

# Modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme dans un réacteur parfaitement mélangé

J.-P. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, E. Plasari

► **To cite this version:**

J.-P. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, E. Plasari. Modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme dans un réacteur parfaitement mélangé. STPMF 2015 - Colloque joint Sciences et Technologie des Poudres (STP) / Poudres Matériaux Frittés (PMF), Apr 2015, Nancy, France. cea-02509091

**HAL Id: cea-02509091**

**<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02509091>**

Submitted on 16 Mar 2020

**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.

## Modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme dans un réacteur parfaitement mélangé

Jean-Philippe Gaillard<sup>a</sup>, Murielle Bertrand<sup>a</sup>, Sophie Lalleman<sup>a</sup>, Edouard Plasari<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Département de RadioChimie des Procédés, Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies alternatives, CEA-Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

<sup>b</sup>Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine and CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001, Nancy Cedex, France

### Résumé

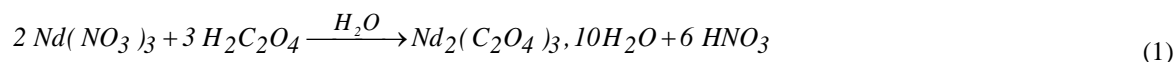
Les réactions de précipitation étant très sensibles aux paramètres de fonctionnement, la modélisation apparaît comme un outil très utile pour prédire les évolutions d'un système soumis à des conditions variables. L'objectif de cet article est de présenter la démarche de modélisation appliquée à la précipitation de l'oxalate de néodyme dans un réacteur parfaitement mélangé. Le modèle prend en compte les lois cinétiques de nucléation primaire, de croissance cristalline et d'agglomération. Les effets thermodynamiques sont pris en compte au travers des coefficients d'activité calculés à partir du modèle de Bromley. Pour l'étude de la nucléation, les expériences ont été réalisées dans un appareil spécifique qui permet d'obtenir un temps de micromélange très efficace, inférieur à la milliseconde. La vitesse de nucléation primaire homogène suit l'équation de Volmer-Weber. La vitesse de croissance cristalline est du premier ordre par rapport à la sursaturation. Quant au noyau d'agglomération, il ressort qu'il est indépendant de la taille des particules et correspond à la formation d'agglomérats de type ouvert.

Le bilan de population est résolu par la méthode des classes à l'aide d'un schéma d'ordre 3 pour le terme de croissance (Koren) et d'une discrétisation de type Hounslow, améliorée par Lister puis Wynn, pour les termes d'agglomération. Les tailles de particules prédites pour différentes conditions expérimentales de précipitation sont en bon accord avec les mesures expérimentales, ce qui valide le modèle ainsi que l'approche phénoménologique utilisée dans le cadre de cette étude.

**Mots-clés : Oxalate de néodyme, précipitation, modélisation, méthode des classes**

### 1. Introduction

La précipitation oxalique est utilisée pour traiter les combustibles usés et récupérer les actinides. Afin de faciliter le développement de méthodes expérimentales, les actinides sont souvent simulés à l'aide de lanthanides. Dans cette étude, la précipitation de l'oxalate de néodyme obtenue en mélangeant des solutions de nitrate de néodyme et de l'acide oxalique selon la réaction de précipitation (Eq. 1), est choisie comme exemple :



L'approche de modélisation est basée sur des acquisitions expérimentales pour les lois thermodynamiques et cinétiques et sur un modèle de bilan de population spécifique, basée sur la méthode des classes.

D'après les observations au microscope électronique, les précipitations d'oxalate de néodyme conduisent à la formation d'agglomérats ouverts. Lorsque les agglomérats sont ouverts, la solution reste en contact avec les cristaux élémentaires formant l'agglomérat. Par conséquent, ceux-ci peuvent se développer de la même manière que les cristallites libres dans la suspension.

Deux bilan de population sont donc considérés, l'un pour les cristallites qui peuvent nucléer et croître et un second pour les agglomérats créés par les collisions entre les différentes particules, cristallites et agglomérats déjà formés.

## 2. Aspects thermodynamiques et cinétiques

### 2.1 Rapport de sursaturation

Le rapport de sursaturation (S) intervient dans l'expression des vitesses de nucléation, de croissance et du noyau d'agglomération. Il est fonction du produit de solubilité ( $P_s = 1.16 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^5 \cdot \text{m}^{-5}$ ), du coefficient d'activité moyen ( $\gamma_{\pm}$ ) et des concentrations :

$$S = \gamma_{\pm} \left( \frac{C_{Nd^{3+}}^2 C_{C_3O_4^{2-}}^3}{P_s} \right)^{1/5} \quad (2)$$

Le coefficient d'activité moyen est calculé par la méthode Bromley (Lalleman et al., 2012a). Dans des conditions stœchiométriques, la sursaturation devient:

$$S = \gamma_{\pm} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/5} \left( \frac{1}{P_s} \right)^{1/5} (C_{Nd,0} - 2C_c) \quad (3)$$

avec  $C_{Nd,0}$  la concentration initiale de néodyme, après le mélange des réactifs et  $C_c$  la concentration de solides dans la suspension. La concentration de solide est déterminée à partir du moment d'ordre 3 ( $\mu_3$ ) des cristallites, de leur facteur de forme  $\phi_v$  (0,06), de leur masse volumique  $\rho_c$  ( $2420 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et de la masse molaire ( $M_c$ ) ( $732,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$C_c = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} \mu_3 \quad (4)$$

### 2.2 Nucléation

La nucléation primaire homogène est un processus rapide; par conséquent, les réactifs doivent être mélangés très rapidement pour obtenir une sursaturation spatialement homogène. Les acquisitions expérimentales, utilisés pour la détermination de la vitesse de nucléation, ont donc été réalisées dans un appareil spécifique breveté par le CEA et AREVA (Bertrand et al., 2004a), basé sur la méthode du stop-flow (Nielsen, 1964). Les expériences ont été réalisées en faisant varier le rapport de sursaturation pour différentes températures (T) et peuvent être, finalement décrites par la théorie classique proposée par Volmer et Weber (1926).

$$R_N = 3 \times 10^{31} \exp\left[-\frac{67600}{RT}\right] \exp\left[-\frac{187}{(\ln S)^2}\right] \quad S > 5 \quad 293 \text{ K} < T < 333 \text{ K} \quad (5)$$

### 2.3 Croissance cristalline

La loi cinétique de croissance cristalline a été déterminée en utilisant une solution de nitrate de néodyme contenant initialement une charge importante de particules d'oxalate de néodyme de tailles ajustées. Un petit volume d'acide oxalique est alors rapidement ajouté de sorte que la masse qui précipite ne dépasse pas 5% de la masse initiale de cristaux. Dans ces conditions, la croissance cristalline est le processus prédominant (Bertrand et al., 2004b). A partir de la décroissance de la concentration de néodyme en solution, suivie par spectrophotométrie, les paramètres cinétiques, de la loi de croissance, peuvent être identifiés (Bertrand et al., 2004b). La vitesse de croissance cristalline (G) s'écrit finalement :

$$G = 2.9 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) (P_s)^{1/5} (S - 1) \quad 293 \text{ K} < T < 333 \text{ K} \quad (6)$$

La croissance cristalline est contrôlée par l'intégration en surface dans le réseau cristallin, par à un mécanisme vis-dislocation (Burton et al., 1951).

## 2.3 Agglomération

Les vitesses de nucléation et de croissance cristalline étant connues, l'étude de l'agglomération a été effectuée dans un Réacteur Parfaitement Mélangé (RPM) en continu, (Lalleman et al., 2012b) où la nucléation, la croissance et l'agglomération se produisent simultanément. La détermination du noyau d'agglomération est formulée en fonction du rapport de sursaturation, du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), de la température et de la force ionique (I). Le traitement mathématique des distributions expérimentales des tailles des particules a conduit à l'expression suivante du noyau d'agglomération :

$$\beta = 2.55 \times 10^{-7} I^{-0.70} S \dot{\gamma}^{-0.24} \exp\left(-\frac{40900}{RT}\right) \quad S > 61 \quad 293 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$$

$$600 \text{ mol.m}^{-3} < I < 2100 \text{ mol.m}^{-3} \quad 45 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 1024 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

## 3 Etude expérimentale de la précipitation de l'oxalate de néodyme

Tous les essais expérimentaux sont effectués dans un RPM, en continu, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le précipitateur est un réacteur cylindrique en verre de 200 mL muni d'une enveloppe chauffante et de quatre chicane en acier inoxydable, comme présenté sur la figure 1a. Il est agité par une turbine à 4 pales à 45° en acier inoxydable. Le rapport entre le diamètre (W) du réacteur et sa hauteur (H), le diamètre des pales (D), la hauteur (h) et la largeur (b) des chicane sont les suivants: H=W, D=W/3, h=W/3, b=W/10.

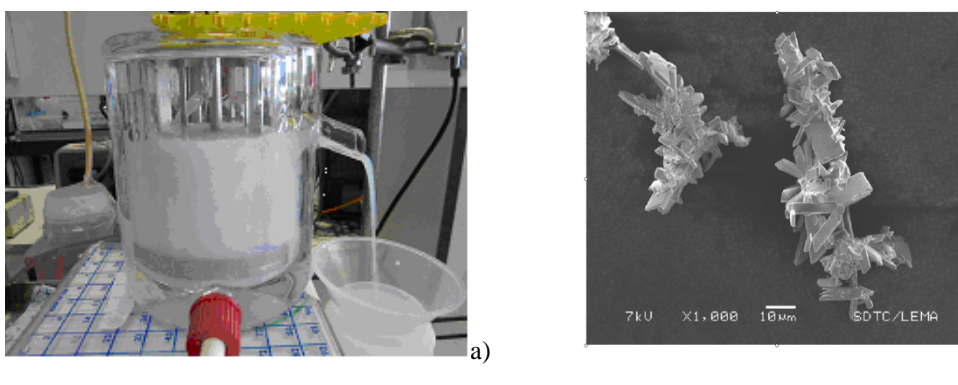


Figure 1: a) Précipitateur de 200 mL. - b) Images MEB d'agglomérats d'oxalate de néodyme

Les essais de précipitation sont effectués en mélangeant une solution de nitrate de néodyme avec de l'acide oxalique dans des conditions stœchiométriques selon (Eq. 1). Le temps de séjour moyen est d'environ 1 minute pour atteindre des rapports de sursaturation élevés. Les expériences ont été effectuées à 20°C avec des concentrations d'alimentation identiques pour deux taux de cisaillement. Ce dernier est calculé à partir du taux de dissipation de l'énergie cinétique de la manière suivante:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}} \quad (8)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N^3 D^5}{V} \quad (9)$$

où  $\bar{\varepsilon}$  est le taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique,  $\nu$  la viscosité cinématique,  $N_p$  le nombre de puissance (1,5 pour une turbine à quatre pales à 45°),  $N$  est la vitesse de rotation de l'agitateur,  $D$  son diamètre et  $V$  le volume de la suspension.

Les échantillons de suspension sont recueillis à la sortie du réacteur et analysés avec un granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer) pour obtenir les distributions de taille des particules expérimentales. Celles-ci sont relativement étroites. Les tailles moyennes, en volume ( $L_{4,3}$ ) sont comprises entre 41 et 65  $\mu\text{m}$  et diminuent lorsque le taux de cisaillement augmente.

Table 1: Conditions et paramètres obtenus au cours des expériences de précipitations

| Essai          |                     | 1           | 2           |
|----------------|---------------------|-------------|-------------|
| $N$            | Tr/min              | <b>1000</b> | <b>2000</b> |
| $C_{Nd,0}$     | $\text{mol.m}^{-3}$ | 142.2       | 142.2       |
| $C_{Ox,0}$     | $\text{mol.m}^{-3}$ | 213.7       | 213.7       |
| $\bar{\gamma}$ | $\text{s}^{-1}$     | <b>362</b>  | <b>1024</b> |
| $L_{4,3}$      | $\mu\text{m}$       | 65          | 41          |

## 4 Modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme

### 4.1 Bilans de population des cristallites et agglomérats

L'observation des images obtenues par microscopie électronique des oxalates de néodyme montrent la formation d'agglomérats ouverts (voir la figure 1b). Dans un tel cas, la solution reste en contact avec les particules élémentaires qui constituent les agglomérats, de sorte que ceux-ci peuvent se développer de la même manière que les monocristaux dans la suspension. Cette observation a conduit à l'élaboration d'un modèle spécifique, basé sur deux bilans de population, le premier associé aux particules élémentaires (cristallites) et le second modélisant le comportement des agglomérats (Lalleman et al., 2012b). Ce modèle a été tout d'abord formulé en régime permanent et résolu par la méthode de quadrature des moments. Une version de ce modèle, étendue au régime transitoire et fournissant une reconstruction par splines de la distribution de taille des agglomérats, a été ensuite mise en œuvre (Gaillard et al., 2013). Cette étude met l'accent sur la résolution des deux bilans de population par la méthode des classes.

Les évolutions transitoires du nombre de cristallites ( $N'_k$ ), par unité de volume de suspension dans la  $k^{\text{ième}}$  cellule, de taille ( $L$ ) et de la largeur ( $\Delta L_k$ ) sont donnés par :

$$\frac{dN'_k}{dt} + \frac{N'_k}{\tau} = 0^k R_N + \frac{1}{\Delta L_k} \left[ F(G_{k+1/2}) - F(G_{k-1/2}) \right] \quad (10)$$

Où  $F(G_{k+1/2})$  et  $F(G_{k-1/2})$  représentent les flux par croissance aux bornes de la classe ( $k$ ), calculés par un schéma précis à l'ordre 3 en espace (Koren, 1993). La nucléation est supposée ne se produire que dans la plus petite classe.

Celles des agglomérats ouverts ( $N_k$ ) peuvent s'écrire :

$$\frac{dN_k}{dt} + \frac{N_k}{\tau} - \frac{N'_k}{\tau} = B_k - D_k \quad (11)$$

$B_k$  et  $D_k$  correspondent aux termes d'apparition et de disparition par agglomération dans une classe. Ces termes sont discrétisés par le schéma de (Litster, 1995) qui a été ensuite amélioré par (Wynn, 1996).

## 5 Principaux résultats

Compte tenu de l'expression du taux de sursaturation (Eq. 3), de la vitesse de nucléation primaire (Eq. 5), de la vitesse de croissance cristalline (Eq. 6) et de l'expression du noyau d'agglomération (Eq. 7), le système d'équations pour les cristallites (Eq. 10) et les agglomérats (Eq. 11) est résolu par méthode semi-implicite d'ordre 2 en temps.

Pour cette étude, les distributions de taille des cristallites et des agglomérats ont été discrétisées en 70 classes s'échelonnant de 1 à 220 microns. La progression géométrique, entre les volumes de 2 classes successives, est de  $2^{1/3}$ . Des discrétisations plus fines ont également été testées, conduisant à des résultats similaires.

Les évolutions de la taille moyenne en volume ( $L_{43}$ ) et des concentrations sont présentées sur la figure 2.

Les concentrations augmentent pendant toute l'expérience et un état d'équilibre est atteint après environ trois à quatre temps de résidence (Figure 2a) tandis que la distribution granulométrique des agglomérats a besoin d'un peu plus de temps pour atteindre sa valeur asymptotique (voir la figure 2b pour la taille moyenne en volume et la figure 3 pour les fractions volumiques). L'évolution de la taille moyenne en volume est prédite avec précision pendant tout le transitoire (figure 2b). En fait, l'ensemble de distribution de la taille des particules est également bien déterminé, comme il est possible de le voir sur la figure 3 pour les états stationnaires correspondant aux deux vitesses d'agitation présentées dans cette étude.

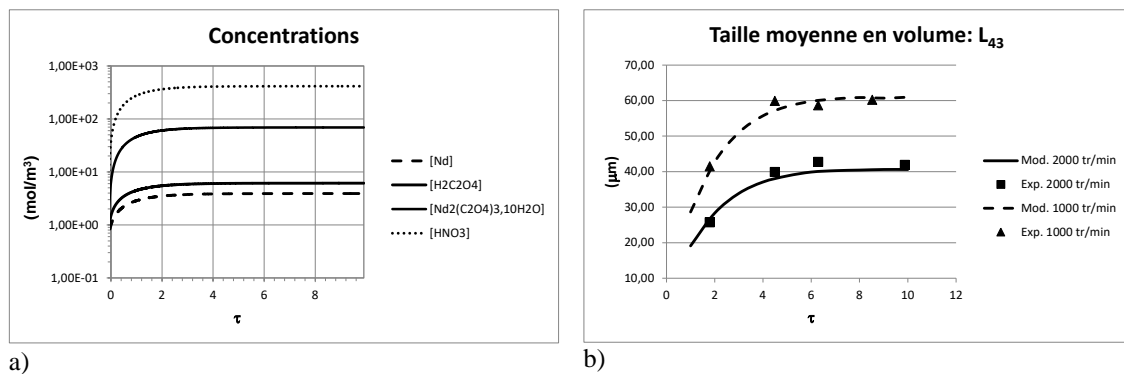


Figure 2: a): Concentrations - b): Tailles moyennes en volume

Les fractions expérimentales du volume à l'état stationnaire et celles calculées à différents temps de séjour ( $\tau$ ) sont comparées sur la figure 3. Les valeurs pour les trois derniers temps de séjour moyens sont presque superposées.

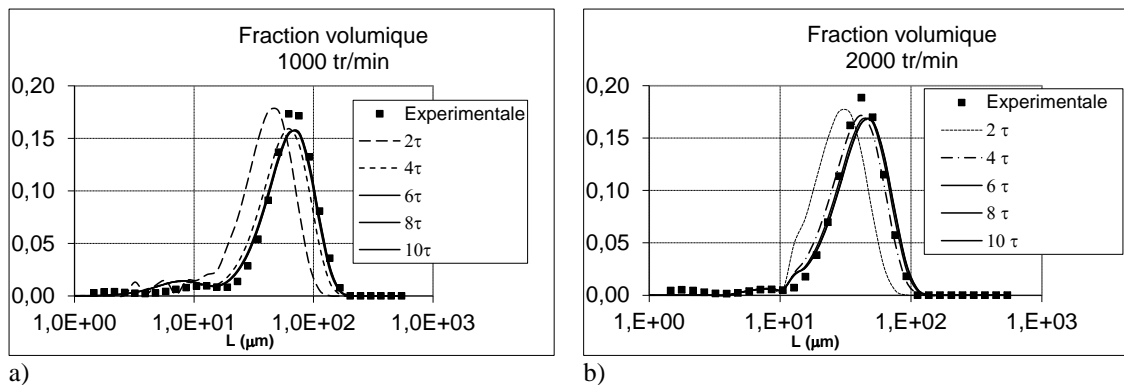


Figure 3: Comparaison des expériences (carré) et des calculs (lignes): a) : 1000 tr/min. - b) : 2000 tr/min

L'état d'équilibre, des tailles de particules, est atteinte après environ 6 temps de résidence. Les tailles des particules prédites à l'état stationnaire, pour les deux vitesses d'agitation, sont en très bon accord avec les mesures expérimentales.

Des prédictions, en bon accord, ont également été trouvées pour d'autres conditions de fonctionnement.

## 6. Conclusion

L'observation, de la formation d'agglomérats ouverts pour la précipitation de l'oxalate de néodyme, a conduit à formuler un modèle transitoire, basé sur la résolution de deux bilans de population, le premier pour les cristallites et le second pour la distribution de taille des agglomérats.

Ceux-ci sont résolus par discrétisation de la taille des particules, par la méthode des classes combinant un schéma d'ordre 3 (Koren 1993) pour le terme de croissance des cristallites et la méthode (Litster, 1995) pour les termes d'agglomération. La comparaison des distributions prédites avec les distributions expérimentales montrent un bon accord, à la fois à l'équilibre et pendant tout le transitoire, ce qui valide le modèle.

L'équilibre pour les concentrations des réactifs et des produits est atteint après environ quatre temps de séjour, et plus rapidement que celui nécessaire à l'atteindre d'un régime stationnaire pour les distributions de taille des particules qui nécessitent environ six temps de séjour pour se stabiliser.

## Références,

- Bertrand M., Baron P., Plasari E., Lorrain B., 2004a, Patent N° EN 04/50637
- Bertrand M., Plasari E., Baron P., 2004b, Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment – Application to the tetravalent uranium oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , Canadian Journal of Chemical Engineering, 82, 930-938
- Burton W.K., N. Cabrera and F.C. Franck, 1951, The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces, Phil. Tran. Royal Soc. of London 243, 299 – 358
- Gaillard J.P., Bertrand M., Lalleman S., Baron P., Lamare P.O., Plasari E., 2012, Modelling Neodymium Oxalate Precipitation with a Moment Approach and a Chebyshev Quadrature Spline Reconstruction, Procedia Chemistry 7, 477–484
- Gaillard J.P., Lalleman S., Bertrand M., Plasari E., 2013, Study of Neodymium Oxalate Precipitation in a Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal, Chemical Engineering Transaction Vol. 32, 2013, [DOI:10.3303/CET1332353](https://doi.org/10.3303/CET1332353)
- Koren B., 1993, A robust upwind discretisation method for advection, diffusion and source terms, in Vreugdenhil, C.B.; Koren, B., Numerical Methods for Advection–Diffusion Problems, Braunschweig: Vieweg, p. 117, ISBN 3-528-07645-3
- Lalleman S., Bertrand M., Plasari E., Sorel C., Moisy P., 2012a, Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficients of neodymium electrolytes, Chemical Engineering Science, 77, 189-195
- Lalleman S., Bertrand M., Plasari E., 2012b, Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena, Journal of Crystal Growth, 342, 42-49
- Litster J. D., Smit D. J., & Hounslow M. J., 1995, Adjustable discretized population balance for growth and aggregation, American Institute of Chemical Engineering, 41, 591–603.
- Nielsen A.E., 1964, Kinetics of precipitation, Oxford, UK
- Volmer M., Weber A., 1926, Zeitschrift für Physikalische Chemie 119, 277-301.
- Wynn Ed J. W., 1996, Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Lister et al. American Institute of Chemical Engineering, 22, 2084–2086.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier AREVA NC pour son financement.

## **Modelling of neodymium oxalate precipitation in a continuous stirred tank reactor**

Gaillard Jean-Philippe<sup>a</sup>, Lalleman Sophie<sup>a</sup>, Bertrand Murielle<sup>a</sup>, Plasari Edouard<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*CEA Marcoule,*

*DEN, RadioChemistry & Processes Department. B.P. 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze,*

<sup>b</sup>*National Highest School of Chemical Industries, Reactions and Process Engineering Laboratory,  
University of Lorraine, CNRS. 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy*

### **Abstract**

Precipitation reactions are very sensitive to operating parameters. Therefore, modeling appears as a very useful tool to predict the evolution of the system under varying conditions. The objective of this paper is to present the modeling approach applied to the precipitation of neodymium oxalate in a perfectly mixed reactor. The model takes into account the kinetic laws of primary nucleation, crystal growth and agglomeration. The thermodynamic effects are taken into account through the activity coefficients which are calculated thanks to the Bromley model. For the study of the nucleation, the experiments were performed in a specific apparatus that allows very efficient micromixing. The homogeneous primary nucleation rate follows the Volmer-Weber equation. The crystal growth rate is first order with respect to the supersaturation. The agglomeration is independent of the particle size and is related to the formation of loose-agglomerates.

The population balance is solved by a 3<sup>rd</sup> order scheme for the growth term (Koren) and the discretization method of Litster for the agglomeration terms. The particle sizes predicted for different experimental conditions are in good agreement with experimental measurements, which validates the model and the phenomenological approach used in this study.

**Keywords : neodymium oxalate, precipitation, method of classes**

---