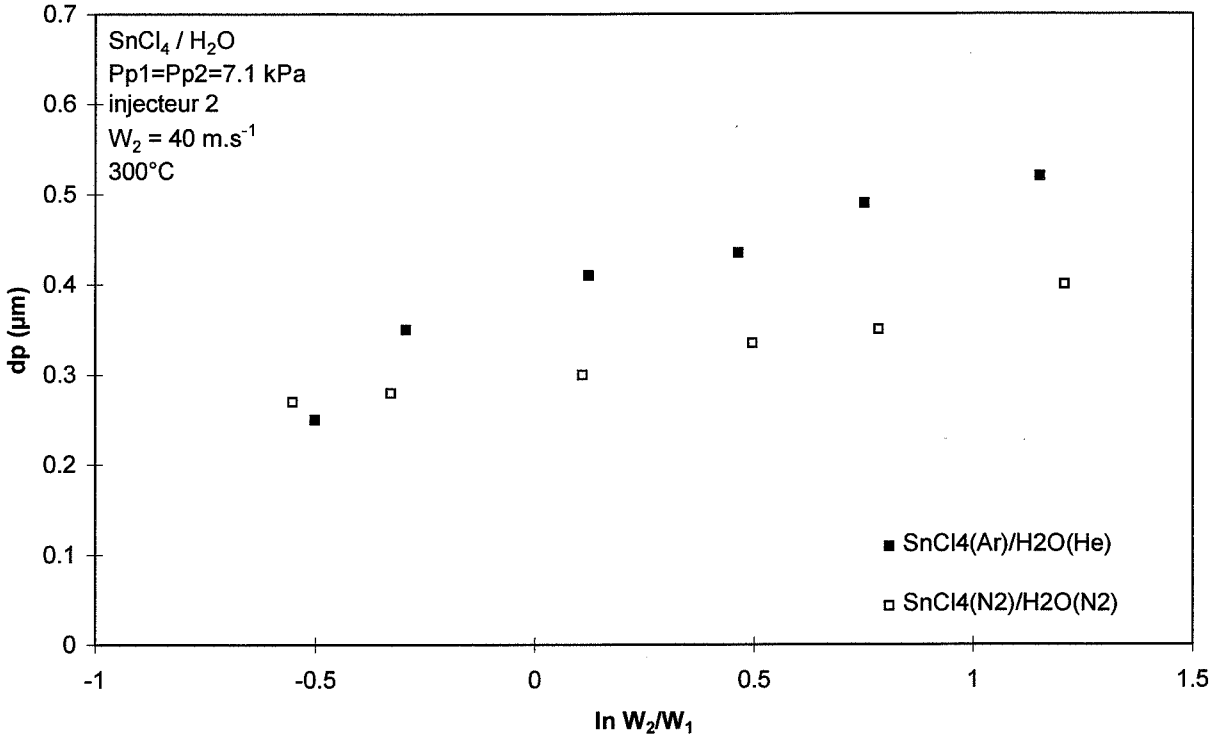


Figure 3.42 : Effet des masses volumiques sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet pour W_2=40 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4/H_2O$)

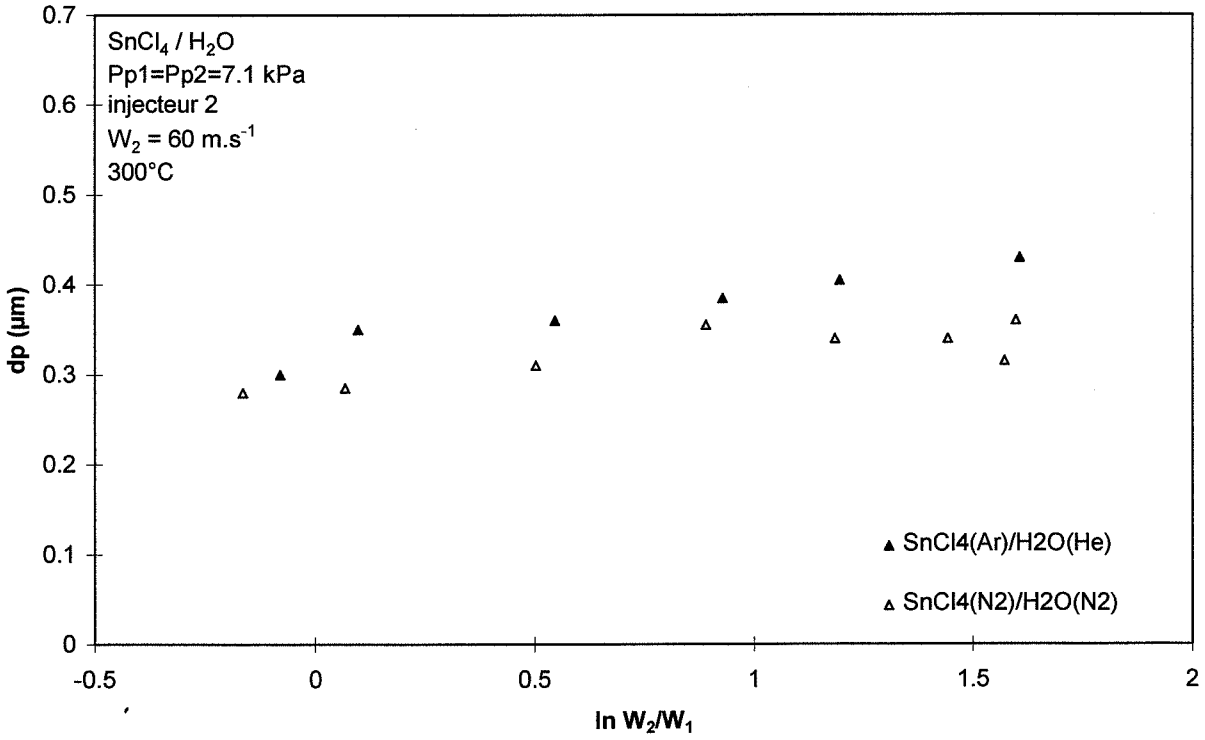


Figure 3.43 : Effet des masses volumiques sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet pour W_2=60 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4/H_2O$)

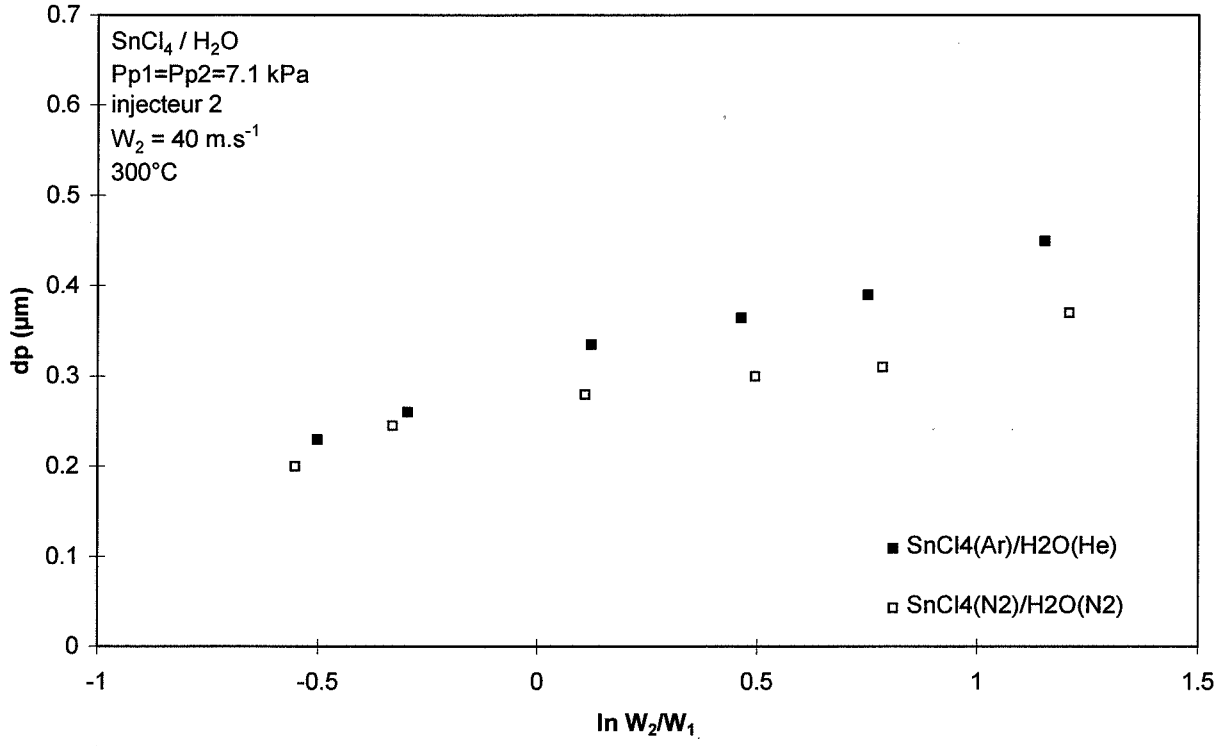


Figure 3.44 : Effet des masses volumiques sur le diamètre moyen des premières particules mesurables pour W_2=40 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4/H_2O$)

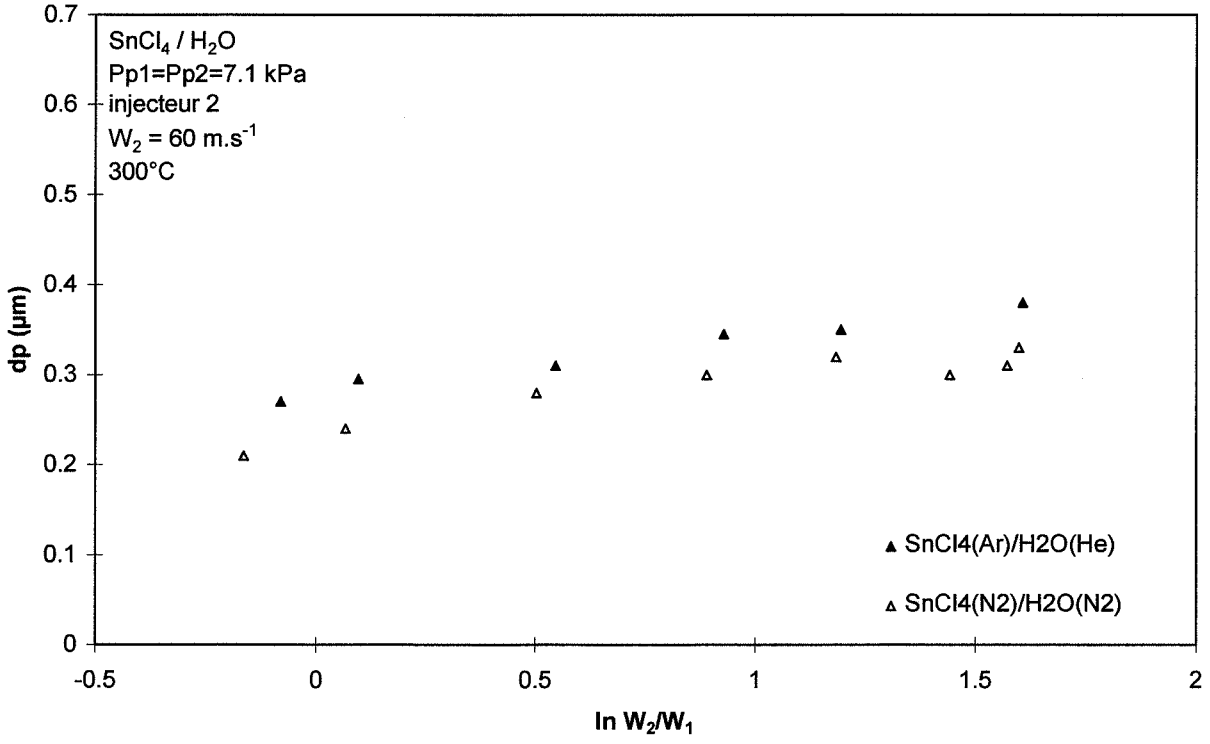


Figure 3.45 : Effet des masses volumiques sur le diamètre moyen des premières particules mesurables pour W_2=60 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4/H_2O$)

III.3.3.3. Effet de l'épaisseur de l'injecteur

Le système $SnCl_4/H_2O$ dilué dans l'azote a été utilisé pour comparer les tailles de particules obtenues avec les deux modèles d'injecteurs doubles (injecteur 1 à parois de 1,0 mm et injecteur 2 à parois de 0,2 mm). L'objectif était de déterminer si une modification de l'épaisseur de l'injecteur avait une influence sur la taille finale des particules. Une augmentation de l'épaisseur est susceptible d'amplifier le phénomène de traînée dans la région initiale, au détriment du phénomène de cisaillement (DAHM *et al*, 1992). La conséquence peut notamment être un développement plus rapide des couches de mélange dans la région initiale, et indirectement une modification des caractéristiques du mélange dans la région de transition.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur les figures 3.46 à 3.49.
A conditions de vitesses identiques, les diamètres moyens des particules 15 s après le jet et les diamètres moyens des premières particules mesurables semblent identiques pour les deux injecteurs. Ce résultat peut avoir au moins deux origines :
- soit l'épaisseur de l'injecteur ne modifie pas significativement le développement des couches de mélange dans le domaine étudié,
- soit le développement des couches de mélange dans la région initiale n'est pas un facteur déterminant pour la taille finale des particules.

Ce résultat peut être rapproché d'une étude spectrale menée par BURESTI *et al* (1998, 1994). Les auteurs ont évalué l'effet d'une épaisseur de 5 mm pour un jet coaxial double caractérisé par $D_1/D_2=0,5$ et $D_1=76$ mm. Ils ont montré que l'épaisseur de l'injecteur est responsable d'un pic à haute fréquence (1185 Hz) dans la région initiale mais les fréquences prépondérantes restent identiques à celles obtenues avec une épaisseur négligeable. D'après leur résultats, l'effet de l'épaisseur sur l'écoulement semble modéré et limité à certaines conditions de vitesses (cisaillement faible).

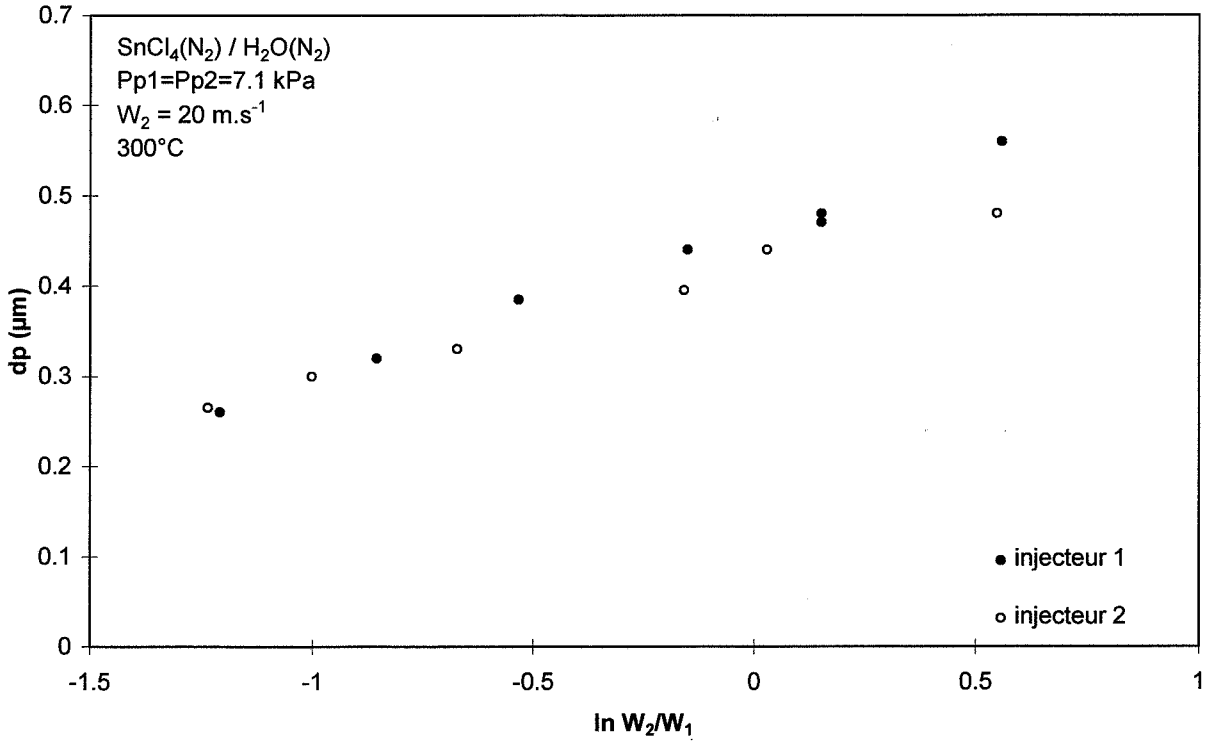


Figure 3.46 : Effet du type d'injecteur sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet pour W_2=20 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

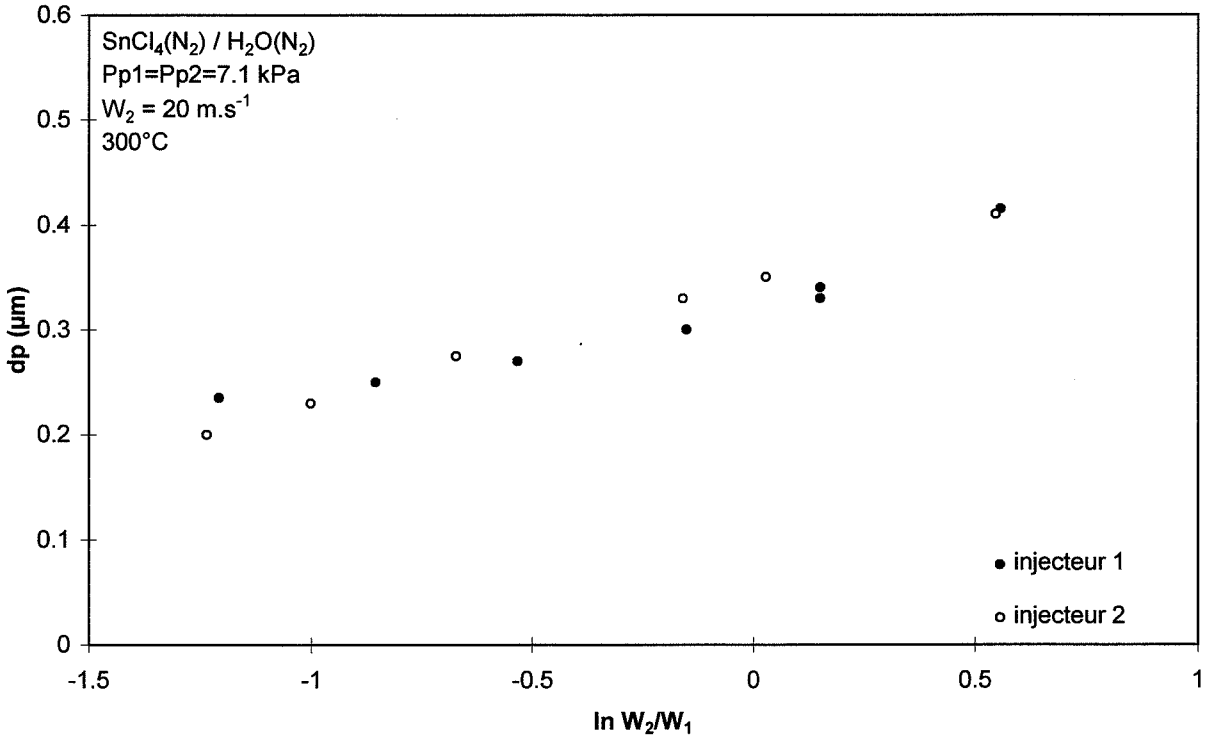


Figure 3.47 : Effet du type d'injecteur sur le diamètre moyen des premières particules mesurables pour W_2=20 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

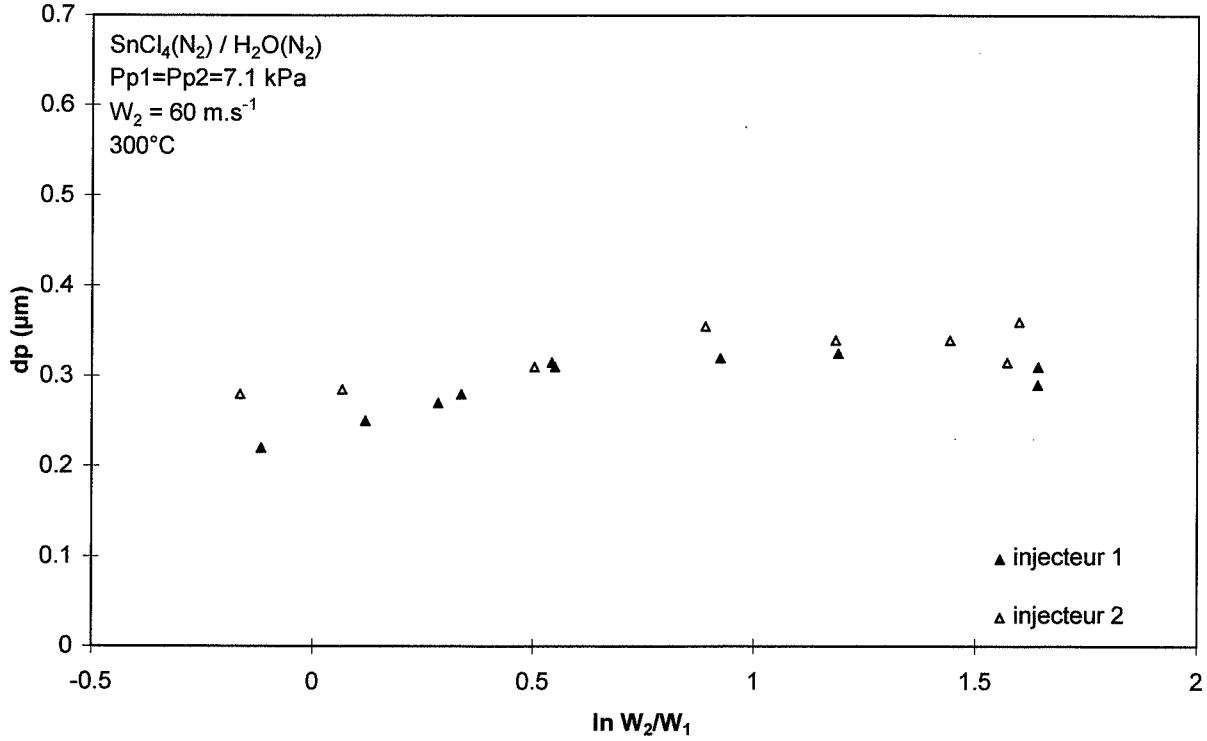


Figure 3.48 : Effet du type d'injecteur sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet pour W_2=60 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

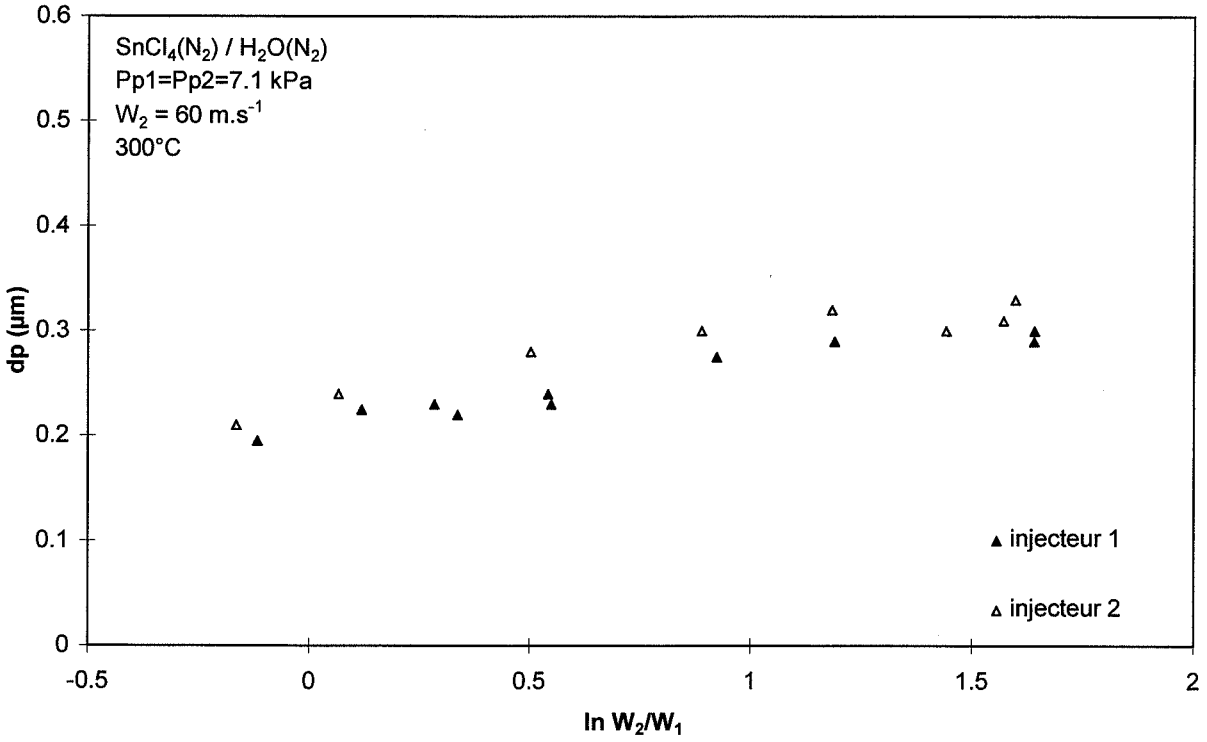


Figure 3.49 : Effet du type d'injecteur sur le diamètre moyen des premières particules mesurables pour W_2=60 m.s^{-1} (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

III.3.3.4. Effet des pressions partielles

L'effet des pressions partielles a été étudié sur le système modèle $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$.

Effet des quantités absolues de réactifs

Un premier type d'expérimentation a consisté à faire varier simultanément les deux pressions partielles. Des mesures ont été faites pour des pressions partielles de 3,5 kPa, 7,1 kPa et 10,0 kPa. Les résultats sont présentés sur la figure 3.50 (particules 15 s après le jet) et la figure 3.51 (premières particules mesurables).

Une augmentation des deux pressions partielles à conditions de vitesses fixées provoque une augmentation du diamètre moyen des particules, qu'il s'agisse des particules 15 s après le jet ou des premières particules mesurables.

Les différences les plus importantes sont obtenues pour les particules les plus grosses, ce qui correspond aux vitesses les plus faibles. L'effet des pressions partielles est peu marqué pour les particules ayant un diamètre inférieur à 0,3 μm pour 7,1 kPa.

Effet des quantités relatives de réactifs

Un second type d'expérimentation a consisté à faire varier la pression partielle en vapeur d'eau à pression partielle en chlorure d'étain fixée (Pp1 = 4,5 kPa ± 0,5 kPa ou Pp1 = 7.1 kPa ± 0,5 kPa), les conditions de vitesses restant inchangées ($W_1 = 35\ m.s^{-1}$, $W_2 = 50\ m.s^{-1}$).

La pression partielle en vapeur d'eau ne semble pas avoir un effet important sur le diamètre final (*figure 3.52*). L'apport de vapeur d'eau par l'atmosphère semble compenser rapidement tout déficit dans le jet externe.

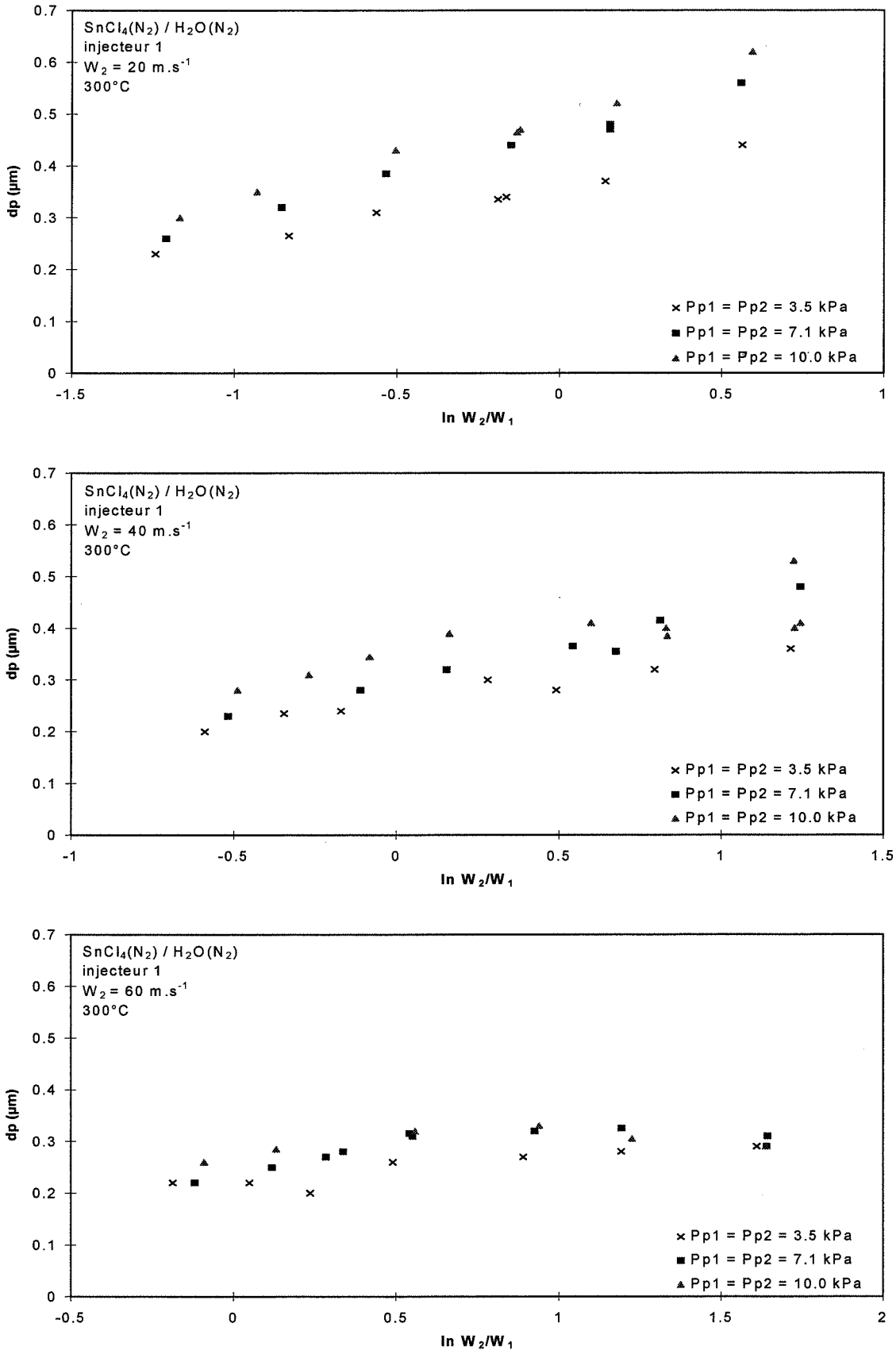


Figure 3.50 : Effet des pressions partielles absolues sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

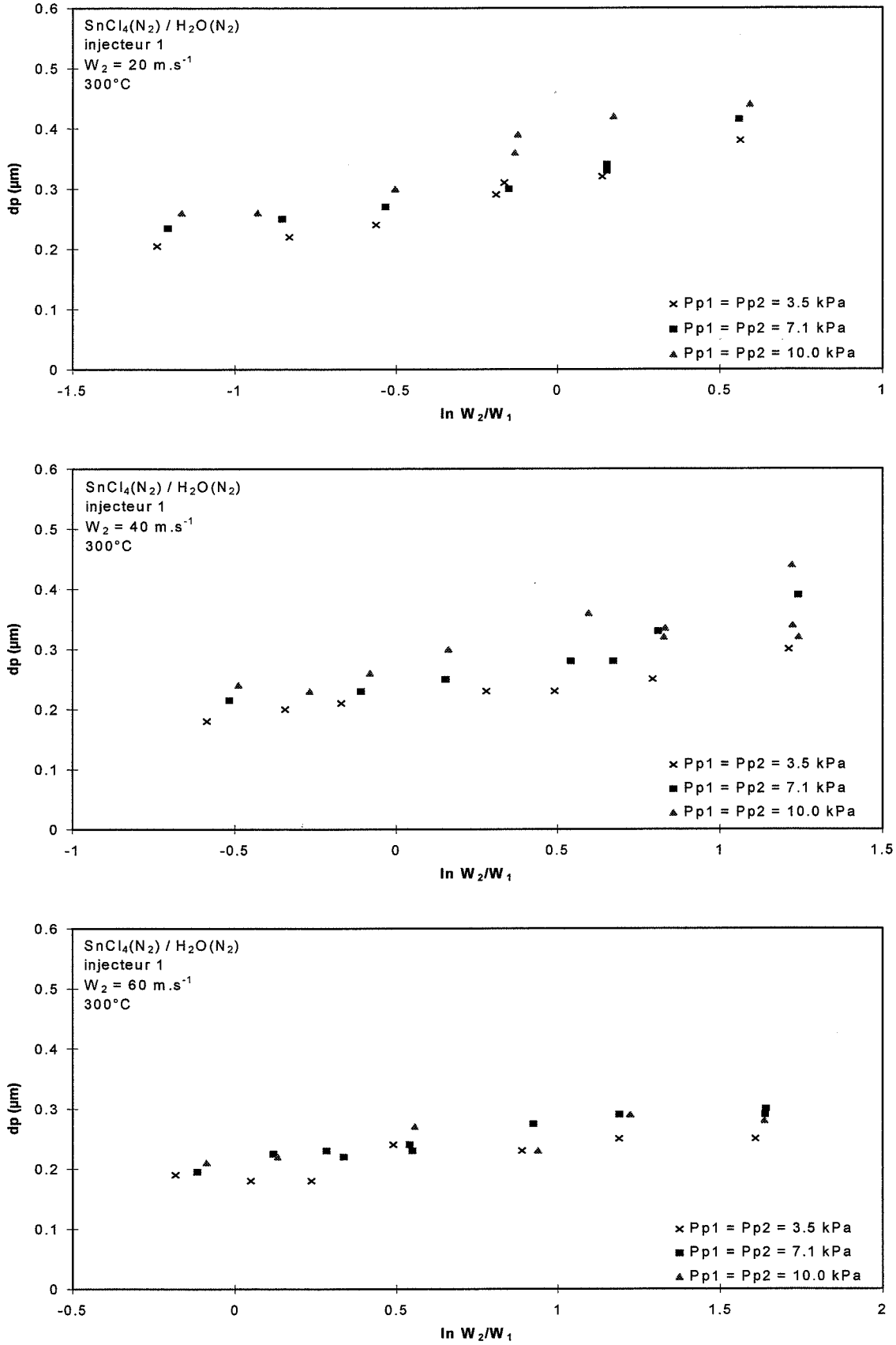


Figure 3.51 : Effet des pressions partielles absolues sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

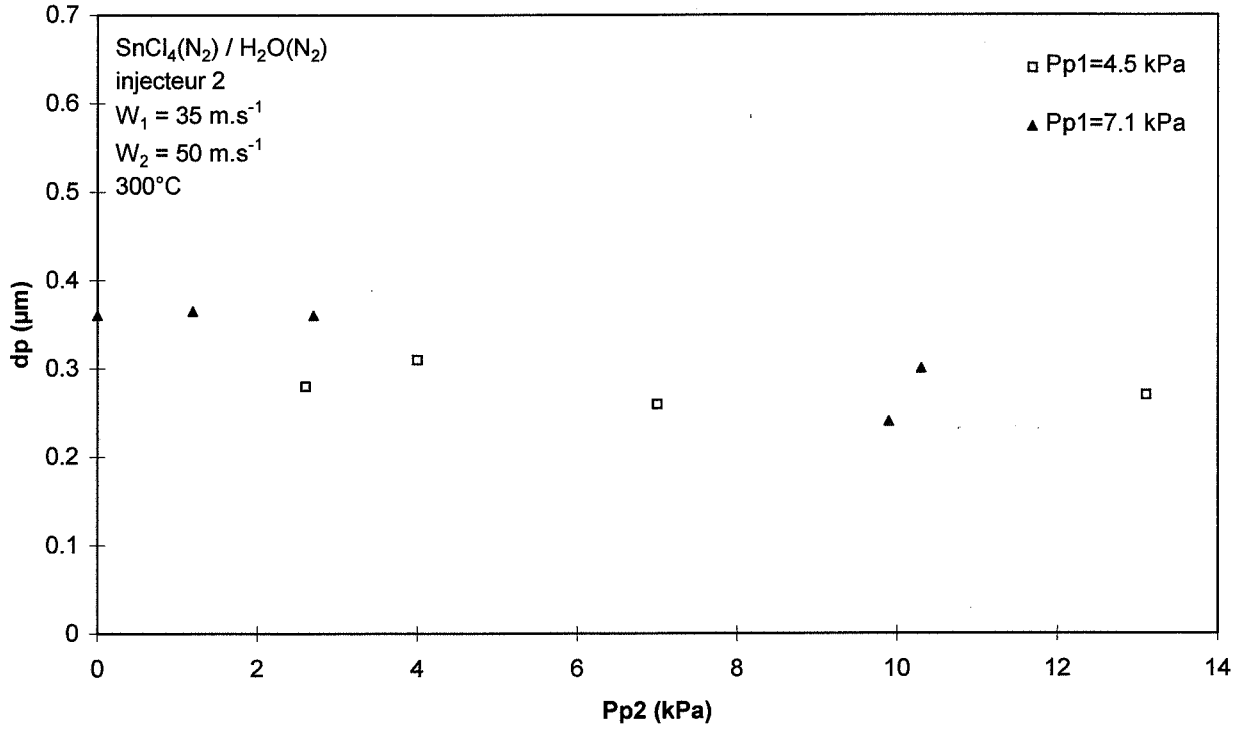


Figure 3.52 : Effet des pressions partielles relatives sur le diamètre moyen des particules 15s après le jet (jet double $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

III.3.4. Jets coaxiaux triples

L'effet d'un jet intermédiaire d'azote a été évalué sur le système $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$. Le jet correspondant est un jet coaxial triple, comme le jet industriel. La présence de l'azote permet de retarder le contact entre les réactifs et donc la formation de la poudre.

La morphologie générale des particules obtenues est semblable à celle observée pour les jets doubles (*figures 3.53 et 3.54*). L'aspect global des résultats des mesures de turbidité est également identique *(figure 3.55)*. Les résultats pour les différents injecteurs doivent être comparés avec précaution car une même valeur de W_2 correspond à des débits différents.

L'utilisation de deux vitesses d'azote très différentes (12 $m.s^{-1}$ et 34 $m.s^{-1}$) n'entraîne pas de variations importantes des diamètres moyens (*figure 3.56*). Les particules sont un peu plus petites pour la vitesse d'azote la plus élevée, probablement du fait d'une dilution dans l'enceinte légèrement plus importante (augmentation du débit de quantité de mouvement initial). Les résultats expérimentaux mettent à nouveau en évidence un effet prépondérant de la vitesse interne W_1 (*figures 3.57 à 3.59*).

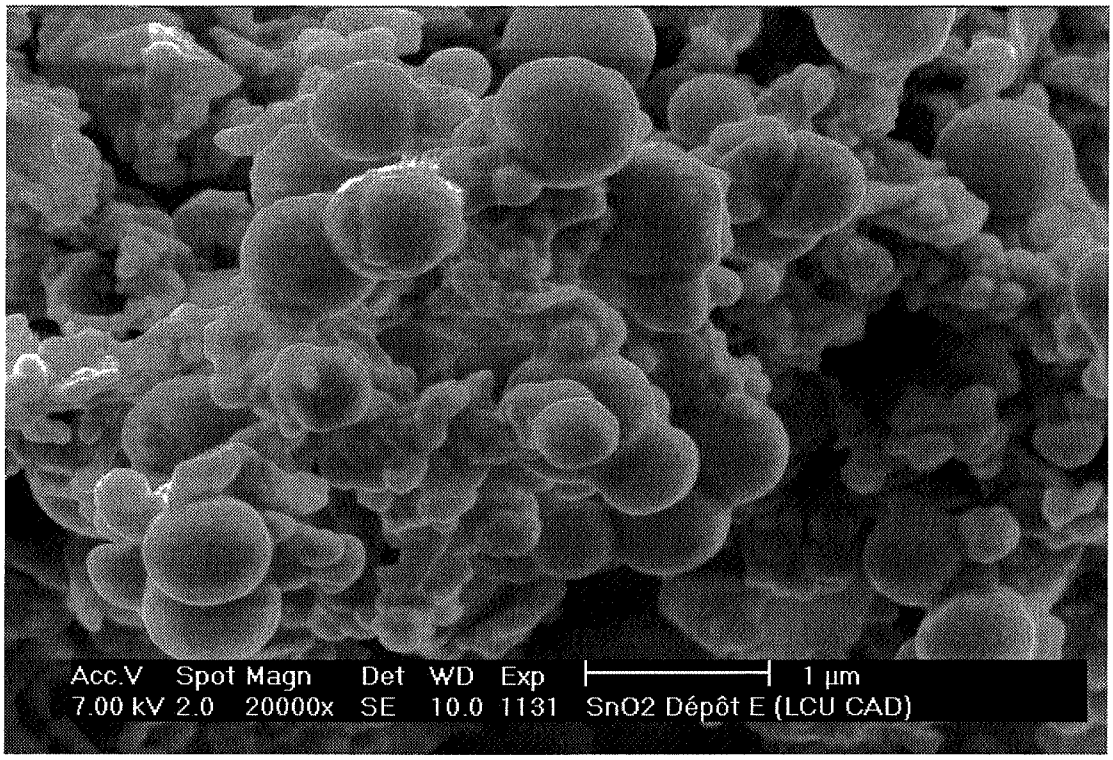


Figure 3.53 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement faibles

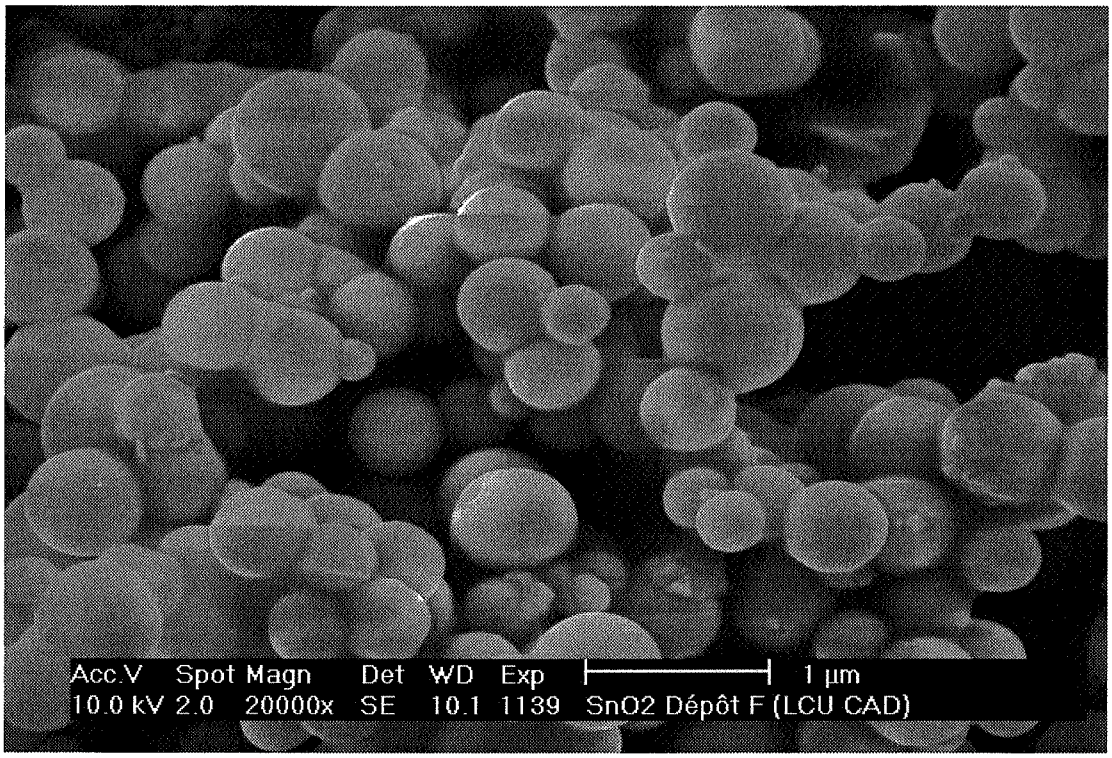


Figure 3.54 : Effet des vitesses sur la morphologie (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$) W_1 et débit de quantité de mouvement élevés

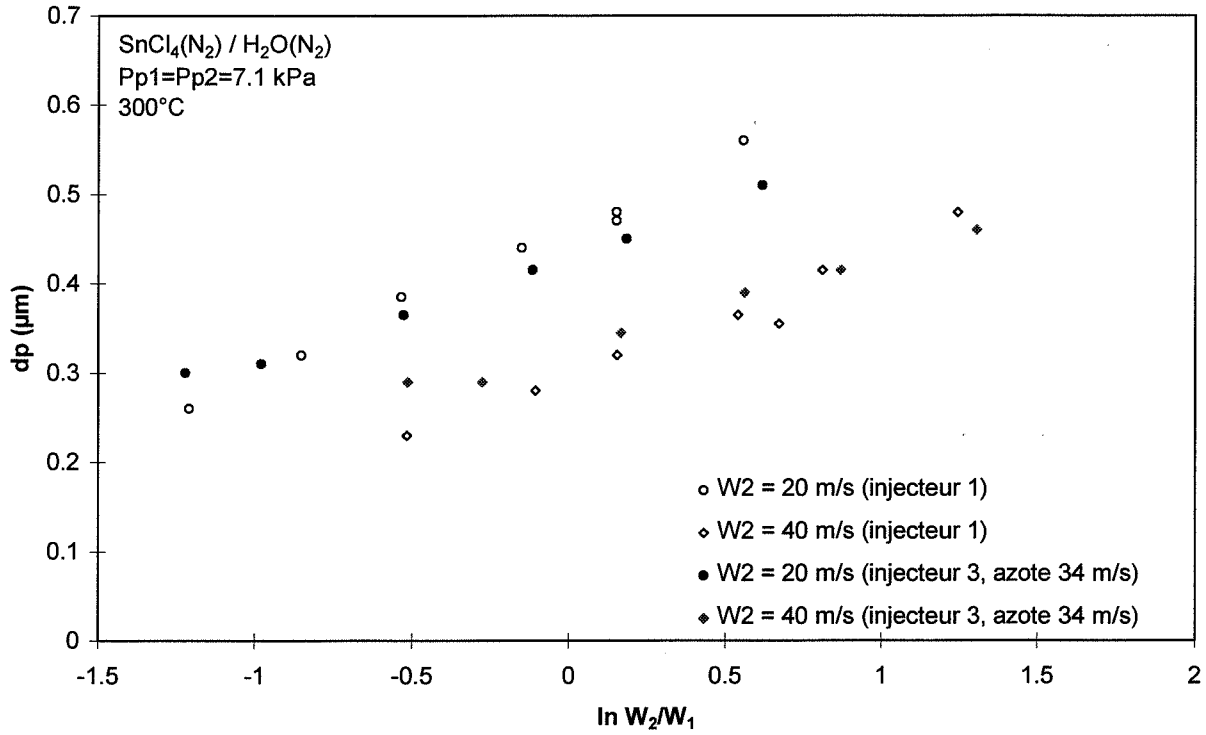


Figure 3.55 : Influence de la présence d'azote intermédiaire sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

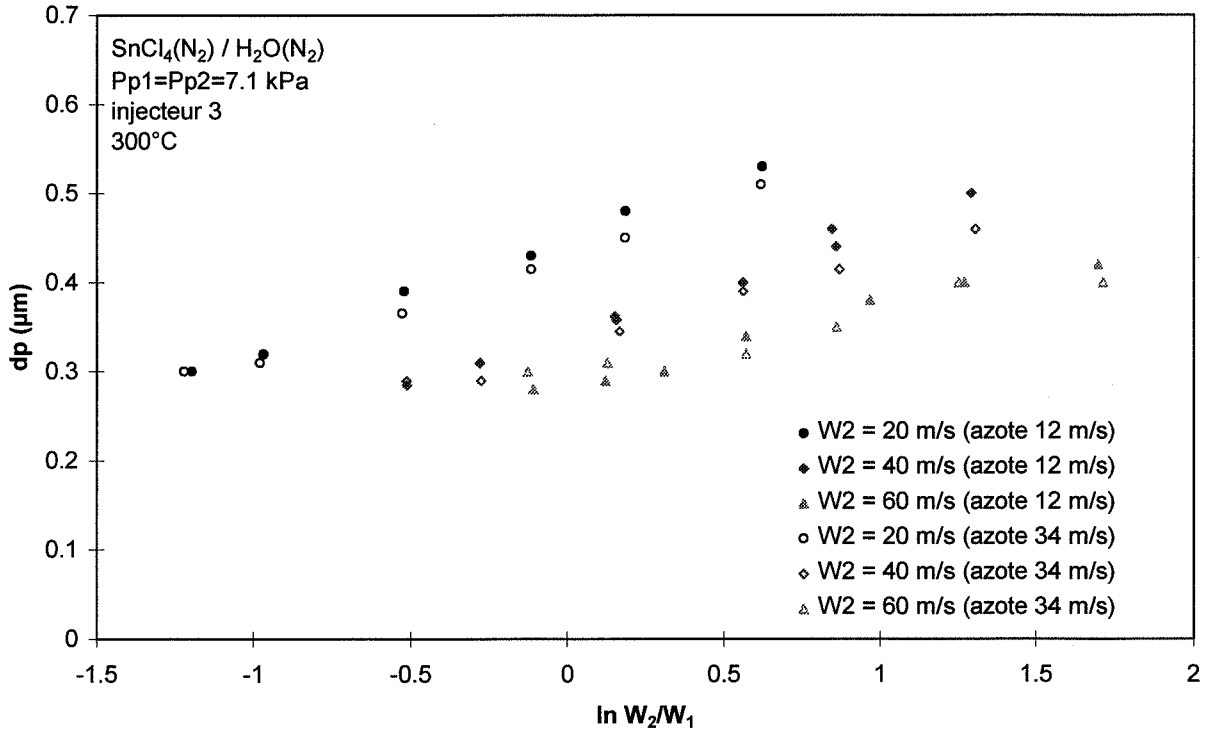


Figure 3.56 : Influence de la vitesse de l'azote intermédiaire sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

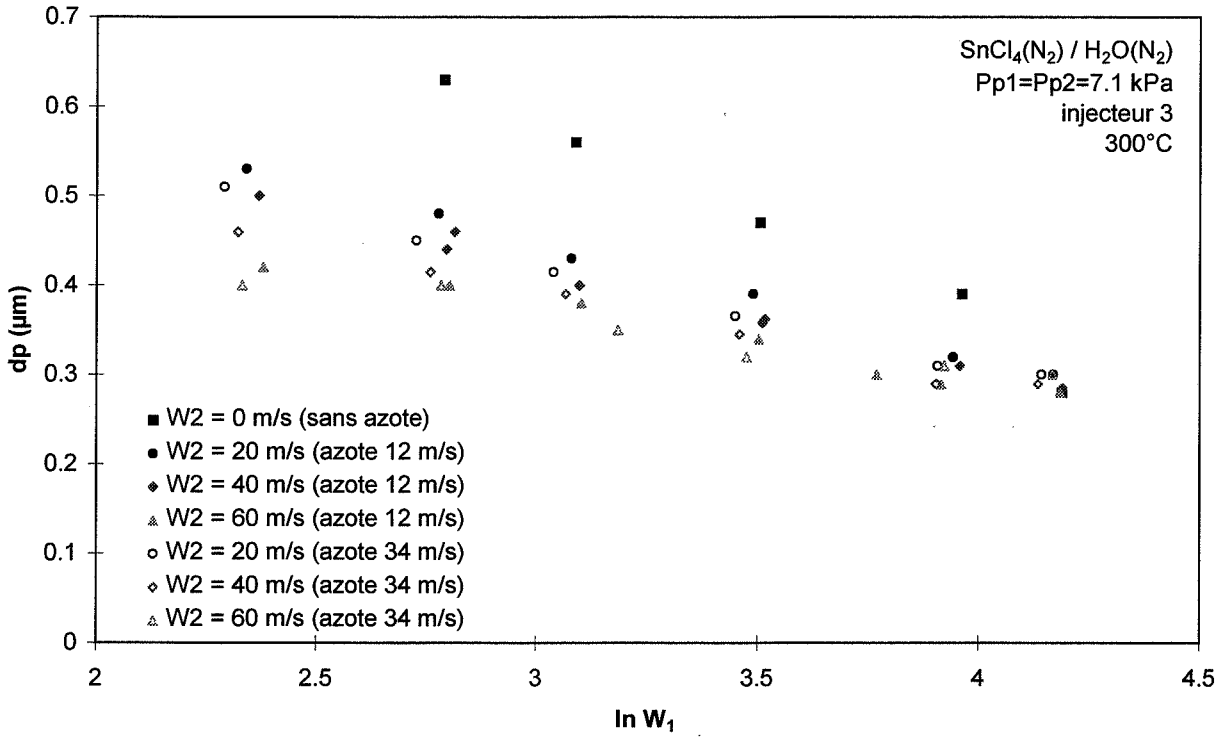


Figure 3.57 : Influence de la vitesse interne sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

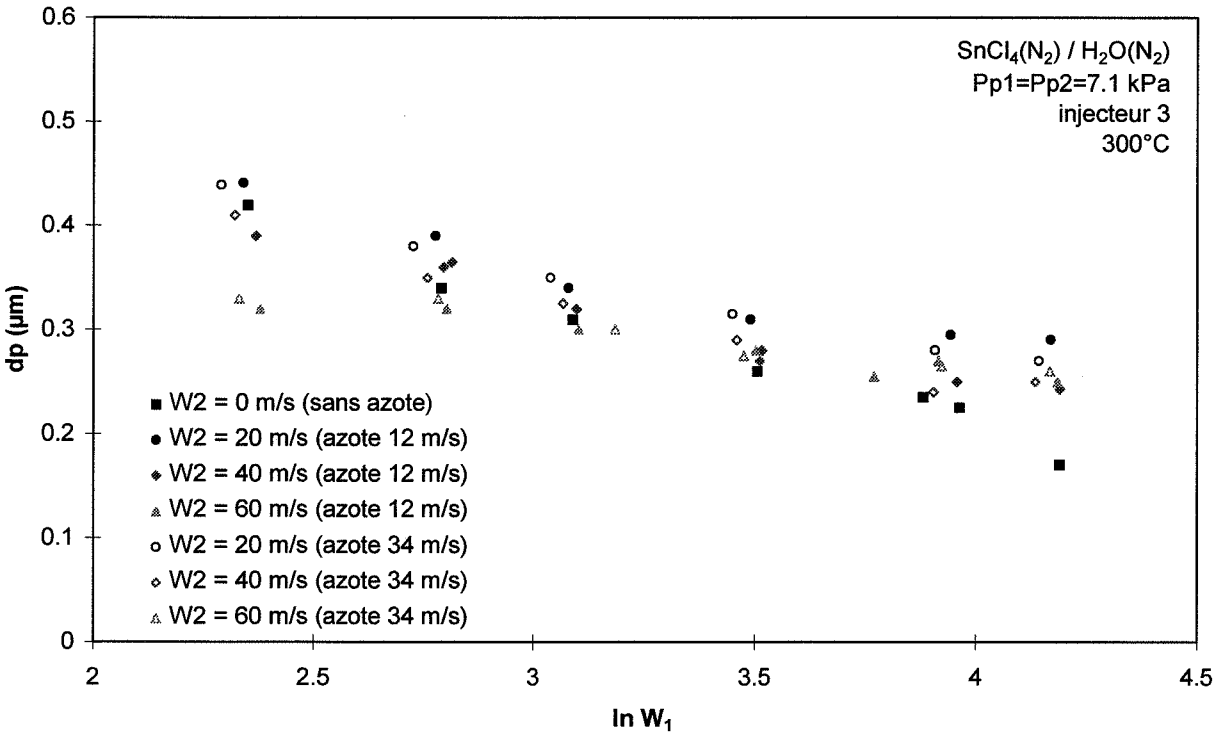


Figure 3.58 : Influence de la vitesse interne sur le diamètre moyen des premières particules (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

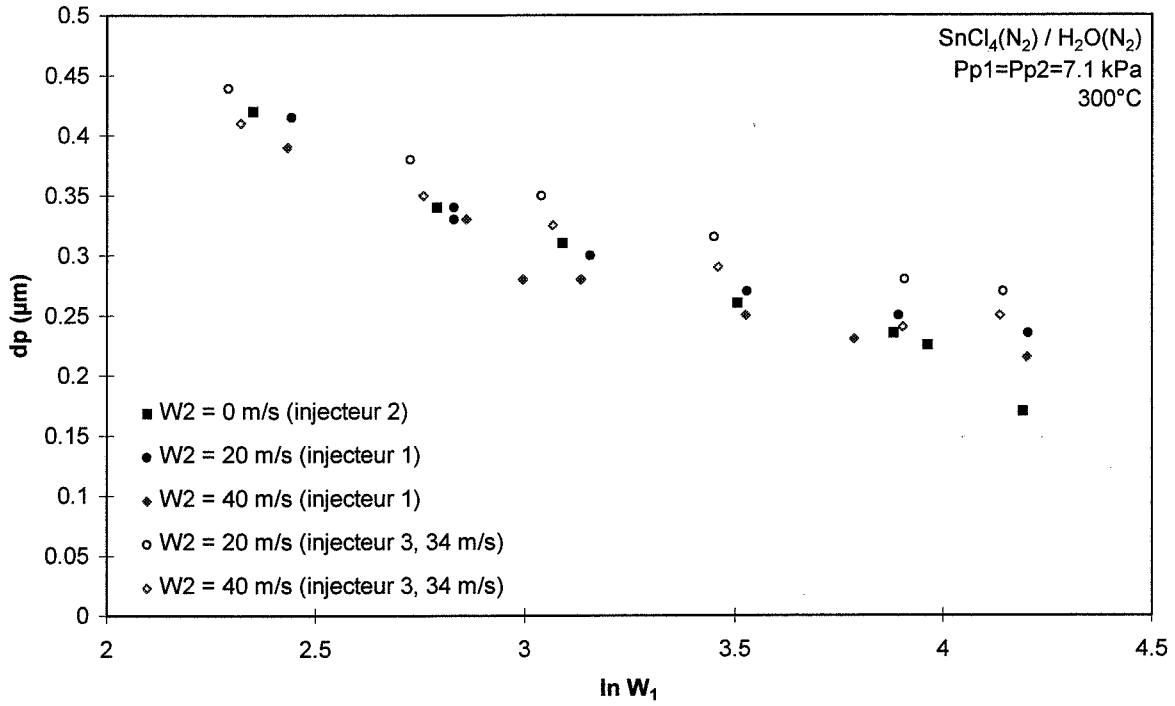


Figure 3.59 : Influence de W_1 sur les diamètres moyens - comparaison des résultats pour les premières particules mesurables

Les diamètres moyens obtenus avec l'injecteur 3 à parois épaisses ont été comparés à ceux obtenus avec l'injecteur 4 à parois fines, pour une vitesse d'azote intermédiaire de 34 $m.s^{-1}$. De même que pour les injecteurs doubles, l'effet de l'épaisseur de l'injecteur est faible (*figures 3.60 et 3.61*).

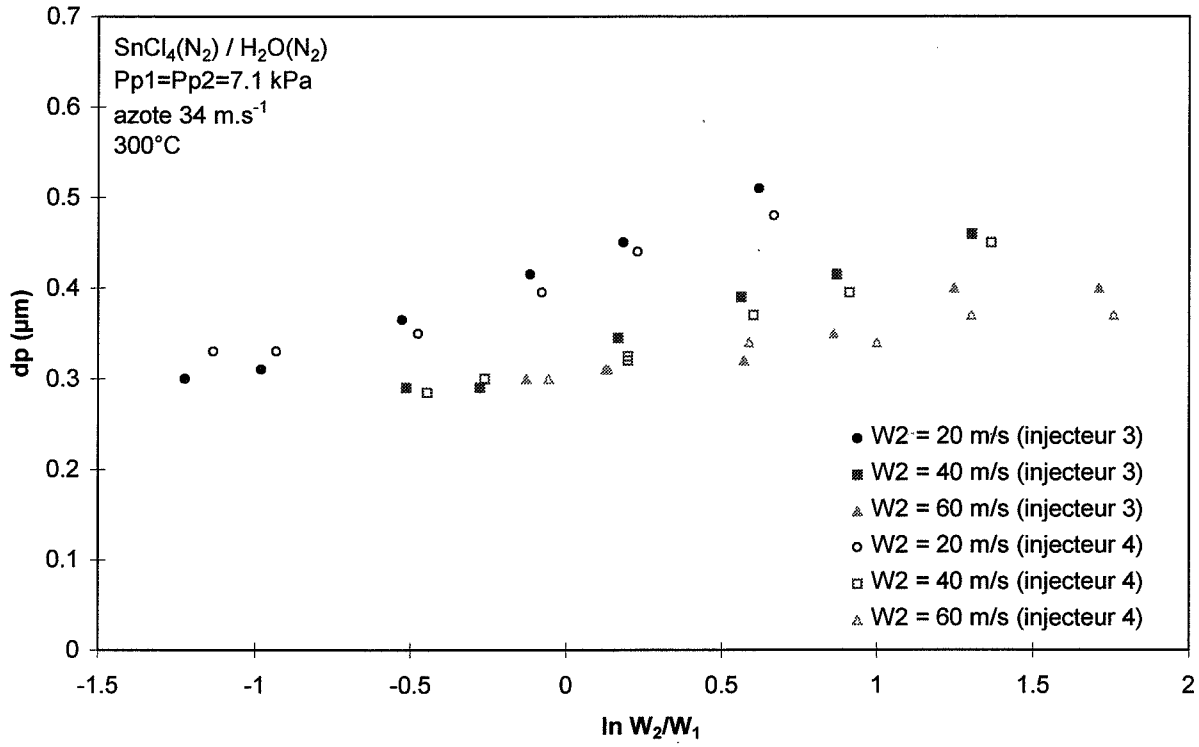


Figure 3.60 : Influence du type d'injecteur sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

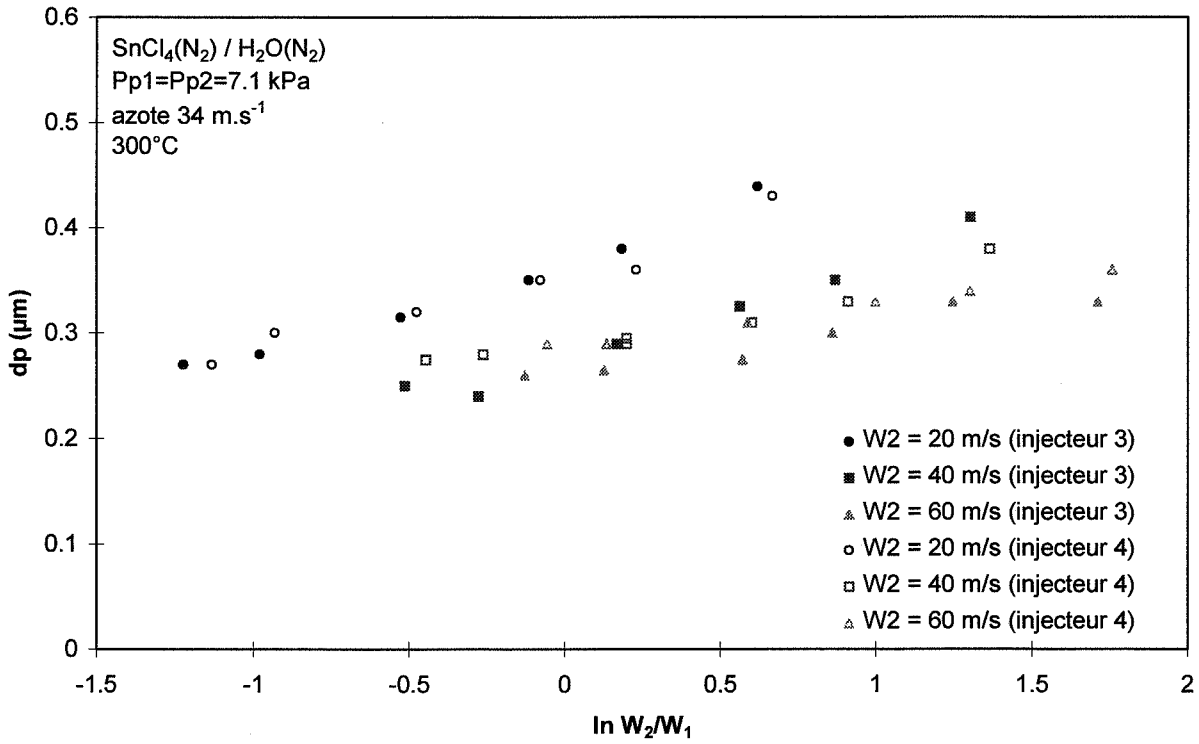


Figure 3.61 : Influence du type d'injecteur sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

III.3.5. Influence de la température des gaz

Les baisses de température des gaz entre les réchauffeurs et la section de sortie de l'injecteur sont d'autant plus importantes que les vitesses de ces gaz sont faibles.

A température de consigne fixée, une diminution de W_1 est donc directement associée à une baisse de la température de sortie T_1. Du fait de la présence de l'azote intermédiaire, les pertes thermiques sont un peu plus élevées pour les injecteurs triples que pour les injecteurs doubles.

Des expérimentations complémentaires ont été faites pour s'assurer que les évolutions de diamètres observées ne sont pas liées à l'influence des températures sur la cinétique de réaction ou sur une autre étape du processus. Pour cela, des jets ont été réalisés en ajustant la température de consigne de façon à obtenir des températures de sortie constantes.

A vitesses égales, les résultats sont approximativement identiques à ceux obtenus avec des températures de consigne constantes (*figures 3.62 et 3.63*). La température du jet semble avoir une influence sur la taille des particules (cf figure 3.25) mais, dans le cadre des études réalisées, les écarts expérimentaux liés aux vitesses sont modérés et ne semblent pas à l'origine des variations des diamètres moyens.

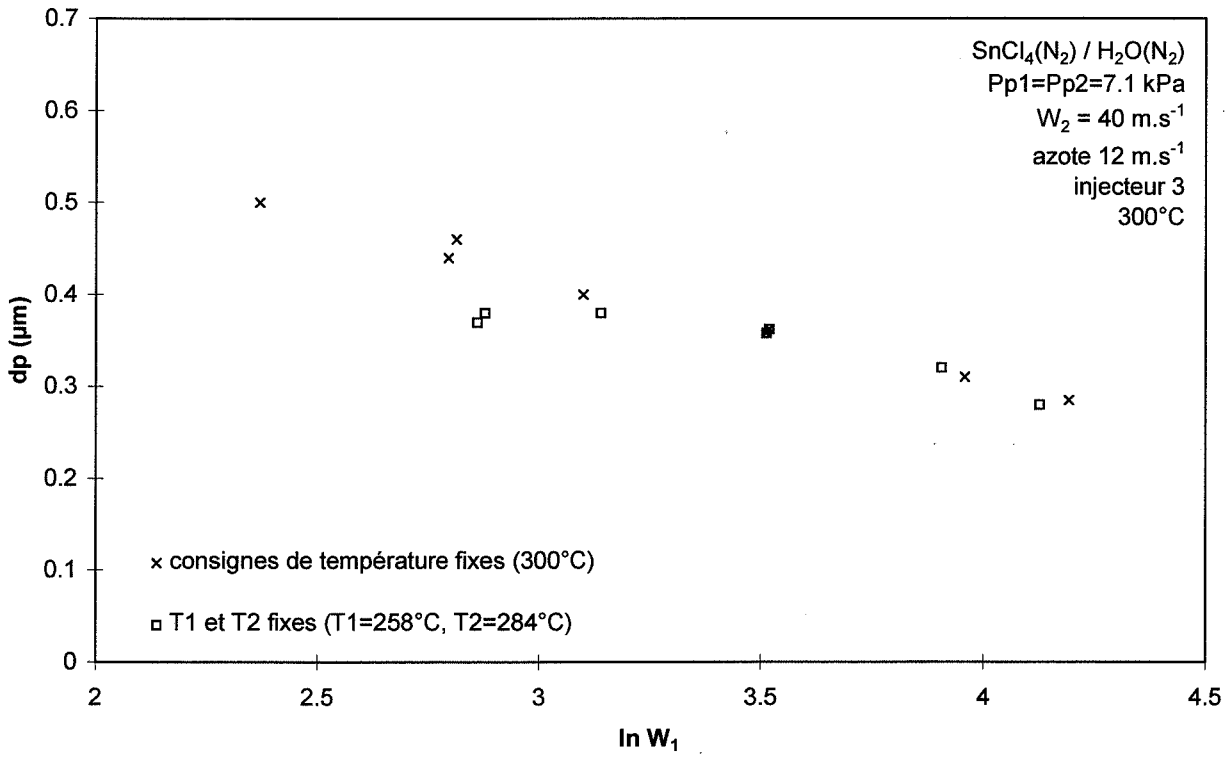


Figure 3.62 : Effet de la température sur le diamètre moyen des particules 15 s après le jet (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

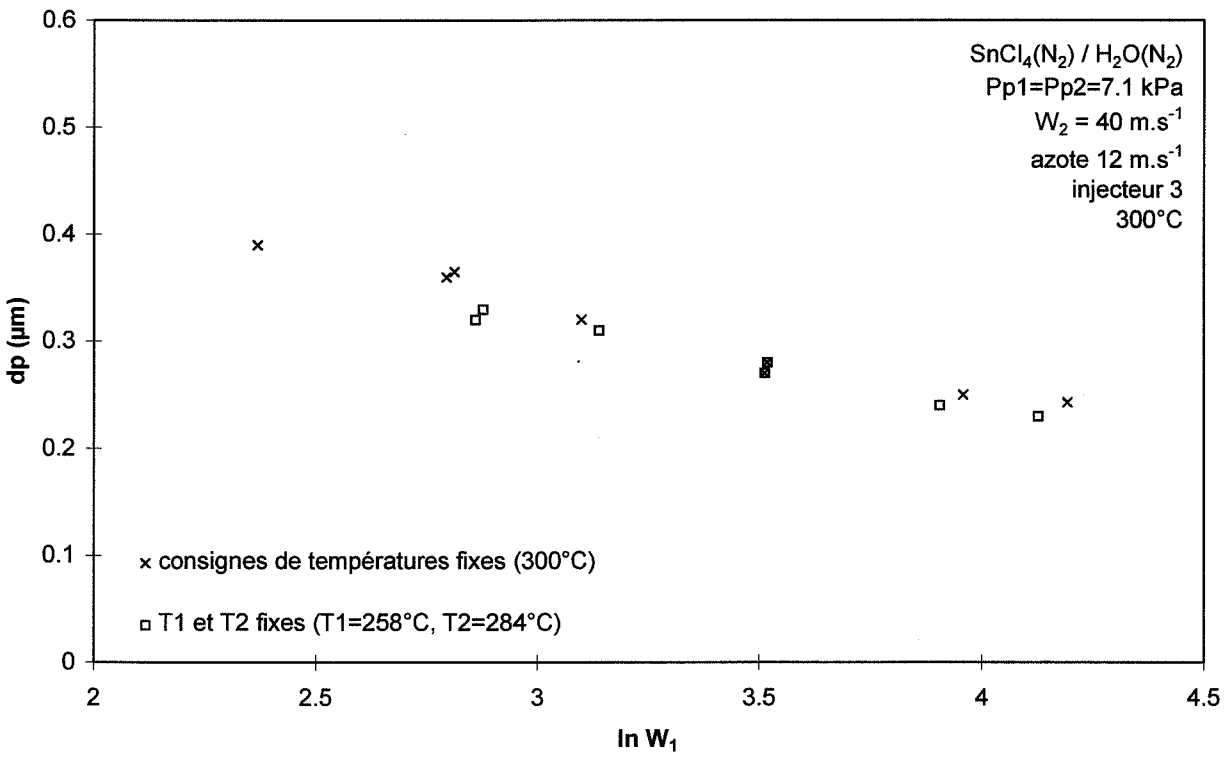


Figure 3.63 : Effet de la température sur le diamètre moyen des premières particules mesurables (jet triple $SnCl_4(N_2)/H_2O(N_2)$)

III.4. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de déterminer quelles grandeurs influent sur la morphologie de la poudre formée dans un jet coaxial réactif. Pour cela, l'influence de divers paramètres sur le macromélange et les caractéristiques de la poudre a été évaluée.

Deux types de mesures expérimentales ont été utilisés :
- des mesures de températures sur jets inertes pour caractériser le développement des couches de mélange,
- des mesures de turbidité sur jets réactifs, couplées à des observations au microscope électronique à balayage, pour évaluer les distributions granulométriques des particules formées.

Etude de l'écoulement

Les mesures de températures ont montré que la longueur du cône secondaire dépend peu du cisaillement pour les jets air/air. Par contre, dans le cas des jets argon/hélium, elle croît nettement lorsque la vitesse périphérique W_2 augmente, pour une vitesse interne W_1 fixée et $W_2<W_1$, conformément aux théories sur les couches de mélange. Les résultats ont également mis en évidence une expansion plus grande des jets argon/hélium, par comparaison avec les jets air/air, comme ce qui a déjà été constaté pour les jets simples d'hélium.

Les mesures réalisées avec des jets air/air pour deux épaisseurs d'injecteur différentes ne font apparaître aucun effet de l'épaisseur de l'injecteur sur le développement apparent des couches de mélange. L'influence du cisaillement semble également faible pour les jets air/air. Le phénomène de traînée dû aux sous-couches laminaires dans l'injecteur pourrait influencer considérablement le développement initial des couches de mélange et masquer les effets plus modérés de l'épaisseur et du cisaillement, ce qui expliquerait ce résultat.

Une étude du mésomélange telle que celle proposée par MUNGAL *et al* (1984) (cf chapitre 1) a été tentée sans succès, le temps de réponse du thermocouple utilisé étant trop élevé pour visualiser des fluctuations de quelques kilohertz.

Etude de la formation de poudre

Dans les conditions expérimentales de cette étude, les particules obtenues par hydrolyse de $SnCl_4$ dans un jet coaxial présentent des diamètres moyens compris entre 0,2 µm et 0,6 µm. Les particules obtenues par hydrolyse de $TiCl_4$ sont plus petites, avec des diamètres moyens compris entre 0,1 µm et 0,15 µm (légèrement supérieurs à la limite inférieure d'observation par turbidimétrie, qui est environ 0,1 µm).

Les effets de divers paramètres ont été étudiés.

Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, les diamètres moyens expérimentaux sont trop petits et varient trop peu pour pouvoir identifier des tendances significatives (*figures 3.33 et 3.35*).

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, les diamètres moyens expérimentaux présentent des écarts importants en fonction des conditions opératoires. Aucune inflexion n'a été observée

dans l'évolution des diamètres moyens lorsque l'écart entre les vitesses W_1 et W_2 s'annule ($\ln W_2/W_1=0$), ce qui traduit une faible influence de la différence des vitesses. Par contre, il apparaît que la taille des particules croît nettement lorsque W_1 diminue pour W_2 fixée (*figures 3.32 et 3.34*). De même, la taille des particules croît lorsque le débit de quantité de mouvement initial $\Sigma\ \rho.s.W^2$ diminue pour W_1 fixée. D'autre part, les particules sont plus grosses lorsque les réactifs sont dilués dans l'argon et l'hélium plutôt que dans l'azote et les diamètres moyens augmentent lorsque les pressions partielles en réactifs augmentent. Aucun effet significatif de l'épaisseur de l'injecteur, de la présence d'azote intermédiaire ou de la vitesse de ce dernier n'a pu être mis en évidence.

Les différences de comportements et les écarts de tailles observés entre les poudres obtenues par hydrolyse de $SnCl_4$ et de $TiCl_4$ ne peuvent pas être justifiés uniquement par des propriétés physiques différentes (différences de masses volumiques en particulier).

Les particules obtenues par hydrolyse de $TiCl_4$ dans un jet double sont nettement plus petites que celles que l'on obtient par hydrolyse dans un jet simple. Pour une croissance par agglomération, ce résultat peut s'expliquer par des concentrations moyennes en particules plus faibles dans le jet double : du fait de la présence du jet périphérique, les débits gazeux sont augmentés et donc les concentrations en particules baissent. Or pour des particules d'une taille donnée, la cinétique d'agglomération est d'autant plus rapide que la concentration en particules augmente (cf chapitre 1).

La taille des particules issues de l'hydrolyse de $SnCl_4$ apparaît au contraire dépendre essentiellement de la vitesse interne W_1 et assez peu des caractéristiques géométriques et aérodynamiques du jet, pour les géométries d'injecteurs étudiées et à pressions partielles en réactifs fixées. Ce résultat semble notamment indiquer que le développement des couches de mélange dans la région initiale n'a pas une influence déterminante sur la taille finale des particules. Pour ce qui concerne le débit de quantité de mouvement initial du jet, il semble jouer principalement sur les caractéristiques de l'agglomération dans l'enceinte.

Une germination plus complexe du produit de l'hydrolyse de $SnCl_4$ pourrait être à l'origine des différences observées entre $TiCl_4$ et $SnCl_4$.

CHAPITRE IV

MODELISATION ET INTERPRETATION

CHAPITRE IV

MODELISATION ET INTERPRETATION

La modélisation d'un jet coaxial réactif comporte deux volets :

- une modélisation de l'écoulement et du mélange

1. Modélisation de l'écoulement macroscopique :
L'objectif est de déterminer l'expansion du jet, les limites des cônes de gaz purs, les largeurs des couches de mélange ainsi que les caractéristiques macroscopiques du jet en tout point (vitesses moyennes, températures...). Lorsque les positions des zones de macromélange sont identifiées, il faut également évaluer les quantités (débit total et concentrations) de chaque type de gaz dans ces zones.

2. Modélisation du mésomélange :
Il s'agit d'évaluer en tout point les quantités de gaz mélangés à l'échelle mésoscopique.

3. Modélisation du micromélange :
Il s'agit d'évaluer en tout point les quantités de gaz mélangés à l'échelle moléculaire.

- une modélisation de la formation des particules

Il s'agit d'introduire les phénomènes de réaction chimique, germination, croissance et agglomération dans le modèle d'écoulement pour représenter la formation des particules par précipitation et quantifier leur croissance.

Le modèle global doit permettre de déterminer la distribution granulométrique des particules en tout point du jet.

Ces différents aspects ont été modélisés à partir de diverses données bibliographiques.
Les résultats du modèle concernant le développement des couches de mélange ont été comparés aux mesures expérimentales de températures, dans le cas de jets de gaz inertes.
Les distributions granulométriques théoriques ont été confrontées aux distributions expérimentales des poudres obtenues par hydrolyse de $SnCl_4$ ou $TiCl_4$ dans des jets doubles ou triples.

IV.1. MODELISATION

La modélisation est présentée pour le cas d'un jet coaxial double réactif.

Dans le cadre de cette étude, les jets coaxiaux triples sont ramenés à des jets doubles en considérant que le jet intermédiaire et le jet périphérique forment un jet unique. Cette hypothèse simplificatrice est justifiée par plusieurs constatations :

- les caractéristiques physiques des jets intermédiaire et périphérique sont voisines,
- les injecteurs utilisés dans le procédé industriel et pour nos expérimentations sont caractérisés par une section faible pour le gaz intermédiaire, ce qui permet de supposer que son mélange est rapide et que son influence se manifeste uniquement dans le proche voisinage de l'injecteur.

D'autre part, cette hypothèse semble justifiée a posteriori par les résultats expérimentaux obtenus.

IV.1.1. Ecoulement macroscopique et macromélange dans un jet coaxial

La longueur de la région de transition a été négligée. Cette zone a donc été remplacée par une section de transition (*figure 4.1*).

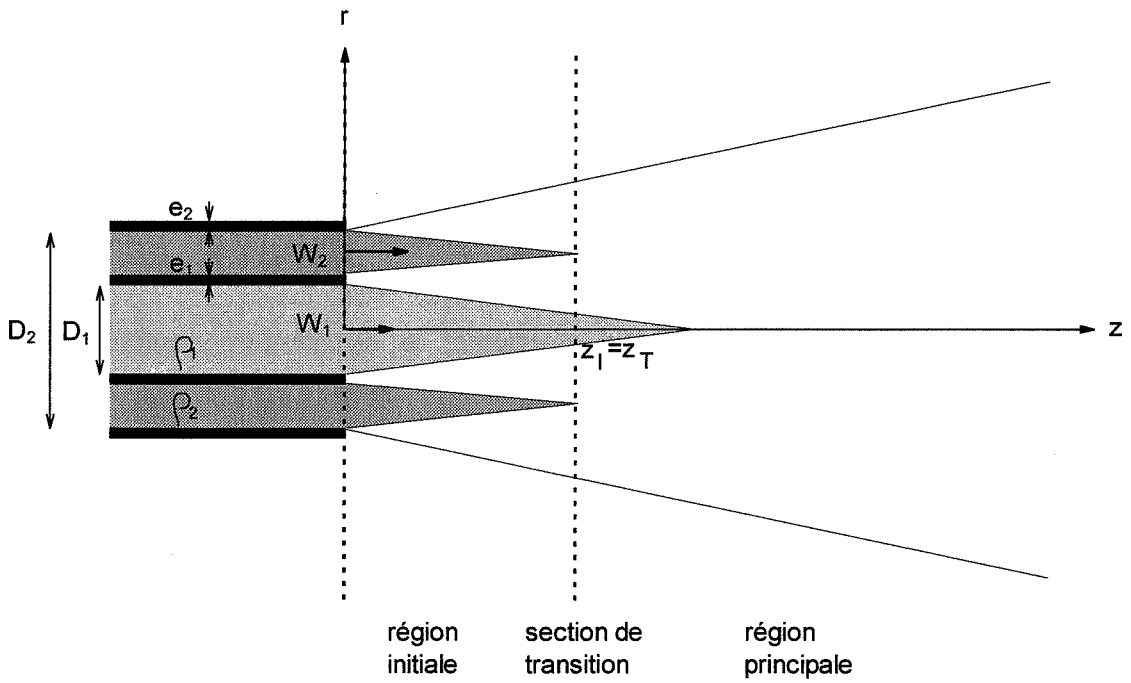


Figure 4.1 : Structure macroscopique d'un jet coaxial double

Nous nous plaçons dans une situation de régime permanent. La méthode adoptée consiste à suivre l'évolution du fluide dans le jet lorsque la distance z à l'injecteur augmente.

IV.1.1.1. Développement des couches de mélange de la région initiale

Le développement des couches de mélange a été déterminé par deux méthodes, l'une analytique et l'autre phénoménologique.

Méthode analytique

La méthode analytique est inspirée des travaux de VISWANATHAN *et al* (1992). Elle consiste à intégrer des combinaisons des équations locales de conservation sur la largeur des couches interne et externe (la largeur d'intégration est $\delta = c_{eq}\ b$, cf chapitre I.2.1.2). Les relations obtenues sont complétées par une expression pour le terme du tenseur des contraintes de Reynolds $\overline{u'w'}$.

Les calculs sont détaillés en annexe 4.1. Nous en rappelons les principaux résultats.

Nous appellerons respectivement r_1 et r_2 les rayons des limites extérieures des cônes primaires et secondaires. Les valeurs en z=0 sont r_{01} et r_{02} (*figure 4.2*).

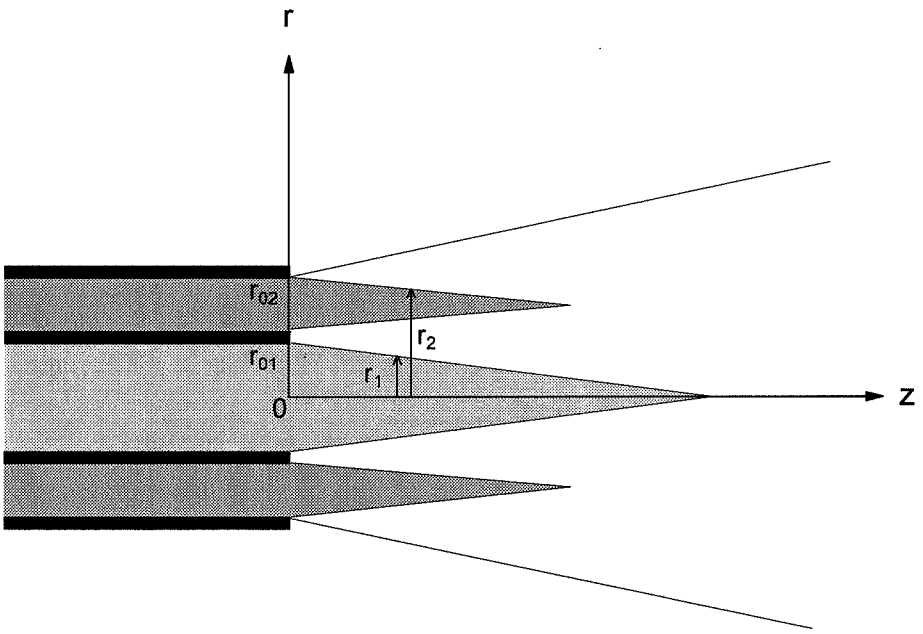


Figure 4.2 : Définition des notations

Soient $R_2 = W_2/W_1$
$R_3 = W_3/W_1$
$S_2 = \rho_2/\rho_1$

Soient les variables sans dimension : $\eta_{j(j+1)} = \dfrac{(r - r_j)}{b_{j(j+1)}}$

où $b_{j(j+1)}$ est l'épaisseur de demi-vitesse de la couche de mélange entre les gaz i et j.

Par intégration de l'équation de quantité de mouvement simplifiée (équation 1.26), en utilisant l'équation de conservation de la matière (équation 1.24), on obtient :

- pour la couche de mélange interne :

$$(1-R_2)(r_1^2-1)+2\beta_{11}\, r_1 b_{12}+2\beta_{12}\, b_{12}^2=0 \qquad \text{Eq 4.1}$$

b_{ij} est l'épaisseur de demi-vitesse de la couche de mélange entre les gaz i et j. Les coefficients β_{ij} sont définis en annexe 4.1.

- pour la couche de mélange externe :

$$(r_1^2-1)+2\left(\beta_{14}\, b_{12}^2+\frac{\beta_{22} b_{23}^2}{(R_2-R_3)}\right)+2\left(\beta_{13}\, r_1 b_{12}+\frac{\beta_{21} r_2 b_{23}}{(R_2-R_3)}\right)+R_2S_2(r_2^2-r_{02}^2-(r_1+c_{eq}\, b_{12})^2+1)=0$$

Eq 4.2

De même, en intégrant l'équation de quantité de mouvement (équation 1.26) multipliée par $\overline{w}$, on obtient après quelques simplifications :

- pour la couche de mélange interne :

$$(1-R_2^2)\frac{d(r_1^2)}{dz}+2\beta_{15}\frac{d(r_1 b_{12})}{dz}+2\beta_{16}\frac{d(b_{12}^2)}{dz}=4\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}u'_{12}\,w'_{12}}(b_{12}\eta_{12}+r_1)\frac{d(\overline{w_{12}})}{d\eta_{12}}d\eta_{12} \qquad \text{Eq 4.3}$$

- pour la couche de mélange externe :

$$\frac{d(r_1)^2}{dz}+S_2R_2\left(\frac{d(r_2^2)}{dz}-\frac{d(r_1+c_{eq}\, b_{12})^2}{dz}\right)+\frac{2\beta_{26}}{(R_2^2-R_3^2)}\frac{d(b_{23}^2)}{dz}+2\beta_{14}\frac{d(b_{12}^2)}{dz}+2\beta_{13}\frac{d(r_1 b_{12})}{dz}$$
$$+\frac{2\beta_{25}}{(R_2^2-R_3^2)}\frac{d(r_2 b_{23})}{dz}=\frac{4}{(R_2^2-R_3^2)}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}u'_{23}\,w'_{23}}(b_{23}\eta_{23}+r_2)\frac{d(\overline{w_{23}})}{d\eta_{23}}d\eta_{23} \qquad \text{Eq 4.4}$$

En conclusion, les résultats précédents permettent d'obtenir :
- une relation entre r_1 et b_{12}, ainsi qu'une relation entre r_2 et b_{23},
- une relation liant r_1 et b_{12} à une composante du tenseur des contraintes de Reynolds : $\overline{u'_{12}\,w'_{12}}$, ainsi qu'une relation liant r_2 et b_{23} à $\overline{u'_{23}\,w'_{23}}$.

r_1 et b_{12} s'obtiennent par un système à deux équations et deux inconnues. Ces deux grandeurs étant déterminées, r_2 et b_{23} s'obtiennent également par un système à deux équations où r_1 et b_{12} sont des paramètres.

Pour modéliser le développement du jet, il est nécessaire d'évaluer l'intégrale où interviennent les contraintes de Reynolds :

$$\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}u'_{j(j+1)}\,w'_{j(j+1)}}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)\frac{d(\overline{w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}}d\eta_{j(j+1)}$$

Dans notre cas, nous avons proposé pour $\overline{u'w'}$ deux modélisations issues de la théorie de la turbulence : la modélisation de Prandtl et celle de Taylor.

Ces deux auteurs expriment $\overline{u'w'}$ sous la forme :

$$\overline{u'w'} = -l^2 \left|\frac{\partial \overline{w}}{\partial r}\right| \frac{\partial \overline{w}}{\partial r} \qquad \text{Eq 4.5}$$

La différence entre les modèles vient de l'expression proposée pour la longueur de mélange l.

Pour Prandtl : $l = cz$ avec $c^2 = 0.5\,a^3$ a=0,09

Pour Taylor : $l = \sqrt{2}\,cz$

Le profil de masse volumique utilisé pour tous les calculs est le profil de Crocco-Busemann (équation 1.11).

Les expressions obtenues sont plus complexes pour la couche externe car les simplifications sont moins nombreuses que dans le cas de la couche interne. En particulier, la vitesse radiale moyenne n'est pas nulle sur la frontière de la couche de mélange. Les résultats font ainsi apparaître un couplage entre la couche interne et la couche externe.

Il est possible d'affiner les résultats précédents en tenant compte des termes diagonaux du tenseur des contraintes de Reynolds qui avaient été négligés dans l'établissement de l'équation 1.26 (cf annexe 4.2). Cependant, des calculs numériques effectués en tenant compte de ces termes ont abouti à des résultats peu différents de ceux des calculs simplifiés. Les termes diagonaux seront donc effectivement négligés.

Méthode phénoménologique

La méthode phénoménologique est basée sur l'approche de ABRAMOVICH (1963) pour ce qui concerne le taux de croissance de l'épaisseur des couches de mélange.

$$\frac{d\delta}{dz} = c_\delta \frac{W_1 - W_2}{W_c}$$

avec $c_\delta \approx 0{,}135$

La vitesse caractéristique W_c est calculée à partir de l'équation 1.18. Le profil de vitesse de Abramovich (équation 1.8) et le profil de masse volumique de Crocco-Busemann (équation 1.11) ont été utilisés.

La relation obtenue remplace l'équation où interviennent les contraintes de Reynolds dans la méthode analytique précédente. La relation entre limites et épaisseurs des couches de mélange permet de fermer le système avec :

$$\delta = c_{eq}\, b$$

où δ est une largeur finie de la couche de mélange, définie à partir du profil des vitesses.

c_{eq} est égal à 2,08 si la fin de la couche de mélange correspond à une coupure à 95% pour le profil de Viswanathan (cf chapitre 1). c_{eq} est égal à 2,58 pour une coupure à 99%.

IV.1.1.2. Incorporations des gaz dans les couches de mélange de la région initiale

La description du développement des couches de mélange permet d'accéder à la composition macroscopique de ces couches (ABRAMOVICH, 1963).

On appellera incorporation d'un gaz le débit volumique de ce gaz dans la couche de mélange, évaluée dans les conditions thermodynamiques du gaz pur.

Les incorporations peuvent être déduites par intégration des profils de vitesses. SUBRAMANIAN (1980) a démontré que l'on obtenait ainsi une valeur de l'entraînement dans un jet simple parfaitement en accord avec les résultats de mesures directes.

Préliminaire

Dans une zone de gaz pur i, l'équation locale de conservation de la matière donne :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(\rho_i \overline{u}_i r)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho_i \overline{w}_i)}{\partial z} = 0$$

où ρ_i et $\overline{w}_i$ sont des constantes

On en déduit :

$$\overline{u}_{i(r,z)} = \frac{K_{i(z)}}{r} \qquad \text{Eq 4.6}$$

où $K_i(z)$ ne dépend que de z.

Dans le cône primaire, la symétrie de révolution impose $K_1(z)=0$.

Couche de mélange interne

En symétrie axiale, la conservation de la matière entre le plan de l'injecteur (z=0) et un plan d'abscisse z perpendiculaire à l'axe s'écrit :

$$\rho_1\left[W_1\int_{r1}^{(D_1/2)} 2\pi r\,dr + 2\pi\int_0^z \overline{u_{1(r_1)}}\,r_1\,dz\right] + \rho_2\left[W_2\int_{(D_1/2)}^{r1+\delta i} 2\pi r\,dr - 2\pi\int_0^z \overline{u_{2(r_1+\delta_i)}}\,(r_1+\delta_i)\,dz\right]$$
$$= \int_{r1}^{r1+\delta i} \overline{\rho w}\,2\pi r\,dr$$

De même, la conservation de la quantité de mouvement en projection sur Oz s'écrit :

$$\rho_1 W_1 \left[W_1 \int_{r1}^{(D_1/2)} 2\pi r\, dr + 2\pi \int_0^z \overline{u_{1(r_1)}}\, r_1\, dz \right] + \rho_2 W_2 \left[W_2 \int_{(D_1/2)}^{r1+\delta i} 2\pi r\, dr - 2\pi \int_0^z \overline{u_{2(r_1+\delta_i)}} (r_1+\delta_i)\, dz \right]$$

$$\approx \int_{r1}^{r1+\delta i} \overline{\rho w^2}\, 2\pi r\, dr$$

On définit l'incorporation $I_i(z)$ comme étant le débit volumique de gaz i présent dans les zones de mélange macroscopique à l'abscisse z. Pour la région initiale, on distingue l'incorporation I_2^i de gaz 2 dans la couche interne de l'incorporation I_2^e dans la couche externe: $I_2=I_2^i+I_2^e$ *(figure 4.3)*.

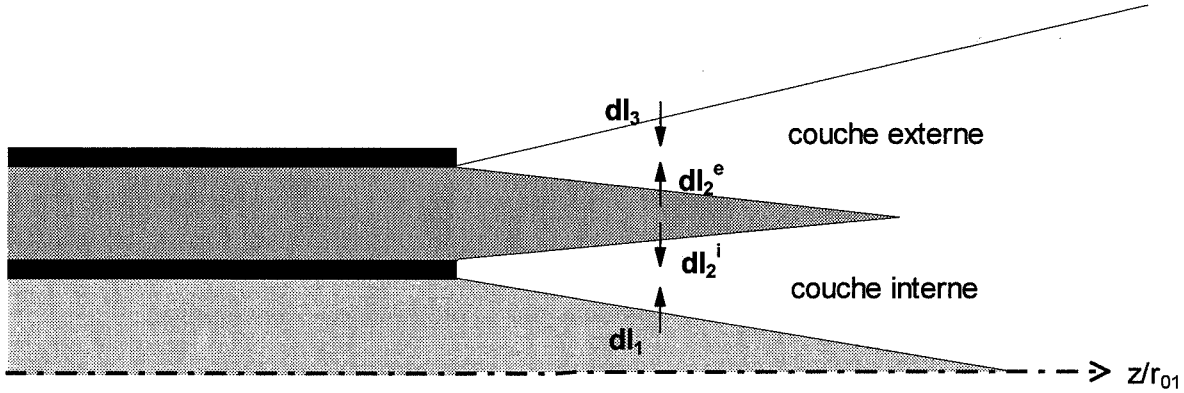


Figure 4.3 : Incorporations élémentaires dans les couches de mélange

$$\frac{dI_1}{dz} = -2\pi r_1 \left[\frac{dr_1}{dz} W_1 - \overline{u_{1(r_1)}} \right]$$

$$I_1 = W_1 \int_{r1}^{(D_1/2)} 2\pi r\, dr + 2\pi \int_0^z \overline{u_{1(r_1)}}\, r_1\, dz$$

$$\frac{dI_2{}^i}{dz} = 2\pi(r_1+\delta_i) \left[\frac{d(r_1+\delta_i)}{dz} W_2 - \overline{u_{2(r_1+\delta_i)}} \right]$$

$$I_2{}^i = W_2 \int_{(D_1/2)}^{r1+\delta i} 2\pi r\, dr - 2\pi \int_0^z \overline{u_{2(r_1+\delta_i)}} (r_1+\delta_i)\, dz$$

Le bilan matière s'écrit :

$$\rho_1 I_1 + \rho_2 I_2{}^i \approx \int_{r_1}^{r_1+\delta i} \overline{\rho w}\, 2\pi r dr = \int_0^1 \overline{\rho_{(\eta)} w_{(\eta)}}\, 2\pi(r_1+\delta_i-\delta_i\eta)\delta_i\, d\eta$$

Le bilan de quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho_1 I_1 W_1 + \rho_2 I_2{}^i W_2 \approx \int_{r_1}^{r_1+\delta i} \overline{\rho w^2}\, 2\pi r dr = \int_0^1 \overline{\rho_{(\eta)} w_{(\eta)}{}^2}\, 2\pi(r_1+\delta_i-\delta_i\eta)\delta_i\, d\eta$$

La vitesse axiale moyenne étant élevée, $\overline{w'^2}$ est petit devant $\overline{w}^2$. On en déduit :

$$\rho_1 I_1 \approx \frac{2\pi\delta_i}{(W_1 - W_2)}\left[(r_1+\delta_i)\int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)\,d\eta - \delta_i \int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)\,\eta d\eta\right] \qquad \text{Eq 4.7}$$

$$\rho_2 I_2{}^i \approx \frac{-2\pi\delta_i}{(W_1 - W_2)}\left[(r_1+\delta_i)\int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_1)\,d\eta - \delta_i \int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_1)\,\eta d\eta\right] \qquad \text{Eq 4.8}$$

La détermination des incorporations dans la couche interne nécessite de connaître δ_i et r_1. Pour cela, on peut :

1. Utiliser l'épaisseur δ_i obtenue par la méthode de Abramovich et exprimer I_1 sachant que $\overline{u_1}$ est nulle, ce qui donne une relation entre r_1 et δ_i :

$$\rho_1 W_1 (W_1 - W_2)\left(r_1{}^2 - (D_1/2)^2\right) + 2\delta_i\left[(r_1+\delta_i)\int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)d\eta - \delta_i \int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)\eta d\eta\right] = 0$$

2. Utiliser les deux relations liant r_1 et δ_i obtenues par la méthode de Viswanathan.

Couche de mélange externe

On applique les mêmes bilans. En pratique : W_3=0.

$$\frac{dI_2{}^e}{dz} = -2\pi r_2\left[\frac{dr_2}{dz}W_2 - \overline{u_{2(r_2)}}\right]$$

$$I_2{}^e = W_2 \int_{r_2}^{(D_2/2)} 2\pi r\,dr + 2\pi \int_0^z \overline{u_{2(r_2)}}\, r_2\, dz$$

$$\frac{dI_3}{dz} = +2\pi(r_2+\delta_e)\left[\frac{d(r_2+\delta_e)}{dz}W_3 - \overline{u_{3(r_2+\delta_e)}}\right]$$

$$I_3 = -2\pi \int_0^z \overline{u_{3(r_2+\delta_e)}}\,(r_2+\delta_e)\,dz$$

$$\rho_2 I_2{}^e + \rho_3 I_3 \approx \int_{r_2}^{r_2+\delta e} \overline{\rho w}\, 2\pi r dr = \int_0^1 \overline{\rho_{(\eta)} w_{(\eta)}}\, 2\pi(r_2+\delta_e-\delta_e\eta)\delta_e\, d\eta$$

$$\rho_2 I_2{}^e W_2 + \rho_3 I_3 W_3 \approx \int_{r_2}^{r_2+\delta e} \overline{\rho w^2}\, 2\pi r dr = \int_0^1 \overline{\rho_{(\eta)} w_{(\eta)}{}^2}\, 2\pi(r_2+\delta_e-\delta_e\eta)\delta_e\, d\eta$$

On en déduit :

$$\rho_2 I_2{}^e \approx \frac{2\pi\delta_e}{W_2}\left[(r_2+\delta_e)\int_0^1 \overline{\rho w^2}\, d\eta - \delta_e \int_0^1 \overline{\rho w^2}\, \eta d\eta\right] \qquad \text{Eq 4.9}$$

$$\rho_3 I_3 \approx \frac{-2\pi\delta_e}{W_2}\left[(r_2+\delta_e)\int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)\,d\eta - \delta_e\int_0^1 \overline{\rho w}(\overline{w}-W_2)\,\eta\, d\eta\right] \qquad \text{Eq 4.10}$$

La détermination des incorporations dans la couche externe nécessite de connaître δ_e et r_2. Pour cela, on peut :

1. Utiliser l'épaisseur δ_e obtenue par la méthode de Abramovich et tenir compte de la relation liant I_2^i et I_2^e :

$$\overline{u}_{2(r,z)} = \frac{K_{2(z)}}{r} \quad \text{d'où} \quad (r_1+\delta_i).\overline{u_2(r_1+\delta_i)} = r_2.\overline{u_2(r_2)}$$

$$I_2^{\,i} + I_2^{\,e} = I_2 = \pi W_2\left[\left(\frac{D_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{D_1}{2}\right)^2 + (r_1+\delta_i)^2 - r_2^{\,2}\right]$$

2. Utiliser les deux relations liant r_2 et δ_e obtenues par la méthode de Viswanathan.

Dans tous les cas, il faut au préalable déterminer les caractéristiques de la couche interne.

Résultats du modèle

Une simulation numérique pour la couche interne fait apparaître une forte dépendance du rapport des incorporations des deux gaz dans la couche de mélange au rapport des masses volumiques (*figure 4.4*). On constate que pour des conditions de vitesse données, la proportion de gaz 2 dans la couche de mélange est d'autant plus élevée que la masse volumique de ce gaz est faible. Pour un système tel que UF_6/H_20, on peut s'attendre à une proportion de H_20 plus importante que dans le cas de deux gaz de même masse volumique.

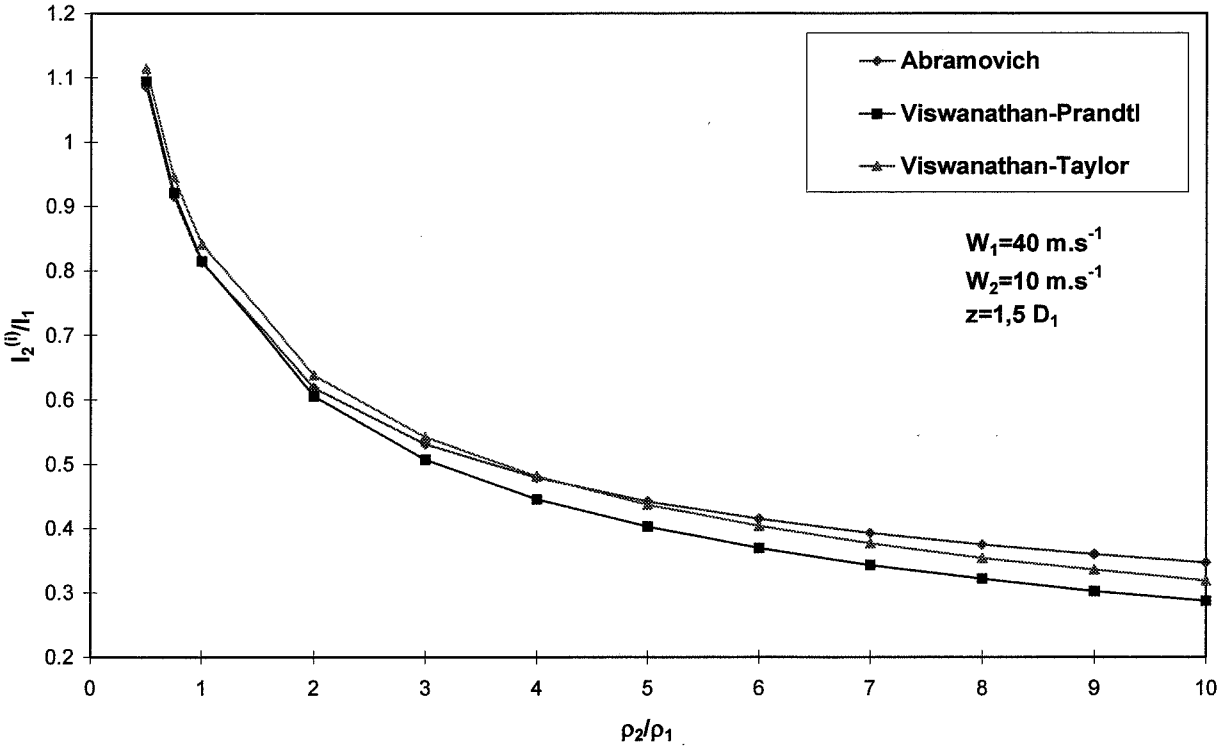


Figure 4.4 : Rapport des débits d'incorporation dans la couche de mélange interne en fonction du rapport des masses volumiques des gaz

La figure suivante (*figure 4.5*) présente un exemple d'évolution du rapport des incorporations I_2^i/I_1 en fonction de l'abscisse z, pour les différents modèles, dans le cas de gaz de même masse volumique. Les modèles aboutissent à des résultats voisins. Du fait de la symétrie de révolution, ils présentent une évolution du rapport des incorporations avec l'abscisse z, ce qui ne serait pas le cas de couches planes, pour lesquelles I_2^i/I_1, et donc les proportions dans la couche de mélange, ne dépendent pas de z.

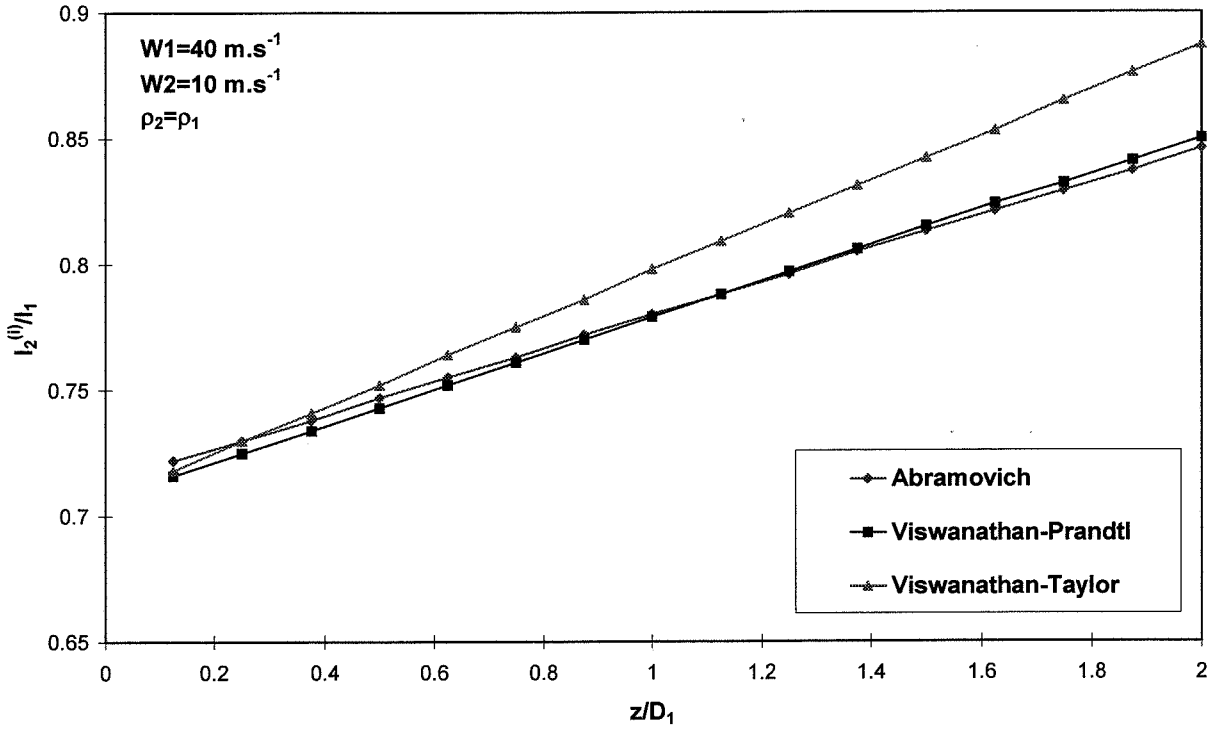


Figure 4.5 : Evolution du rapport des incorporations en fonction de la distance axiale pour les différents modèles (gaz de même masse volumique)

Pour une couche de mélange d'épaisseur initiale nulle, les caractéristiques de la couche axisymétrique sont voisines de celles d'une couche plane lorsque la distance à l'injecteur z tend vers 0. Les figures suivantes (*figures 4.6 et 4.7*) comparent les résultats théoriques du modèle concernant les proportions des deux gaz en z=0 aux valeurs proposées par Dimotakis pour une couche plane (équation 1.22), pour des gaz de même masse volumique et des gaz de masses volumiques différentes. Les résultats du modèle et ceux de Dimotakis sont peu différents et présentent les mêmes évolutions en fonction des vitesses et des masses volumiques.

Les valeurs obtenues pour les profils de vitesse de Viswanathan, Abramovich et Subramanian sont présentées. Il apparaît que le choix du profil a une influence sensible sur le résultat.

Du fait de son caractère symétrique, le profil de Subramanian présente l'avantage d'aboutir à une égalité des incorporations lorsque les masses volumiques et les vitesses sont identiques. Les résultats obtenus avec ce profil sont cependant assez éloignés de ceux de Dimotakis pour les faibles valeurs de W_2/W_1.

Les profils de Viswanathan et Abramovich aboutissent à des résultats voisins. Ils s'écartent peu des valeurs de Dimotakis sur l'ensemble du domaine étudié.

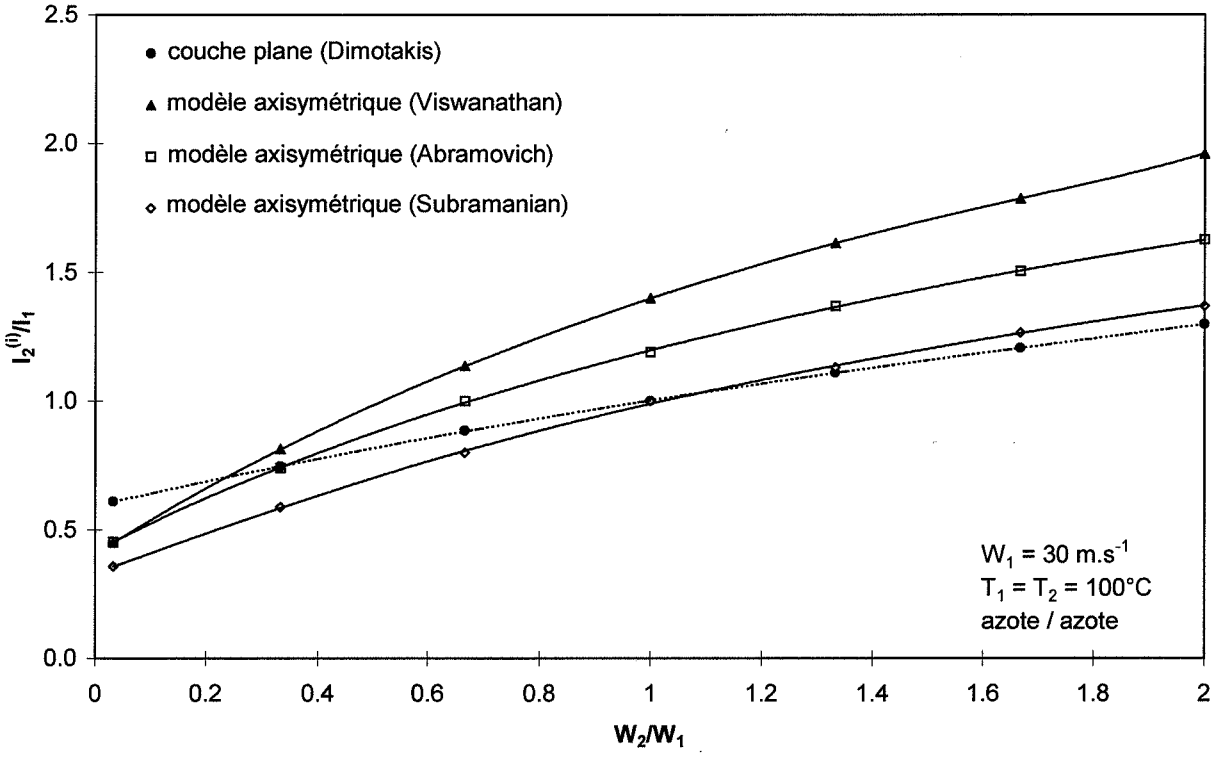


Figure 4.6 : Proportions des gaz dans la couche de mélange interne en z=0 pour un jet azote / azote en fonction du rapport des vitesses

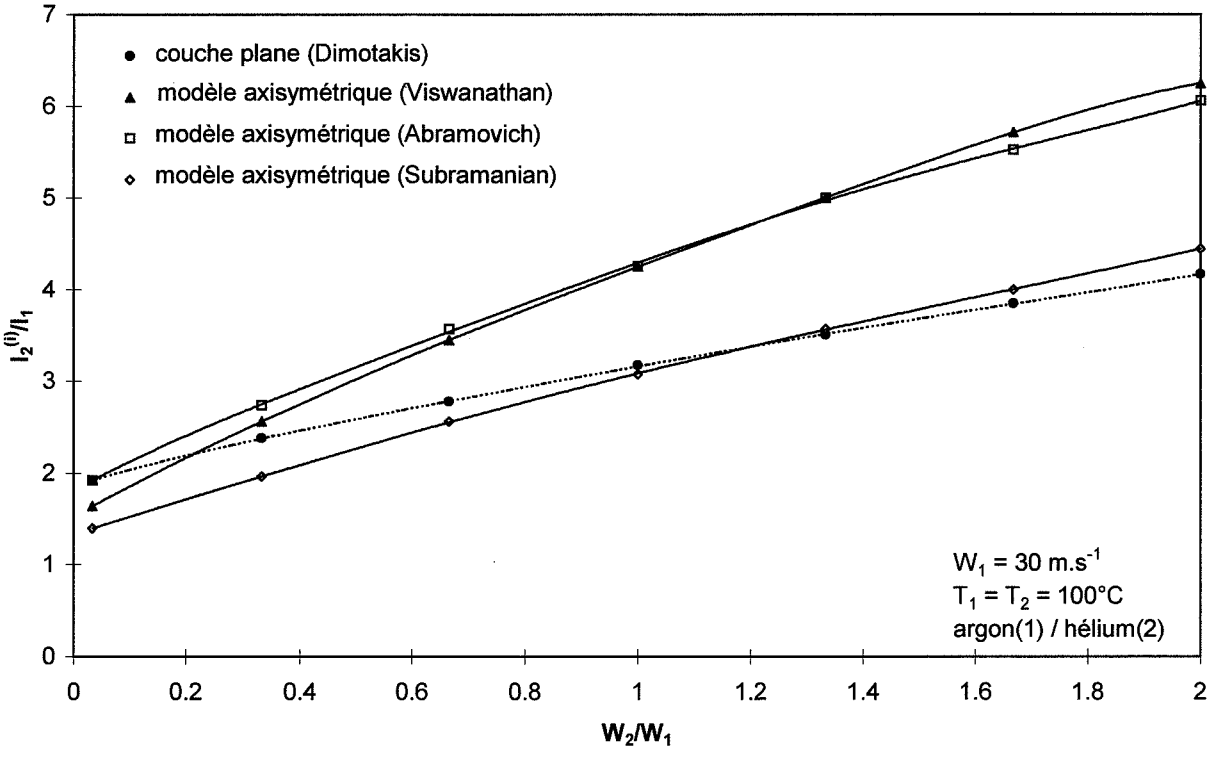


Figure 4.7 : Proportions des gaz dans la couche de mélange interne en z=0 pour un jet argon / hélium en fonction du rapport des vitesses

IV.1.1.3. Développement du jet dans la région principale

Nous avons supposé que les profils de vitesse et de masse volumique sont approximativement les mêmes pour un jet réactif et pour un jet inerte.

Dans la région principale, les vitesses moyennes W(r, z) pour un plan d'abscisse z ont été en général représentées par un profil gaussien (ZIMMERMANN, 1993).

$$W(r,z) = W_m(z).\exp(-A_u\ \eta^2) \text{ avec } \eta = \frac{r}{z+a}$$

L'abscisse a du pôle a été supposée égale à - 2 D_{eq}, où D_{eq} est le diamètre du jet simple équivalent au jet coaxial (équation 1.34).

Soit Q_{th} le débit dans une section théorique du jet, c'est-à-dire limitée par $r = \alpha.(z+a)$ où α est défini dans le chapitre 1, équation 1.2. Une valeur de A_u égale à 62 a été utilisée. Pour un jet simple non réactif, compte tenu des expressions classiques de l'expansion et du débit du jet, elle correspond à une valeur de Q_{th} égale à 95% du débit réel total.

Dans le cas des calculs d'expansion du jet, le profil de vitesse fini de Abramovich a été choisi pour permettre l'utilisation de certains de ses résultats :

$$W(r,z) = W_m(z).\left(1-\left(\frac{r}{\delta}\right)^{3/2}\right)^2$$

où δ est la demi-largeur du jet.

La poussée d'Archimède semble avoir une influence importante sur le développement des jets dans nos conditions expérimentales (jets chauds verticaux dans une atmosphère à température ambiante). Elle a donc été prise en compte dans le modèle. Elle se traduit par une non conservation du débit de quantité de mouvement global du jet (ABRAMOVICH, 1963). Elle est responsable d'une annulation de la vitesse du jet après quelques dizaines de centimètres pour les jets expérimentaux.

Le développement d'un jet double réactif est plus complexe que celui d'un jet inerte. Il peut en particulier se produire une variation des débits volumiques des gaz si la réaction ne conserve pas le débit molaire de gaz ou est associée à une enthalpie de réaction non nulle.
C'est le cas pour le jet d'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium et vraisemblablement aussi pour les jets d'hydrolyse des analogues utilisés pour l'étude expérimentale.

Dans le cas de l'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium :

$$UF_{6\,(g)} + 2\ H_2O_{\,(g)} \rightarrow UO_2F_{2\,(s)} + 4\ HF_{\,(g)}$$

L'expansion de volume est de 4/3 (la germination du produit de la réaction étant supposée rapide, le volume de produit est négligé car il se trouve sous forme solide dès sa formation). La réaction est d'autre part fortement exothermique.

Les expressions classiques décrivant le développement du jet ne sont pas utilisables a priori car la réaction modifie les caractéristiques du jet au fur et à mesure du mélange des réactifs.

Nous supposerons néanmoins que le développement du jet à une distance axiale donnée dépend uniquement des caractéristiques macroscopiques à cette distance suivant le même type de loi que pour les jets inertes, et que ces caractéristiques sont modifiées par la réaction chimique indépendamment du développement du jet. La réaction, phénomène interne au jet, est prise en compte au fur et à mesure du mélange pour connaître les caractéristiques finales du jet.

Nous nous proposons de déterminer les caractéristiques du jet en z+dz connaissant ses caractéristiques en z. Les grandeurs qui nous intéressent plus particulièrement sont la vitesse sur l'axe W_m, le débit volumique Q, le débit massique m et le débit de quantité de mouvement M.

La bibliographie relative aux jets simples inertes montre que l'augmentation du débit du jet à l'abscisse z peut s'exprimer comme une fonction du débit volumique à l'abscisse z (ABRAMOVICH, 1963) :

$$Q(z+dz)-Q(z)=Q(z)\left[\alpha\left(1+\frac{\rho_a}{\rho_m}\right)dz\sqrt{\frac{A\,W_m(z)}{Q(z)}}+\frac{W_m(z+dz)-W_m(z)}{W_m(z)}\right] \qquad \text{Eq 4.11}$$

α est la constante d'expansion du jet dans la région principale, prise égale à 0,23.
A est une constante :

$$A=\int_0^1\left(1-\xi^{3/2}\right)^2 2\pi\,\xi\,d\xi\approx 0{,}258\,\pi$$

où $\rho_m(z)$ est la masse volumique sur l'axe à l'abscisse z.
$W_m(z)$ est la vitesse moyenne sur l'axe à l'abscisse z.

La similarité des profils de vitesse en z et z+dz impose :

$$m(z+dz)=m(z)\frac{M(z+dz)}{M(z)}\frac{W_m(z)}{W_m(z+dz)} \qquad \text{Eq 4.12}$$

où m(z) est le débit massique à l'abscisse z.
M(z) est le débit de quantité de mouvement à l'abscisse z.

La conservation de la matière s'écrit en première approximation :

$$m(z+dz)\approx m(z)+\rho_a\left(Q(z+dz)-Q(z)\right)\frac{T_a}{T(z)} \qquad \text{Eq 4.13}$$

T(z) est la température moyenne du jet à l'abscisse z.

L'évolution du débit de quantité de mouvement dépend de la poussée d'Archimède :

$$M(z+dz) - M(z) = -\left[\int_0^{\infty}(\rho - \rho_a)\, g\, 2\pi\, r\, dr\right] dz$$

En supposant la masse volumique approximativement constante dans une section, on en déduit :

$$M(z+dz) - M(z) \approx -\left(\frac{m(z)}{Q(z)} - \rho_a\right) g \frac{\pi Q(z)}{A\, W_m(z)} dz \qquad \text{Eq 4.14}$$

Si les caractéristiques d'un jet à l'abscisse z sont connues (W_m, Q, m, M), en l'absence de réaction, les quatre équations précédentes permettent d'évaluer les caractéristiques du jet à l'abscisse z+dz. Il s'agit de résoudre un système de quatre équations à quatre inconnues Q, m, M et W_m.

La même démarche a été adoptée dans le cas d'un jet réactif. Les caractéristiques du jet sont déterminées pas à pas. L'influence de la réaction sur Q et W_m est prise en compte indépendamment à chaque pas.

On considérera que le jet s'arrête lorsque sa cohésion n'est plus assurée, c'est-à-dire lorsque Q(z+dz)-Q(z) devient négatif ou nul.

La figure suivante (*figure 4.8*) montre un exemple d'évolution de la vitesse théorique sur l'axe en prenant en compte la poussée d'Archimède ou en la négligeant. Dans le cas présenté, en tenant compte de la poussée d'Archimède, on obtient une longueur de jet d'environ 30 cm. Cet ordre de grandeur est en accord avec les observations visuelles faites sur les jets expérimentaux de caractéristiques voisines.

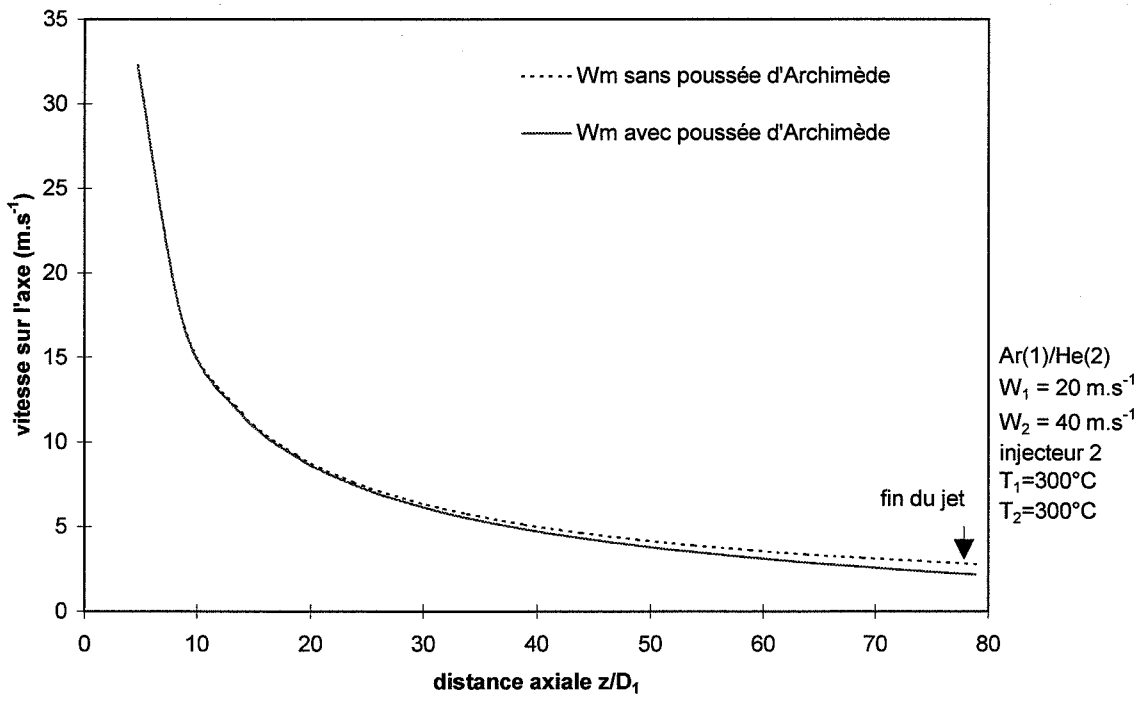


Figure 4.8 : Evolution de la vitesse théorique sur l'axe en fonction de la distance axiale

IV.1.2. Mésomélange

La description du développement des couches de macromélange ne permet pas d'accéder directement à la composition du mélange car ces couches constituent elles-mêmes un sous-ensemble hétérogène (cf chapitre 1). La modélisation du mésomélange a pour but d'accéder à cette composition.

Le mésomélange dans la couche interne de la région initiale et dans la région principale a été modélisé à l'aide de la représentation proposée par CORRSIN (1964) et BALDYGA *et al* (1994, 1995, 1997). Elle consiste à décrire l'évolution de la variance des concentrations dans la zone de mélange. En l'absence de source, les concentrations tendent vers les concentrations moyennes et la variance tend vers zéro. Le principal phénomène pris en compte pour quantifier la décroissance de la variance est la dispersion inertielle-convective des tourbillons.

Le début de la région principale est caractérisé par la fusion de la couche de mélange interne et de la couche de mélange externe. Nous avons considéré ce phénomène comme le mésomélange du contenu de la couche interne avec le reste du jet. Pour le représenter, nous nous sommes ramenés au mélange de deux constituants seulement pour ne pas multiplier les sous-ensembles : le contenu de la couche interne d'une part et tout le reste d'autre part. On peut en effet admettre que les volumes de gaz purs issus de la région initiale, qui représentent une proportion réduite du débit total, sont rapidement consommés en l'absence de source. Une prise en compte antérieure du mésomélange dans la couche externe de la région initiale apparaît ainsi inutile.

IV.1.2.1. Mésomélange dans la région initiale

Lorsque Baldyga et ses collaborateurs ont appliqué le modèle de mésomélange de Corrsin à un jet, ils ont uniquement pris en compte la région principale. Ils considéraient donc la dispersion d'une espèce B dans un milieu A, sans source de fluide pur. Cette situation leur permettait de distinguer uniquement deux sous-ensembles : les zones où B était présent et les zones où B était absent.

Dans notre cas, les espèces 1 et 2, correspondant aux espèces A et B précédentes, peuvent exister à l'état pur dans la couche de mélange, ce qui nécessite l'introduction d'un sous-ensemble supplémentaire (*figure 4.9*).

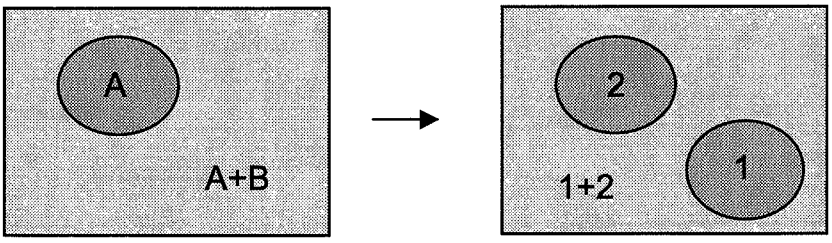


Figure 4.9 : Subdivisions du système

A l'échelle mésoscopique, on considère donc que la couche de mélange interne comprend trois types de fluides (*figure 4.10*) :

- du gaz 1 pur (débit volumique $Q_1(z)$, température T_1),
- du gaz 2 pur (débit volumique $Q_2(z)$, température T_2),
- un mélange de gaz 1 et 2 (débit volumique du mélange $Q_m(z) = Q_{1m}(z) + Q_{2m}(z)$, température $T(z)$).

T s'obtient par un bilan énergétique. En négligeant les phénomènes de conduction et de radiation :

$$\rho_1(I_1 - Q_1)cp_1(T - T_1) + \rho_2(I_2^{\,i} - Q_2)cp_2(T - T_2) = 0$$

$$T = \frac{\rho_1(I_1 - Q_1)cp_1T_1 + \rho_2(I_2^{\,i} - Q_2)cp_2T_2}{\rho_1(I_1 - Q_1)cp_1 + \rho_2(I_2^{\,i} - Q_2)cp_2} \qquad \text{Eq 4.15}$$

Le système est symétrique par rapport aux espèces 1 et 2.

Soit Q le débit volumique total dans la couche de mélange : $Q = Q_1 + Q_2 + Q_m$.

Entre z et z+dz, la variation de Q_i (i = 1 ou 2) est la somme de deux contributions : une décroissance par mélange et une croissance par incorporation :

$$\frac{dQ_i}{dz} = \left(\frac{dQ_i}{dz}\right)_{\text{mélange}} + \frac{dI_i}{dz}$$

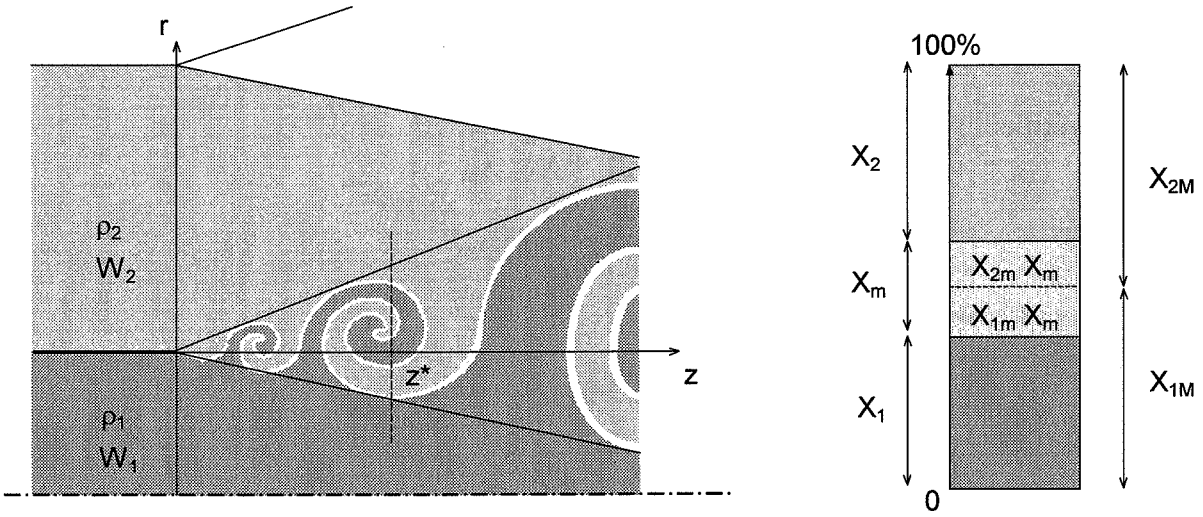


Figure 4.10 : Composition d'une couche de mélange

En première approximation, les fractions volumiques dans la couche de mélange sont supposées être uniquement fonction de z.

Soient X_1 et X_2 les fractions volumiques des gaz purs 1 et 2 dans la couche de macromélange :

$$X_1 = \frac{Q_1}{Q} \qquad X_2 = \frac{Q_2}{Q}$$

Soit X_m la fraction volumique du mésomélange :

$$X_m = \frac{Q_m}{Q}$$

Par définition :

$$X_1 + X_2 + X_m = 1$$

Soient X_{1m} et X_{2m} les fractions volumiques des gaz 1 et 2 dans le volume de mésomélange :

$$X_{1m} = \frac{Q_{1m}}{Q_m} \qquad X_{2m} = \frac{Q_{2m}}{Q_m}$$

Pour un système non réactif :

$$X_{1m} + X_{2m} = 1$$

Soient X_{1M} et X_{2M} les fractions volumiques moyennes des gaz (1) et (2) dans la couche de macromélange :

$$X_{1M} = \frac{Q_{1M}(z)}{Q(z)} \qquad X_{2M} = \frac{Q_{2M}(z)}{Q(z)}$$

Elles vérifient :

$$X_{1M} = X_1 + X_{1m} X_m$$

$$X_{2M} = X_2 + X_{2m} X_m$$

Pour un système non réactif :

$$X_{1M} + X_{2M} = 1$$

L'objectif de la modélisation du mésomélange est la détermination de $Q(z)$, $X_1(z)$, $X_2(z)$, $X_{1m}(z)$ et $X_{2m}(z)$ pour tout z.

Nous considérerons que la description du mésomélange par la loi d'évolution de Corrsin s'applique séparément aux deux sous-ensembles (système 1 = mélange + gaz pur 1) et (système 2 = mélange + gaz pur 2), sans intervention dans chaque cas des zones où les gaz purs sont absents (*figure 4.11*). On retrouve dans ce cas une subdivision voisine de celle proposée par Baldyga et ses collaborateurs. Cette hypothèse revient à supposer que les paquets

de gaz pur i (i=1 ou i=2) se dispersent dans le mélange sans interaction avec les paquets de gaz pur j (j≠i).

On obtient par cette méthode les flux instantanés de gaz purs vers le volume de mélange. La variation du volume de mélange est la somme des contributions des deux sous-systèmes.

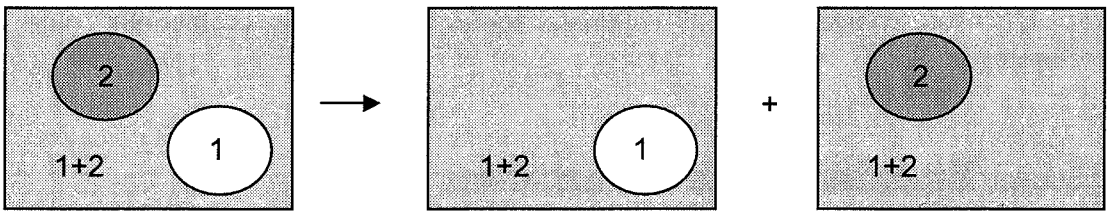


Figure 4.11 : Sous-systèmes de la seconde représentation

La variance de la concentration de l'espèce 1 à l'abscisse z s'écrit :

$$\sigma_1^{\,2} = \frac{X_1}{X_1+X_m}\left(1-\frac{X_{1M}}{X_1+X_m}\right)^2 + \frac{X_m}{X_1+X_m}\left(X_{1m}-\frac{X_{1M}}{X_1+X_m}\right)^2$$
$$= \frac{Q_1}{Q_1+Q_m}\left(1-\frac{Q_{1M}}{Q_1+Q_m}\right)^2 + \frac{Q_m}{Q_1+Q_m}\left(\frac{Q_{1m}}{Q_m}-\frac{Q_{1M}}{Q_1+Q_m}\right)^2$$

Après calculs, le taux de décroissance de la variance de ce système par mélange, en l'absence d'incorporation, s'écrit (système fermé avec Q et Q_{1M} constants) :

$$\left(\frac{d\sigma_1^{\,2}}{dz}\right)_{\text{mélange}} = \frac{1}{Q_m+Q_1}\left[\frac{T_m}{T_1}\left(\frac{Q_{1m}}{Q_m}-1\right)^2 + \left(1-\frac{T_m}{T_1}\right)\left(\frac{Q_{1m}}{Q_m+Q_1}-1\right)^2\right]\left(\frac{dQ_1}{dz}\right)_{\text{mélange}}$$

On évalue la décroissance de la variance à l'aide de la loi de Corrsin (équation 1.43) :

$$\left(\frac{d\sigma_1^{\,2}}{dz}\right)_{\text{mélange}} = -\frac{\sigma_1^{\,2}}{w_S\tau_S}$$

On en déduit l'évolution de Q_1 par mélange. La même démarche s'applique au système 2.

On obtient deux équations d'évolution non couplées. Aucune hypothèse de fermeture n'est nécessaire.

$$\left(\frac{dQ_1}{dz}\right)_{\text{mélange}} = -(Q_m+Q_1)\left[\frac{T_m}{T_1}(X_{1m}-1)^2 + \left(1-\frac{T_m}{T_1}\right)\left(\frac{X_{1m}X_m}{X_1+X_m}-1\right)^2\right]^{-1}\frac{\sigma_1^{\,2}}{w_S\tau_S} \qquad \text{Eq 4.19}$$

$$\left(\frac{dQ_2}{dz}\right)_{\text{mélange}} = -\left(Q_m + Q_2\right)\left[\frac{T_m}{T_2}\left(X_{2m} - 1\right)^2 + \left(1 - \frac{T_m}{T_2}\right)\left(\frac{X_{2m}X_m}{X_2 + X_m} - 1\right)^2\right]^{-1} \frac{\sigma_2^{\,2}}{w_S \tau_S} \quad \text{Eq 4.20}$$

En conclusion, si toutes les grandeurs et fractions volumiques définies plus haut (Q, Q_{1M}, Q_{2M}, X_{1M}, X_{2M}, Q_1, Q_2, X_1, X_2, Q_{1m}, Q_{2m}, X_{1m}, X_{2m}) sont connues à z donné et si les fonctions $I_1(z)$ et $I_2^1(z)$ sont connues, on peut déterminer toutes les grandeurs et fractions volumiques à l'abscisse z+dz.

IV.1.2.2. Mésomélange dans la région principale

Dans la région principale, le principe de la représentation du mésomélange est le même que dans la région initiale mais une discrétisation radiale du jet permet d'affiner la représentation en ce qui concerne les vitesses et les concentrations moyennes.

On subdivise donc le jet en anneaux centrés sur l'axe et on applique la loi de Corrsin séparément à chaque anneau. Les rayons des anneaux sont déterminés de façon qu'à travers chacun d'eux s'écoule le même débit volumique de gaz 1 ou de gaz 2. On considère que les échanges de 1 et 2 entre anneaux sont négligeables.

Dans la région initiale et dans la région de transition, du fait de la présence de tourbillons macroscopiques, un volume matériel de gaz peut être entraîné d'une limite à l'autre de la couche de mélange, ce qui justifie l'utilisation d'une vitesse axiale moyenne w_S. Dans la région principale, les vitesses radiales deviennent faibles. Un volume matériel de gaz situé au voisinage de l'axe y reste ; il se déplace donc avec une vitesse axiale plus importante qu'un volume matériel situé en périphérie du jet. Une représentation des vitesses avec un profil gaussien (cf chapitre 1) permet d'évaluer la vitesse moyenne dans chaque anneau.

Un profil gaussien de concentration est également employé pour calculer les concentrations moyennes dans chaque anneau.

Soit B le gaz 1 ou 2.

Si on choisit une discrétisation en n anneaux, les rayons r_{i-1} et r_i de l'anneau i vérifient :

$$\int_0^{r_{i-1}} 2\pi r\, w(r,z)\, X_{BM}(r,z)\, dr = \frac{(i-1)}{n} S_P w_P X_{BP}$$

$$\int_0^{r_i} 2\pi r\, w(r,z)\, X_{BM}(r,z)\, dr = \frac{i}{n} S_P w_P X_{BP}$$

où S_P est la section du jet dans la section de transition
w_P est la vitesse moyenne du jet dans la section de transition
X_{BP} fraction volumique moyenne en B dans la section de transition

Dans l'anneau i, la vitesse axiale moyenne est :

$$\overline{w}_{(i)}(z) = \frac{1}{\pi(r_i^2 - r_{i-1}^2)} \int_{ri-1}^{ri} w(r,z)\,2\pi r dr \qquad \text{Eq 4.21}$$

La fraction volumique moyenne en B est :

$$X_{BM(i)}(z) = \frac{1}{\pi(r_i^2 - r_{i-1}^2)} \int_{ri-1}^{ri} X_{BM}(r,z)\,2\pi r dr \qquad \text{Eq 4.22}$$

On exprime la variance de B (ou celle du complémentaire de B) en considérant que B n'existe plus à l'état pur dans la région principale en l'absence de source, et on applique la relation de Corrsin à chaque anneau :

$$\sigma_{B(i)}^2 = \left(1 - X_{Bm(i)}\right)\left(0 - X_{BM(i)}\right)^2 + X_{Bm(i)}\left(\frac{X_{BM(i)}}{X_{Bm(i)}} - X_{BM(i)}\right)^2$$

$$\sigma_{B(i)}^2 = \left(1 - \frac{Q_{Bm(i)}}{Q_{(i)}}\right)\left(0 - \frac{Q_{BM(i)}}{Q_{(i)}}\right)^2 + \frac{Q_{Bm(i)}}{Q_{(i)}}\left(\frac{Q_{BM(i)}}{Q_{Bm(i)}} - \frac{Q_{BM(i)}}{Q_{(i)}}\right)^2 \qquad \text{Eq 4.23}$$

$$\left(\frac{d\sigma_{B(i)}^2}{dz}\right)_{mélange} = -\frac{\sigma_{B(i)}^2}{\overline{w}_{(i)}\tau_{S(i)}} \qquad \text{Eq 4.24}$$

Le débit $Q_{(i)}$ est connu par intégration du profil de vitesses entre les limites de l'anneau i. $Q_{BM(i)}$ est le produit de $X_{BM(i)}$ par $Q_{(i)}$. Les grandeurs de l'équation 4.24 sont exprimés à l'aide des équations 4.21 et 4.23. Toutes les grandeurs étant connues à l'exception de la dérivée de $Q_{Bm(i)}$, on en déduit une équation d'évolution de $Q_{Bm(i)}$.

IV.1.2.3. Evaluation de la durée caractéristique du mélange

Les développements précédents nécessitent une évaluation de la durée caractéristique τ_S du mélange. Celle-ci est évaluée à partir de l'expression proposée par Corrsin dans le cas $Sc \leq 1$ (équation 1.44), en utilisant l'équation 1.47 pour éliminer ε et l'équation 1.35 pour introduire les échelles intégrales. On obtient :

$$\tau_S \approx \frac{0{,}13}{(3 - Sc^2)} \frac{\lambda_f^2}{\nu} \left(\frac{L_c}{L_f}\right)^{2/3}$$

Région principale

D'après HINZE (1975), la micro-échelle de Taylor dans la région principale d'un jet simple croît linéairement avec z. BALDYGA *et al* (1997) proposent la relation suivante :

$$\lambda_f \approx c_1 \, z \, Re^{-0.5}$$

où c_1 est une constante environ égale à 1 (les auteurs proposent une valeur entre 0,88 à 1,07).
z peut éventuellement être corrigé de l'origine virtuelle.

Comme BALDYGA *et al* (1997), nous considérerons que le rapport L_f/L_c des échelles intégrales est environ égal à 1.

On obtient ainsi une expression indépendante de la viscosité :

$$\tau_S \approx \frac{0{,}13\, c_1^{\,2}}{(3-Sc^2)} \frac{z^2}{W_{ref} D_{ref}} \qquad \text{Eq 4.25}$$

Dans la section de transition et la région principale, les valeurs de W_{ref} et D_{ref} correspondant au jet équivalent (sur le modèle des équations 1.33 et 1.34) semblent les mieux adaptées.

Couche interne de la région initiale

La similarité impose une proportionnalité entre λ_f et z dans la couche de mélange d'un jet simple. Nous supposerons donc qu'une relation semblable à la précédente est vérifiée :

$$\lambda_f = c_2 \, z Re^{-0,5}$$

avec $c_2 \approx c_1$.

D'où

$$\tau_S \approx \frac{0{,}13\, c_2^{\,2}}{(3-Sc^2)} \frac{z^2}{W_{ref} D_{ref}} \qquad \text{Eq 4.26}$$

Pour la couche interne, nous utiliserons une vitesse équivalente symétrique par rapport aux deux gaz :

$$W_{ref} = \frac{\rho_1 W_1 + \rho_2 W_2}{\rho_1 + \rho_2}$$

Nous utiliserons $D_{ref} = D_1$ pour avoir continuité des relations obtenues pour la région principale et la couche de mélange dans le cas d'un jet simple (W_2=0).

IV.1.3. Micromélange

Le micromélange a été représenté suivant le modèle de BALDYGA *et al* (1989).

Le nombre de Schmidt étant très inférieur à 4000, nous avons considéré que l'étape d'incorporation dans les tourbillons de micromélange est l'étape limitante (E-model, cf chapitre 1).

$$\frac{dQ_\mu}{dt} = E\,Q_\mu\left(1-\frac{Q_\mu}{Q_m}\right) \qquad \text{Eq. 1.60}$$

avec Q_μ : débit de micromélange
Q_m : débit de mésomélange

$$E = 0{,}058\sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \qquad \text{Eq. 1.58}$$

Le taux de dissipation de l'énergie turbulente ε doit être évalué pour la région principale d'un jet coaxial et pour la couche interne de la région initiale.

Région principale

Une expression du taux de dissipation de l'énergie turbulente ε est proposée ci-dessous pour la région principale d'un jet double non réactif.

ε assure la dissipation de l'énergie cinétique des deux jets coaxiaux entre la section de l'injecteur et l'infini. En première approximation, nous tiendrons compte uniquement de la dissipation dans la région principale, à partir d'une abscisse d strictement positive (la dissipation dans la région initiale est négligée par rapport à la dissipation dans la région principale).

Rappelons que pour un jet simple, ZIMMERMANN (1993) propose une courbe d'évolution de ε assez complexe dans la région initiale et présentant un minimum nul.

En écrivant que l'énergie dissipée par le jet est exactement égale à l'énergie initiale en z=0, on obtient :

$$\frac{\rho_1 W_1^2}{2}\frac{\pi D_1^2}{4}W_1 + \frac{\rho_2 W_2^2}{2}\frac{\pi\left(D_2^2 - D_1^2\right)}{4}W_2 = \int_d^\infty \varepsilon(z)\rho(z)S(z)\,dz$$

d est l'abscisse de la section de transition mesurée à partir de l'origine virtuelle du jet. Pour un jet double, on peut proposer une expression pour d de la forme :

$$d \approx 2D_2 + 10D_1$$

Cette approximation est notamment en accord avec les ordres de grandeur présentés par BURESTI *et al* (1994, 1998).

Supposons que ε est de la même forme que pour un jet simple :

$$\varepsilon = \frac{k_\varepsilon}{z^4}$$

où k_ε est une constante.

La section S(z) est connue pour un jet non réactif :

$$S(z) = \pi\alpha^2 z^2$$

La masse volumique ρ(z) est donnée par :

$$\rho(z) = \frac{1}{Q(z)}\left[\rho_1 W_1 \frac{\pi D_1^2}{4} + \rho_2 W_2 \frac{\pi\left(D_2^2 - D_1^2\right)}{4} + \rho_a\left(Q(z)\frac{T_a}{T} - W_1 \frac{\pi D_1^2}{4}\frac{T_a}{T_1} - W_2 \frac{\pi\left(D_2^2 - D_1^2\right)}{4}\frac{T_a}{T_2}\right)\right]$$

Pour z suffisamment grand :

$$\rho(z) \approx \rho_a$$

On obtient :

$$\frac{\rho_1 W_1^2}{2}\frac{\pi D_1^2}{4} W_1 + \frac{\rho_2 W_2^2}{2}\frac{\pi\left(D_2^2 - D_1^2\right)}{4} W_2 \approx \int_d^\infty \frac{k_\varepsilon}{z^4}\rho_a\, \pi\alpha^2 z^2\, dz$$

D'où :

$$k_\varepsilon \approx \frac{D_2 + 5D_1}{4\rho_a\alpha^2}\left(\rho_1 W_1^3 D_1^2 + \rho_2 W_2^3\left(D_2^2 - D_1^2\right)\right)$$

Soit

$$\varepsilon \approx \frac{\left(D_2 + 5D_1\right)\left(\rho_1 W_1^3 D_1^2 + \rho_2 W_2^3\left(D_2^2 - D_1^2\right)\right)}{4\rho_a\alpha^2 z^4} \qquad \text{Eq 4.27}$$

<u>Remarque :</u>

Pour un jet simple, les termes relatifs au jet périphérique sont nuls. On retrouve une expression semblable à celle de ZIMMERMANN (1993) :

$$\varepsilon \approx \frac{C'_\varepsilon\, W_1^3 D_1^3}{z^4}$$

avec $C'_\varepsilon = \dfrac{\left(d/D_1\right)}{8\alpha^2}$

Une valeur de C'_ε de l'ordre de 50 telle que Zimmermann la propose correspondrait à d≈20 D_1, ce qui apparaît un peu élevé.

Pour d = 7 D_1, on obtient une valeur de la constante de proportionnalité de l'ordre de 17.

Couche interne de la région initiale

L'évaluation de ε dans la région initiale est délicate. Une fonction telle que celle proposée par Zimmermann pour un jet simple n'est pas adaptée car la valeur de ε qui nous intéresse est relative à la couche de mélange uniquement.

A partir des résultats précédents et des équations 1.35 et 1.47, on peut proposer une évaluation du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente par la relation :

$$\varepsilon \approx 9000 \frac{\nu^3 L_f^{\,2}}{\lambda_f^{\,6}}$$

D'après BALDYGA *et al* (1994), l'échelle intégrale des fluctuations de vitesses sur l'axe d'un jet croît linéairement le long du jet suivant :

$$L_f = 0{,}0385\ z$$

La similarité impose également une proportionnalité entre L_f et z dans la couche interne. La relation précédente sera donc étendue à la couche interne.

On obtient ainsi pour la couche de mélange interne :

$$\varepsilon \approx \frac{13}{c_2^{\,6}} \frac{W_{ref}^3 D_{ref}^3}{z^4} \qquad \text{Eq 4.28}$$

avec $D_{ref} = D_1$ et $W_{ref} = \dfrac{\rho_1 W_1 + \rho_2 W_2}{\rho_1 + \rho_2}$

La forme de ε dans la couche de mélange interne serait semblable à la forme proposée pour la région principale, ce qui n'est pas surprenant puisqu'on a étendu à la couche de mélange les formes de L_f et λ_f valables dans la région principale. La valeur de la constante de proportionnalité dépend de c_2. Pour $c_2 = 1{,}07$, elle vaut 9, pour $c_2 = 0{,}88$, elle vaut 28 (*figure 4.12*).

Pour un jet simple, on obtient pour la couche de mélange une expression semblable à celle de Zimmermann pour la région principale, avec à nouveau une constante de proportionnalité plus faible que celle proposée par cet auteur.

La modélisation des différents types de mélange permet en particulier de quantifier le débit volumique de macro-, méso- et micromélange dans la couche interne. La courbe suivante (*figure 4.13*) présente le débit volumique en fonction de la distance à l'injecteur. Le macromélange est ici représenté par le modèle de type Viswanathan-Taylor.

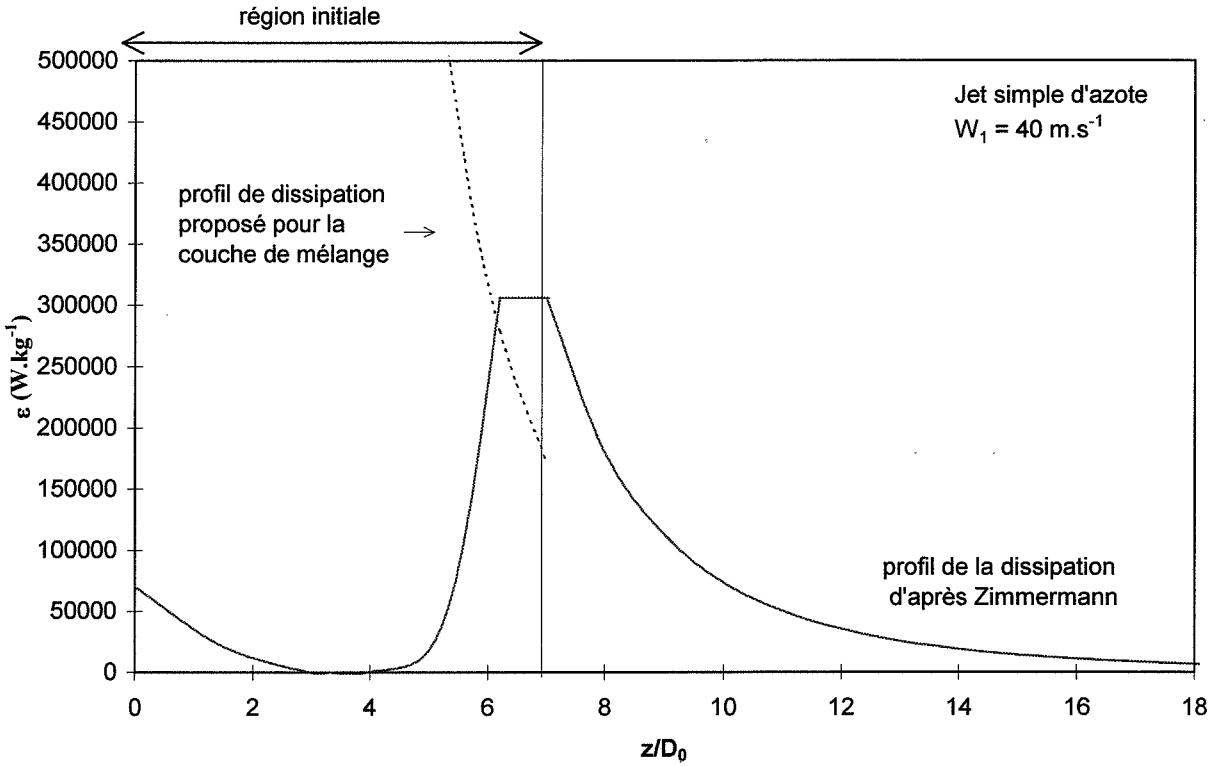


Figure 4.12 : Evolution de la dissipation de l'énergie turbulente dans le jet

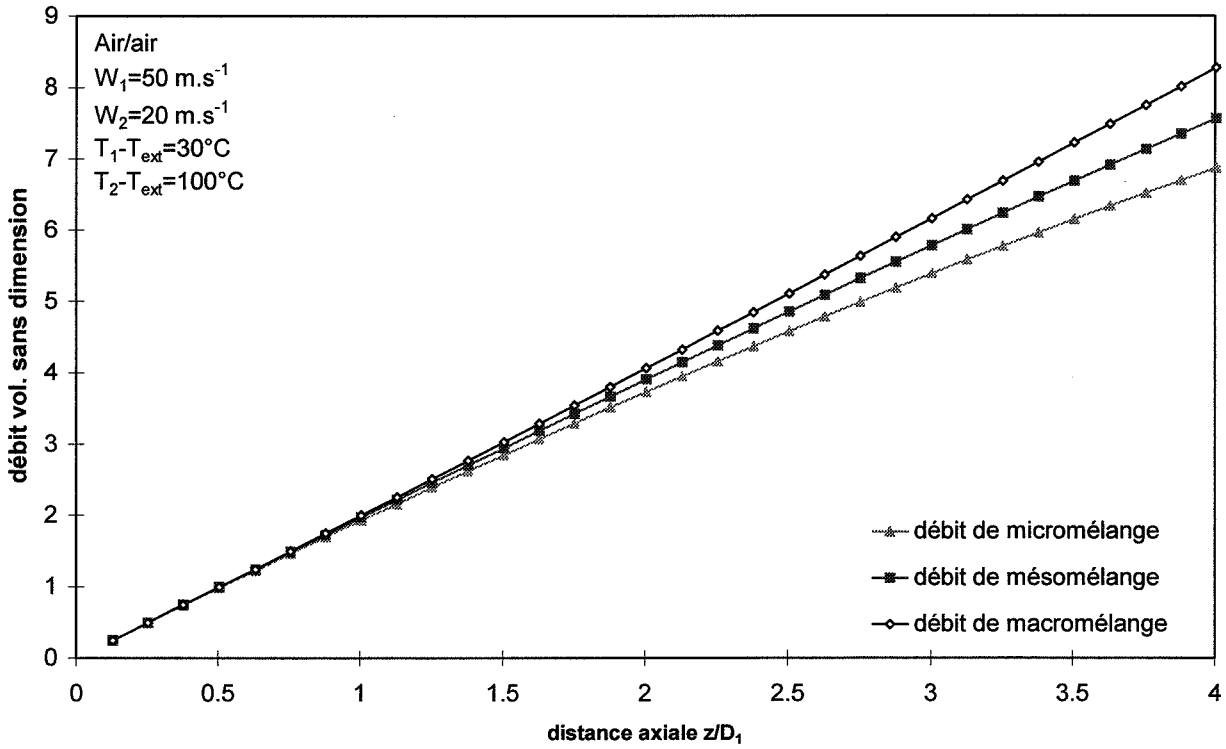


Figure 4.13 : Evolution des débits volumiques dans la couche interne en fonction de la distance axiale

Pour le cas présenté, le micromélange et le mésomélange apparaissent instantanés au voisinage de l'injecteur car leurs durées caractéristiques τ_S et E^{-1} tendent vers zéro. Les débits de micro-, méso- et macromélange sont ainsi confondus.

A partir de $z/D_1=1$, les écarts entre les débits de mélange se creusent progressivement car les durées caractéristiques de micromélange et de mésomélange croissent rapidement avec z (équations 4.26 et 1.58).

IV.1.4. Formation des particules

La formation des particules se décompose en plusieurs étapes successives : la réaction chimique, la germination et la croissance des particules.

Réaction

Dans le cadre de cette étude, la réaction est supposée non limitante par rapport aux phénomènes de mélange, c'est-à-dire que l'on considère que la vitesse de réaction est infinie. Cette hypothèse a déjà été utilisée par BOUTIN-LACOMBE (1995).

Germination

Nous utiliserons la même représentation de la germination que ULRICH (1971) et XIONG *et al* (1991). Pour les composés qui nous intéressent, la germination est considérée instantanée, avec formation de germes monomoléculaires.

Croissance

Nous ne tenons pas compte d'éventuelles réactions de surface.

D'autre part, les germes étant monomoléculaires, la croissance des particules par condensation est incluse dans la croissance par agglomération.

En définitive, le seul mode de croissance apparaît être l'agglomération.

Nous avons utilisé une représentation discrète telle que celle présentée dans le chapitre 1 (cf équation 1.64). Chaque noyau d'agglomération est la somme d'un noyau brownien (moléculaire ou continu) et d'un noyau turbulent (équations 1.67 à 1.70).

Dans le cas des matériaux formés, compte tenu des résultats des observations par microscopie électronique à balayage, nous avons supposé que les agglomérats ont une dimension fractale de volume égale à 3 (particules sphériques), c'est-à-dire que la coalescence complète des particules est instantanée.

L'agglomération dans le jet ainsi que l'agglomération dans l'enceinte ont été prises en compte.

Partition de la région principale

La définition de plusieurs anneaux dans la région principale permet de traiter plus finement le mélange des gaz. Le traitement est simple pour un jet non réactif car l'utilisation de profils moyens de concentration évite d'avoir à tenir compte des échanges de matière entre anneaux.

Dans le cas d'un jet réactif contenant des particules, on ne peut plus se contenter de profils moyens car il faut tenir compte de la distribution granulométrique dans chaque anneau et des échanges de particules entre anneaux. Pour éviter d'introduire des hypothèses de modélisation supplémentaires dont l'utilité n'est pas démontrée, nous n'avons pas distingué plusieurs anneaux. Pour quantifier les diverses grandeurs physiques qui interviennent dans la modélisation (W, ρ, ε...), nous utilisons donc les valeurs moyennes dans une section.

IV.2. SIMULATIONS NUMERIQUES

Caractéristiques physiques des systèmes :

Les capacités calorifiques à pression constantes et les viscosités dynamiques des systèmes gaz-solides interviennent dans les calculs. L'évolution de ces grandeurs en fonction de la température a été évaluée pour les composants purs à l'aide d'un code de calcul. Les valeurs relatives aux divers mélanges sont déduites des valeurs des composants purs par les relations suivantes (PERRY, 1984) :

- Pour les capacités calorifiques à pression constante, la valeur associée au système est la moyenne pondérée par les fractions massiques des valeurs des composants purs.

- Pour les viscosités dynamiques, la valeur associée au système est une moyenne pondérée des viscosités dynamiques des différents composants gazeux :

$$\mu_{mix} = \sum_i \frac{\mu_i X_i}{\left(\sum_j \Phi_{ij} X_j\right)} \qquad \text{Eq 4.29}$$

avec

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1+\sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1+\frac{M_i}{M_j}\right)\right]^{1/2}}$$

Notons que la valeur théorique obtenue par cette méthode peut s'écarter de la réalité en présence d'hélium.

Développement macroscopique du jet

A partir des équations présentées précédemment, il est possible de simuler le développement d'un jet coaxial double pour des conditions opératoires et une géométrie d'injecteur données. Les intégrales β_{ij} qui interviennent dans les équations sont calculées par une méthode numérique de type "méthode des rectangles". Les valeurs de la demi-épaisseur b sont déterminées par une méthode de type "méthode de Newton".

L'épaisseur initiale des couches de mélange est toujours supposée nulle.

Lorsque l'épaisseur e_1 des parois de l'injecteur n'est pas négligeable, la position radiale de la couche de mélange pour z=0 dépend des flux de quantité de mouvement des gaz. D'après ABRAMOVICH (1963), si $\rho_1 W_1^2 >> \rho_2 W_2^2$ elle est située à $r=0{,}5\ D_1$, alors que pour $\rho_1 W_1^2 << \rho_2 W_2^2$ elle est située à $r=0{,}5\ D_1 + e_1$. Pour retrouver ces résultats dans les conditions limites évoqués, nous proposons pour la position initiale une fonction linéaire du rapport des flux de quantité de mouvement :

$$r = 0{,}5\,D_1 + \left(\frac{\rho_2 W_2^{\,2}}{\rho_1 W_1^{\,2} + \rho_2 W_2^{\,2}}\right) e_1 \qquad \text{Eq 4.30}$$

L'influence de la réaction sur le développement des couches de mélange a été supposée faible. Si cette hypothèse devait être mise en défaut, on pourrait envisager de remplacer les caractéristiques réelles de vitesses et de masses volumiques par des caractéristiques virtuelles inspirées de la méthode de VAN TIGGELEN (1968) (cf chapitre 1, équation 1.32).

Agglomération

L'agglomération a été représentée de façon discrète. L'évolution du nombre de particules dans chaque classe est calculée par la méthode proposée par KUSTERS (1991).

Le type du noyau d'agglomération brownien (moléculaire ou continu) est basé sur la valeur du rayon moyen des deux particules concernées $0{,}5\ (r_i+r_j)$.

Signalons que XIONG *et al* (1991) utilisent quant à eux la moyenne harmonique des noyaux moléculaire et continu.

Une discrétisation en 40 classes est apparue suffisante. Elle permet de prendre en compte les particules de 0 à 2,5 µm. Les classes ont été définies suivant la méthode de HOUNSLOW *et al* (1988) et SPICER *et al* (1996) définie au chapitre 1.

Pour un pas d'espace donné, une subdivision en plusieurs pas de temps est éventuellement effectuée de façon à garantir pour chaque pas de temps une modification de la quantité relative de particules primaires (germes) inférieure à 10^{-8} (procédure de conservation de la masse).

Les mesures expérimentales de distributions granulométriques portent sur les particules formées par agglomération dans le jet puis dans l'enceinte de confinement. L'agglomération dans l'enceinte a donc été modélisée également. Nous avons utilisé comme volume d'expansion le volume de convection du nuage, correspondant au cylindre contenant le jet.

L'organigramme simplifié du programme est présenté ci-dessous (*figure 4.14, annexe 4.3*). Il ne nécessite aucun paramètre ajustable.

La validité du modèle sera examinée par une confrontation des résultats théoriques et expérimentaux en ce qui concerne :

- la longueur du cône secondaire,
- les largeurs et positions des couches de mélange dans la région initiale,
- les distributions granulométriques finales de particules formées par réaction dans le jet.

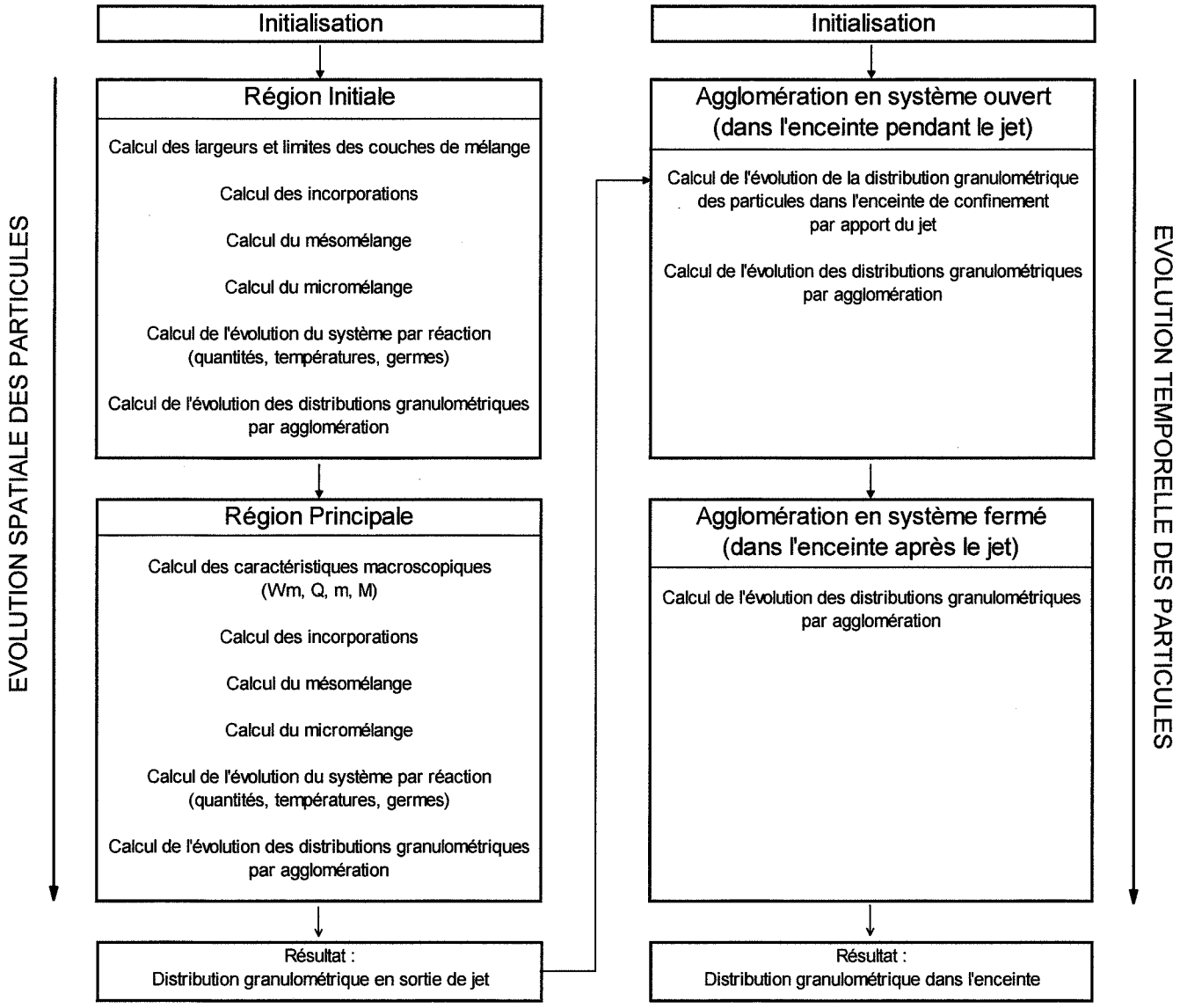


Figure 4.14 : Organigramme du programme

IV.3. CONFRONTATION A L'EXPERIENCE

IV.3.1. Développement des couches de mélange dans la région initiale

IV.3.1.1. Longueur du cône secondaire

Des résultats du modèle sont présentés sur les figures suivantes.

La limite du jet est représentée par une courbe de tendance continue. En fait, les limites calculées présentent une discontinuité entre la région initiale et la région principale car les références de vitesse changent lorsque l'on passe d'une zone à l'autre. La courbe continue présentée se superpose aux limites calculées lorsque z tend vers zéro et vers l'infini.

Pour les jets air/air, les résultats théoriques semblent globalement sous-estimer le développement des couches de mélange pour les deux rapports de vitesses $W_2/W_1 = 0,5$ *(figure 4.15)* et $W_2/W_1 = 2$ *(figure 4.17)*. Les longueurs des cônes de gaz purs sont ainsi surestimées. L'écart entre expérience et théorie semble moins important pour un cisaillement plus marqué $W_2/W_1=0,33$ (*figure 4.19*). Pour les jets argon/hélium, les résultats théoriques semblent également sous-estimer le développement des couches de mélange (*figures 4.16 et 4.18*).

A la fois pour les jets air/air et argon/hélium, les modèles théoriques prévoient des longueurs de cône secondaire plus élevées dans le cas $W_1=20$ m.s^{-1} et $W_2=40$ m.s^{-1} ($W_2/W_1=2$) par rapport au cas $W_1=40$ m.s^{-1} et $W_2=20$ m.s^{-1} ($W_2/W_1=0,5$) (*figures 4.15 à 4.18*). Ce résultat qualitatif est en accord avec les mesures expérimentales.

Pour les jets air/air, les modélisations basées sur le cisaillement donnent des résultats voisins dans tous les cas (Viswanathan-Prandtl, Viswanathan-Taylor, Abramovich), comme le montrent notamment les figures 4.15 et 4.17.

Dans le cas des jets hélium/argon, les modélisations inspirées des travaux de Viswanathan donnent des résultats voisins pour des contraintes de cisaillement basées sur les théories de Prandtl ou Taylor. L'accord modèle-expérience est un peu meilleur avec l'expression des contraintes de Reynolds proposée par Taylor.

Les modélisations inspirées des travaux de Abramovich aboutissent à des longueurs de cône secondaires plus faibles que celles données par la méthode analytique du fait d'un développement plus rapide de la couche externe, qui semble parfois surestimé (*figure 4.20*). On obtient ainsi des longueurs plus proches des valeurs mesurées. Par contre, la méthode phénoménologique semble sous-estimer le développement de la couche interne, particulièrement pour $W_2/W_1 = 0,75$ *(figure 4.20)*. En fait, aucune donnée bibliographique ne permet de supposer que l'approche phénoménologique de Abramovich peut être étendue aux cas de gaz de masses volumiques très différentes. L'approche de Viswanathan sera donc privilégiée par la suite, en utilisant l'expression des contraintes proposée par Taylor.

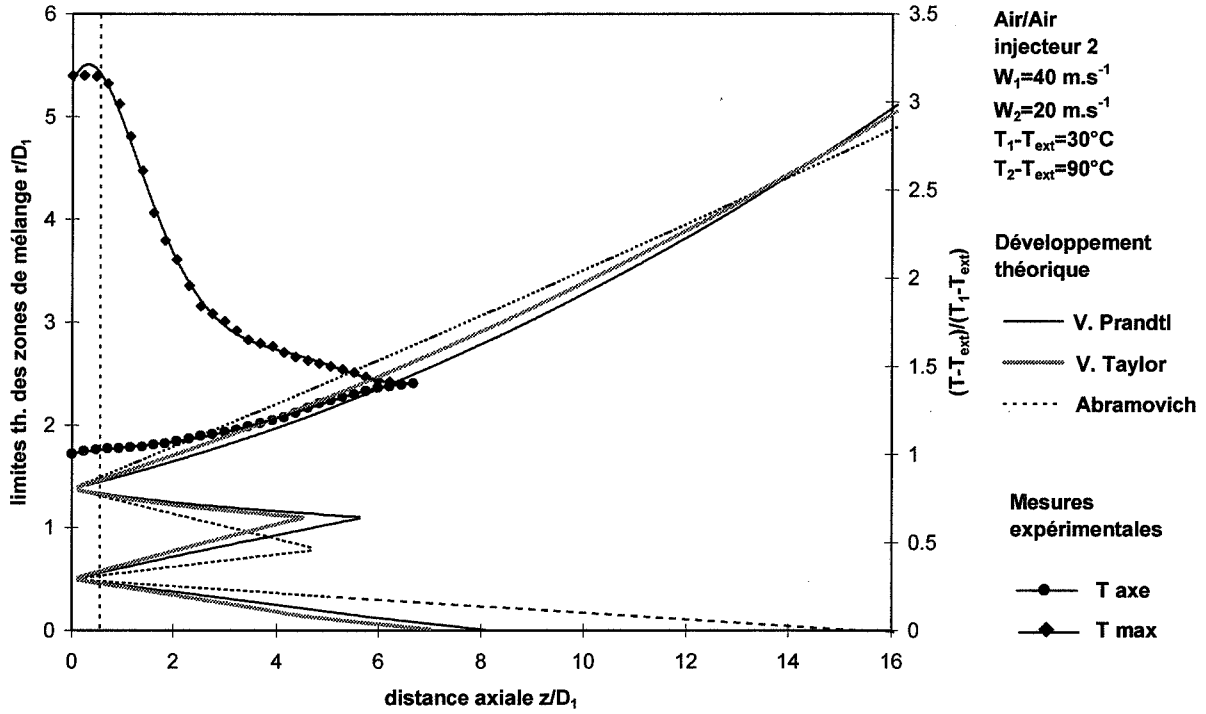


Figure 4.15 : Comparaison entre modélisations et mesures : jet air/air (W_2/W_1=0,5)

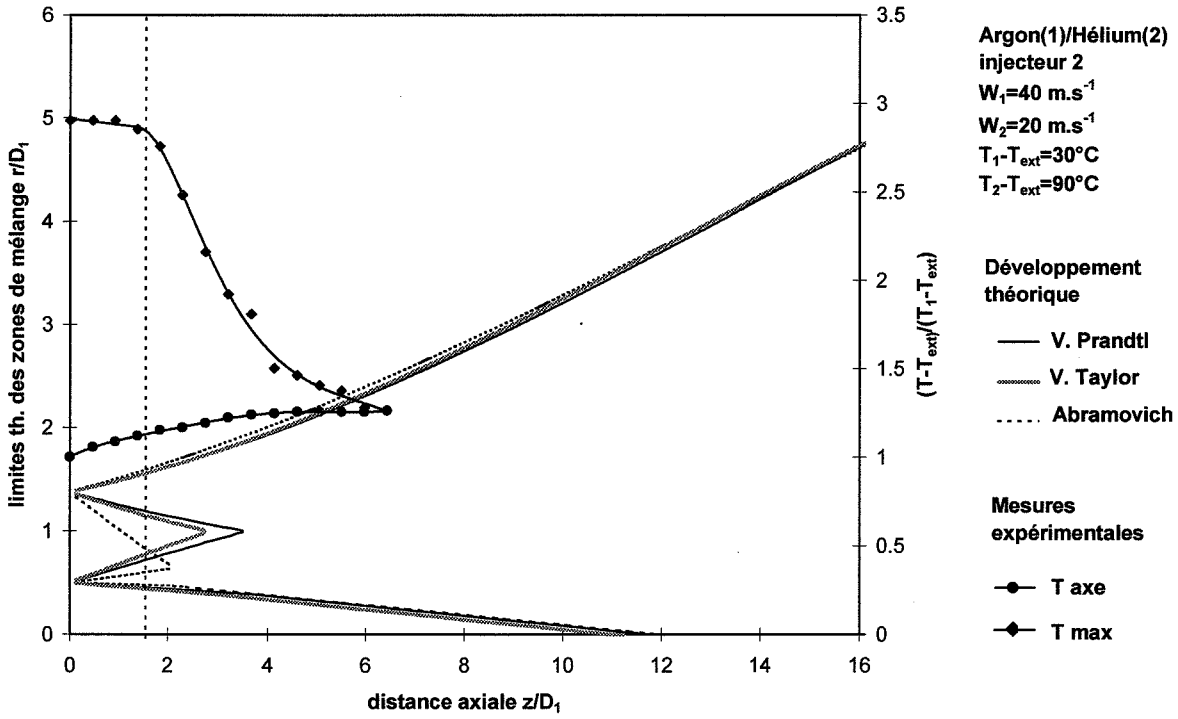


Figure 4.16 : Comparaison entre modélisations et mesures : jet hélium/argon (W_2/W_1=0,5)

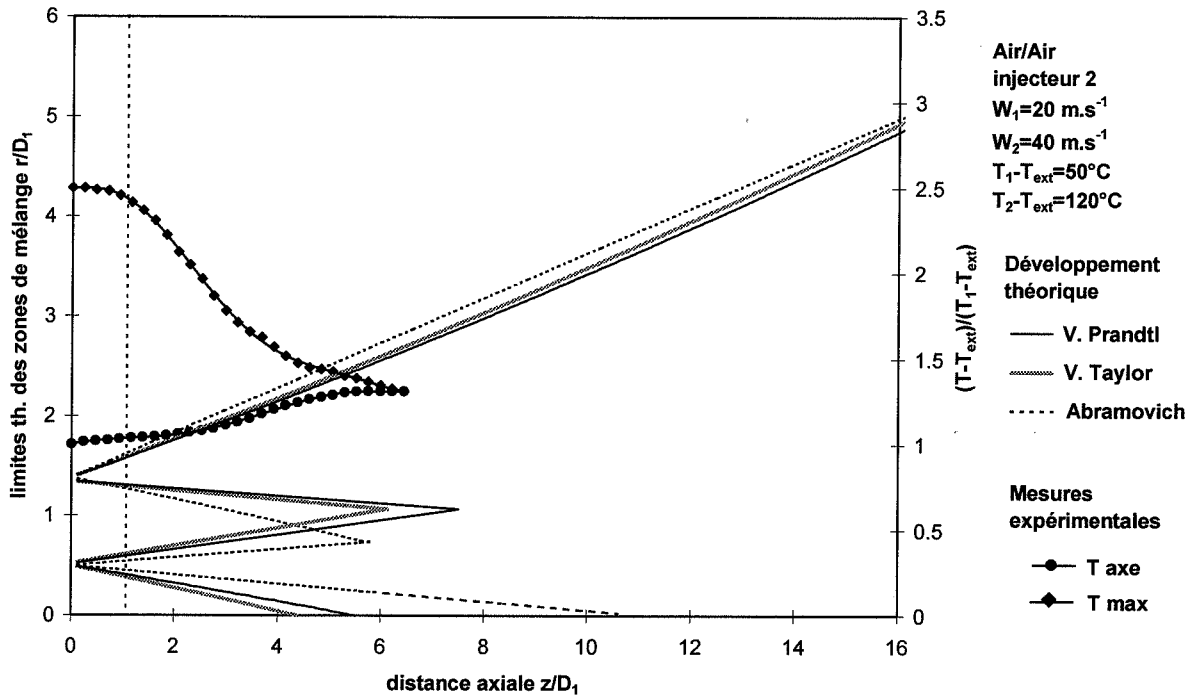


Figure 4.17 : Comparaison entre modélisations et mesures : jet air/air (W_2/W_1=2)

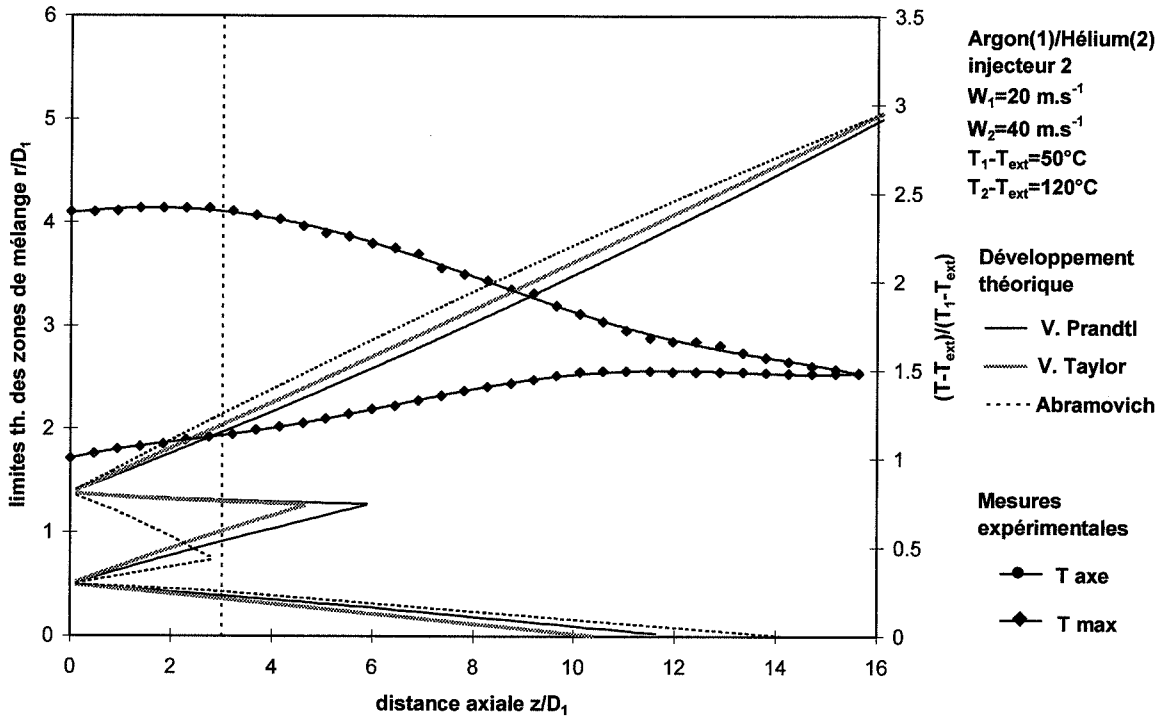


Figure 4.18 : Comparaison entre modélisations et mesures : jet hélium/argon (W_2/W_1=2)

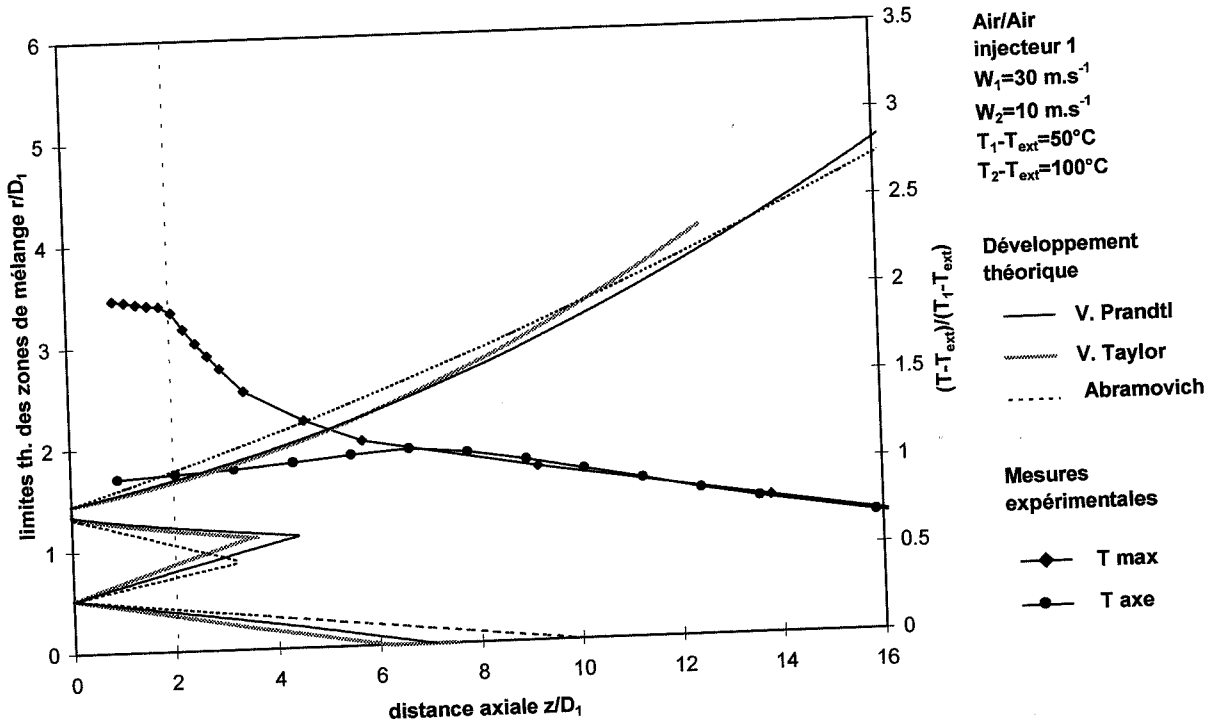


Figure 4.19 : Comparaison entre modélisations et mesures : jet air/air (W_2/W_1=0,33)

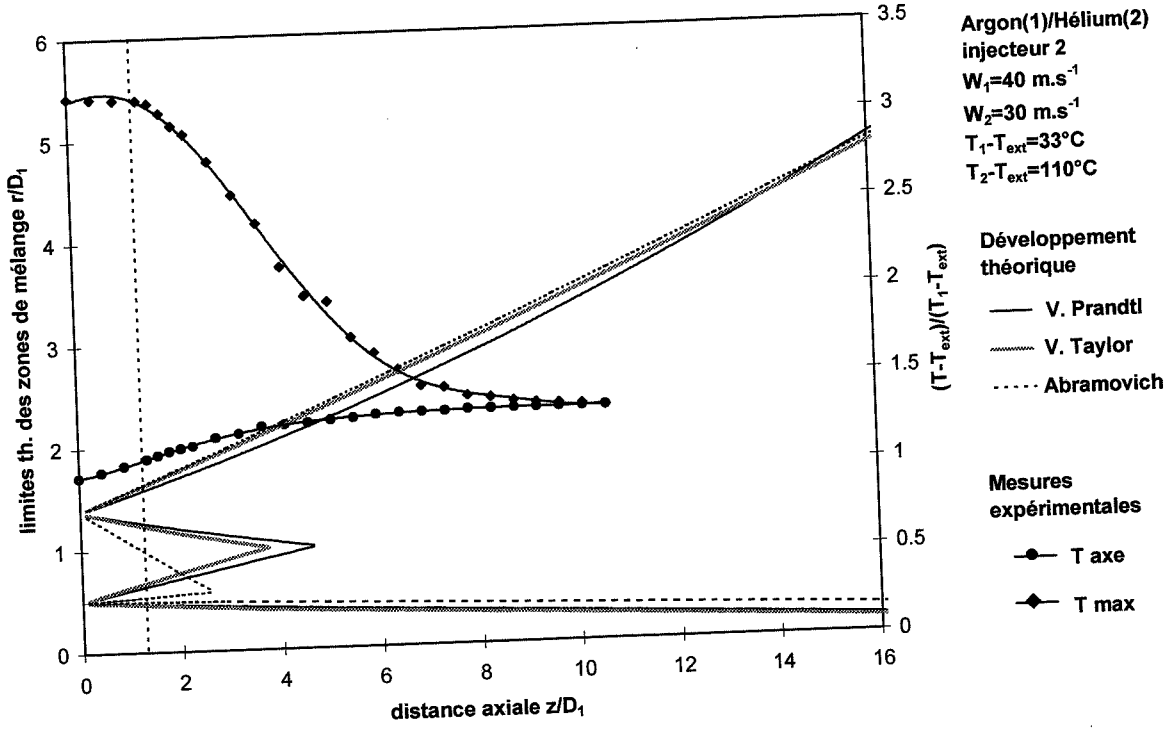


Figure 4.20 : Comparaison entre modélisation et mesures : jet hélium/argon (W_2/W_1=0,75)

L'écart entre expérience et théorie est important pour les jets air/air dans les cas W_2/W_1=0,5 et W_2/W_1=2. Les faibles longueurs expérimentales obtenues pourraient être dues à un effet de traînée plus marqué pour les jets air/air que pour les jets argon/hélium. DAHM *et al* (1993) ont en effet rapporté des résultats de Koochesfahani et Frieler faisant état d'instabilités plus importantes lorsque les densités des deux fluides sont voisines. Il est possible que le développement des couches de mélange air/air soit donc dû essentiellement à un phénomène de traînée plutôt qu'à un phénomène de cisaillement (cf chapitre 1).

IV.3.1.2. Largeur des couches de mélange

La figure suivante (*figure 4.21*) présente des résultats de modélisation (Viswanathan-Taylor) correspondant aux résultats expérimentaux de la figure 3.13. Comme dans le cas des mesures expérimentales, on constate qu'une augmentation de W_2 à W_1 fixée entraîne un élargissement de la couche de mélange externe et son éloignement de l'axe.

Les largeurs calculées sont dans l'ensemble inférieures aux largeurs mesurées (*figure 4.22*), ce qui confirme les conclusions associées aux résultats précédents (sous-estimation du développement des couches de mélange). La modélisation prend en effet en compte uniquement l'effet du cisaillement et néglige donc la contribution éventuelle d'autres phénomènes tels que le phénomène de traînée.

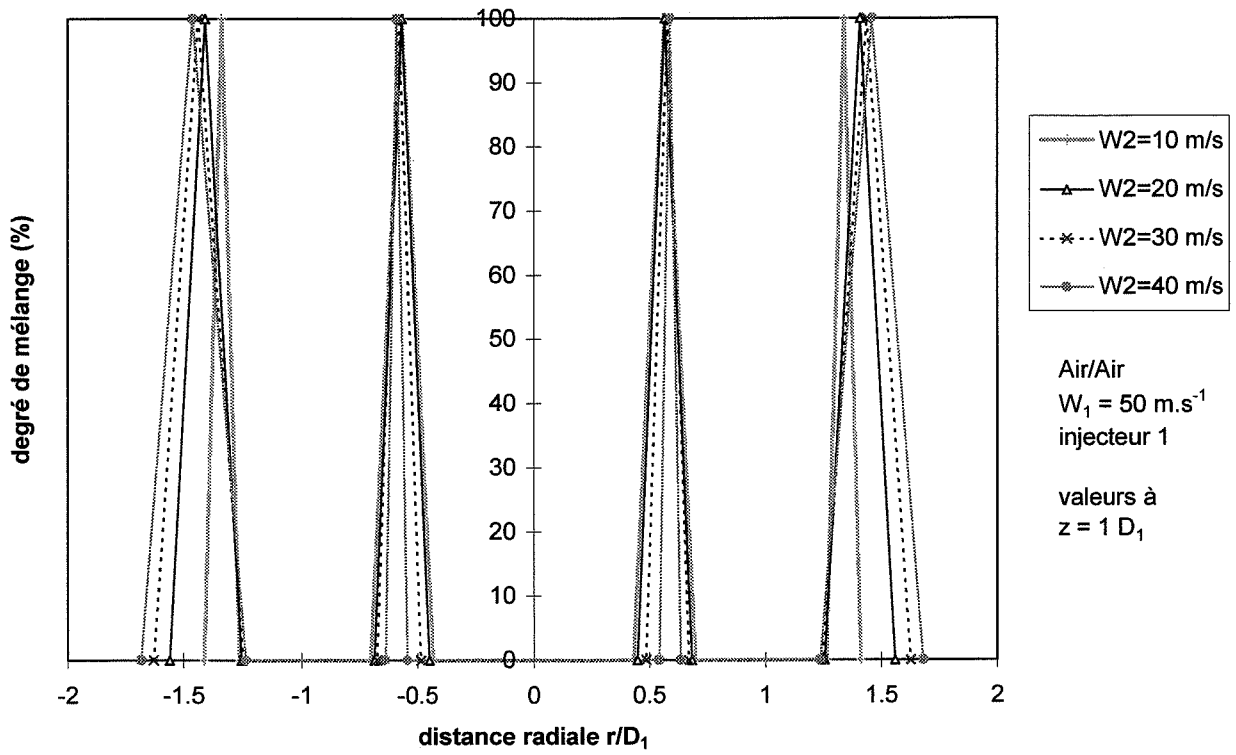


Figure 4.21 : Positions théoriques des couches de mélange en fonction de la vitesse W_2

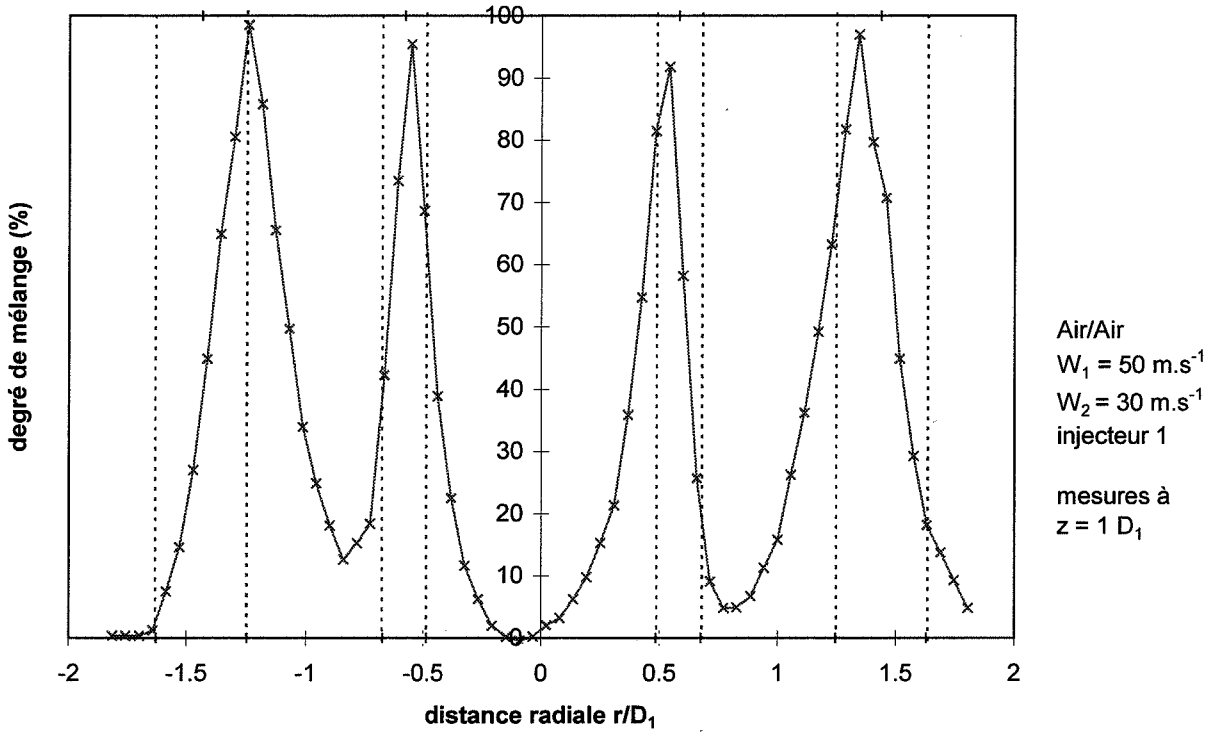


Figure 4.22 : Positions théoriques (pointillés) et expérimentales (croix) des couches de mélange pour un jet air/air

La figure 4.23 présente les positions théoriques des couches de mélange pour les injecteurs 1 (parois de 1,0 mm) et 2 (parois de 0,2 mm), à conditions de vitesses identiques. L'épaisseur d'une couche de mélange est la largeur de la zone de degré de mélange non nul. On constate que les épaisseurs des couches internes sont approximativement identiques dans les deux cas. Elles peuvent cependant présenter un faible décalage dû à la position de l'origine de la couche de mélange.

Notons que les mesures peuvent présenter quelques dissymétries dues à des défauts modérés de la symétrie des injecteurs et aux perturbations engendrées par le dispositif de mesures.

Avec le modèle de type Viswanathan-Taylor, les différences entre jets air/air et argon/hélium pour $W_2/W_1 \cong 1$ sont modérées (*figure 4.24*). Le décalage des couches externes observé sur la figure 3.12 n'est pas restitué, le développement de la couche externe du jet argon/hélium semblant légèrement sous-estimé.

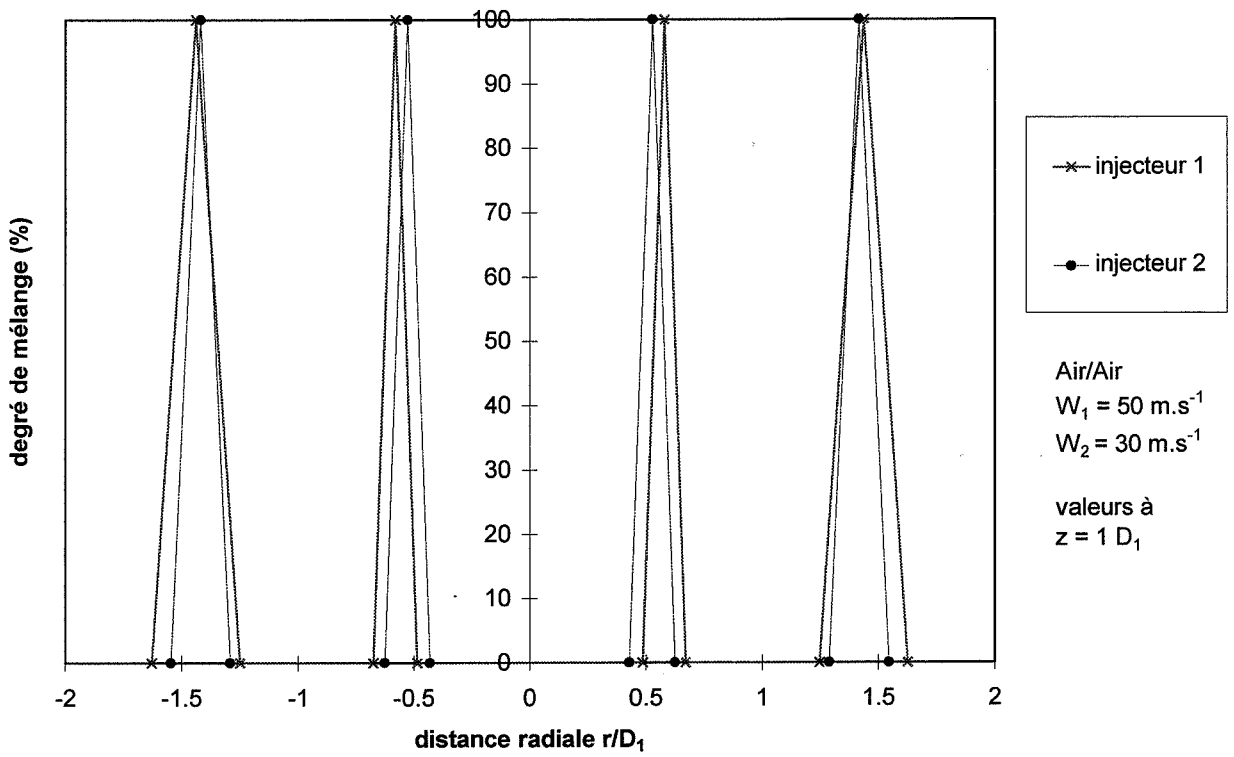


Figure 4.23 : Positions théoriques des couches de mélange pour les injecteurs 1 et 2

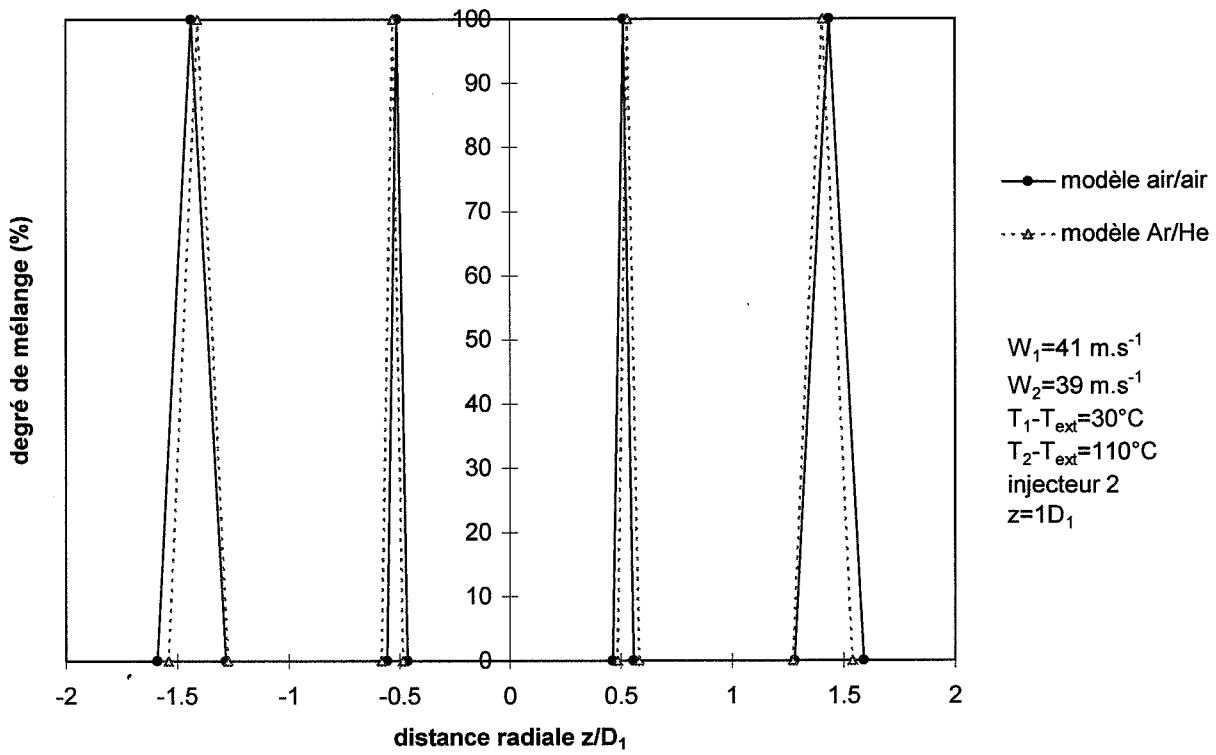


Figure 4.24 : Positions théoriques des couches de mélange pour des jets air/air et argon/hélium

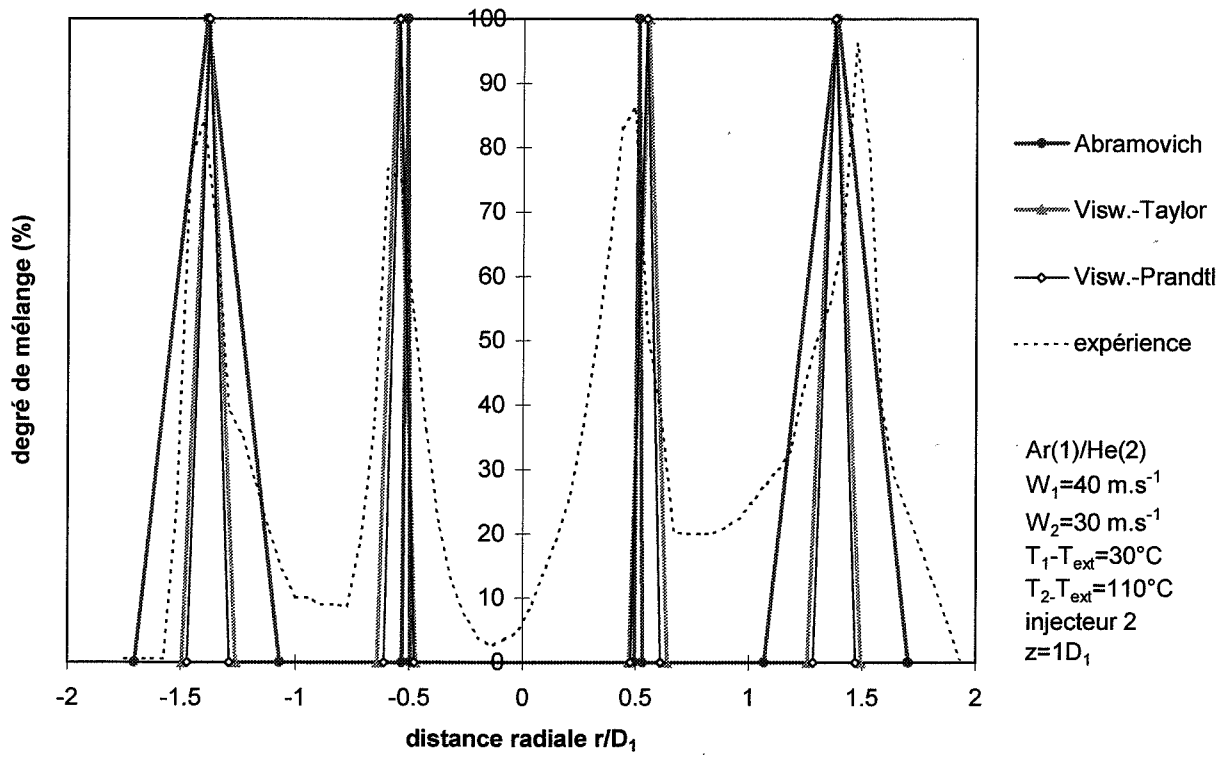


Figure 4.25 : Positions des couches de mélange pour les différentes théories

La figure 4.25 confirme le faible développement de la couche interne pour le modèle de Abramovich dans le cas d'un jet argon / hélium avec $W_1 = 40$ m.s^{-1} et $W_2 = 30$ m.s^{-1}. Par contre, le développement de la couche externe semble sur-estimé.

La prise en compte du décalage de Zhestkhov ne modifie pas sensiblement les résultats précédents.

Par la suite, les simulations relatives au modèle global (avec formation de particules) ont été effectuées en utilisant, pour la région initiale, la méthode analytique de Viswanathan et l'expression des contraintes de Reynolds proposée par Taylor.

IV.3.2. Distributions granulométriques des poudres

Les résultats théoriques peuvent être confrontés aux résultats expérimentaux par l'intermédiaire des courbes de distribution granulométrique. Un exemple de comparaison est présenté sur la figure 4.26 pour les distributions des particules 15 s après le jet.

Les courbes de distribution théoriques étant comme prévu de type log-normal, on peut en fait se contenter de comparer les diamètres moyens dp et les écart-types.

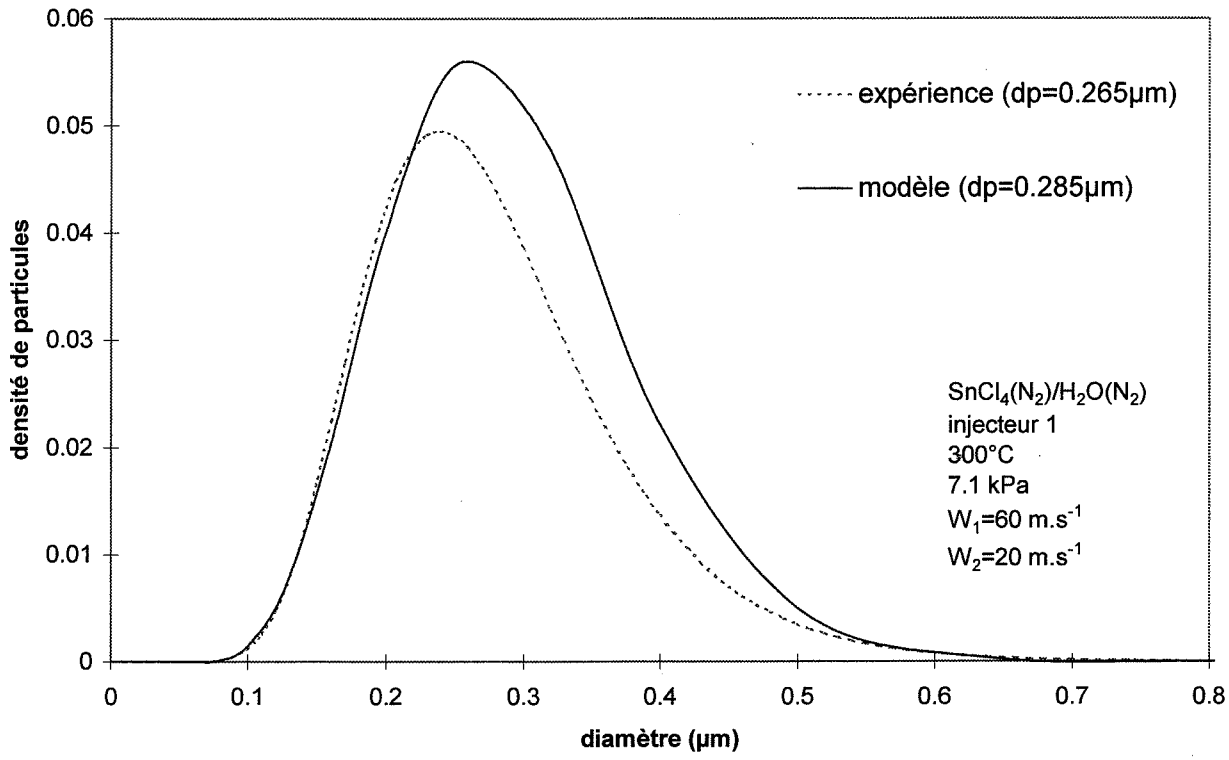


Figure 4.26 : Comparaison d'une distribution granulométrique expérimentale et d'une distribution théorique (particules 15 s après le jet)

De même que les mesures expérimentales, les distributions théoriques présentent un écart-type relatif à peu près constant. Sa valeur est de l'ordre de 0,32-0,33, c'est-à-dire presque identique à la valeur expérimentale. Par la suite, nous ne nous intéresserons donc plus qu'aux diamètres moyens des distributions.

Nous examinerons successivement les résultats correspondant à l'hydrolyse de $TiCl_4$ et ceux correspondant à l'hydrolyse de $SnCl_4$.

IV.3.2.1. Poudre obtenue par hydrolyse de $TiCl_4$

Jets simples

La méthode de mesure utilisée pour évaluer les distributions granulométriques ne permet pas de faire une mesure locale dans une section donnée du jet, parce que le signal est perturbé par d'autres phénomènes (particules dans l'enceinte, risque de dépôts sur les lentilles...) et parce que les particules dans le jet ont une taille généralement inférieure au seuil de mesure.

- *Comparaison des résultats du modèle aux données bibliographiques*

Dans le cas des jets simples, il est toutefois possible de confronter les prédictions du modèle avec celles que l'on peut déduire de la loi proposée par DELATTRE *et al* (1978) ou la loi de KOCH *et al* (1993) (équations 1.76 et 1.77).

La loi de DELATTRE est applicable dans le domaine moléculaire ($\lambda/r>5$ environ). Elle prévoit un diamètre moyen des particules proportionnel à $W_0^{-0,4}$. Elle a été validée par l'expérience.

La figure 4.27 présente une comparaison des résultats de notre modèle et de ceux déduits de l'équation 1.76, avec G=1 (absence d'interactions interparticulaires). Notre situation diffère un peu de celle de DELATTRE dans la mesure où les particules se forment au fur et à mesure de la réaction (jusqu'à $z/D_0=40$ environ) alors que l'équation 1.76 est établie pour des particules préformées. On obtient cependant un bon accord entre les prédictions du modèle et celles de DELATTRE pour $z/D_0=50$ et $z/D_0=75$. Dans cette zone du jet, les particules se trouvent dans le domaine de transition entre agglomération brownienne moléculaire et agglomération brownienne continue ($\lambda/r<5$ environ), c'est-à-dire à la limite de validité de l'équation 1.76.

Pour z/D_0 supérieur à 75, nous nous trouvons dans le domaine de l'agglomération brownienne continue et les prédictions du modèle s'écartent logiquement de celles de DELATTRE. La courbe théorique $dp=f(W_0)$ pour $z/D_0=150$ correspond à nouveau à une loi de type W_0^{-x}, mais avec une valeur de l'exposant x plus faible, approximativement égale à 0,32. Ce résultat est en accord avec la relation proposée par KOCH *et al* (1993) (équation 1.77) dans le domaine de l'agglomération brownienne continue.

En ce qui concerne la prévision des diamètres moyens des particules dans un jet simple, les résultats du modèle apparaissent donc parfaitement en accord avec les données bibliographiques.

- *Confrontation modélisation - expériences*

La figure 4.28 présente une comparaison des diamètres moyens expérimentaux obtenus pour le système $TiCl_4/H_2O$ et des résultats du modèle. La double influence de l'agglomération dans le jet puis dans l'enceinte est à prendre en compte car les mesures sont effectuées après plusieurs secondes d'agglomération dans l'enceinte.

Les ordres de grandeurs et les tendances sont satisfaisants, à la fois pour les premières particules mesurables (6 s d'agglomération dans l'enceinte pour les simulations numériques) et pour les particules 15s après le jet. Les résultats théoriques semblent toutefois surévaluer faiblement les diamètres moyens. Cet écart pourrait être dû à une surestimation de la pression partielle en réactif ($TiCl_4$) dans le gaz interne. En effet, les expérimentations avec $TiCl_4$ étaient associées à des dépôts de poudre en amont de l'injecteur, ce qui pourrait signifier que la pression partielle en $TiCl_4$ au niveau de l'injecteur était inférieure à la pression attendue. Il se peut aussi que l'indice de réfraction (2,1) utilisé pour l'exploitation des mesures ne soit pas exact.

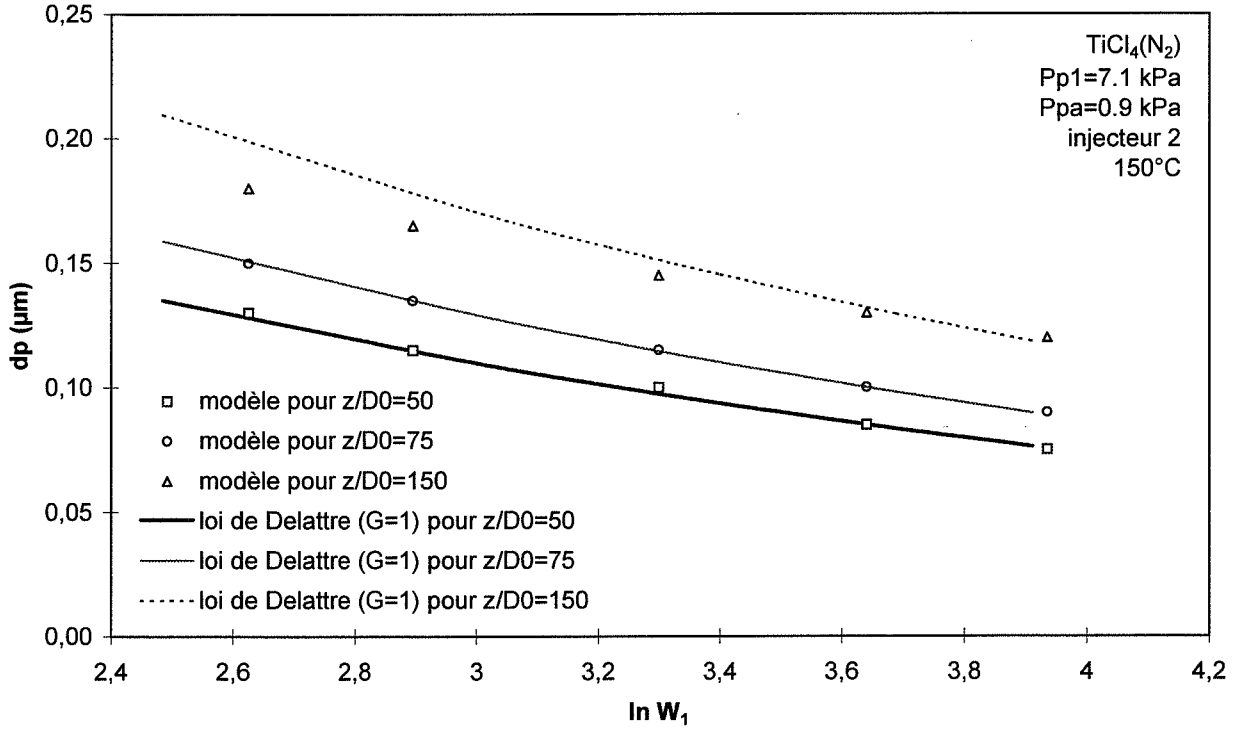


Figure 4.27 : Comparaison des résultats du modèle avec la loi de DELATTRE et al (1978) pour un jet simple (hydrolyse de $TiCl_4$)

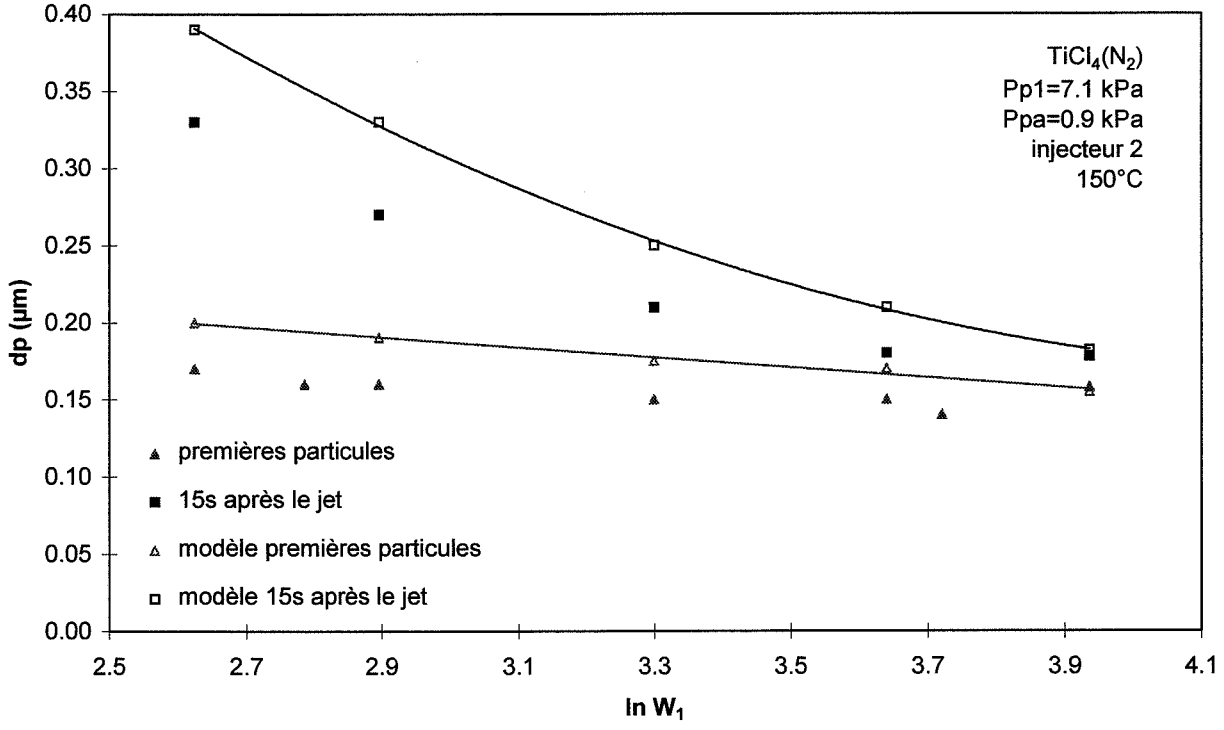


Figure 4.28 : Comparaison modèle-expérience pour un jet simple d'hydrolyse de $TiCl_4$

Jets coaxiaux doubles

Les figures 4.29 à 4.31 présentent une comparaison des résultats expérimentaux obtenus pour un jet double et des résultats théoriques simulés correspondants.

Les ordres de grandeurs obtenus par simulation numérique sont en accord avec les résultats expérimentaux, à la fois pour les premières particules mesurables et pour les particules 15 s après le jet. On observe à nouveau une surévaluation des diamètres, les explications possibles restant les mêmes que pour le cas du jet simple.

Les résultats expérimentaux font apparaître une faible variation des diamètres moyens en fonction des conditions opératoires. Cette tendance est correctement rendue par les simulations numériques.

A vitesse périphérique constante, les diamètres moyens théoriques tendent à croître lorsque W_1 croît. A valeur de W_2 fixée, la quantité de matière et les concentrations en germes monomoléculaires sont en effet quasiment proportionnelles à W_1. Or, lorsque la concentration en particules croît, la croissance par agglomération devient plus rapide.
Ces résultats sont la conséquence d'un mélange assez rapide dans le jet, ce qui semble confirmé par l'expérience dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$.

Le fait de supposer la longueur de la région initiale nulle modifie très peu les résultats théoriques car l'agglomération se produit essentiellement dans la région principale.

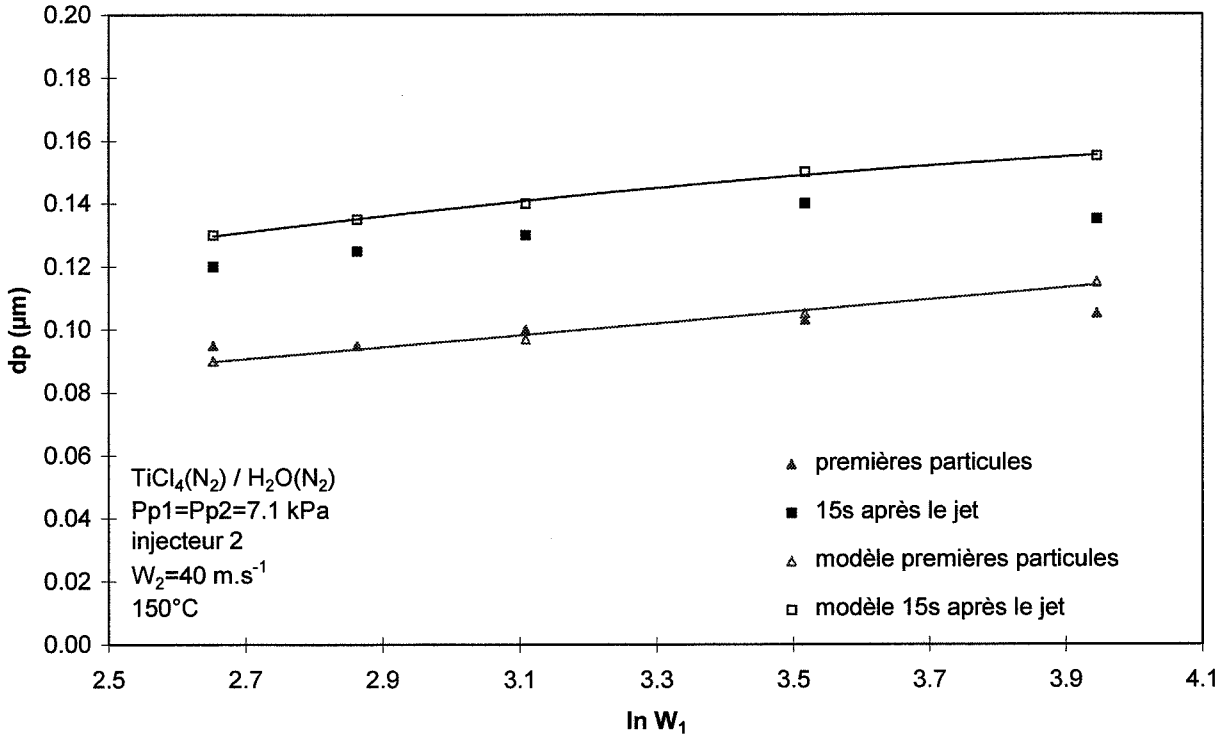


Figure 4.29 : Comparaison modèle-expérience pour un jet double d'hydrolyse de $TiCl_4$

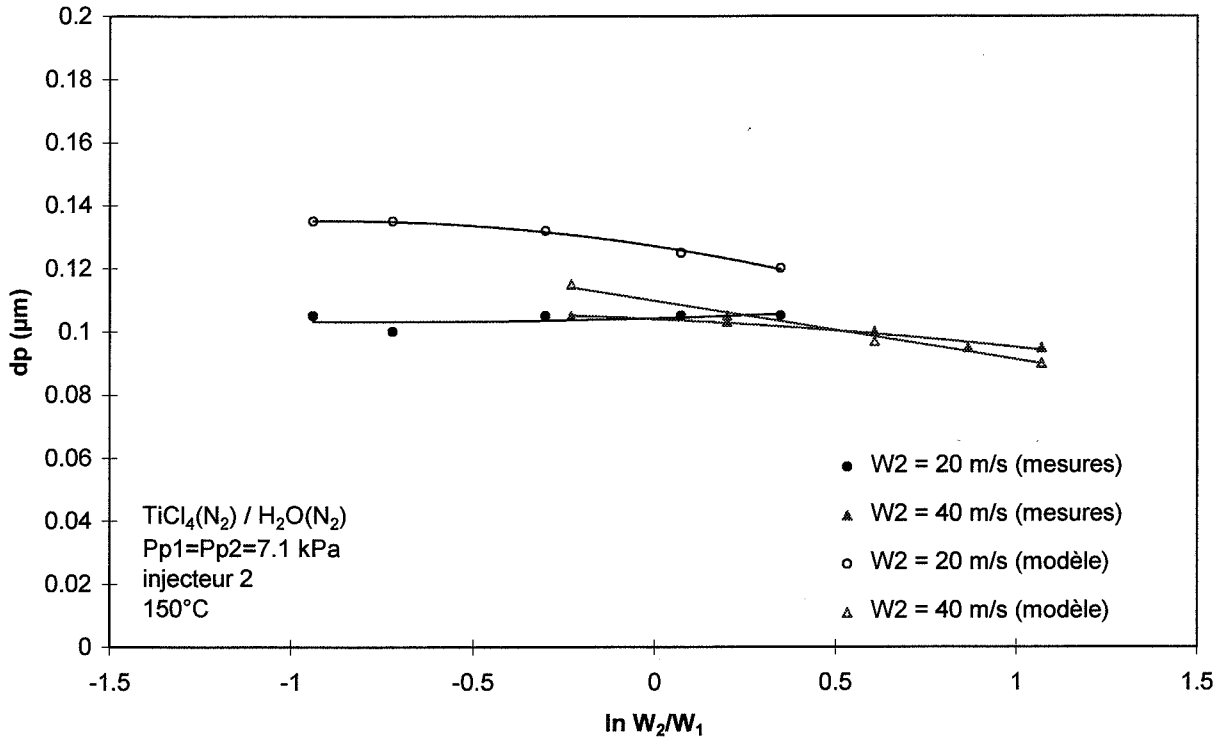


Figure 4.30 : Comparaison modèle-expérience pour un jet double - Cas des premières particules mesurables (hydrolyse de $TiCl_4$)

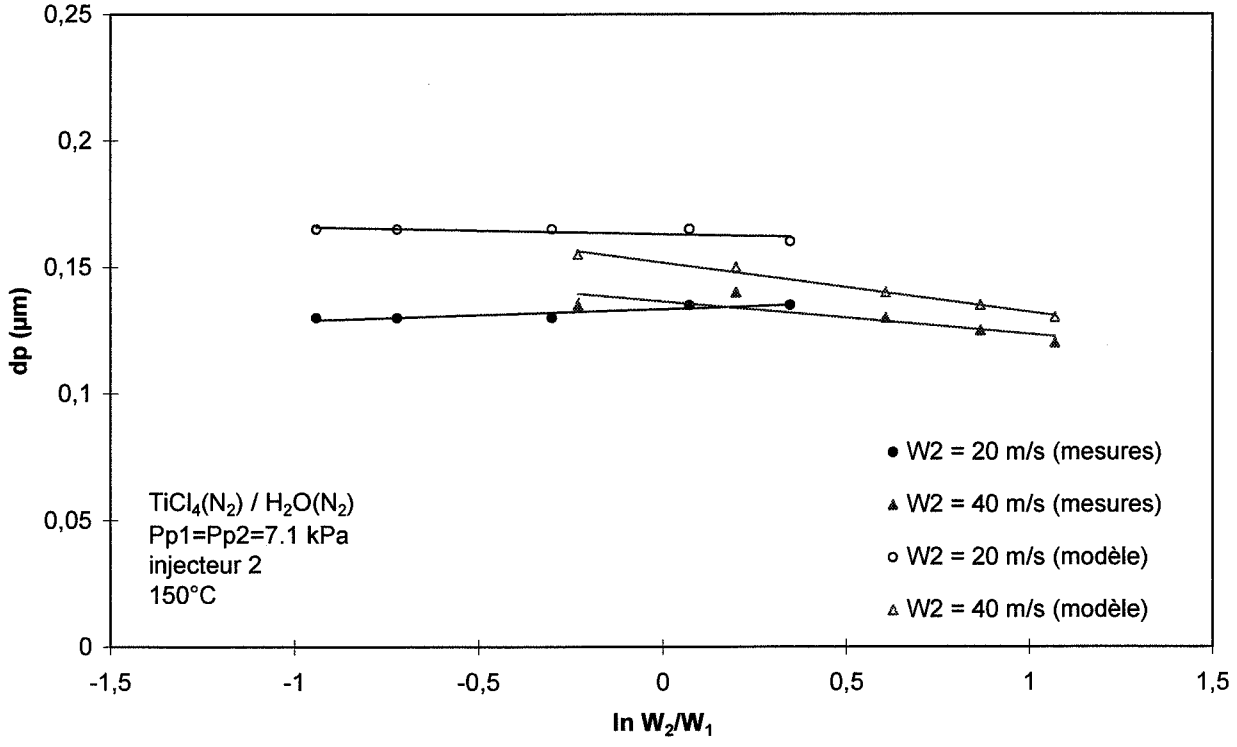


Figure 4.31 : Comparaison modèle-expérience pour un jet double - Cas des particules 15 s après le jet (hydrolyse de $TiCl_4$)

IV.3.2.2. Poudre obtenue par hydrolyse de $SnCl_4$

La présentation de résultats expérimentaux dans le chapitre 3 a mis en évidence des tendances différentes pour l'hydrolyse de $TiCl_4$ et pour l'hydrolyse de $SnCl_4$.

Nous avons constaté que le résultat de l'hydrolyse de $TiCl_4$ est prédit de façon assez satisfaisante par le modèle. Les résultats des simulations numériques relatives à l'hydrolyse de $SnCl_4$ sont présentées ci-dessous.

Jets simples

Dans le cas des jets simples, les résultats du modèle sous-estiment les diamètres moyens des particules, comme le montre la figure 4.32.

Par contre, la décroissance expérimentale des diamètres moyens avec une augmentation de la vitesse est correctement prévue par le modèle.

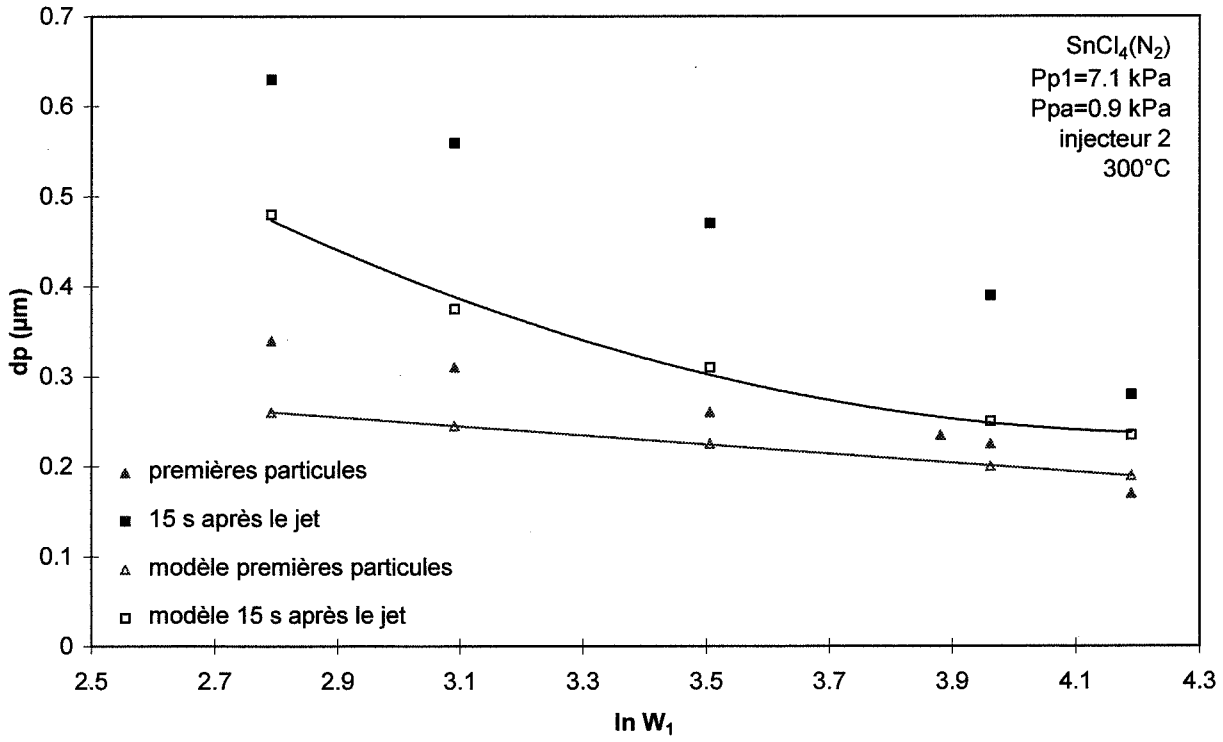


Figure 4.32 : Comparaison modèle-expérience pour les jets simples (hydrolyse de $SnCl_4$)

Jets coaxiaux doubles

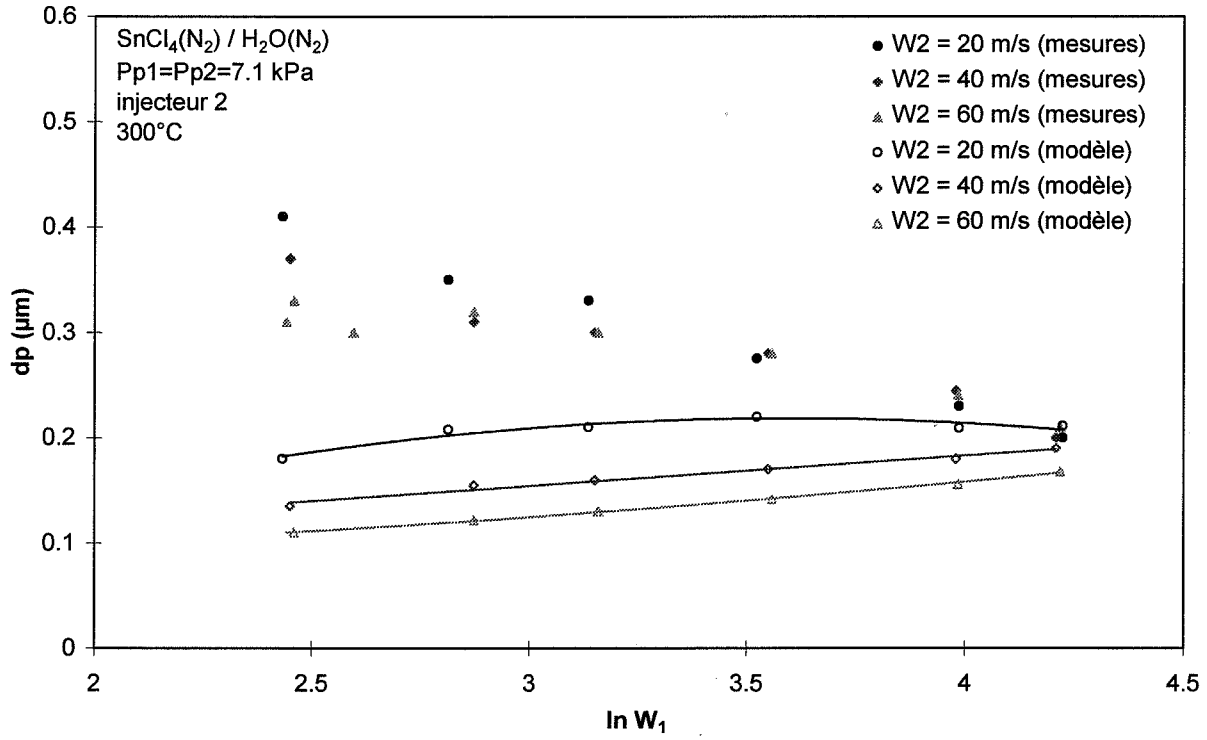
Les figurent 4.33 et 4.34 présentent une comparaison entre résultats théoriques et résultats expérimentaux dans le cas d'un jet double (injecteur 2).

Les écarts entre modèle et expérience sont modérés pour les vitesses internes les plus élevées (50 à 60 $m.s^{-1}$). Ils sont par contre importants pour les vitesses internes les plus basses (10 à 30 $m.s^{-1}$).

De plus, lorsque la vitesse périphérique n'est pas nulle (jet double), les simulations numériques à W_2 constante prévoient une croissance des diamètres moyens lorsque la vitesse interne W_1 croît alors que la tendance inverse est observée sur les résultats expérimentaux. Comme dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, la décroissance théorique prévue est due à une baisse de la fraction volumique en solide dans le jet (proportionnelle à W_1/W_2) entraînant un ralentissement de l'agglomération.

Dans le cas des résultats expérimentaux concernant l'hydrolyse de $SnCl_4$ ($W_2=0$ ou $W_2\neq0$), les valeurs des diamètres moyens indiquent une influence modérée de W_2, donc de la fraction volumique en solide. Les caractéristiques des premières particules mesurables semblent en effet dépendre essentiellement de W_1. La vitesse du gaz périphérique intervient par contre sur la taille des particules 15 s après le jet, vraisemblablement par l'intermédiaire de la longueur du jet, qui affecte fortement l'agglomération dans l'enceinte.

Dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$, la formation des particules semble donc plus complexe que dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$. Il est en particulier possible que certaines hypothèses simplificatrices utilisées jusqu'à présent (réaction et germination instantanées, absence de réactions de surface...) soient fausses. La paragraphe IV.4 propose quelques compléments de modélisation à ce sujet.



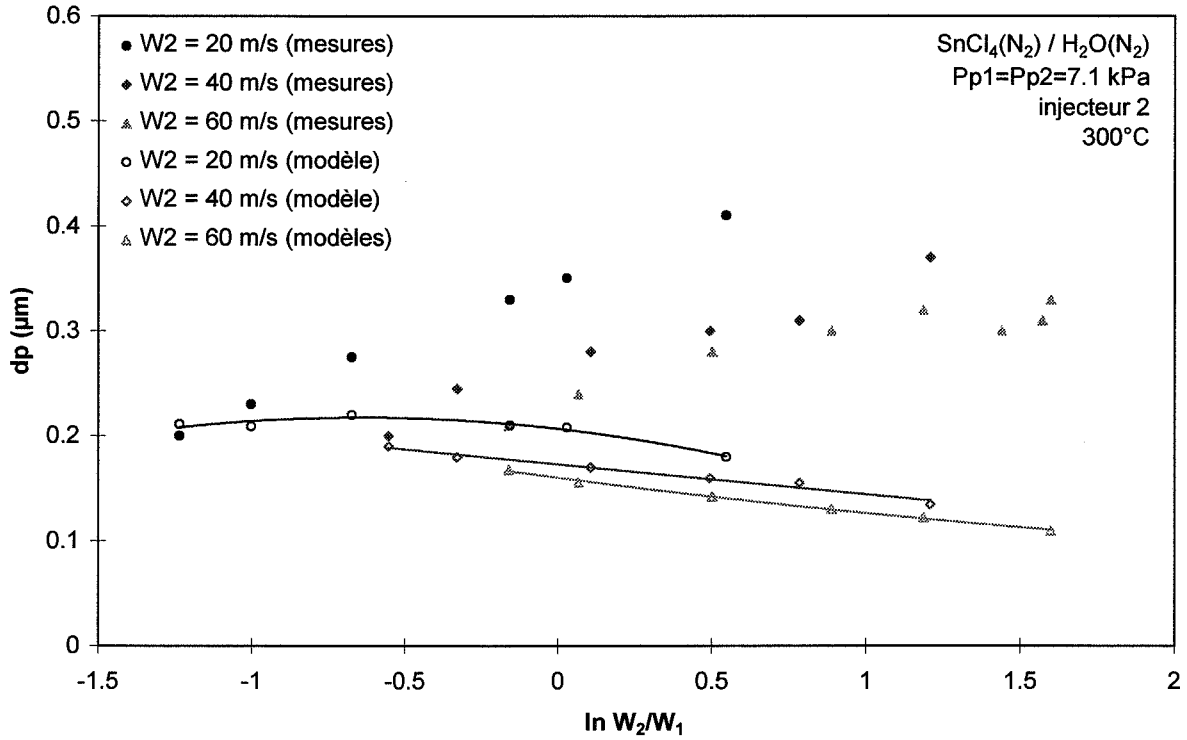


Figure 4.33 : Comparaison modèle-expérience pour les premières particules mesurables (hydrolyse de $SnCl_4$)

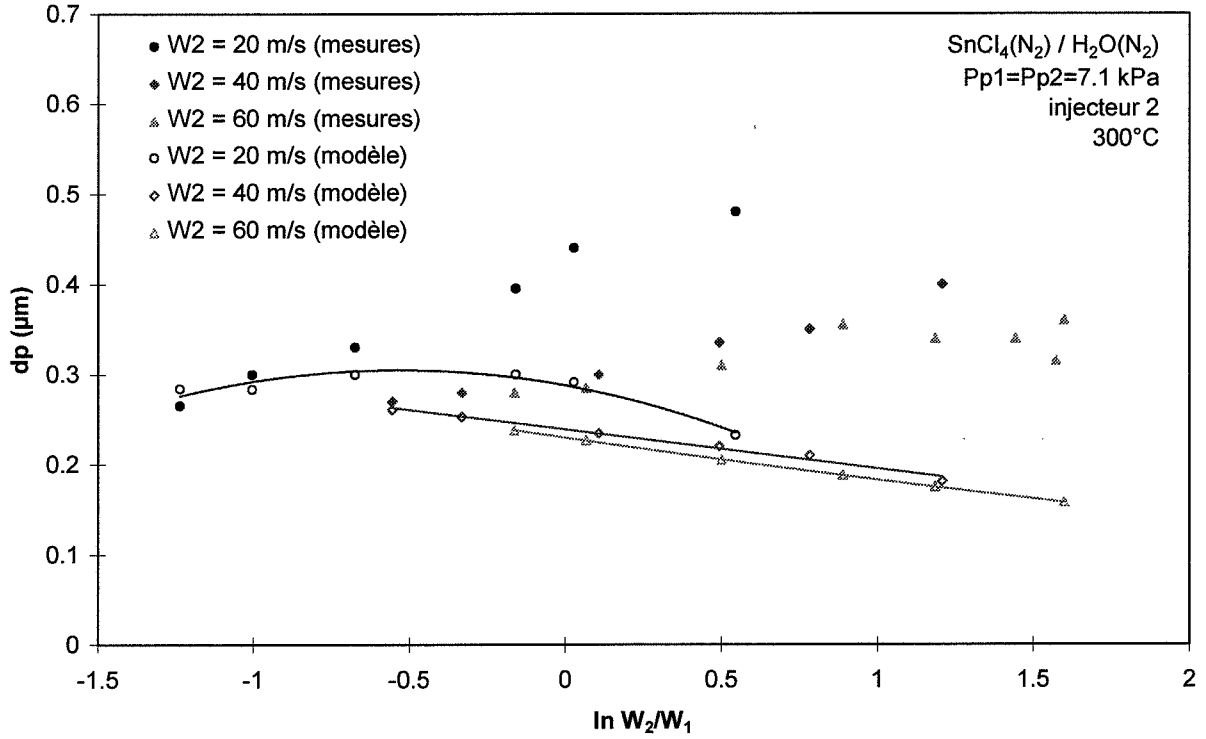


Figure 4.34 : Comparaison modèle-expérience pour les particules 15 s après le jet - dp en fonction de $ln(W_2/W_1)$ (hydrolyse de $SnCl_4$)

IV.4. Discussion

IV.4.1. Modèle d'écoulement et de mélange

Les trois étapes du mélange suivantes ont été prises en compte :

1. Le macromélange

Il s'agit de l'incorporation progressive des gaz purs dans une zone où le mélange est réalisé à l'échelle macroscopique (développement de couches de macromélange). Ce phénomène a plusieurs origines, parmi lesquelles les transferts convectifs induits par cisaillement des gaz et les effets de traînée en sortie d'injecteur. Seul l'influence du cisaillement a été évaluée.

2. Le mésomélange

Il s'agit surtout de la désagrégation des tourbillons de taille moyenne (de quelques dizaines de microns à quelques millimètres environ), sous l'effet de la turbulence du milieu. Ce phénomène a été représenté par une loi de décroissance de la variance (mésoscopique) des concentrations en fonction du temps, dans la zone de macromélange.

3. Le micromélange

Il s'agit du mélange à l'échelle des plus petits tourbillons (de taille de l'ordre de l'échelle de Kolmogorov), grâce à des transferts convectifs (déformation, incorporation) et diffusifs. Nous avons pris en compte uniquement l'incorporation car il s'agit de l'étape limitante du micromélange dans notre cas.

Seul le développement des couches de mélange de la région initiale a pu être étudié directement. Les autres formes de mélange n'ont pas été quantifiées expérimentalement mais leur représentation peut être confirmée ou mise en défaut par les résultats concernant les distributions granulométriques.

IV.4.1.1. Développement des couches de mélange dans la région initiale

Le cisaillement seul ne semble pas suffisant pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus concernant le développement des couches de mélange. Le taux de croissance des couches de mélange apparaît en effet généralement supérieur aux prévisions théoriques, particulièrement dans le cas des jets air/air.

Deux phénomènes supplémentaires peuvent être pris en compte pour améliorer les résultats théoriques : la "turbulence de fond" du jet, représentée par les termes diagonaux du tenseur des contraintes de Reynolds, et l'effet de traînée induit par les parois des injecteurs.

Influence de la turbulence de fond :

Dans les calculs inspirés de VISWANATHAN, le terme $\frac{\partial}{\partial z}\left(\overline{\rho w'^2}\right)$ est négligé devant le terme de cisaillement $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\overline{\rho u' w'}\right)$. Si celui-ci est cependant pris en compte, le taux d'accroissement des couches de mélange augmente. Ce terme permet d'expliquer en partie l'existence du mélange pour des cisaillements faibles ou nuls. Les calculs sont présentés en annexe 4.2.

Plusieurs auteurs (CHAMPAGNE, KO...) ont mesuré la valeur de $\overline{w'^2}$ en différents points d'une couche de mélange : le profil obtenu est presque triangulaire, avec un maximum au voisinage du centre de la couche. La valeur maximale est égale à environ 10 à 20% de la vitesse maximale (W_1 ou W_2).

La prise en compte de ce terme modifie peu les résultats du modèle. La réduction de la longueur du cône secondaire est par exemple de seulement 10% pour un jet air-air avec W_2/W_1=0,5.

Influence de la traînée :

Le phénomène de traînée pourrait expliquer les écarts modèle-expérience observés, particulièrement dans le cas des jets air/air. Ce phénomène semble malheureusement difficile à quantifier. En particulier, l'effet des masses volumiques est mal défini.

La prise en compte d'un décalage d'origine tel que le propose Zheskhov ne semble pas suffisant car il modifie seulement faiblement les résultats théoriques précédents.

IV.4.1.2. Mésomélange et micromélange

La représentation adoptée pour le mésomélange est assez grossière dans la mesure où elle suppose l'isotropie locale du milieu et ne tient pas compte des tailles des zones de mésomélange. D'autre part, l'évaluation de la durée caractéristique τ_S est approximative.

La modélisation du micromélange doit également être utilisée avec précaution, essentiellement du fait de la difficulté d'évaluer précisément le taux de dissipation de l'énergie turbulente ε au voisinage de l'injecteur.

D'après les durées caractéristiques théoriques obtenues, le mésomélange et le micromélange semblent rapides par rapport à des phénomènes tels que l'agglomération. Ils semblent donc avoir une influence négligeable sur le résultat final lorsque l'agglomération est l'étape limitante, ce qui semble être le cas pour l'hydrolyse de $TiCl_4$.

IV.4.2. Modèle de formation des particules

Le modèle assez simple proposé initialement pour la formation des particules dans le jet ne permet pas d'expliquer les différences observées entre le système $SnCl_4/H_2O$ et le système $TiCl_4/H_2O$.

IV.4.2.1. Hydrolyse de $TiCl_4$

Dans le cas de l'hydrolyse de $TiCl_4$, les résultats théoriques sont en assez bon accord avec les mesures expérimentales (cf figures 4.30 à 4.31). Les particules sont petites et leur taille varie peu avec les conditions de vitesses, ce qui semble traduire un mélange rapide et une croissance contrôlée par l'agglomération.

La figure 4.35 présente l'évolution du diamètre moyen des particules dans le jet, en fonction de la distance axiale (résultat du modèle). La croissance est rapide dans le domaine de l'agglomération moléculaire ($z/D_1<75$ environ) où la taille des particules est prévue par la loi de Delattre. Elle est plus lente dans le domaine de l'agglomération brownienne continue ($z/D_1>75$ environ), où les diamètres moyens suivent la loi de Koch.

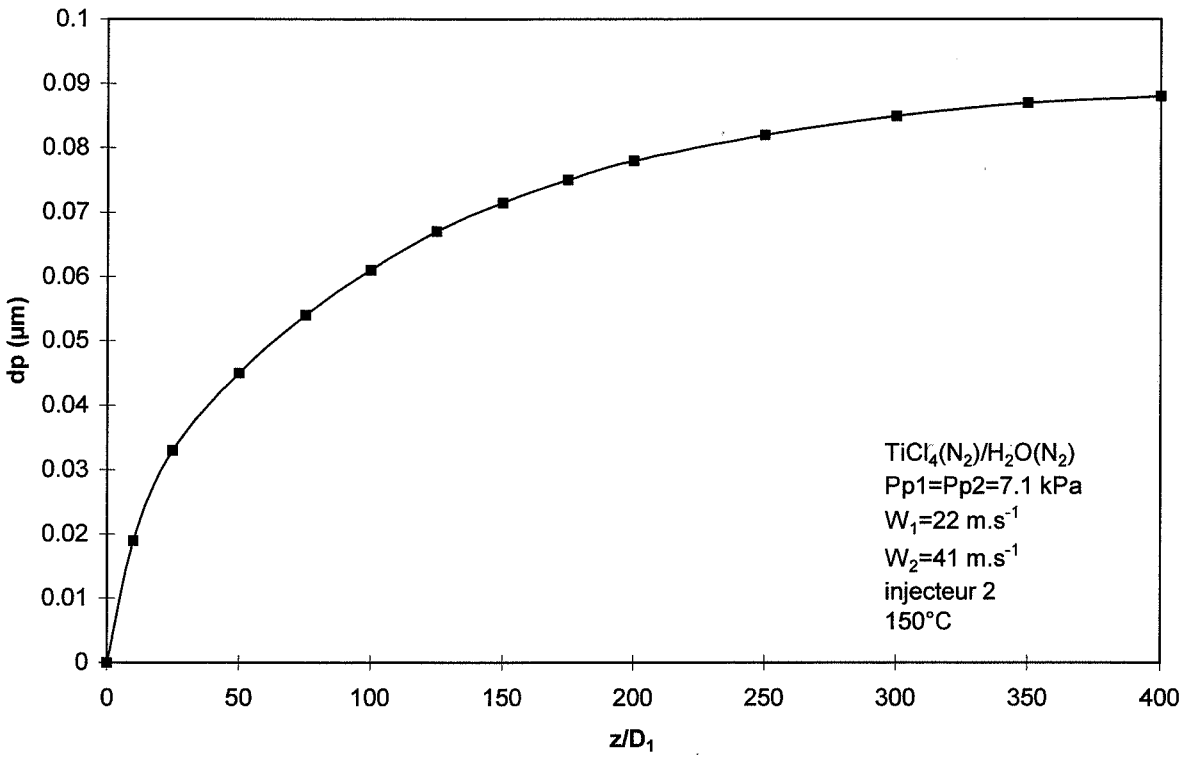


figure 4.35 : Evolution des diamètres moyens théoriques en fonction de la distance axiale (hydrolyse de $TiCl_4$)

A pressions partielles fixées, le phénomène déterminant pour la taille des particules dans le jet serait donc l'agglomération dans la région principale, avec pour paramètres clés :

- la fraction volumique macroscopique en solide, qui est approximativement fonction de $Pp_1W_1s_1/(W_1s_1+W_2s_2)$ (*figure 4.36*),

- la vitesse moyenne dans le jet, qui est fonction du débit de quantité de mouvement initial M_0, soit $\rho_1W_1^2s_1+\rho_2W_2^2s_2$ (*figure 4.37*).

La fraction volumique en solide intervient sur la cinétique d'agglomération alors que le débit de quantité de mouvement initial intervient sur les temps de séjour dans le jet.

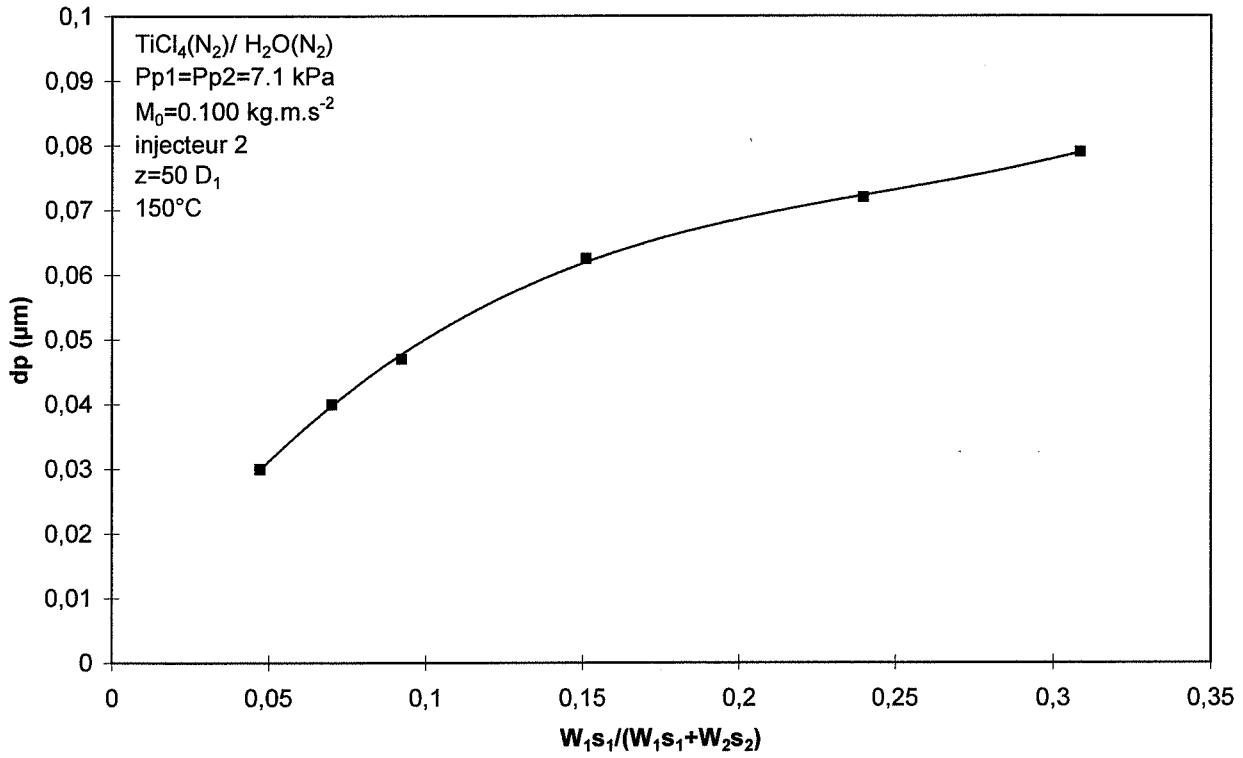


figure 4.36 : Evolution des diamètres moyens théoriques en fonction de $W_1s_1/(W_1s_1+W_2s_2)$ pour z= 50 D_1 (hydrolyse de $TiCl_4$)

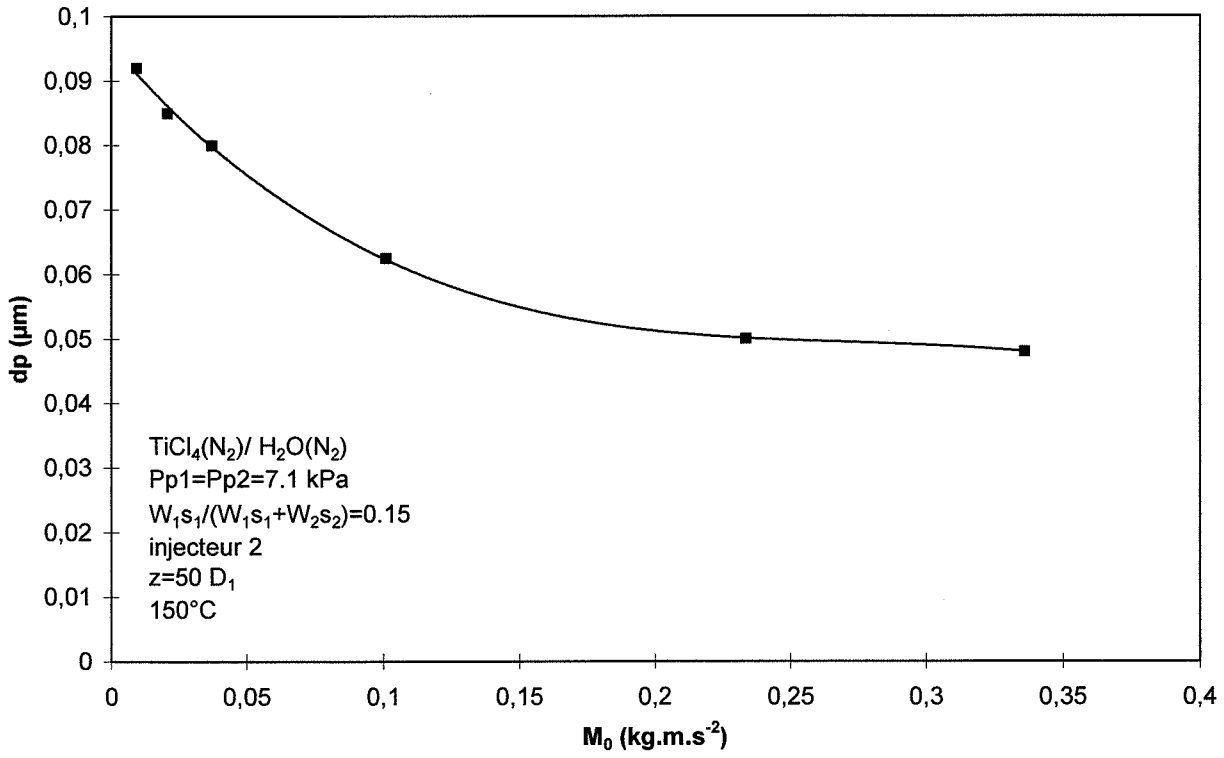


figure 4.37 : Evolution des diamètres moyens théoriques en fonction du débit de quantité de mouvement pour z= 50 D_1 (hydrolyse de $TiCl_4$)

IV.4.2.2. Hydrolyse de $SnCl_4$

La modélisation initialement proposée ne permet pas d'expliquer les résultats relatifs à l'hydrolyse de $SnCl_4$. Les particules obtenues ont en particulier des tailles supérieures aux prévisions et les diamètres moyens sont très sensibles à la valeur absolue de la vitesse interne W_1.

Compte tenu des faibles pressions partielles utilisées, les caractéristiques de l'écoulement sont vraisemblablement voisines pour les deux systèmes $SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$. Le mélange ne semble donc pas à l'origine des différences observées.
Il est probable que la physico-chimie de l'ensemble réaction+germination+croissance est plus complexe dans le cas de l'hydrolyse de $SnCl_4$.

L'introduction dans la modélisation d'une loi de germination sous la forme proposée par Becker et Döring, avec une taille de germe donnée par l'équation de Kelvin, n'a pas permis d'obtenir des résultats en meilleur accord avec les mesures expérimentales.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les premières particules mesurables semblent dépendre essentiellement de W_1. Le mélange étant a priori rapide, la "mémoire" de la vitesse interne est limitée à la zone proche de l'injecteur (région initiale, région de transition). Les caractéristiques de cette zone semblent donc déterminantes, alors que celles de la région principale seraient secondaires.

Certains résultats confirment la supposition précédente. Considérons par exemple les deux situations suivantes :

- jet avec Pp_1=7,1 kPa, W_1=10 $m.s^{-1}$, W_2=40 $m.s^{-1}$,

- jet avec Pp_1=3,5 kPa, W_1=20 $m.s^{-1}$, W_2=40 $m.s^{-1}$.

Les caractéristiques aérodynamiques de la région principale sont approximativement identiques et le débit massique de chlorure d'étain est le même. Les tailles moyennes obtenues sont par contre très différentes, les particules étant nettement plus grosses dans le premier cas. La taille des particules a donc été vraisemblablement imposée par un phénomène se produisant avant l'entrée dans la région principale.

L'épaisseur de l'injecteur et la présence éventuelle d'azote intermédiaire ont une faible influence sur les distributions granulométriques des particules. Les masses volumiques des gaz vecteurs ont également un effet limité. Comme ces facteurs modifient les caractéristiques des couches de mélange de la région initiale, on peut supposer que le développement de celles-ci n'est pas le phénomène déterminant qui nous intéresse.

Les diamètres moyens des particules sont dans l'ensemble plus grands que ce que le modèle prévoit, ce qui pourrait être dû à la formation d'un nombre de germes peu élevé, associée à une condensation sur ceux-ci. Il est en effet possible qu'un phénomène de croissance impliquant $SnCl_4$ ou l'un de ses dérivés entre en compétition avec la germination dès la région initiale. Pour avoir des conséquences sensibles, sa cinétique doit être suffisamment rapide devant celle de l'ensemble mélange+réaction+germination.

Un complément est apporté au modèle précédent pour rendre compte des effets de ce type de phénomène. La réaction et la germination ont été à nouveau considérées instantanées, avec formation de germes monomoléculaires. L'agglomération est toujours prise en compte. Nous supposerons en plus que $SnCl_4$ se fixe rapidement sur chaque particule en suspension en suivant une loi de croissance par condensation du type :

$$\frac{dv}{dt} = k_{cr} . X_{SnCl4} . S_p \qquad \text{Eq 4.31}$$

avec X_{SnCl4} fraction volumique de $SnCl_4$ dans le volume de micromélange
v volume de solide (m^3)
S_p surface de la particule (m^2)

$SnCl_4$ est supposé présenter les caractéristiques du solide dès qu'il est fixé sur les particules.

La constante cinétique k_{cr} est un paramètre ajustable dont la valeur a été fixée à 2000 $m.s^{-1}$. Cette valeur élevée correspond au cas où réaction et germination sont instantanées. La valeur ajustée de k_{cr} serait plus faible si l'on introduisait dans le modèle une cinétique de réaction ou une cinétique de germination telle que l'un de ces phénomènes soit plus lent que le mélange, mais il faudrait alors introduire des paramètres supplémentaires (par exemple tension de surface et pression de saturation pour la germination, énergie d'activation et constante de vitesse pour la réaction...).

Une sous-estimation de la diminution du débit de quantité de mouvement des jets dans ce cas (pour une raison liée aux schémas numériques) a nécessité d'imposer un arrêt du jet avant l'arrêt théorique, trop tardif par rapport aux observations visuelles. Le critère d'arrêt retenu est une vitesse sur l'axe inférieure ou égale à 2 $m.s^{-1}$.

Si le mélange est représenté en tenant compte du terme d'auto-incorporation moyen qui intervient dans le micromélange (équation 1.60), on obtient une influence importante de la vitesse périphérique W_2 ne correspondant pas aux résultats expérimentaux. Pour la zone du jet proche de l'injecteur, il apparaît en fait préférable de considérer indépendamment chaque tourbillon de micromélange. Un tourbillon donné serait soit accessible à la réaction car entièrement entouré de gaz périphérique et atmosphérique (avec une pression partielle en eau proche de celle de l'atmosphère), soit inaccessible car entièrement entouré de gaz interne. La formation des germes et la croissance se produiraient alors rapidement dans chaque tourbillon, indépendamment des concentrations macroscopiques en gaz interne qui n'interviendraient qu'ensuite. Le micromélange du gaz interne au voisinage de l'injecteur serait donc déterminant, d'où l'influence prépondérante de W_1, qui conditionne le taux de dissipation initial du gaz interne.

Pour les simulations numériques, ce complément de modélisation s'est traduit par l'introduction de la loi de croissance de l'équation 4.31. Le micromélange du gaz interne au voisinage de l'injecteur est calculé en utilisant pour ε la valeur ε^* du taux de dissipation dans le tube interne de l'injecteur (ZIMMERMANN, 1993) :

$$\varepsilon^* \approx \frac{20\left(0{,}2\, W_1^{\,7/8}\, \nu^{1/8}\, D_1^{\,-1/8}\right)^3}{D_1} \qquad \text{Eq 4.32}$$

La pression partielle en vapeur d'eau est prise égale à celle de l'atmosphère.

On retrouve le déroulement des simulations précédentes dès que la totalité du chlorure d'étain a été consommé, ce qui est presque instantané. L'agglomération dans le jet est faible.

La longueur de la région initiale a été négligée pour les résultats présentés.

Les résultats numériques obtenus avec le modèle complété sont comparés aux résultats expérimentaux sur les figures 4.38 à 4.42.

De même que les résultats expérimentaux, les résultats théoriques indiquent une décroissance des diamètres moyens des premières particules mesurables lorsque W_1 croît, les courbes correspondant à plusieurs valeurs de W_2 étant presque superposées (*figure 4.38*).

Les écarts entre les courbes théoriques se créent essentiellement au cours de l'agglomération dans l'enceinte de confinement (*figure 4.39*). L'accord modèle-expérience est bon dans l'ensemble, sauf pour la courbe théorique $W_2 = 20$ m.s^{-1}, qui conserve partiellement le défaut observé avec le modèle précédent (influence de la concentration macroscopique en particules).

Les différences de diamètres théoriques obtenues pour les jets azote/azote et hélium/argon sont en accord avec l'expérience (*figure 4.40*). Elles sont dues à l'agglomération dans l'enceinte.

L'influence de l'injecteur sur la taille des particules est négligeable pour les premières particules mesurables, conformément aux résultats expérimentaux (*figure 4.41*).

L'influence d'une augmentation de la pression partielle en réactif est conforme aux observations (*figure 4.42*). Le modèle tend cependant à proposer des écarts un peu plus importants que les écarts expérimentaux.

En conclusion, les résultats théoriques et expérimentaux pour l'hydrolyse de $SnCl_4$ présentent dans l'ensemble un accord satisfaisant lorsque le modèle est complété par une loi de croissance. Le phénomène imposant la taille des particules pourrait donc être dans ce cas une croissance à la surface des particules liée au micromélange au voisinage de l'injecteur, et non pas l'agglomération comme dans le cas de $TiCl_4$. Notons que si les modifications apportées au modèle de micromélange au voisinage de l'injecteur sont appliquées aux jets $TiCl_4/H_2O$ (sans loi de condensation), les distributions granulométriques théoriques précédentes restent inchangées.

A pressions partielles fixées, le phénomène déterminant pour la taille des particules dans le jet $SnCl_4/H_2O$ serait donc un phénomène intervenant dans la région initiale, avec pour paramètre clé la vitesse interne absolue W_1 (*figure 4.43*).

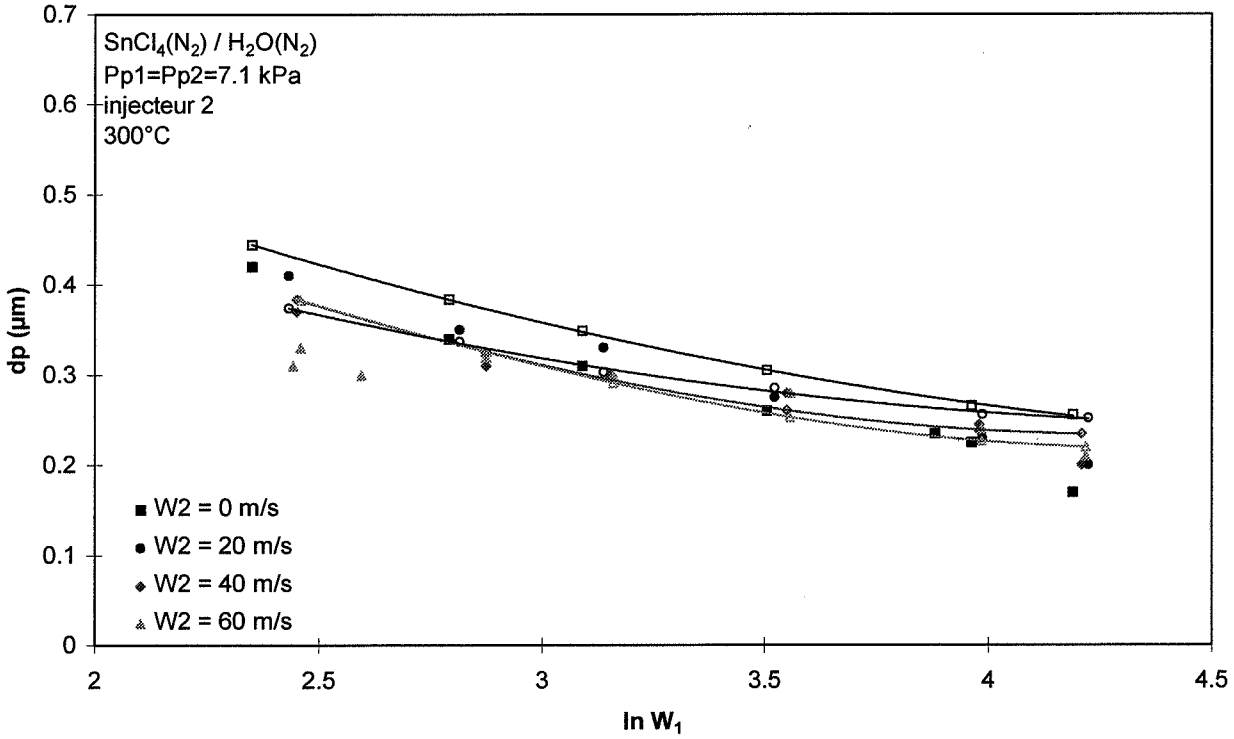


Figure 4.38 : Modèle complété : Comparaison modèle-expérience pour les premières particules mesurables (hydrolyse de $SnCl_4$)

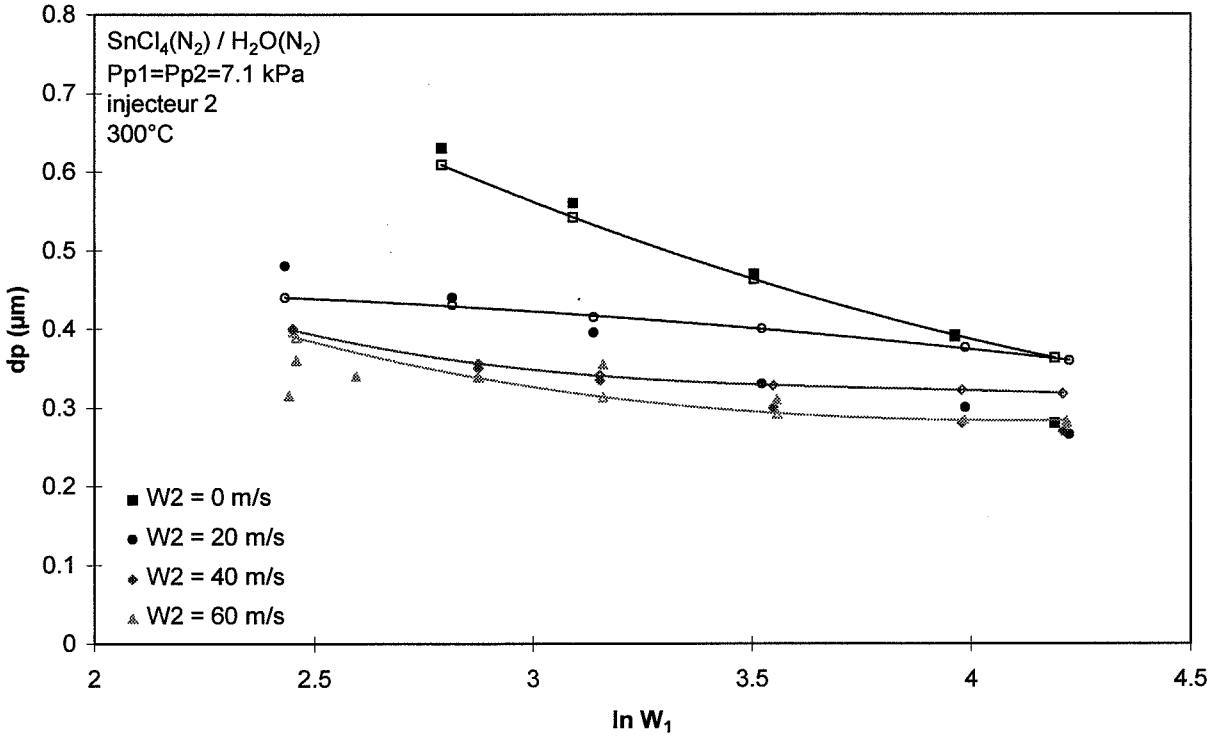


Figure 4.39 :Modèle complété : Comparaison modèle-expérience pour les particules 15 s après le jet (hydrolyse de $SnCl_4$)

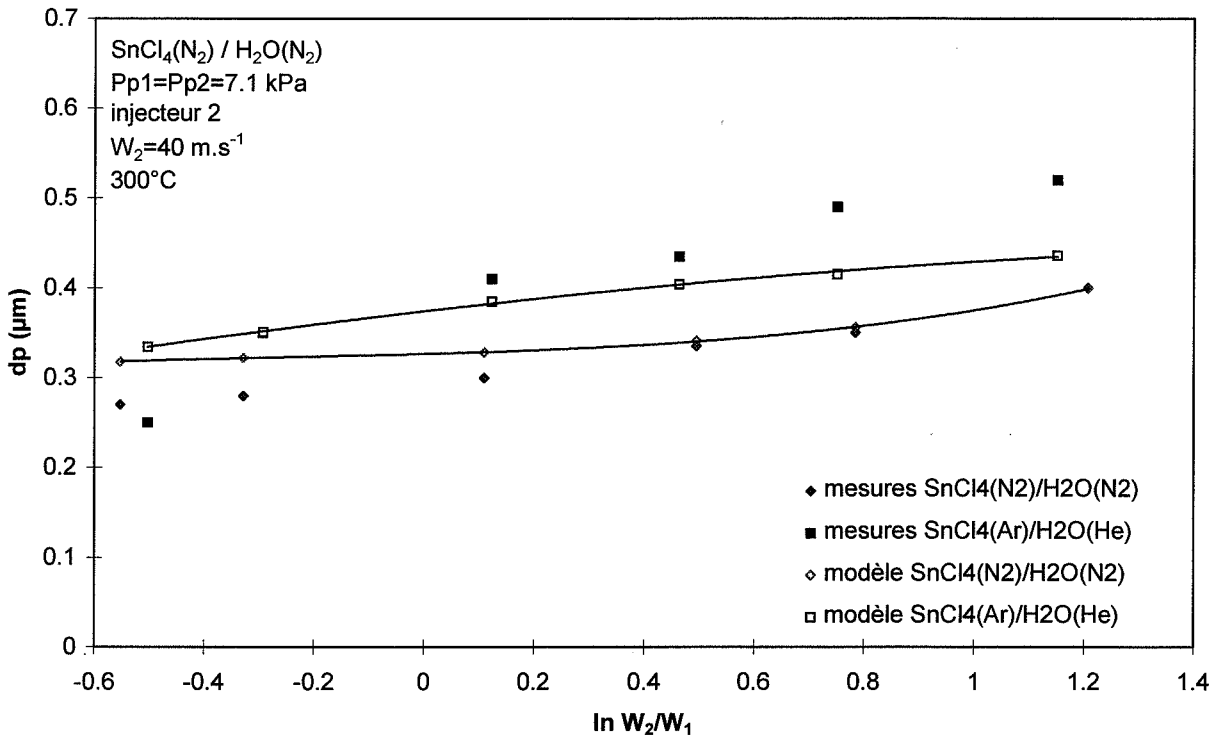


Figure 4.40 : Modèle complété : Influence des masses volumiques sur les particules 15s après le jet (hydrolyse de $SnCl_4$)

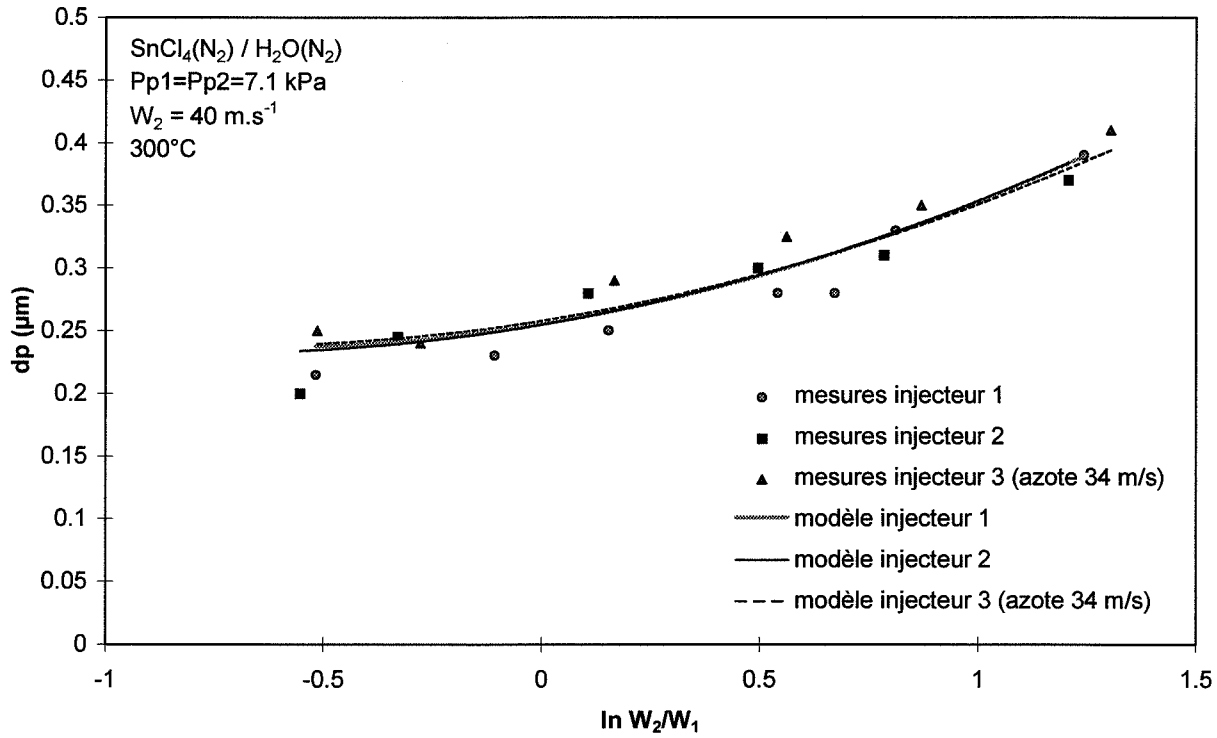


Figure 4.41 : Modèle complété : Influence de l'injecteur sur les premières particules mesurables (hydrolyse de $SnCl_4$)

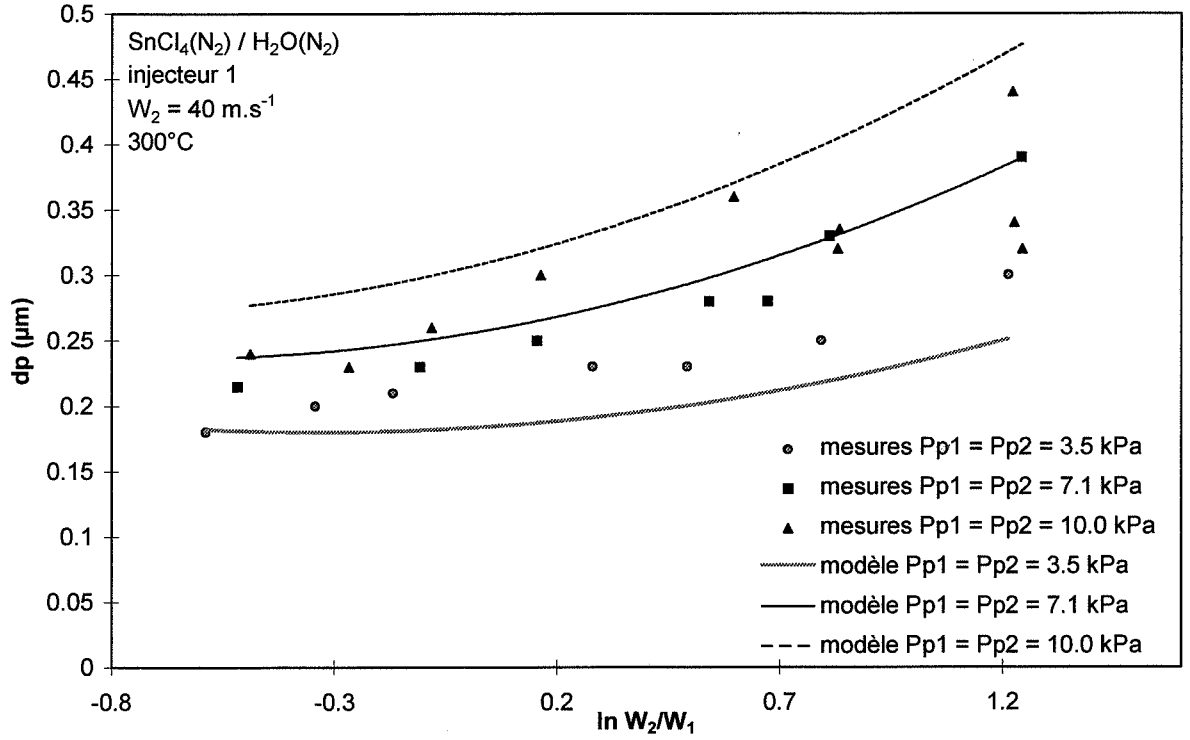


Figure 4.42 : Modèle complété : Influence des pressions partielles sur les premières particules mesurables (hydrolyse de $SnCl_4$)

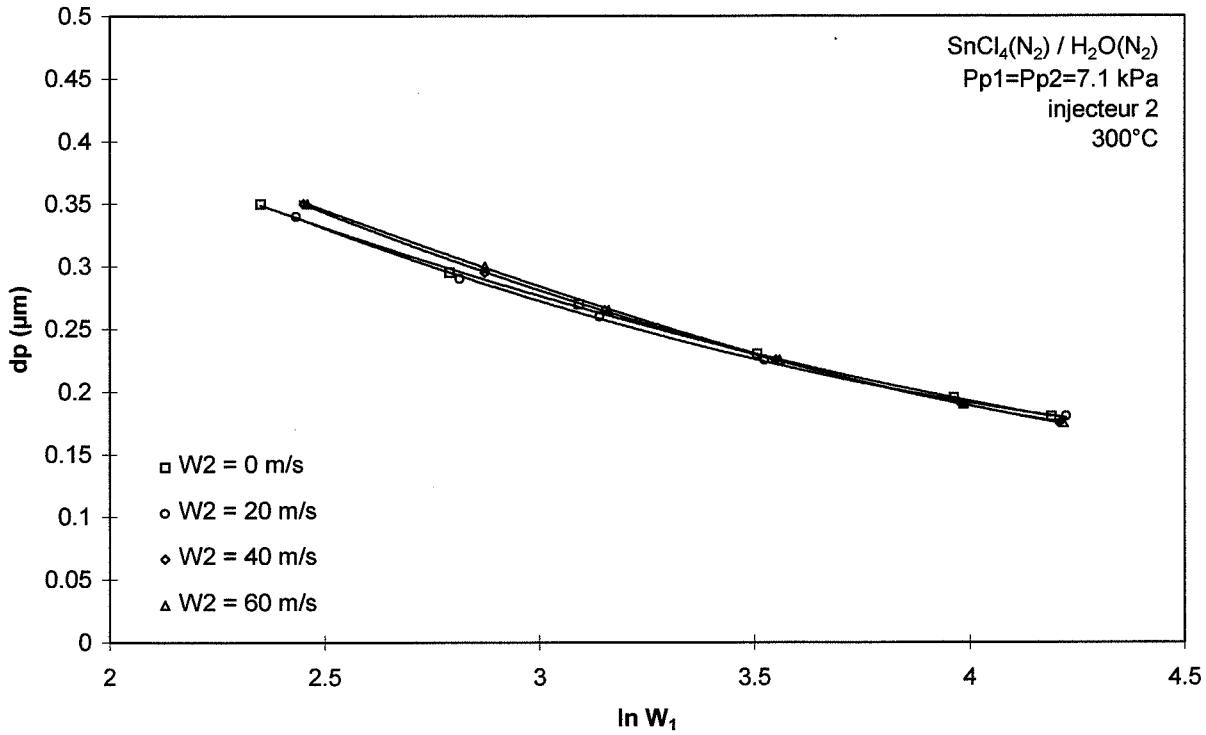


Figure 4.43 : Modèle complété : Influence de W_1 sur les particules à z=50 D_1 (hydrolyse de $SnCl_4$)

IV.4.3. Application à l'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium

Les modèles précédents peuvent être appliqués au jet triple industriel $UF_6/N_2/H_2O$. Les gaz sont utilisés purs.

Le système UF_6/H_2O est plus proche de $TiCl_4/H_2O$ que de $SnCl_4/H_2O$ en ce qui concerne la thermodynamique de l'hydrolyse et la réactivité du système. Le modèle initial (type "$TiCl_4$") a donc été utilisé pour obtenir les résultats qui suivent.

Dans la configuration des injecteurs industriels, la section de sortie de l'azote intermédiaire est faible. Le phénomène de traînée entraîne donc vraisemblablement une disparition très rapide du cône d'azote par rapport à ceux des deux autres gaz. Pour les simulations numériques, l'azote intermédiaire a donc été introduit dans le jet de vapeur d'eau de façon à se ramener à un jet double (les caractéristiques de masses volumiques et de vitesses de l'azote et de la vapeur d'eau sont voisines par comparaison avec UF_6).

Les caractéristiques de l'injecteur type utilisé pour obtenir les résultats suivants sont présentées dans le tableau 4.1 ci-dessous :

	diamètre intérieur	épaisseur
UF_6	D_1= 8 mm	e_1=1,00 mm
N_2	D_2=12 mm	e_2=2,50 mm
H_2O	D_3=22 mm	e_3=1,75 mm

Tableau 4.1 : Exemple d'injecteur industriel

Le rapport des masses volumiques UF_6/H_2O étant très élevé (de l'ordre de 20), les simulations numériques prévoient une consommation assez lente du cône primaire (*figure 4.44*). La longueur de la région de transition a toutefois été négligée, comme dans le cas des jets $TiCl_4/H_2O$, c'est-à-dire que l'on suppose que la région principale débute à la fin du cône secondaire. Cette approximation est justifiée par la faible influence de l'agglomération dans la région proche de l'injecteur par rapport à l'agglomération dans la région principale.

La figure 4.45 présente l'évolution des distributions granulométriques dans le jet, pour des conditions de vitesses fixées, en fonction de la distance axiale z. Les distributions sont initialement bimodales car la poursuite de la réaction est une source de germes monomoléculaires. Elles deviennent ensuite monomodales et tendent à devenir lognormales.

La figure 4.46 présente l'effet de la vitesse interne sur la distribution granulométrique des particules à une distance axiale fixée (z=30 cm). Lorsque la vitesse interne W_1 augmente, le temps de séjour des particules dans le jet diminue, donc la durée d'agglomération diminue. On obtient ainsi d'autant plus de petites particules que W_1 est élevée. L'effet de la concentration en particules est insuffisant pour inverser cette tendance.

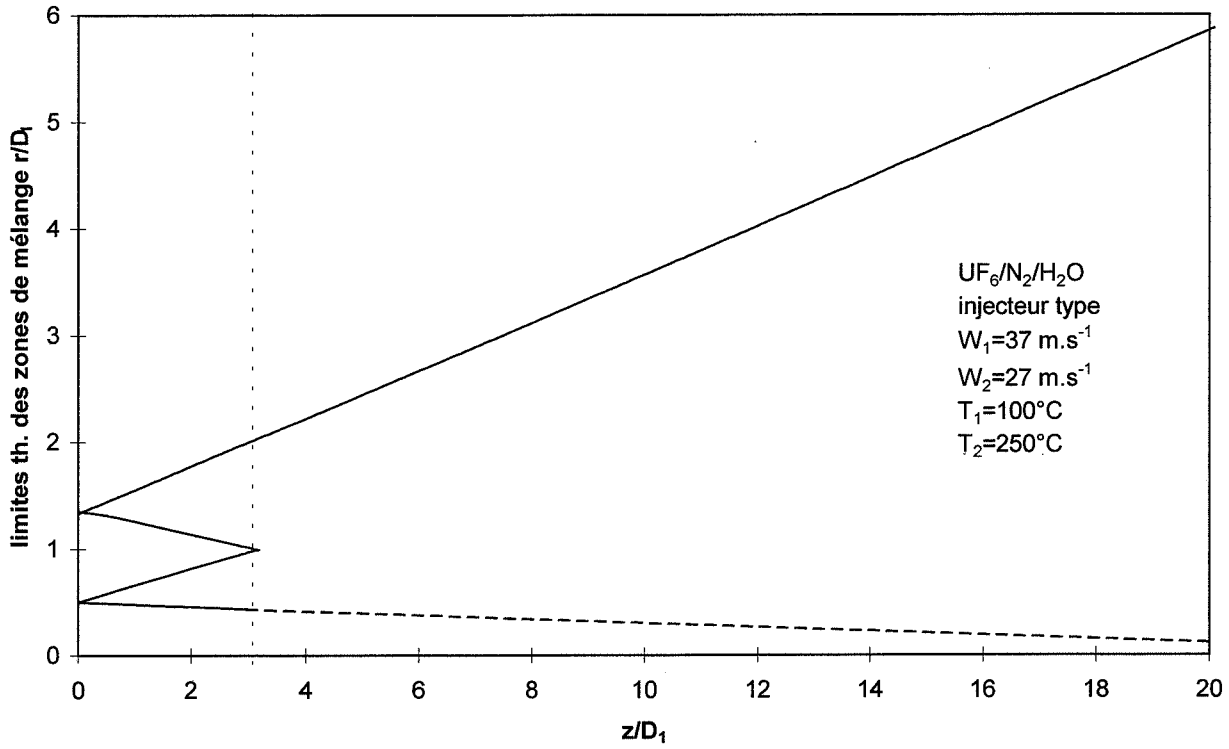


Figure 4.44 : Caractéristiques géométriques d'un jet $UF_6/N_2/H_2O$

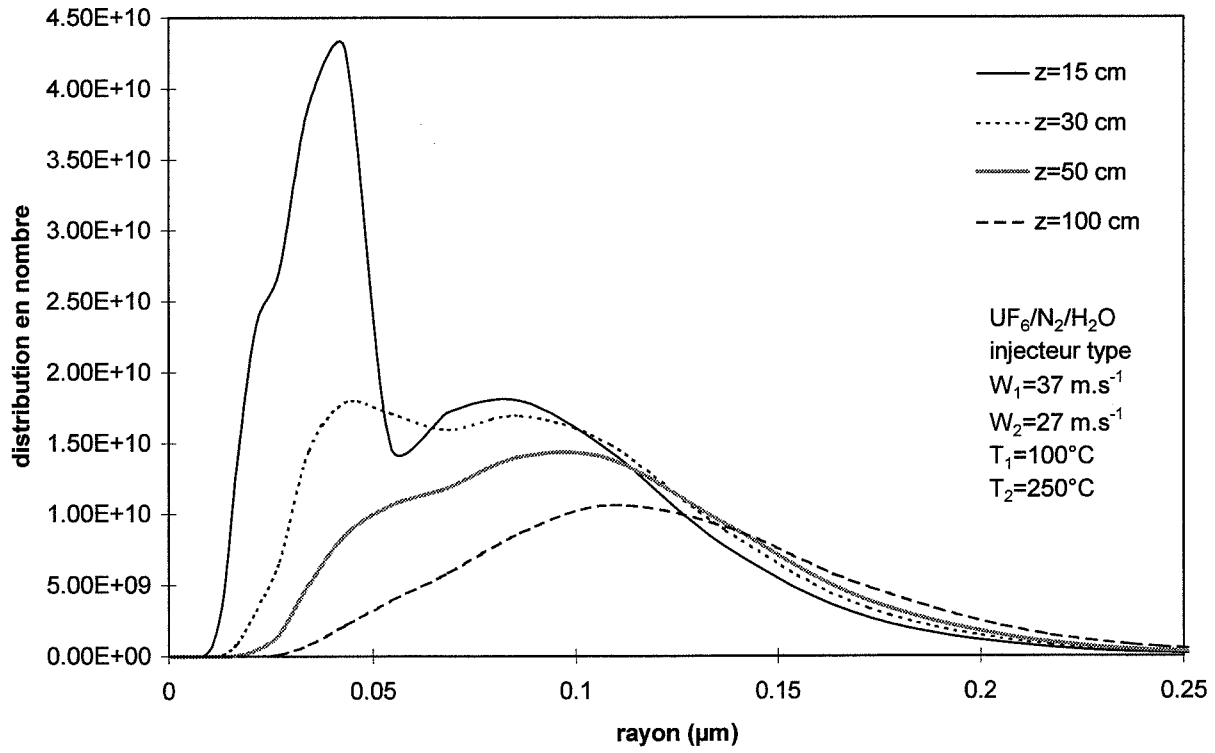


Figure 4.45 : Evolution théorique des distributions granulométriques avec z (jet $UF_6/N_2/H_2O$)

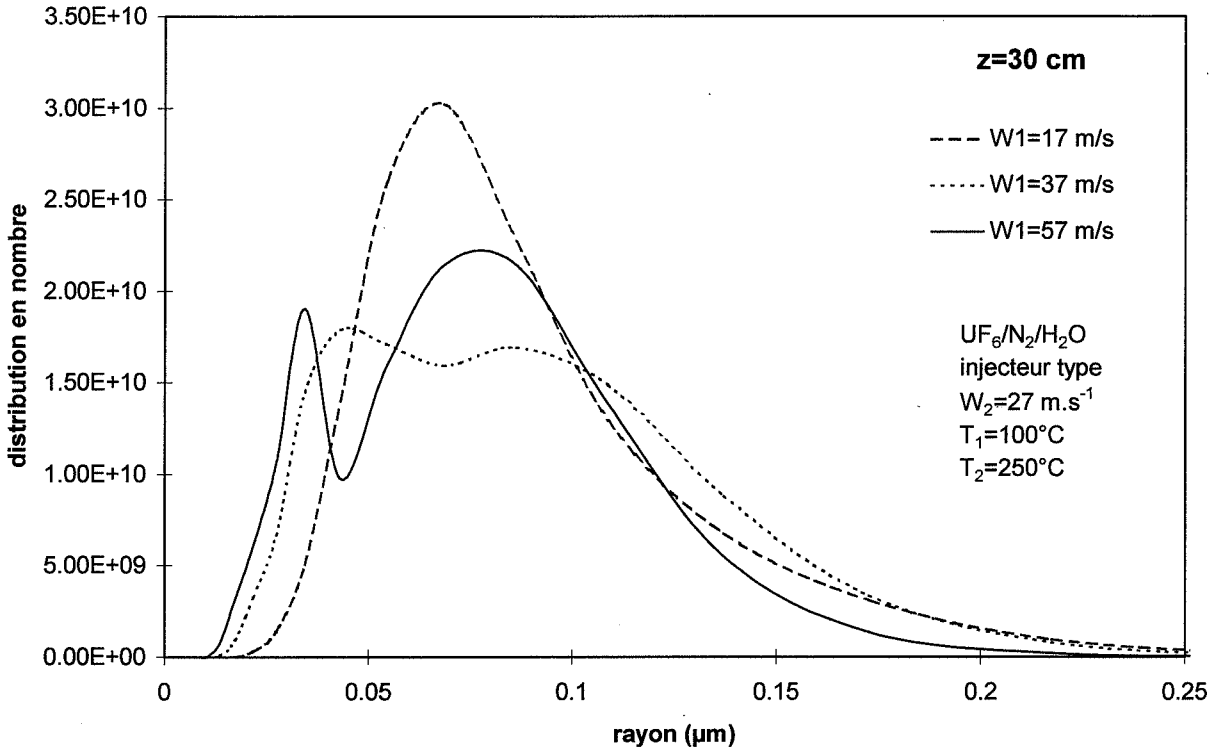


Figure 4.46 : Evolution théorique des distributions granulométriques à 30 cm en fonction de W_1 (jet $UF_6/N_2/H_2O$)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

L'une des étapes du procédé de conversion de l'hexafluorure d'uranium UF_6 en oxyde d'uranium UO_2 par voie sèche est la formation de particules d'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 par précipitation dans un jet coaxial turbulent.

Une bonne compréhension des mécanismes qui conditionnent les caractéristiques de ces particules est souhaitable car celles-ci ont une influence sur les propriétés de l'oxyde d'uranium produit. En particulier, la taille des cristallites de l'oxyde d'uranium en fin de procédé est liée à la taille des particules ou cristallites de l'oxyfluorure d'uranium intermédiaire.

La formation de particules par précipitation dans un jet coaxial turbulent a été étudiée expérimentalement sur deux systèmes réactifs analogues : $SnCl_4/H_2O$ et $TiCl_4/H_2O$. L'hydrolyse du chlorure métallique en phase gazeuse conduit à la formation d'un oxychlorure solide. Pour effectuer cette étude, une installation expérimentale originale a été construite.

Les distributions granulométriques des poudres formées ont été évaluées par turbidimétrie in situ à l'aide d'une sonde spécialement conçue pour cette étude. On peut déduire des mesures le diamètre moyen et l'écart-type des distributions granulométriques, celles-ci étant supposées log-normales. Les distributions des particules résultent à la fois de la croissance des particules dans le jet et de leur agglomération dans l'enceinte de confinement. L'exploitation de deux mesures pour chaque jet (premières particules mesurables et particules 15 secondes après le jet) permet d'évaluer la contribution relative de ces deux mécanismes.

Le macromélange dans la région initiale (développement des couches de mélange) a été étudié en l'absence de réaction, à l'aide de mesures de température sur le gaz résultant du mélange de deux jets de gaz de températures différentes. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet des vitesses et des masses volumiques des gaz sur le développement des couches de mélange. Ce dernier apparaît lié non seulement au phénomène de cisaillement, mais également au phénomène de traînée engendré notamment par le frottement des gaz sur les parois de l'injecteur. Les couches de mélange des jets air/air et des jets argon/hélium se développent de façons sensiblement différentes, le macromélange dans les jets d'air semblant plus rapide à cause d'une traînée plus marquée.

Dans le cas des jets réactifs, les tailles de particules observées après le jet ne sont pas modifiées par certains paramètres ayant des conséquences pourtant sensibles sur le développement des couches de mélange (masses volumiques, présence d'azote intermédiaire...). L'influence du macromélange dans la région initiale sur la poudre formée dans le cas d'un jet réactif semble donc faible.

Dans le cas de l'hydrolyse du **chlorure de titane** dans un jet double, les diamètres moyens mesurés sont petits (de l'ordre de 0,15 μm) et varient peu avec les conditions de vitesse. Les

résultats semblent traduire un mélange très rapide des constituants et un régime de croissance contrôlé par l'agglomération.

Ils sont en accord avec les résultats d'une modélisation sans paramètre ajustable prenant en compte les aspects suivants :

1. Le mélange des gaz :

- le macromélange
  - développement des couches de mélange par cisaillement
    (d'après VISWANATHAN *et al,* 1992...)
  - incorporation de gaz atmosphérique
    (d'après ABRAMOVICH, 1963...)

- le mésomélange
  - dispersion inertielle-convective des tourbillons
    (d'après CORRSIN, 1964, BALDYGA *et al*, 1997...)

- le micromélange
  - mélange à l'échelle moléculaire
    (d'après BALDYGA *et al*, 1997...)

2. La croissance des particules par agglomération

agglomération brownienne moléculaire et continue, agglomération turbulente
(d'après HIDY, 1969...)

La réaction et la germination sont supposées rapides par rapport aux autres phénomènes (XIONG *et al*, 1991...).

Dans le cas de l'hydrolyse du **chlorure d'étain**, les diamètres moyens sont dans l'ensemble plus élevés que ne le laisserait prévoir le modèle précédent. Ils présentent de plus des tendances opposées à celles du modèle.

Dans ce cas, les mesures expérimentales ont permis de quantifier l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur la taille finale des particules :

- les vitesses des gaz,

- les pressions partielles en réactifs,

- l'épaisseur des parois de l'injecteur,

- la présence éventuelle d'un jet d'azote intermédiaire et sa vitesse.

A pression partielle en réactifs fixée, il apparaît que la taille des premières particules mesurables semble fonction essentiellement de la vitesse W_1 du gaz interne, indépendamment de plusieurs autres paramètres :

- la vitesse W_2 du gaz périphérique,

- l'épaisseur des parois de l'injecteur,

- la présence éventuelle d'azote intermédiaire et sa vitesse.

Les caractéristiques des particules 15 secondes après le jet dépendent par contre de ces paramètres car ceux-ci ont une influence sur l'agglomération dans l'enceinte de confinement.

D'autre part, pour des caractéristiques de l'écoulement identiques, la taille des particules croît lorsque la pression partielle en réactifs croît.

Le fait le plus marquant est la croissance des diamètres moyens lorsque la vitesse interne décroît, les autres conditions étant inchangées. Les tailles varient de 0,2 à 0,4 µm environ pour les premières particules mesurables.

Pour $SnCl_4$, le modèle assez simple proposé précédemment prévoit la tendance inverse car la diminution de W_1 à W_2 fixée correspond à une diminution de la fraction volumique moyenne de solide dans le jet, ce qui entraîne une réduction de l'agglomération.

L'introduction d'un phénomène de croissance à la surface des particules permet de trouver des diamètres moyens présentant un accord satisfaisant avec les mesures expérimentales. Une telle croissance avec hydrolyse ultérieure expliquerait de plus l'obtention de particules poreuses telles que celles de la figure 3.25. Le modèle proposé présente alors un seul paramètre ajustable : une constante cinétique de croissance.

En définitive, les expérimentations, couplées à la modélisation, ont montré que l'influence des caractéristiques de l'écoulement était fonction de la réaction étudiée. En particulier, l'hydrolyse du chlorure de titane dans un jet turbulent conduit à la formation de petites particules de taille à peu près constante alors que l'hydrolyse du chlorure d'étain permet d'obtenir des particules de tailles assez différentes.

La croissance des particules issues de l'hydrolyse du chlorure de titane présente les caractéristiques d'un contrôle par l'agglomération. La taille des particules obtenues par hydrolyse du chlorure d'étain semble imposée par un phénomène plus complexe qui pourrait être une croissance avec réaction de surface fortement couplée au mélange des réactifs **au voisinage de l'injecteur**. Les mesures effectuées ne permettent malheureusement pas d'évaluer les tailles des particules dans le jet pour vérifier cette hypothèse.

Perspectives

Plusieurs aspects nécessiteraient une étude plus approfondie.

• Il serait utile d'identifier le phénomène déterminant pour la formation des particules d'oxychlorure d'étain. On pourrait alors envisager de prévoir le comportement d'un système donné, en particulier UF_6/H_2O, en fonction de ses propriétés, suivant qu'elles sont plutôt proches de celles de $SnCl_4/H_2O$ ou plutôt proches de celles de $TiCl_4/H_2O$.

Une meilleure connaissance des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de l'hydrolyse de $SnCl_4$ dans les conditions de cette étude pourrait permettre d'éclaircir ce point.

Des expérimentations complémentaires portant sur l'influence de la pression partielle en vapeur d'eau dans le jet périphérique, ainsi que sur l'effet de la température des gaz pourraient aider à la compréhension des phénomènes.

- Dans le cas où les particules primaires seraient distinctes des agglomérats (coalescence non instantanée), il pourrait être nécessaire de déterminer également la taille de ces particules primaires en introduisant une cinétique de coalescence.

Les conditions de vitesses, notamment dans la région initiale, pourraient modifier les proportions entre les particules coalescées et celles qui sont simplement agglomérées. Les conclusions concernant l'hydrolyse du chlorure de titane (faible influence des vitesses initiales) pourraient alors être modifiées. Néanmoins, pour valider ce type de modèle, il faudrait être capable de réaliser des mesures permettant de distinguer les particules coalescées de celles simplement agglomérées.

- Dans le cadre de cette étude, les réactifs étaient très dilués et la réaction avait donc peu d'effet sur le développement du jet. Dans le cas de réactifs purs et d'une réaction fortement exothermique, les conséquences de la réaction sur le développement du jet et sur le mélange mériteraient des études complémentaires.

L'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium par voie sèche correspond à cette situation.

On pourrait de plus essayer d'améliorer l'évaluation de certaines grandeurs caractéristiques du jet (λ_f et ε dans la couche de mélange...)

- Dans le cas de l'extension des résultats obtenus à un procédé industriel tel que la conversion de l'hexafluorure d'uranium en oxyfluorure d'uranium, il apparaît également indispensable de déterminer les caractéristiques des recirculations de la poudre dans le réacteur en fonctionnement continu. Notre étude a montré que la croissance hors du jet est en effet non négligeable par rapport à la croissance dans le jet.

Pour distinguer l'influence de la croissance dans le jet et de l'agglomération dans l'enceinte, la dispersion des particules dans l'enceinte de confinement expérimentale pourrait être évaluée plus précisément. On pourrait également tenter de réaliser des mesures dans le jet pour valider directement le modèle de formation des particules dans le jet, sans agglomération dans l'enceinte.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

G.N. ABRAMOVICH
The theory of turbulent jets
The M.I.T. Press, Cambridge, 1963

Y. ADACHI, M. A. COHEN STUART, R. FOKKINK
J. Coll . Int. Sci ., vol 165, p 310, 1994

M.K. AKHTAR, S. VEMURY, S.E. PRATSINIS
Competition between $TiCl_4$ hydrolysis and oxidation and its effect on product TiO_2 powder
AIChE J., vol 40, n°7, p 1183-1192, 1994

S.P. ANDERSON
A study of the hydrolysis of uranium hexafluoride by Fourier transform infrared spectroscopy
Thesis presented for the master of science degree, University of Tennessee, Knoxville, 1982

H. AU, N.W.M. KO
Coaxial jets of different mean velocity ratios, Part 2
Journal of Sound and Vibration, 116 (3), p 427-443, 1987

J. BALDYGA, J.R. BOURNE
Simplification of micromixing calculations. I Derivation and application of new model
The Chemical Engineering Journal, 42, p 83-92, 1989

J. BALDYGA, J.R. BOURNE
Some consequences for turbulent mixing of fine-scale intermittency
Chem. Eng. Sci., vol 47, n°15/16, p 3943-3948, 1992

J. BALDYGA, J.R. BOURNE, R.V. GHOLAP
The influence of viscosity on mixing in jet reactors
Chem. Eng. Sci., vol 50, n°12, p 1877-1880, 1995

J. BALDYGA, J.R. BOURNE, S.J. HEARN
Interaction between chemical reactions and mixing on various scales
Chem. Eng. Sci., vol 52, n°4, p 457-466, 1997

J. BALDYGA, J.R. BOURNE, B. ZIMMERMANN
Investigation of mixing in jet reactors using fast, competitive-consecutive reactions
Chem. Eng. Sci., vol 49, n°12, p 1937-1946, 1994

A.A. BARRESI
Experimental investigation of interaction between turbulent liquid flow and solid particles and its effects on fast reactions
Chem. Eng. Sci., vol 52, n°5, p 807-814, 1997

W.D. BOSTICK, W.H. McCULLA, P.W. PICKRELL
Sampling, characterization, and remote sensing of aerosols formed in the atmospheric hydrolysis of uranium hexafluoride
Report Martin Marietta Energy Systems / Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 1984

S. BOUTIN-LACOMBE
Modélisation de la conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium par un procédé en voie sèche
Thèse de doctorat de l'Université de Rouen, 1995

J.E. BROADWELL
A model for reactions in turbulent jets : effects of Reynolds, Schmidt and Damköhler numbers
in : R. BORGHI, S.N.B. MURTHY, "Turbulent Reactive Flows", Lecture Notes in Engineering, Springer-Verlag, 1989

R.S. BRODKEY
Turbulence in mixing operations
Academic Press, New York, 1975

G. BURESTI, P. PETAGNA, A. TALAMELLI
Experimental investigation on the turbulent near-field of coaxial jets
Experimental Thermal and Fluid Science, 17, p 18-26, 1998

G. BURESTI, A. TALAMELLI, P. PETAGNA
Experimental characterization of the velocity field of a coaxial jet configuration
Experimental Thermal and Fluid Science, 9, p 135-146, 1994

F.H. CHAMPAGNE, I.J. WYGNANSKI
An experimental investigation of coaxial turbulent jets
Int. J. Heat Transfer., vol 14, p 1445-1464, 1971

J. CHEN, C. ZHENG, G. CHEN
Interaction of macro- and micromixing on particle size distribution in reactive precipitation
Chem. Eng. Sci., vol 51, n°10, p 1957-1966, 1996

S. CORRSIN
The isotropic Turbulent Mixer : Part II Arbitrary Schmidt Number
AIChE J., vol 10, n°6, p 870-877, 1964

G. CRAWLEY, M. COURNIL, D. DI BENEDETTO
Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry : potential and limits
Powder Technol., vol 91, p 197-208, 1997

W.J.A. DAHM, C.E. FRIELER, G. TRYGGVASON
Vortex structure and dynamics in the near field of a coaxial jet
J. Fluid Mech., vol 241, p 371-402, 1992

P. DELATTRE, S.K. FRIEDLANDER
Aerosol coagulation and diffusion in a turbulent jet
Ind. Eng. Chem. Fundam., vol 17, n°3, 1978

P.E. DIMOTAKIS
Two dimensional shear-layer entrainment
AIAA Journal, vol 24, n°11, p 1791-1796, November 1986

D. DURAO, J.H. WHITELAW
Turbulent mixing in the developing region of coaxial jets
Journal of Fluids Engineering, p 467-473, 1973

P. FAVIER, J.C. TEMPLIER
Essais de prises de vues en cinématographie rapide de la réaction d'hydrolyse d'UF_6
Note SCA/STUE 82/127, juin 1982

M.A. HABIB, J.H. WHITELAW
Velocity characteristics of a confined coaxial jet
Journal of Fluids Engineering, vol 101, p 521-529, 1979

M.A. HABIB, J.H. WHITELAW
Velocity characteristics of a confined coaxial jet with and without swirl
Journal of Fluids Engineering, vol 102, p 47-53, 1980

J.C. HERMANSON, M.G. MUNGAL, P.E. DIMOTAKIS
Heat release effects on shear-layer growth and entrainment
AIAA Journal, vol 25, n°4, p 578-583, 1985

G. HIDY
Aerosols
in "Surface and Colloid Science", vol 2, Ed. E. MATIJEVIC, Wiley Interscience, 1969

J.O. HINZE
Turbulence
McGraw-Hill, New York, 1975

M.J. HOUNSLOW, R.L. RYALL, V.R. MARSHALL
A discretized population balance model for nucleation, growth and aggregation
AIChE Journal, vol 34, n°11, 1821-1832, 1988

H.D. JANG
Effects of H_2O on the particle size in the vapor-phase synthesis of TiO_2
AIChE Journal, Ceramics Processing 1997, vol 43, n°11A, p 2704-2709, 1997

Z.M. JARZEBSKI, J.P. MARTON
Physical properties of SnO_2 materials
J. Electrochem. Soc., p 199C-205C, juillet 1976

M. KERKER
The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation
Academic Press, New York, 1969

K.H. KHALIL, F.M. EL-MAHALLAWY, E.E. KHALIL, D.B. SPALDING
Flow, Mixing and Heat Transfer in Furnaces
Pergamon Press, Elmsford, NY, 1978

N.W.M. KO, H. AU
Coaxial jets of different mean velocity ratios
Journal of Sound and Vibration, 100 (2), p 211-232, 1985

N.W.M. KO, S.H. KWAN
The initial region of subsonic coaxial jets
J. Fluid Mech., vol 73, part 2, p 305-332, 1976

W. KOCH, H. WINDT, N. KARFICH
Modeling and experimental evaluation of an aerosol generator for very high number currents based on a free turbulent jet
J. Aerosol Sci., vol 24, n°7, p 909-918, 1993

K. KUSTERS
Thèse de doctorat, Technische Universität Eindhoven, 1991

F. LESAFFRE
Formation d'agrégats d'aérosol : expériences, analyse fractale et simulations
Thèse de doctorat de l'université Paris 7, 1990

T. LESNIEWSKI
Particle nucleation and growth in turbulent jets
Thèse de doctorat de l'université de Californie, 1997

F. MORATO
Contribution à l'étude de la réduction de l'uranium. De UF_6 à UO_2 par pyrohydrolyse et action du dihydrogène
Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 1997

B.R. MORTON
Coaxial turbulent jets
Int. J. Heat Mass Transfer., vol 5, p 955-965, 1962

B.R. MORTON
Forced plumes
J. Fluid Mech., vol 5, p151-163, 1959

M.G. MUNGAL, P.E. DIMOTAKIS
Mixing and combustion with low heat release in a turbulent shear layer
J. Fluid Mech., vol 148, p 349-382, 1984

P. MUREAU
Modélisation d'un four rotatif de conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium
Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992

T.B. NICKELS, A.E. PERRY
An experimental and theoretical study of the turbulent coflowing jet
J. Fluid Mech., vol 309, p 157-182, 1996

PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale
Masson, Paris, 1963

C. PERRAIS, S. LACOMBE, P. FELINES, C. MAURY
Etude de la conversion $UF_6 \rightarrow UO_2$
Note technique SCCD/94-n°016, 1994

R.H. PERRY, D.W. GREEN
Perry's Chemical Engineer's Handbook
Mc Graw-Hill, Singapore, 1984

L. PIETRI
Etude expérimentale des jets turbulents axisymétriques à densité variable. Analyse des propriétés statistiques des échelles du champ dynamique
Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée, 1997

P.W. PICKRELL
Characterization of the solid, airborne materials created by the interaction of UF_6 with atmospheric moisture in a contained volume
Report Union Carbide Corporation / Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 1982

S.E. PRATSINIS, S. VEMURY
Particle formation in gases : a review
Powder Technol., vol 88, p 267-273, 1996

M.M. RIBEIRO, J.H. WHITELAW
Coaxial jets with and without swirl
J. Fluid Mech, vol 96, part 4, p 769-795, 1980

H. SAINT-RAYMOND
Etude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide
Thèse de doctorat INPG-ENSMSE, 1995

H. SAINT-RAYMOND, F. GRUY, M. COURNIL
Turbulent aggregation of alumina in water and n-heptane
J. Colloid Interface Sci., 202, p 238-250, 1998

R. SCHIESTEL
Modélisation et simulation des écoulements turbulents
Traité des Nouvelles Technologies, Hermès, Paris, 1993

S.A. SHERROW, R.D. HUNT
FTIR spectra of the hydrolysis of uranium hexafluoride
The Journal of Physical Chemistry, vol 96, n°3, p 1095-1099, 1992

P.T. SPICER, S.E. PRATSINIS
AIChE J., vol 42, p 1612, 1996

V. SUBRAMANIAN
Entrainment and other characteristics of single and two-phase jets
Thesis, University of Newcastle, 1980

V. SUBRAMANIAN, R. GANESH
Characteristics of initial region of a double concentric jet
AIChE J., vol 30, n°1, p 169-171, 1984

G.D. ULRICH
Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames
Combustion Sci. Technol., vol 4, p 47-57, 1971

A. VAN TIGGELEN, C. KARR, G. MONNOT
Oxydations et combustions II
Editions TECHNIP, 1968

J. VILLERMAUX, L. FALK
A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids
Chem. Eng. Sci., vol 49, n°24B, p 5127-5140, 1994

K. VISWANATHAN, P.J. MORRIS
Predictions of turbulent mixing in axisymetric compressible shear layers
AIAA Journal, vol 30, n°6, p 1529-1536, 1992

C.D. WINANT, F.K. BROWAND
Vortex pairing : the mechanism of turbulent mixing-layer growth at moderate Reynolds number
J. Fluid Mech., vol 63, part 2, p 237-255, 1974

Y. XIONG, S.E. PRATSINIS
Gas phase production of particles in reactive turbulent flows
J. Aerosol Sci., vol 22, n°5, p 637-655, 1991

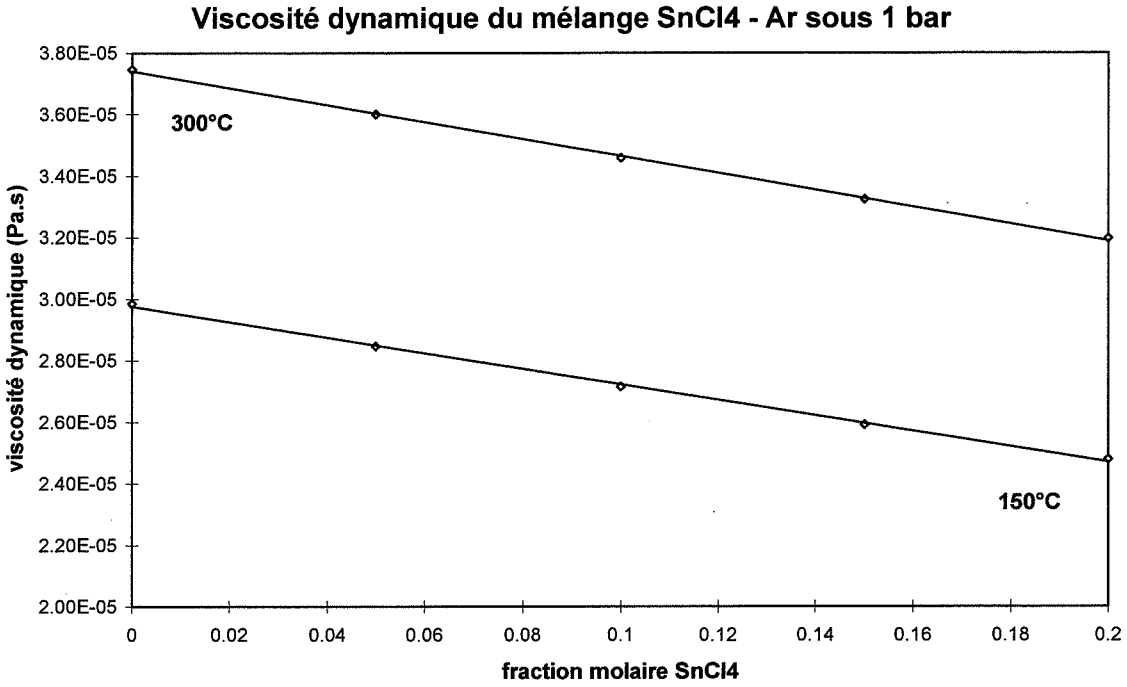
Y. XIONG, S.E. PRATSINIS
Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering - Part I. A two-dimensional solution of the population balance equation
J. Aerosol Sci., vol 24, n°3, p 283-300, 1993

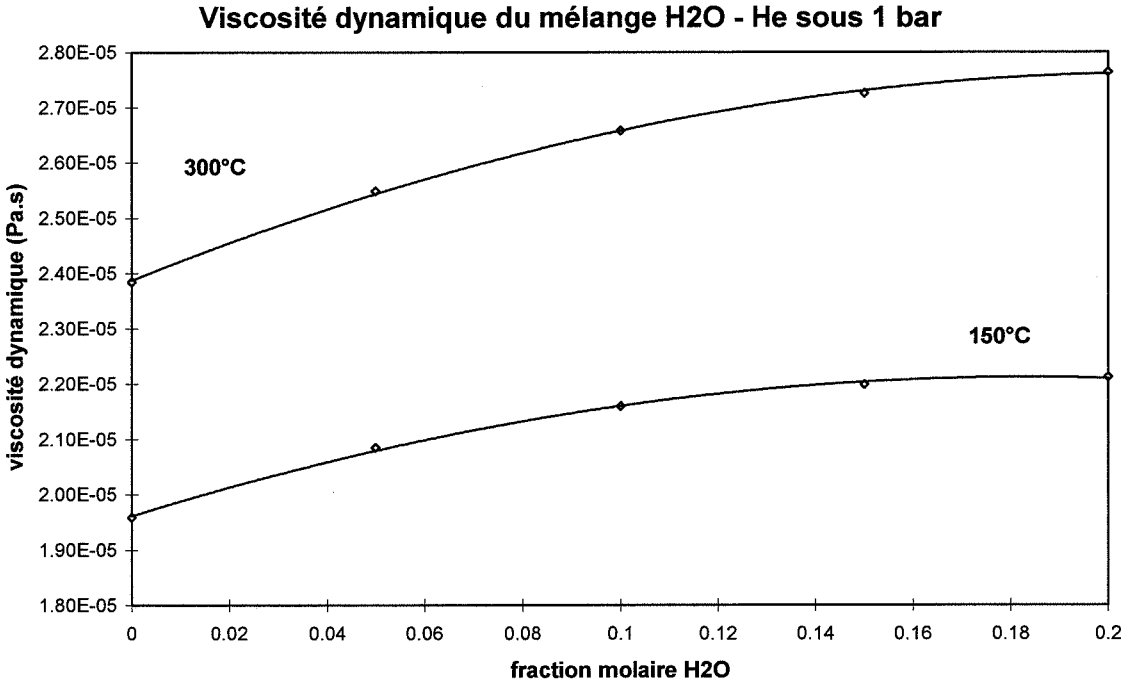
B. ZIMMERMANN
Selektive Durchführung mischungsmaskierter Reaktionen in Membran- und Jetreaktoren
Thèse de doctorat, Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, 1993

ANNEXES

ANNEXE 2.1

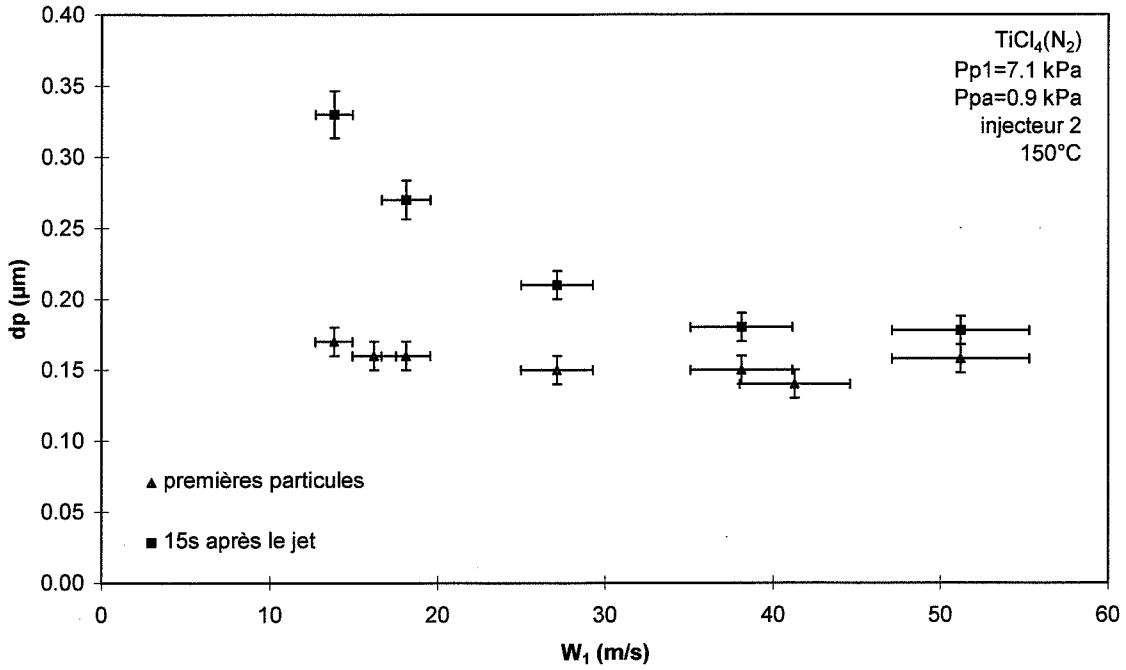
Viscosités dynamiques de deux mélanges



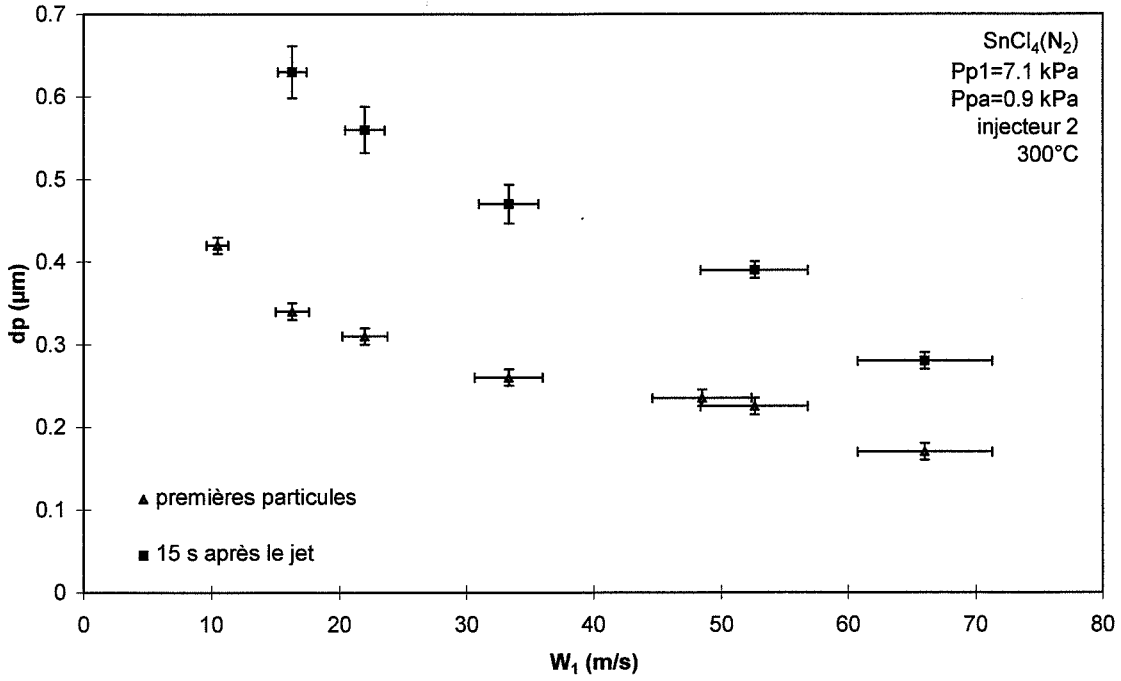


ANNEXE 3.1

Incertitudes de mesures



Jet simple $TiCl_4$



Jet simple $SnCl_4$

ANNEXE 4.1

Aérodynamique de la région initiale d'un jet coaxial
Approche analytique inspirée de Viswanathan *et al* (1992)

Equations de conservation

Les grandeurs physiques (vitesses, masse volumique et pression) sont décomposées suivant une valeur moyenne (moyenne temporelle) et une fluctuation. Le système de coordonnées utilisé est le système de coordonnées cylindriques (r, θ, z).

On pose : $\mathbf{V} = \overline{\mathbf{V}} + \mathbf{V}' = \left| \begin{array}{l} u = \overline{u} + u' \\ v = \overline{v} + v' \\ w = \overline{w} + w' \end{array} \right.$ et $\rho = \overline{\rho} + \rho'$

En régime permanent, la conservation locale de la matière s'écrit :

$$(\nabla \bullet \rho \mathbf{V}) = 0 \qquad \text{(Eq. 1.23)}$$

Soit

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho u)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho v)}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0$$

Les grandeurs sont remplacées par leur décomposition en valeurs moyennes et en fluctuations. On prend ensuite la moyenne temporelle de l'expression obtenue. Les fluctuations de masse volumique et de vitesse sont supposées non corrélées. On obtient finalement :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho u r})}{\partial r} + \frac{\partial(\overline{\rho w})}{\partial z} = 0 \qquad \text{(Eq 1.24)}$$

Nous sommes dans un problème à symétrie cylindrique : $\overline{v} = 0$

En régime permanent, en négligeant les forces de gravitation et les transferts visqueux, la conservation locale de la quantité de mouvement s'écrit :

$$[\nabla \bullet \rho \mathbf{V}\mathbf{V}] + \nabla p = \mathbf{0} \qquad \text{(Eq 1.25)}$$

où $\rho\mathbf{V}\mathbf{V}$ est un tenseur dyadique.

Si l'on développe cette expression, on obtient :

$$[\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}}\mathbf{V}'] + [\nabla \bullet \overline{\rho}\mathbf{V}'\overline{\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \overline{\rho}\mathbf{V}'\mathbf{V}'] +$$
$$[\nabla \bullet \rho'\overline{\mathbf{V}}\overline{\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \rho'\overline{\mathbf{V}}\mathbf{V}'] + [\nabla \bullet \rho'\mathbf{V}'\overline{\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \rho'\mathbf{V}'\mathbf{V}'] + \nabla p = \mathbf{0}$$

On prend la moyenne de cette expression en supposant à nouveau que les fluctuations de masse volumique et de vitesse ne sont pas corrélées et sachant que $\nabla\overline{p} = \mathbf{0}$:

$$[\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}'\mathbf{V}'}] = \mathbf{0}$$

Soit, avec $(\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}}) = 0$:

$$[\overline{\rho \mathbf{V}} \bullet \nabla \overline{\mathbf{V}}] + [\nabla \bullet \overline{\rho \mathbf{V}'\mathbf{V}'}] = \mathbf{0}$$

En projection sur Oz, en négligeant les termes diagonaux du tenseur des contraintes de Reynolds devant les composantes de cisaillement, on obtient :

$$\overline{\rho u}\frac{\partial \overline{w}}{\partial r} + \overline{\rho w}\frac{\partial \overline{w}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho u' w' r})}{\partial r} = 0 \qquad \text{(Eq 1.26)}$$

Préliminaires

Considérons la couche de mélange relative aux deux gaz j et (j+1) (gaz centraux si j=1 ou gaz périphériques si j>1). Dans ce qui suit, l'indice j(j+1) fait référence à cette couche de mélange.

Les longueurs sont adimensionnées par r_{01}, les masses volumiques par ρ_1 et les vitesses par $\overline{w_1}$.

La vitesse axiale moyenne dans la couche de mélange, adimensionnée par $\overline{w_1}$, est supposée de la forme :

$$\overline{w_{j(j+1)}} = R_{(j+1)} + (R_j - R_{(j+1)})f(\eta_{j(j+1)})$$

avec $\eta_{j(j+1)} = \dfrac{(r - r_j)}{b_{j(j+1)}}$

où r_j est le rayon supérieur du cône j et $b_{j(j+1)}$ est la l'épaisseur de demi-vitesse de la couche de mélange.

R_j et $R_{(j+1)}$ sont les rapports des vitesses axiales moyennes des gaz j et (j+1) à la sortie de l'injecteur à la vitesse axiale moyenne du gaz central 1 à la sortie de l'injecteur (gaz de référence). De même pour les rapports S_j et S_{j+1} des masses volumiques.

La masse volumique moyenne, adimensionnée par ρ_1, est supposée de la forme :

$$\overline{\rho_{j(j+1)}} = S_j . g\left(\eta_{j(j+1)}, \frac{R_{(j+1)}}{R_j}, \frac{S_{(j+1)}}{S_j}\right)$$

Les équations de conservation précédentes appliquées à la couche de mélange s'écrivent :

$$(1)\ \frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)}u_{j(j+1)}}r)}{\partial r}+\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}})}{\partial z}=0$$

$$(2)\ \overline{\rho_{j(j+1)}u_{j(j+1)}}\frac{\partial\overline{w_{j(j+1)}}}{\partial r}+\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\frac{\partial\overline{w_{j(j+1)}}}{\partial z}=-\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)}u'_{j(j+1)}w'_{j(j+1)}}r)}{\partial r}$$

Dans les cônes primaire et secondaire, la vitesse axiale moyenne est une constante, d'où d'après l'équation de continuité :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho}\overline{u}r)}{\partial r}+0=0 \Rightarrow \overline{\rho}\overline{u}r \text{ est une constante}$$

Dans le cas du cône primaire, cette constante est nulle car la symétrie impose une valeur nulle sur l'axe.

On en déduit :

$$(3)\ (r_j+ceq\,b_{j(j+1)}).\overline{u}_{(r_j+ceq\,b_{j(j+1)})}=r_{(j+1)}.\overline{u}_{(r_{(j+1)})}$$

On procède à des intégrations sur la largeur d'une couche de mélange. Les intégrales semi-infinies classiques sont remplacées en première approximation par des intégrales finies sur une épaisseur $\delta = c_{eq}\,b$, où δ correspond à la largeur de coupure (vitesse relative égale à 95%-99% de la vitesse relative de référence, cf chapitre1).

Par intégration de l'équation de continuité sur la largeur de la couche de mélange:

$$\begin{aligned}
&(r_j+ceq\,b_{j(j+1)}).\overline{u_{(r_j+ceq\,b_{j(j+1)})}}.S_{(j+1)}-r_j.\overline{u_{(r_j)}}.S_j\\
&=\int_0^{ceq}(\eta_{j(j+1)}\,b_{j(j+1)}+r_j)\left(\eta_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}+\frac{dr_j}{dz}\right)\frac{d(\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}}d\eta_{j(j+1)}\\
&=\left[(\eta_{j(j+1)}\,b_{j(j+1)}+r_j)\left(\eta_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}+\frac{dr_j}{dz}\right)(\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}})\right]_0^{ceq}\\
&\quad-\int_0^{ceq}\left(2b_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\eta_{j(j+1)}+r_j\frac{db_{j(j+1)}}{dz}+\frac{dr_j}{dz}b_{j(j+1)}\right)(\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}})\,d\eta_{j(j+1)}
\end{aligned}$$

On en déduit la relation suivante :

$$\begin{aligned}
(4)\ &(r_j+ceq\,b_{j(j+1)}).\overline{u_{(r_j+ceq\,b_{j(j+1)})}}.S_{(j+1)}=r_j.\overline{u_{(r_j)}}.S_j\\
&+(ceq\,b_{j(j+1)}+r_j)\left(ceq\frac{db_{j(j+1)}}{dz}+\frac{dr_j}{dz}\right)S_{(j+1)}R_{(j+1)}-r_j\frac{dr_j}{dz}S_jR_j\\
&-2b_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\,\eta_{j(j+1)}d\eta_{j(j+1)}-\left(r_j\frac{db_{j(j+1)}}{dz}+\frac{dr_j}{dz}b_{j(j+1)}\right)\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\,d\eta_{j(j+1)}
\end{aligned}$$

Application des résultats

1. Par intégration de l'équation de continuité (1) à z fixé, sur l'intervalle $[r_j, r]$:

$$\overline{\rho_{j(j+1)} u_{j(j+1)}} r - r_j S_j \overline{u_{(r_j)}} = \int_0^{\eta_{j(j+1)}} (b_{j(j+1)}\, \eta_{j(j+1)} + r_j)\left(\frac{dr_j}{dz} + \frac{db_{j(j+1)}}{dz}\eta_{j(j+1)}\right) \frac{d(\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}} d\eta_{j(j+1)}$$

2. Par intégration de l'équation de quantité de mouvement (2) à z fixé, en utilisant la forme intégrale de l'équation de continuité :

$$\int_0^{ceq}\left(\overline{r\rho_{j(j+1)} u_{j(j+1)}} \frac{\partial \overline{w_{j(j+1)}}}{\partial r} + \overline{r\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}} \frac{\partial \overline{w_{j(j+1)}}}{\partial z}\right) d\eta_{j(j+1)} = -\int_{r_j}^{(r_j + ceq\, b_{j(j+1)})} \frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)} u'_{j(j+1)} w'_{j(j+1)} r})}{\partial r} \frac{dr}{b_{j(j+1)}}$$

Le tenseur des contraintes de Reynolds étant nul aux frontières de la couche de mélange, on obtient :

$$\int_0^{ceq}\left(r_j S_j \overline{u_{(r_j)}} + \int_0^{\eta_{j(j+1)}} (b_{j(j+1)}\, \eta_{j(j+1)} + r_j)\left(\frac{dr_j}{dz} + \frac{db_{j(j+1)}}{dz}\eta_{j(j+1)}\right) \frac{d(\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}} d\eta_{j(j+1)}\right) f'(\eta_{j(j+1)}) d\eta_{j(j+1)}$$
$$- \int_0^{ceq} (b_{j(j+1)}\, \eta_{j(j+1)} + r_j)\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}\, f'(\eta_{j(j+1)})\left(\frac{dr_j}{dz} + \eta_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\right) d\eta_{j(j+1)} = 0$$

Après calculs, on obtient :

$$-S_j r_j \overline{u_{(r_j)}} + S_j \frac{R_j}{2}\frac{d(r_j^2)}{dz} + \frac{d(b_{j(j+1)}{}^2)}{dz}\int_0^{ceq} \overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}} f(\eta_{j(j+1)})\eta_{j(j+1)} d\eta_{j(j+1)}$$
$$+ \frac{d(r_j b_{j(j+1)})}{dz}\int_0^{ceq} \overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}} f(\eta_{j(j+1)}) d\eta_{j(j+1)} = 0$$

- Si j=1 (couche de mélange interne) : $\overline{u_{(r_j)}} = 0$

  L'expression précédente devient :

$$\frac{1}{2}\frac{d(r_1^2)}{dz} + \frac{d(b_{12}{}^2)}{dz}\int_0^{ceq} \overline{\rho_{12} w_{12}} f(\eta_{12})\eta_{12} d\eta_{12} + \frac{d(r_1 b_{12})}{dz}\int_0^{ceq} \overline{\rho_{12} w_{12}} f(\eta_{12}) d\eta_{12} = 0$$

  Soient :

$$\beta_{j1} = \int_0^{ceq} \overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}} - R_{(j+1)})\, d\eta_{j(j+1)}$$

$$\beta_{j2} = \int_0^{ceq} \overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}\,(\overline{w_{j(j+1)}} - R_{(j+1)})\, \eta_{j(j+1)}\, d\eta_{j(j+1)}$$

  Par intégration entre 0 et z, la relation précédente devient :

$$(1-R_2)(r_1^2-1)+2\beta_{11}(r_1 b_{12}-b_{012})+2\beta_{12}(b_{12}^2-b_{012}^2)=0$$

Si $b_{012}=0$:

$$(1-R_2)(r_1^2-1)+2\beta_{11}\, r_1 b_{12}+2\beta_{12}\, b_{12}^2=0$$

- Si j=2 (couche de mélange externe) :
  L'expression précédente devient :

$$-r_2S_2\overline{u_{(r_2)}}+\frac{1}{2}R_2S_2\frac{d(r_2^2)}{dz}+\frac{d(b_{23}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}f(\eta_{23})}\eta_{23}d\eta_{23}+\frac{d(r_2b_{23})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}f(\eta_{23})}d\eta_{23}=0$$

On utilise les relations (3) et (4) pour exprimer $r_2S_2\overline{u_{(r_2)}}$:

$$r_2S_2\overline{u_{(r_2)}}=(r_1+ceq\, b_{12})S_2\overline{u_{(r_1+ceq\, b_{12})}}$$
$$=\frac{1}{2}\frac{d(r_1+ceq\, b_{12})^2}{dz}S_2R_2-\frac{1}{2}\frac{d(r_1^2)}{dz}-\frac{d(b_{12}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}\,\eta_{12}d\eta_{12}-\frac{d(r_1b_{12})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}\,d\eta_{12}$$

D'où

$$-\frac{1}{2}\frac{d(r_1+ceq\, b_{12})^2}{dz}S_2R_2+\frac{1}{2}\frac{d(r_1^2)}{dz}+\frac{d(b_{12}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}\,\eta_{12}d\eta_{12}+\frac{d(r_1b_{12})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}\,d\eta_{12}$$
$$+\frac{1}{2}R_2S_2\frac{d(r_2^2)}{dz}+\frac{d(b_{23}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}f(\eta_{23})}\eta_{23}d\eta_{23}+\frac{d(r_2b_{23})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}f(\eta_{23})}d\eta_{23}=0$$

Soient :

$$\beta_{j3}=\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\,d\eta_{j(j+1)}$$
$$\beta_{j4}=\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\,\eta_{j(j+1)}\,d\eta_{j(j+1)}$$

Par intégration entre 0 et z, la relation précédente devient :

$$-((r_1+ceq\, b_{12})^2-(1+ceq\, b_{012})^2)S_2R_2+(r_1^2-1)+2\beta_{14}(b_{12}^2-b_{012}^2)+2\beta_{13}(r_1b_{12}-b_{012})$$
$$+R_2S_2(r_2^2-r_{02}^2)+\frac{2\beta_{22}}{(R_2-R_3)}(b_{23}^2-b_{023}^2)+\frac{2\beta_{21}}{(R_2-R_3)}(r_2b_{23}-r_{02}b_{023})=0$$

Si $b_{012}=b_{023}=0$:

$$(r_1^2-1)+2\left(\beta_{14}\, b_{12}^2+\frac{\beta_{22}b_{23}^2}{(R_2-R_3)}\right)+2\left(\beta_{13}\, r_1b_{12}+\frac{\beta_{21}r_2b_{23}}{(R_2-R_3)}\right)+R_2S_2(r_2^2-r_{02}^2-(r_1+ceq\, b_{12})^2+1)=0$$

3. Par intégration à z fixé de l'équation de quantité de mouvement (2), dont les deux membres ont été multipliés par $\overline{w_{j(j+1)}}$, on obtient :

$$\int_0^{ceq}\left(\overline{r\rho_{j(j+1)}u_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}\frac{\partial\overline{w_{j(j+1)}}}{\partial r}+\overline{r\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}^2}\frac{\partial\overline{w_{j(j+1)}}}{\partial z}\right)d\eta_{j(j+1)}=$$

$$-\int_{r_j}^{(r_j+ceq\,b_{j(j+1)})}\overline{w_{j(j+1)}}\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)}u'_{j(j+1)}w'_{j(j+1)}r})}{\partial r}\frac{dr}{b_{j(j+1)}}$$

L'utilisation de l'équation de continuité conduit à :

$$\int_0^{ceq}\left(r_jS_j\overline{u_{(r_j)}}+\int_0^{\eta_{j(j+1)}}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)\left(\frac{dr_j}{dz}+\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\eta_{j(j+1)}\right)\frac{d(\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}}d\eta_{j(j+1)}\right)w_{j(j+1)}f'(\eta_{j(j+1)})d\eta_{j(j+1)}$$

$$-\int_0^{ceq}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}^2}f'(\eta_{j(j+1)})\left(\frac{dr_j}{dz}+\eta_{j(j+1)}\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\right)d\eta_{j(j+1)}$$

$$=-\frac{1}{(R_j-R_{(j+1)})}\int_0^{ceq}\overline{w_{j(j+1)}}\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)}u'_{j(j+1)}w'_{j(j+1)}}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j))}{\partial\eta_{j(j+1)}}d\eta_{j(j+1)}$$

Après calculs, on obtient :

$$(R_j^2-R_{(j+1)}^2)S_j\left(-r_j\overline{u_{(r_j)}}+\frac{R_j}{2}\frac{d(r_j^2)}{dz}\right)+\frac{d(b_{j(j+1)}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2)\eta_{j(j+1)}d\eta_{j(j+1)}$$

$$+\frac{d(r_jb_{j(j+1)})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2)d\eta_{j(j+1)}$$

$$=2\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}u'_{j(j+1)}w'_{j(j+1)}}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)\frac{d(\overline{w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}}d\eta_{j(j+1)}$$

- Si j=1 (couche de mélange interne) : $\overline{u_{(r_j)}}=0$

  L'expression précédente devient :

$$\frac{(1-R_2^2)}{2}\frac{d(r_1^2)}{dz}+\frac{d(b_{12}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}(\overline{w_{12}}^2-R_2^2)\eta_{12}d\eta_{12}+\frac{d(r_1b_{12})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w_{12}}(\overline{w_{12}}^2-R_2^2)d\eta_{12}$$

$$=2\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}u'_{12}w'_{12}}(b_{12}\eta_{12}+r_1)\frac{d(\overline{w_{12}})}{d\eta_{12}}d\eta_{12}$$

Soient :

$$\beta_{j5}=\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2)\,d\eta_{j(j+1)}$$

$$\beta_{j6}=\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2)\,\eta_{j(j+1)}\,d\eta_{j(j+1)}$$

$$(1-R_2^{\,2})\frac{d(r_1^{\,2})}{dz}+2\beta_{15}\frac{d(r_1 b_{12})}{dz}+2\beta_{16}\frac{d(b_{12}^{\,2})}{dz}=4\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}u'_{12}\,w'_{12}}(b_{12}\eta_{12}+r_1)\frac{d(\overline{w_{12}})}{d\eta_{12}}d\eta_{12}$$

- Si j=2 (couche de mélange externe) :
  L'expression précédente devient :

$$(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})S_2\left(-r_2\overline{u_{(r_2)}}+\frac{R_2}{2}\frac{d(r_2^{\,2})}{dz}\right)+\frac{d(b_{23}^{\,2})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}}(\overline{w_{23}}^{\,2}-R_3^{\,2})\eta_{23}d\eta_{23}$$
$$+\frac{d(r_2 b_{23})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w_{23}}(\overline{w_{23}}^{\,2}-R_3^{\,2})d\eta_{23}=2\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}u'_{23}\,w'_{23}}(b_{23}\eta_{23}+r_2)\frac{d(\overline{w_{23}})}{d\eta_{23}}d\eta_{23}$$

De même que plus haut, on utilise les relations (3) et (4) pour exprimer $r_2S_2\overline{u_{(r_2)}}$:

$$\frac{d(r_1)^2}{dz}+S_2R_2\left(\frac{d(r_2^{\,2})}{dz}-\frac{d(r_1+ceq\,b_{12})^2}{dz}\right)+\frac{2\beta_{26}}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\frac{d(b_{23}^{\,2})}{dz}+2\beta_{14}\frac{d(b_{12}^{\,2})}{dz}+2\beta_{13}\frac{d(r_1 b_{12})}{dz}$$
$$+\frac{2\beta_{25}}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\frac{d(r_2 b_{23})}{dz}=\frac{4}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}u'_{23}\,w'_{23}}(b_{23}\eta_{23}+r_2)\frac{d(\overline{w_{23}})}{d\eta_{23}}d\eta_{23}$$

Pour un jet double dans une atmosphère au repos : $R_3=0$.

En conclusion, les résultats précédents permettent d'obtenir pour chaque couche de mélange :
- une relation entre r_j et $b_{j(j+1)}$,
- une relation liant r_j et $b_{j(j+1)}$ à une composante du tenseur des contraintes de Reynolds : $\overline{u'_{j(j+1)}\,w'_{j(j+1)}}$.

ANNEXE 4.2

Aérodynamique de la région initiale d'un jet coaxial Prise en compte des termes diagonaux du tenseur des contraintes de Reynolds

Dans les équations locales décrivant un jet turbulent, il est courant de ne conserver que les contraintes de Reynolds relatives au cisaillement. Cette approximation est discutable lorsque le cisaillement est faible devant la "turbulence de fond" du jet. Cette annexe présente les modifications qu'implique la prise en compte de tous les termes du tenseur des contraintes de Reynolds.

En projection sur Oz, l'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit désormais :

$$\overline{\rho u}\frac{\partial \overline{w}}{\partial r}+\overline{\rho w}\frac{\partial \overline{w}}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial\left(\overline{\rho u' w' r}\right)}{\partial r}+\frac{\partial\left(\overline{\rho w'^2}\right)}{\partial z}=0$$

Pour la couche de mélange j(j+1), la relation (2) devient :

$$\overline{\rho_{j(j+1)} u_{j(j+1)}}\frac{\partial \overline{w_{j(j+1)}}}{\partial r}+\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}\frac{\partial \overline{w_{j(j+1)}}}{\partial z}=-\frac{1}{r}\frac{\partial(\overline{\rho_{j(j+1)} u'_{j(j+1)} w'_{j(j+1)}} r)}{\partial r}-\frac{\partial\left(\overline{\rho_{j(j+1)} w'^{2}_{j(j+1)}}\right)}{\partial z}$$

Par intégration de cette équation à z fixé, en utilisant la forme intégrale de l'équation de continuité, on obtient à nouveau :

$$-S_j r_j \overline{u_{(r_j)}}+S_j\frac{R_j}{2}\frac{d(r_j^2)}{dz}+\frac{d(b_{j(j+1)}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}} f(\eta_{j(j+1)})\eta_{j(j+1)} d\eta_{j(j+1)}$$
$$+\frac{d(r_j b_{j(j+1)})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}} f(\eta_{j(j+1)}) d\eta_{j(j+1)}=0$$

Par contre, l'intégration à z fixé de cette équation, dont les deux membres ont été multipliés préalablement par $\overline{w_{j(j+1)}}$, aboutit à une nouvelle relation :

$$(R_j^2-R_{(j+1)}^2)S_j\left(-r_j\overline{u_{(r_j)}}+\frac{R_j}{2}\frac{d(r_j^2)}{dz}\right)+\frac{d(b_{j(j+1)}^2)}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2)\eta_{j(j+1)} d\eta_{j(j+1)}$$
$$+\frac{d(r_j b_{j(j+1)})}{dz}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)} w_{j(j+1)}}(\overline{w_{j(j+1)}}^2-R_{(j+1)}^2) d\eta_{j(j+1)}$$
$$=2\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)} u'_{j(j+1)} w'_{j(j+1)}}(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)\frac{d(\overline{w_{j(j+1)}})}{d\eta_{j(j+1)}} d\eta_{j(j+1)}$$

$$-2\int_0^{ceq}\overline{\rho_{j(j+1)}w'^{\,2}_{j(j+1)}}\frac{d}{d\eta_{j(j+1)}}\left[(\overline{w_{j(j+1)}})(b_{j(j+1)}\eta_{j(j+1)}+r_j)(\frac{db_{j(j+1)}}{dz}\eta_{j(j+1)}+\frac{dr_j}{dz})\right]d\eta_{j(j+1)}$$

- Si j=1 (couche de mélange interne) :

$$(1-R_2^{\,2})\frac{d(r_1^{\,2})}{dz}+2\beta_{15}\frac{d(r_1b_{12})}{dz}+2\beta_{16}\frac{d(b_{12}^{\,2})}{dz}=4\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}u'_{12}\,w'_{12}}(b_{12}\eta_{12}+r_1)\frac{d(\overline{w_{12}})}{d\eta_{12}}d\eta_{12}$$
$$-4\int_0^{ceq}\overline{\rho_{12}w'^{\,2}_{12}}\frac{d}{d\eta_{12}}\left[(\overline{w_{12}})(b_{12}\eta_{12}+r_1)(\frac{db_{12}}{dz}\eta_{12}+\frac{dr_1}{dz})\right]d\eta_{12}$$

- Si j=2 (couche de mélange externe) :

$$\frac{d(r_1)^2}{dz}+S_2R_2\left(\frac{d(r_2^{\,2})}{dz}-\frac{d(r_1+ceq\,b_{12})^2}{dz}\right)+\frac{2\beta_{26}}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\frac{d(b_{23}^{\,2})}{dz}+2\beta_{14}\frac{d(b_{12}^{\,2})}{dz}+2\beta_{13}\frac{d(r_1b_{12})}{dz}$$
$$+\frac{2\beta_{25}}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\frac{d(r_2b_{23})}{dz}=\frac{4}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}u'_{23}\,w'_{23}}(b_{23}\eta_{23}+r_2)\frac{d(\overline{w_{23}})}{d\eta_{23}}d\eta_{23}$$
$$-\frac{4}{(R_2^{\,2}-R_3^{\,2})}\int_0^{ceq}\overline{\rho_{23}w'^{\,2}_{23}}\frac{d}{d\eta_{23}}\left[(\overline{w_{23}})(b_{23}\eta_{23}+r_2)(\frac{db_{23}}{dz}\eta_{23}+\frac{dr_2}{dz})\right]d\eta_{23}$$

ANNEXE 4.3

Calcul de l'évolution spatiale des particules dans le jet

Initialisation

↓

Région initiale

	conditions aux limites (z=0)	*équations utilisées, pour chaque pas d'espace dz*
Calcul des largeurs et limites des couches de mélange	épaisseurs nulles Eq. 4.30	Eq. 4.1 et Eq. 4.3 (couche interne) Eq. 4.2 et Eq. 4.4 (couche externe) Eq. 4.5 avec $l = \sqrt{2}cz$
Calcul des incorporations	incorporations nulles	Eq. 4.7 et Eq. 4.8 (couche interne) Eq. 4.9 et Eq. 4.10 (couche externe)
Calcul du mésomélange	débit de mésomélange nul	Eq. 1.43 Eq. 4.26
Calcul du micromélange	débit de micromélange nul	Eq. 1.60, Eq. 1.58, Eq. 4.28 le gaz 1 est incorporé dans le volume de micromélange
Calcul de l'évolution du système par réaction (quantités, température, germes)	débit de mélange nul absence de germes	réaction instantanée dans le vol. de micromél. bilan thermique (incorporations, réaction) germination instantanée, germes monomoléculaires
Evolution des distributions granulométriques par agglomération	absence de particules	Eq. 1.64 Eq. 1.67 à 1.70

↓

Région principale

	conditions aux limites ($z=z_I=z_T$)	*équations utilisées, pour chaque pas d'espace dz*
Calcul des caractéristiques macrosc. (W_m, Q, m, M)	a = 2 Deq (Eq. 1.34)	Eq. 4.11, Eq. 4.12, Eq. 4.13, Eq. 4.14
Calcul des incorporations	continuité avec la région initiale	Eq. 4.11
Calcul du mésomélange	continuité avec la région initiale	Eq. 1.43 Eq. 4.25
Calcul du micromélange	continuité avec la région initiale	Eq. 1.60, Eq. 1.58 Eq. 4.27
Calcul de l'évolution du système par réaction (température, germes...)	continuité avec la région initiale	réaction instantanée bilan thermique (incorporations, réaction) germination instantanée, germes monomoléculaires
Evolution des distributions granulométriques par agglomération	continuité avec la région initiale	Eq. 1.64 Eq. 1.67 à 1.70

↓

Résultat : Distribution granulométrique en sortie de jet

RESUME

L'une des étapes du procédé de conversion de l'UF_6 gazeux en UO_2 solide par voie sèche est la formation de poudre d'UO_2F_2 dans un jet coaxial triple $UF_6/N_2/H_2O$. Les caractéristiques de la poudre obtenue ont ensuite une influence sur les propriétés des pastilles d'UO_2 utilisées en réacteur nucléaire, d'où l'intérêt d'une bonne maîtrise de cette étape du procédé.

L'étude présentée a pour but d'évaluer expérimentalement et de modéliser l'effet de divers paramètres sur les particules formées dans un jet coaxial turbulent suite à une réaction. On s'est notamment intéressé à l'influence sur les distributions granulométriques des vitesses absolues et relatives des gaz constituant le jet.

Deux types d'études expérimentales ont été réalisés. Le développement des couches de mélange dans la région initiale du jet a d'abord été évalué à l'aide de mesures de température. Des mesures de distributions granulométriques par turbidimétrie ont ensuite permis d'étudier les particules formées lors de l'hydrolyse de chlorures métalliques gazeux ($SnCl_4$, $TiCl_4$) dans un jet coaxial double ou triple.

Une modélisation des phénomènes de mélange et de précipitation a été proposée. Elle prend notamment en compte le développement des couches de mélange, le mésomélange, le micromélange et la croissance des particules par agglomération.

L'influence des paramètres opératoires, et en particulier des vitesses, apparaît différente pour les jets $TiCl_4/H_2O$ et $SnCl_4/H_2O$. Une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux semble indiquer que les particules formées par hydrolyse de $TiCl_4$ croissent essentiellement par agglomération alors qu'un autre phénomène de croissance paraît impliqué pour les particules issues de l'hydrolyse de $SnCl_4$.

ABSTRACT

One step of the conversion of gaseous UF_6 to solid UO_2 by dry route is the formation of particles of UO_2F_2 in a triple coaxial jet $UF_6/N_2/H_2O$. The characteristics of resulting powder have an influence on the properties of final particles of UO_2, and then on the quality of pellets of nuclear fuel. So a good control of this step of the process is of interest.

This study deals with an experimental investigation and a modelling of the influence of various parameters on particles obtained by reaction in a turbulent coaxial jet. For example, the influence of absolute and relative velocities of gases on particle size distributions has been investigated.

Two kinds of experimental studies have been undertaken. First, the development of mixing layers in the near field of the jet has been evaluated with temperature measurements. Then, particle size distributions have been measured with a turbidimetric sensor, for particles obtained by hydrolysis of gaseous metallic chlorides ($SnCl_4$, $TiCl_4$) in double and triple coaxial jets.

A model has been proposed for mixing of gases and growth of particles. It takes into account the development of mixing layers, mesomixing, micromixing and growth of particles through agglomeration.

The influence of operating parameters, especially velocities, on experimental results appear to be different for $TiCl_4/H_2O$ jets and $SnCl_4/H_2O$ jets. In fact, a comparison of theoretical and experimental results shows that particles obtained by hydrolysis of $TiCl_4$ seem to grow mainly through agglomeration whereas another growth phenomenon may be involved for particles obtained by hydrolysis of $SnCl_4$.