



HAL
open science

Sur l'étude de la diffractométrie arc-en-ciel de l'extraction liquide-liquide en régimes statique et transitoire

Fabrice R. A. Onofri, Mariam Ouattara, Yosri Haddad, Fabrice Lamadie

► **To cite this version:**

Fabrice R. A. Onofri, Mariam Ouattara, Yosri Haddad, Fabrice Lamadie. Sur l'étude de la diffractométrie arc-en-ciel de l'extraction liquide-liquide en régimes statique et transitoire. 16ème Congrès Francophone de Techniques Laser pour la mécanique des fluides, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris Saclay, IRSN, Sep 2018, Dourdan, France. hal-02097671

HAL Id: hal-02097671

<https://hal.science/hal-02097671>

Submitted on 12 Apr 2019

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.

Sur l'étude par diffractométrie arc-en-ciel de l'extraction liquide-liquide en régimes statique et transitoire

Fabrice R.A. ONOFRI¹, Mariam OUATTARA^{1,2}, Yosri HADDAD^{1,2}, Fabrice LAMADIE^{1,2}

¹ Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI, UMR 7343, 13453, Marseille, France

² CEA, DEN, DMRC, SA2I, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Email auteur correspondant : Fabrice.Onofri@univ-amu.fr; Fabrice.Lamadie@cea.fr

Cette communication s'inscrit dans le cadre des recherches sur les procédés d'extraction liquide-liquide utilisés pour le retraitement du combustible nucléaire. Le besoin d'améliorer les capacités et de réduire le coût de développement de la nouvelle génération de colonnes d'extraction impose le déploiement d'outils de simulation dûment validés. Dans cette perspective, et dans le cadre des thématiques du CFTL, nous détaillons ici nos travaux pour obtenir avec la diffractométrie arc-en-ciel : la granulométrie, la composition ou les gradients de concentration de gouttes de faible indice relatif, qu'elles soient sessiles ou en écoulement. Il ressort de cette étude, qu'en régime statique, la précision atteinte est essentiellement limitée par notre capacité à réguler en température la boucle fluide. Pour les régimes transitoires, les premiers résultats obtenus sont encourageants même s'il reste encore beaucoup à faire sur la stabilisation de la méthode inverse et le couplage entre modèles de diffusion de la lumière et de diffusion moléculaire.

1 Introduction

Cette communication s'inscrit dans le cadre des recherches sur les procédés d'extraction liquide-liquide utilisés pour le retraitement du combustible nucléaire (procédé PUREX [1]). Le besoin d'améliorer les capacités et de réduire le coût de développement de la nouvelle génération de colonnes d'extraction impose le déploiement d'outils de simulation (de type CFD) dûment validés par, notamment, des expériences de laboratoire. Comme diagnostic nous développons la diffractométrie laser à l'angle d'arc-en-ciel pour sa simplicité de mise en œuvre et sa capacité à déterminer simultanément la taille et la composition de gouttes sessiles, de trains ou nuages de gouttes mono ou polydisperses. Deux régimes d'extraction sont tour à tour étudiés : statique puis transitoire.

2 Régime statique - gouttelettes homogènes

Nous considérons dans un premier temps le processus d'extraction comme terminé (sortie de la colonne d'extraction) ou à venir (entrée de la colonne d'extraction) [1, 2]. Les compositions des gouttes et du milieu continu sont donc homogènes. Pour des raisons évidentes de sécurité, des fluides modèles (TPH et Marcol) ont été utilisés pour ces travaux. Le TPH (tétrapropylène hydrogéné) est le diluant utilisé dans le processus de retraitement actuel, tandis que le Marcol est un hydrocarbure saturé dont l'indice de réfraction est plus élevé que le TPH mais avec une viscosité et une tension de surface comparables. De même, pour la phase continue, de l'eau déminéralisée (qualité HPLC) a été utilisée en lieu et place de la solution d'acide nitrique concentrée utilisée dans le procédé PUREX. Dans cette première partie, c'est donc la fraction de Marcol au sein des gouttes que l'on cherche à doser (à la place des fluides activés).

2.1 Caractéristiques de l'arc-en-ciel et inversion

Dans un travail récent [2, 3], les auteurs ont montré que les arcs-en-ciel produits par des gouttelettes à faible indice de réfraction relatif présentent deux différences majeures par rapport aux arcs-en-ciel classiques (gouttelettes liquides dans un gaz). De fait, dans les systèmes liquide-liquide, l'arc-en-ciel du premier ordre est localisé sur le côté ou vers l'avant et il est de polarisation quasi-parallèle. Ceci s'explique par la coïncidence de l'angle d'arc-en-ciel et de la condition de Brewster pour un indice relatif de 1,1005. A notre connaissance, toutes les études antérieures traitant de l'arc-en-ciel produit par les systèmes liquide-liquide étaient basées sur l'approximation d'optique physique d'Airy [4, 5]. Nous avons évalué la pertinence de cette approximation et de l'optique géométrique (acronyme anglais : GOA) [6, 7] lors d'une étude numérique où, classiquement, les prédictions de la Théorie de Lorenz-Mie (acronyme anglais : LMT)[8] étaient prises pour référence [3]. Pour estimer la distribution des tailles des particules

(acronyme anglais : PSD), deux méthodes d'inversion ont été implémentées. Toutes les deux minimisent, au sens des moindres carrés, la différence entre un signal synthétique (assimilé à un signal expérimental) et sa simulation directe. Pour la régularisation, la première méthode utilise un modèle analytique de

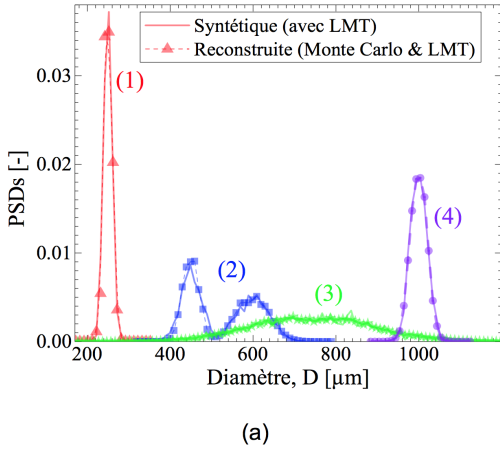
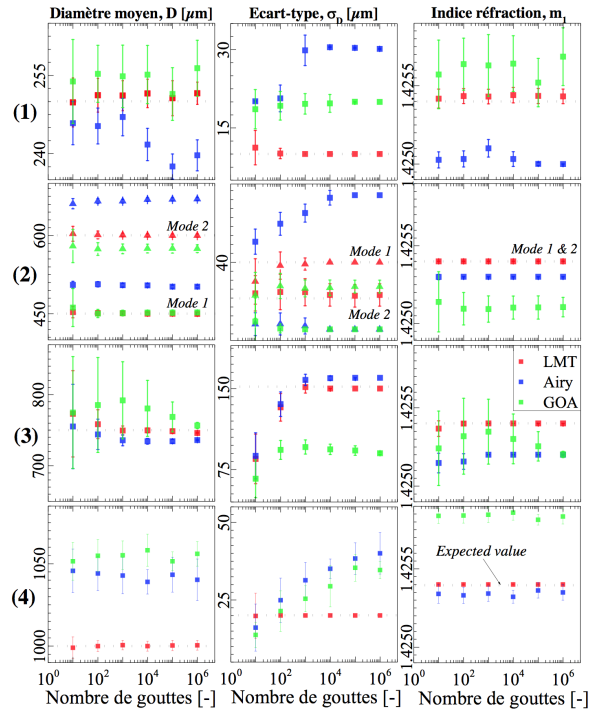


Figure 1: Evaluation numérique de la valeur moyenne et de l'écart-type des paramètres estimés avec la méthode inverse de Monte Carlo [3] lorsque la LMT, l'approximation d'Airy ou une GOA sont utilisées pour inverser les signaux arc-en-ciel produits par un nombre croissant de gouttelettes homogènes. (a) PSD synthétiques et leurs reconstructions ; (b) Comparaisons des moyennes et écart-types attendus et obtenus sur le diamètre moyen, l'écart-type et l'indice estimés des nuages de gouttes.



la PSD (avec un, deux ou trois modes) tandis que la seconde repose sur une méthode de type Monte Carlo [3]. En guise d'illustration des résultats de cette étude numérique, la figure 1 présente des comparaisons sur l'indice de réfraction relatif, le diamètre moyen et l'écart-type de la PSD reconstruite pour quatre distributions mono ou bimodales représentatives de nos observations expérimentales. Ces résultats sont tracés en fonction du nombre de gouttelettes (de 10 à 10^6) prises en compte pour le calcul de la moyenne d'ensemble (nombre de gouttes composant le nuage). Chaque cas a été reproduit 100 fois pour évaluer la moyenne et l'écart type des paramètres estimés. Dans cet exemple, tous les signaux synthétiques ont été simulés avec la LMT et des gouttes de toluène pur.

2.2 Résultats expérimentaux et discussion

Les expériences ont été réalisées dans une colonne de section rectangulaire équipée de quatre fenêtres en verre optique et d'un générateur de gouttelettes situé en partie basse, voir la figure 2(a) [2, 3]. Neuf solutions de mélanges TPH-Marcol ont été préparées pour générer des gouttelettes en ascension gravitaire dans la cuve. Les fractions volumiques en Marcol étaient comprises entre 0 et 12%, ce qui correspond, à 20°C, à des changements de l'indice relatif de $m = 1,0681$ à $1,0720$ respectivement. Pour nos conditions opératoires et les tailles de gouttelettes générées (600-1550 μm), les nombres d'Eötvsös et de Reynolds de ces dernières sont compris entre $\tilde{0},026-0,12$ et $\tilde{6},4-90,2$, ce qui garantit une bonne sphéricité des gouttes [9]. La configuration optique pour enregistrer et analyser les signaux arc-en-ciel est celle d'un diffractomètre laser opérant dans la région du premier angle d'arc-en-ciel. La résolution angulaire de ce dernier est typiquement de $3,4 \cdot 10^{-3}$ deg/pix sur une plage angulaire de 65-77° [3]. Suivant que l'on caractérise les gouttes individuellement ou collectivement, le diffractomètre est utilisé en mode SRD (acronyme anglais pour Single droplet ou Standard Rainbow-angle Diffractometry) [10] ou GRD (idem, pour Global Rainbow-angle Diffractometry) [11]. Toutes les données rapportées ici sont corrigées des changements de la température moyenne de la pièce expérimentale ($17 \pm 0,5$ à $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Pour l'inversion, nous avons implémenté une méthode originale de type Monte Carlo couplée à la LMT, à la

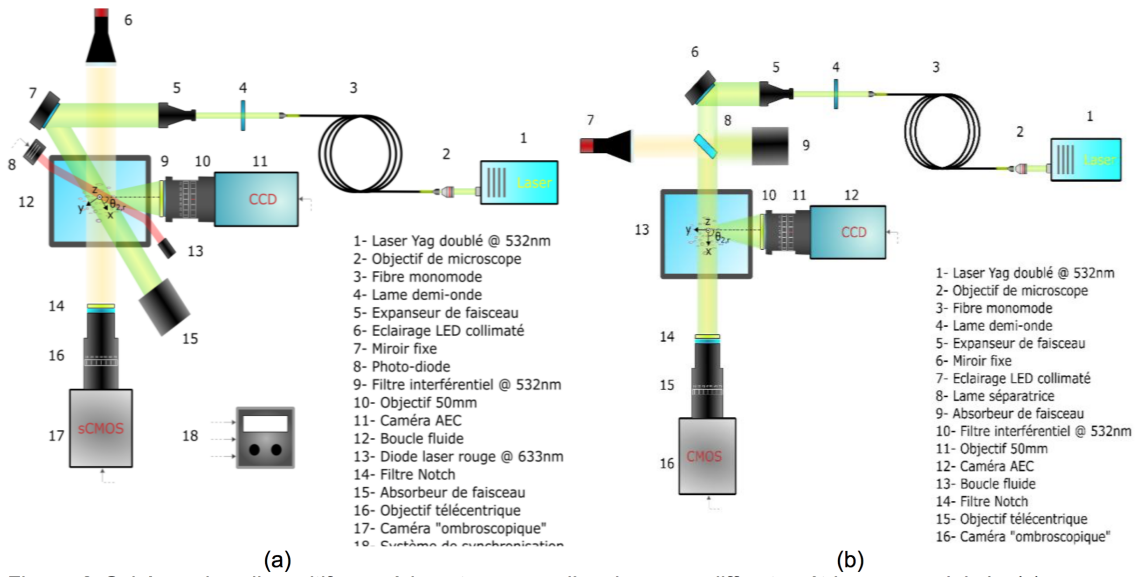


Figure 2: Schéma des dispositifs expérimentaux pour l'analyse par diffractométrie arc-en-ciel de (a) gouttes individuelles et nuages de compositions homogènes et (b) de gouttes sessiles stratifiées

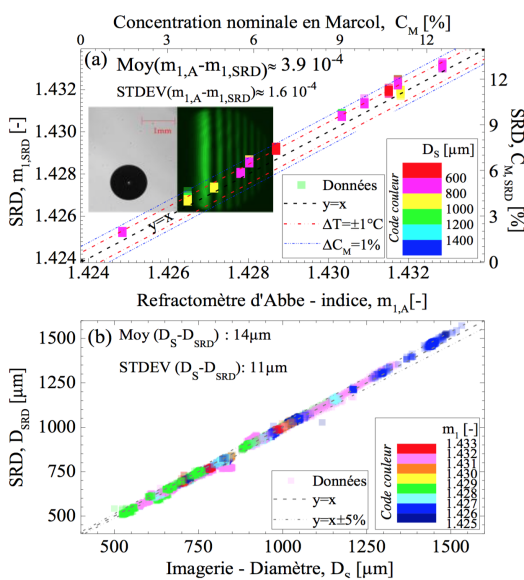


Figure 3: Gouttelettes individuelles homogènes (mode SRD) - Comparaison des (a) indices de réfraction et (b) diamètres mesurés par SRD avec ceux obtenus par (a) réfractométrie d'Abbe et (b) imagerie en ligne [3].

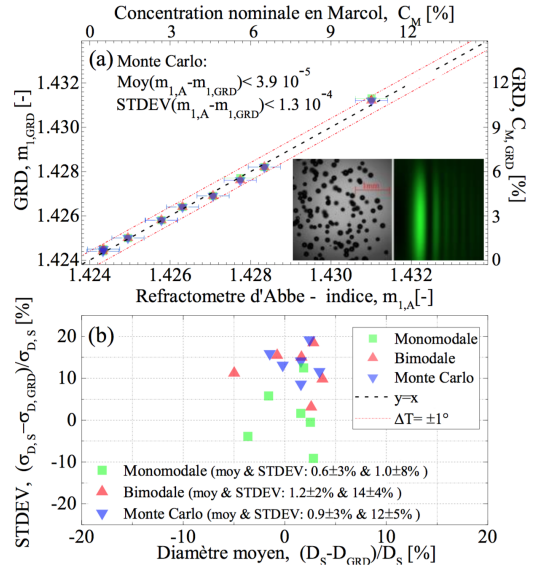


Figure 4: Nuages de gouttelettes homogènes (mode GRD) - Comparaison des (a) indices de réfraction et de la (b) différence entre les moments des PSD obtenus par GRD et ceux mesurés avec (a) un réfractomètre d'Abbe et par (b) imagerie en ligne [3].

théorie d'Airy ou bien une GOA. Comme le montre la figure 1, il faut globalement 10^4 à 10^5 gouttelettes pour atteindre la résolution maximale sur les paramètres recherchés, même si avec la LMT et pour les distributions les plus simples (monomodales et de faible dispersion) 10^2 à 10^3 gouttelettes peuvent suffire pour obtenir la précision maximale sur l'indice par exemple. Avec la théorie d'Airy, cette résolution diminue avec la taille des gouttelettes (cela était déjà connu pour les systèmes liquide-gaz) et lorsque la complexité de la PSD augmente (en particulier pour le cas bimodal). Les résultats obtenus avec la GOA

sont plus difficiles à interpréter. Les écarts observés pourraient être dus à des problèmes de troncature des diagrammes dans le voisinage de la caustique [12]. Dans ce qui suit, nous avons systématiquement utilisé la LMT pour les inversions. La figure 3 compare les diamètres et les indices de réfraction obtenus lors de l'analyse des arcs-en-ciel de 5700 gouttelettes individuelles avec les valeurs obtenues par imagerie en ligne (éclairage arrière et objectif télécentrique) et un réfractomètre d'Abbe. L'accord global de 5% sur la taille est dans la gamme des incertitudes des deux systèmes optiques. Malgré la très bonne résolution obtenue sur la valeur de l'indice de réfraction ($1,6 \cdot 10^{-4}$), on peut remarquer que les mesures en ligne avec le mode SRD présentent un léger décalage par rapport aux mesures dites de « référence ». Cet effet est principalement lié à l'incertitude (de l'ordre de 1°C) dans le contrôle de la température du banc d'expérience. Quoiqu'il en soit, cette résolution sur l'indice correspond à une précision de 0,8% sur la teneur en Marcol des gouttelettes, ce qui est très satisfaisant. La figure 4 synthétise les résultats obtenus par GRD pour six nuages de compositions et granulométries différentes. Pour chaque cas, les statistiques correspondent à 1400 à 2100 gouttelettes, ce qui est plutôt faible au regard des conclusions tirées de notre étude numérique (v. p. ex. figure 1 [3]). Néanmoins, la précision obtenue sur l'indice de réfraction est là encore jugée très satisfaisante. Il en est de même pour celle sur le diamètre moyen. L'accord sur l'écart-type est moindre mais reste acceptable. C'est un point qui reste difficile à interpréter. Nous pensons que cet écart pourrait provenir de ce que la PSD obtenue par imagerie montre de temps en temps une petite population de gouttelettes (dont la granulométrie est centrée sur $120\mu\text{m}$) qui n'est jamais détectée par la GRD. Cette population, statistiquement peu importante en nombre mais dont les caractéristiques sont éloignées des valeurs moyennes, biaise d'avantage l'estimation de l'écart-type de la PSD. Dans un proche avenir, il nous faudra clarifier si : i) le mode GRD sous-estime systématiquement le nombre de petites gouttelettes car les signaux associés ont un rapport-signal-sur-bruit plus faible, ii) il s'agit d'une limite de la méthode inverse et/ou si iii) ces petites gouttelettes (probablement des gouttelettes satellites) ne traversent jamais le volume de mesure du diffractomètre.

3 Régime dynamique - gouttelettes inhomogènes

Pour les études d'extraction proprement dites, nous avons utilisé le triplet fluide: eau, acétone et toluène. Dans ce système ternaire, bien documenté dans la littérature, l'acétone (A) est l'espèce à extraire, alors que l'eau (E) et le toluène (T) sont respectivement les phases (solvants) aqueuse et organique. Dans ce qui suit, nous nous limitons au cas où l'extraction est réalisée depuis le milieu continu vers la goutte. Cette configuration, la plus défavorable du point de vue thermodynamique (constante de partage de $K_{AT/AE} = 0,86$), permet d'obtenir une extraction plus lente et au final plus stable. Initialement la goutte est donc composée de toluène pur ($C_{AT}=0$) alors que le milieu extérieur est composé d'eau avec une faible concentration d'acétone ($C_{AE}=1$ à 5%). A longue distance de la goutte, on considère que la concentration en acétone reste inchangée.

3.1 Modèles et inversion

En régime quasi-statique, le transfert de l'acétone peut être simplement modélisé comme un processus de diffusion moléculaire à symétrie sphérique. En posant d'autres hypothèses simplificatrices (propriétés thermophysiques constantes, goutte rigide...), il existe des solutions analytiques à ce problème [13]. En guise d'illustration de la dynamique du processus d'extraction, la figure 5(a) montre l'évolution temporelle du profil de concentration de l'acétone à l'intérieur et à l'extérieur d'une gouttelette de toluène de rayon initial $500\mu\text{m}$ placée dans un milieu aqueux contenant 5% d'acétone. Ces simulations ont été réalisées avec un modèle radial et une méthode de discrétisation explicite par différences finies. La figure 5(b) montre les gradients d'indice de réfraction correspondants. Ces derniers évoluent beaucoup plus rapidement aux temps courts. Dans cette étude, les propriétés de diffusion de cet « objet à gradients » (c.-à-d. goutte et environnement inhomogènes) sont modélisées avec la TLM généralisée aux particules multicouches [8]. Numériquement, ceci pose deux difficultés: la prise en compte de très grands paramètres de taille (plus de 30 000) et le grand nombre de couches (milliers à dizaines de milliers) nécessaires pour discrétiser finement les profils d'indice de réfraction. Ces problèmes ont été résolus en stabilisant le calcul des coefficients externes de diffusion et en raffinant la discrétisation uniquement là où cela est nécessaire (au voisinage de l'interface). Nous avons ainsi pu simuler l'influence des paramètres du processus d'extraction sur la structure de l'arc-en-ciel. à l'heure actuelle, comme pour

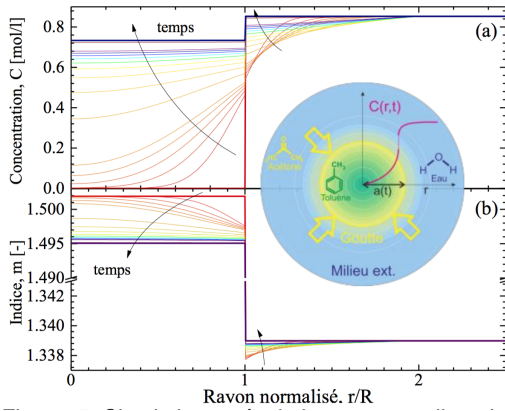


Figure 5: Simulations : évolutions temporelles des profils de (a) concentration en acétone et (b) d'indice de réfraction à l'intérieur et à l'extérieur d'une gouttelette de 1mm de diamètre. Concentration initiale en acétone : 5%.

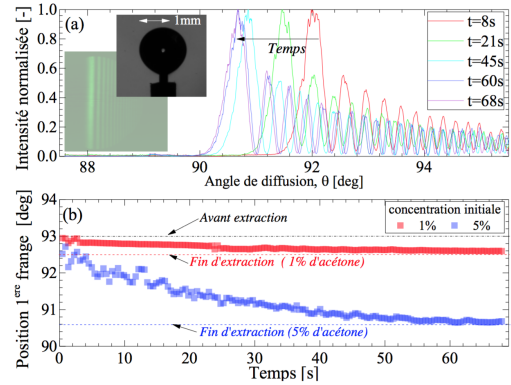


Figure 6: Expériences : évolutions temporelles (a) des profils d'intensité de l'arc-en-ciel d'une goutte sessile dans laquelle diffuse de l'acétone (concentration initiale en acétone du milieu externe : 5%) et (b) position de la première frange brillante pour des concentrations externes de 1 et 5%.

les gouttelettes homogènes, notre procédure d'inversion repose simplement sur une méthode de minimisation paramétrique de la différence entre les signaux arc-en-ciel simulés (par couplage des modèles de diffusion moléculaire et diffusion de la lumière) et ceux enregistrés expérimentalement. Les inconnues sont potentiellement nombreuses : concentrations initiales en acétone dans chaque phase, constantes thermophysiques ou thermodynamiques (diffusivités, masses volumiques, coefficient de partage...), diamètre de la goutte et température des fluides, délai entre la mise en contact des fluides et la première acquisition expérimentale, etc.

3.2 Résultats expérimentaux préliminaires et discussion

Compte tenu de la difficulté du problème, les expériences ont été réalisées avec la méthode de la goutte sessile (injection et fixation par un capillaire), voir les vignettes incluses dans la figure 6(a). La symétrie sphérique n'est pas parfaitement respectée du fait du ménisque. Cependant, nos résultats montrent que, dans le plan équatorial de la goutte, celle-ci est suffisante en première approximation. La figure 6(b) montre également les évolutions temporelles des profils d'intensité de l'arc-en-ciel d'une goutte sessile dans laquelle diffuse de l'acétone (concentration initiale en acétone du milieu externe : 5%) ainsi que la position angulaire correspondante de la première frange brillante de l'arc-en-ciel. Le cas à 1% est également montré à titre de comparaison. Visuellement, l'arc-en-ciel semble simplement se décaler de manière homothétique au fil du temps. Les choses sont en fait plus complexes qu'il n'y paraît, surtout aux temps courts où les gradients sont très importants. En inversant ces profils, on peut estimer un certain nombre de paramètres. Pour cette étude de faisabilité, ces paramètres étaient bien évidemment plus ou moins connus par d'autres moyens (dilutions, imagerie, données issues de la littérature). En guise d'illustration, le tableau 1 compare les estimations obtenues pour ces paramètres : concentrations initiales en acétone dans les deux phases (C_{AT} et C_{AE}), constante de partage du système ternaire ($K_{AT/AE}$), diamètre initial de la goutte (d) et délai entre injection et démarrage de l'acquisition (t_0). Pour ces premières inversions, seules les masses volumiques, les diffusivités et la température des fluides étaient supposées connues. On constate que les estimations sont assez bonnes compte tenu des pas de calcul utilisés ($\pm 0.5\%$ pour les concentrations et $\pm 0,01$ pour $K_{AT/AE}$).

4 Conclusion

Il ressort de cette étude qu'en régime statique, c.-à-d. pour des trains et nuages de gouttes homogènes, la précision atteinte est de l'ordre de quelques pourcents sur le diamètre et $4 \cdot 10^{-4}$ sur l'indice de réfraction. Cette précision sur l'indice est jugée très satisfaisante et ne pourrait être améliorée qu'en contrôlant plus précisément la régulation en température de la boucle fluide (actuellement de l'ordre de 1°C). Des

Paramètres	A priori	Évalué	A priori	Évalué
d [mm]	2.85	2.65	2.55	2.40
$C_{AT}(t=0)$ [%]	0.0	0.0±0.5	0.00	0.0±0.5
$C_{AE}(t=0)$ [%]	1.0	0.5±0.5	5.00	5.0±0.5
$K_{AT/AE}$ [-]	0.86	0.90±0.01	0.86	0.90±0.01
t_0 [s]	-	10	-	5

Table 1: Comparaison des paramètres connus a priori (par imagerie, dilutions,...) avec ceux estimés à partir de l'analyse des signaux arc-en-ciel expérimentaux. (*) paramètre inconnu.

comparaisons sont envisagées avec l'holographie digitale en ligne qui, en plus d'apporter une information résolue spatialement et temporellement, permet depuis peu d'estimer la composition des bulles, gouttes et particules solides [14, 15]. Pour les régimes transitoires, et donc des gouttes et un environnement stratifiés, les résultats obtenus avec la diffractométrie à l'angle d'arc-en-ciel sont encourageants même s'il reste encore beaucoup à faire sur la stabilisation de la méthode inverse et le couplage entre modèles de diffusion de la lumière et de diffusion moléculaire.

References

- [1] M. F. Simpson and J. D. Law, "Nuclear fuel reprocessing", (Idaho National Laboratory 2010).
- [2] M. Ouattara, "Caractérisation expérimentale de la granulométrie des gouttes et de l'aire interfaciale dans les systèmes d'extraction liquide-liquide par la réflectométrie arc-en-ciel,"(Ph.D. thesis, Aix-Marseille University, Marseille., 2017).
- [3] M. Ouattara, F. Lamadie, M. P. L. Sentis, and F. R. A. Onofri, "Droplet sizing and mixture fraction measurement in liquid flows with rainbow-angle diffractometry," *Appl. Opt.* 56, 8109-8120 (2017).
- [4] H. Lohner, K. Bauckhage, and E. H. Schombacher, "Characterization of Droplets in Liquid-Liquid Extraction by Laser-Optical Measurement Techniques," *Chemical Engineering & Technology* 21, 337-341 (1998).
- [5] M. R. Vetrano, J. P. A. J. van Beeck, and M. L. Riethmuller, "Global rainbow thermometry: improvements in the data inversion algorithm and validation technique in liquid-liquid suspension," *Appl. Opt.* 43, 3600-3607 (2004).
- [6] M. P. L. Sentis, F. R. A. Onofri, L. Méès, and S. Radev, "Scattering of light by large bubbles: Coupling of geometrical and physical optics approximations," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 170, 8-18 (2016).
- [7] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New-York, 1957).
- [8] F. Onofri, G. Gréhan, and G. Gouesbet, "Electromagnetic scattering from a multilayered sphere located in an arbitrary beam," *Appl. Opt.* 34, 7113-7124 (1995).
- [9] R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber, *Bubbles Drops and Particles* (Academic Press, New York 1978).
- [10] N. Roth, K. Anders, and A. Frohn, "Refractive-index measurements for the correction of particle sizing methods," *Appl. Opt.* 30, 4960-4965 (1991).
- [11] J. P. A. J. van Beeck, D. Giannoulis, L. Zimmer, and M. L. Riethmuller, "Global rainbow thermometry for droplet-temperature measurement," *Opt. Lett.* 24, 1696-1698 (1999).
- [12] F. R. A. Onofri, K. F. Ren, M. Sentis, Q. Gaubert, and C. Pelcé, "Experimental validation of the vectorial complex ray model on the inter-caustics scattering of oblate droplets," *Opt. Express* 23, 15768-15773 (2015).
- [13] J. Crank, *The mathematics of diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [14] M. P. L. Sentis, F. R. A. Onofri, and F. Lamadie, "Photonic jet reconstruction for particle refractive index measurement by digital in-line holography," *Opt. Express* 25, 867-873 (2017).
- [15] M. P. L. Sentis, F. R. A. Onofri, and F. Lamadie, "Bubbles, drops, and solid particles recognition from real or virtual photonic jets reconstructed by digital in-line holography," *Opt. Lett.* 43, 2945-2948 (2018).