



Modélisation d'un procédé de précipitation par bilan de population

Porteur : Nouredine Lebaz

(Le porteur s'engage à participer et présenter son projet aux journées de la GI-EIF)

Partenaires : Université de Sherbrooke (Canada)

Laboratoire : LAGEPP

Composante : GEP

Nature du financement demandé : Stage de M2

Dates : 02/02/2026-21/07/2026

Résumé :

Le procédé de précipitation intervient dans un large éventail d'industries, en particulier l'industrie nucléaire. L'objectif est le recyclage des matières irradiées valorisables par précipitation oxalique. La qualité du solide précipité est d'une importance capitale (taille et distribution de taille des particules, leur forme, ...) et dépend de différents paramètres opératoires tels que l'hydrodynamique dans le réacteur et la concentration des réactifs. De plus, les difficultés liées à la manipulation de matières radioactives restreignent le travail expérimental, même si des substituts non-radioactifs existent. De ce fait, la modélisation est un outil indispensable pour l'optimisation du procédé de précipitation. Elle est généralement basée sur le formalisme des bilans de population qui permettent de décrire l'évolution des propriétés des particules solides en prenant en compte les mécanismes de nucléation, croissance et agrégation, en lien avec l'hydrodynamique et les paramètres opératoires. La robustesse de ce type de modèle est en lien étroit avec le schéma numérique adopté pour la résolution des équations (de type intégro-différentielles). Ce travail vise à développer et valider une approche de type volumes finis. Une comparaison avec des données expérimentales est prévue en dernier lieu.

Sujet développé :

La précipitation constitue une opération unitaire essentielle du Génie des Procédés. Elle permet la séparation, la purification, la synthèse et la mise en forme de produits organiques et minéraux utiles dans de nombreuses industries. Elle conduit à l'apparition d'une phase solide à partir de solutions liquides par des processus chimiques (réaction chimique conduisant à un produit moins soluble qui précipite)¹. Les caractéristiques finales du précipité (distribution de taille des particules, morphologie, pureté, ...) sont fortement influencées par les paramètres opératoires (concentration, débit, température, ...) ainsi que par l'hydrodynamique du système, qui influence le mélange, les gradients locaux de concentration et les phénomènes de transport de masse et de chaleur². La

maîtrise de ces paramètres est essentielle car la qualité du produit obtenu impacte directement ses performances.

La complexité de la précipitation tient au caractère multiphysique du procédé. D'une part, la thermodynamique de la solution fixe les conditions de sursaturation, moteur de la nucléation et de la croissance cristalline. D'autre part, la cinétique de précipitation combine les effets de la nucléation, de la croissance, de l'agglomération et éventuellement de la brisure des particules au cours du temps. Enfin, l'hydrodynamique du réacteur gouverne les temps de séjour, l'homogénéité du mélange et les distributions locales de concentration.

Dans l'industrie nucléaire, le procédé de précipitation vise le recyclage du combustible nucléaire en fin de vie. Pour des raisons de sécurité, l'étude de la précipitation des actinides est approchée par celle des lanthanides non radioactifs. L'objectif de la présente étude est le développement d'outils numériques génériques pour résoudre l'équation de bilan de population (PBE) en tenant compte de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération des particules dans un procédé continu. Une méthode de discrétisation de type volumes finis sera développée et validée par des solutions analytiques dans des cas simples puis étendue à des cas plus complexes. Pour des besoins de comparaison avec des données expérimentales, la précipitation des oxalates de néodyme dans un réacteur continu de type MSMR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) sera considérée³. Les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération (de type lâche) seront pris en compte.

Dans des études précédentes, la solution numérique de l'équation de bilan de population dans les mêmes conditions que celles décrites antérieurement est approchée par la reformulation des équations comme un problème d'optimisation (de type point fixe) visant la recherche directe de l'état stationnaire (point de fonctionnement)^{4,5}. Des méthodes d'accélération de la convergence sont testées pour améliorer les temps de calcul. La présente étude, quant à elle, approchera l'état stationnaire comme l'asymptote du régime transitoire et s'affranchira, de ce fait, des contraintes classiques des problèmes d'optimisation telles que l'initialisation, la vitesse de convergence ou encore la convergence vers des minima locaux. Une étude comparative entre les deux approches sera menée en dernier lieu. Une perspective intéressante serait l'extension de la même approche à un réseau de réacteurs (modèle de compartiments) issu de la CFD (Computational Fluid Dynamics) d'un réacteur hétérogène (réacteur à effet vortex utilisé dans l'industrie nucléaire par exemple⁶). En effet, les modèles de compartiments (ou de zones) permettent un couplage simple et efficace entre l'hydrodynamique du réacteur et le comportement de la phase dispersée (précipité) sans avoir à passer par une résolution locale de type CFD-PBE, extrêmement pénalisante en termes de ressources informatiques nécessaires.

Références bibliographiques

- (1) Mersmann, A. *Crystallization Technology Handbook*; CRC Press, 2001.
- (2) Blandin, A. F.; Mangin, D.; Nallet, V.; Klein, J. P.; Bossoutrot, J. M. Kinetics Identification of Salicylic Acid Precipitation through Experiments in a Batch Stirred Vessel and a T-Mixer. *Chem. Eng. J.* **2001**, *81* (1), 91–100. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00227-8).
- (3) Lalleman, S.; Bertrand, M.; Plasari, E. Physical Simulation of Precipitation of Radioactive Element Oxalates by Using the Harmless Neodymium Oxalate for Studying the Agglomeration Phenomena. *J. Cryst. Growth* **2012**, *342* (1), 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.079>.
- (4) Ruiz Vasquez, C. C.; Lebaz, N.; Ramière, I.; Lalleman, S.; Mangin, D.; Bertrand, M. Fixed Point Convergence and Acceleration for Steady State Population Balance Modelling of Precipitation Processes: Application to Neodymium Oxalate. *Chem. Eng. Res. Des.* **2022**, *177*, 767–777. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.030>.
- (5) Ruiz Vasquez, C. C.; Lebaz, N.; Ramière, I.; Lalleman, S.; Mangin, D.; Bertrand, M. Steady State Population Balance Modelling of Precipitation Processes: Nucleation, Growth and Size-Dependent Agglomeration. *J. Cryst. Growth* **2023**, *616*, 127258. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127258>.
- (6) Bertrand, M.; Parmentier, D.; Lebaigue, O.; Plasari, E.; Ducros, F. Mixing Study in an Unbaffled Stirred Precipitator Using LES Modelling. *Int. J. Chem. Eng.* **2012**, *2012* (1), 450491. <https://doi.org/10.1155/2012/450491>.