



HAL
open science

Conception, mise en oeuvre et modélisation de réacteurs pour la précipitation de particules à propriétés contrôlées : application à la pseudo-boehmite

Jean-Marc Rousseaux

► To cite this version:

Jean-Marc Rousseaux. Conception, mise en oeuvre et modélisation de réacteurs pour la précipitation de particules à propriétés contrôlées : application à la pseudo-boehmite. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2000. Français. NNT : 2000INPL014N . tel-01750466

HAL Id: tel-01750466

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750466v1>

Submitted on 27 Aug 2021

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

002N PLOMUN

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés

**CONCEPTION, MISE EN ŒUVRE ET MODELISATION
DE REACTEURS POUR LA PRECIPITATION DE
PARTICULES A PROPRIETES CONTROLEES.
APPLICATION A LA PSEUDO-BOEHMITE.**

par

Jean-Marc ROUSSEAUX
Ingénieur ENSIC

Soutenue publiquement le 27 janvier 2000 devant la commission d'examen

Jury : Président :

H.-G. LINTZ (*Professeur*)

A. MERSMANN (*Professeur*)

J.-P. KLEIN (*Professeur*)

W. GÖSELE (*BASF*)

D. HORBEZ (*RHODIA*)

H. MUHR (*CNRS*)

E. PLASARI (*Professeur*)



D 136 019490 7

1360194907

00INPL01VIV

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

[17] 2000 ROUSSEAU, J.-M. -

T H E S E

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés

**CONCEPTION, MISE EN ŒUVRE ET MODELISATION
DE REACTEURS POUR LA PRECIPITATION DE
PARTICULES A PROPRIETES CONTROLEES.
APPLICATION A LA PSEUDO-BOEHMITE.**

par

Jean-Marc ROUSSEAU
Ingénieur ENSIC

Soutenue publiquement le 27 janvier 2000 devant la commission d'examen

Jury :	Président :	H.-G. LINTZ (<i>Professeur</i>)
	Rapporteurs :	A. MERSMANN (<i>Professeur</i>) J.-P. KLEIN (<i>Professeur</i>)
	Examineurs :	W. GÖSELE (<i>BASF</i>) D. HORBEZ (<i>RHODIA</i>) H. MUHR (<i>CNRS</i>) E. PLASARI (<i>Professeur</i>)

AVANT-PROPOS
RESUME - ABSTRACT
SOMMAIRE
INTRODUCTION GENERALE

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), au sein du groupe Génie de la Réaction Chimique (GRC). Je remercie pour leur accueil Hans-Günther LINTZ, directeur du LSGC et Jean-Léon HOUZELOT, chef du groupe GRC.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du Projet Européen SUPARTEC (Submicron Particle Production Technology), réalisé en collaboration avec BASF (Ludwigshafen), Rhodia (Paris-Aubervilliers), Oliver y Batlle (Barcelone), l'Université Technologique de Munich et le LSGC (Nancy). Tous les 6 mois environ une grande réunion avec l'ensemble des partenaires du Projet SUPARTEC était organisée afin de présenter l'état d'avancement des travaux. La langue officielle de ces réunions était l'Anglais. J'ai beaucoup apprécié ces réunions, très intéressantes et formatrices.

Ce travail a été encadré par Edouard PLASARI, Professeur à l'ENSIC, et co-encadré par Hervé MUHR, Chargé de Recherches au CNRS.

Edouard PLASARI, par sa disponibilité, par ses précieux conseils, tant scientifiques que techniques, par ses compétences, par ses qualités humaines, a été d'une aide immense à la réalisation de ce travail. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, son enthousiasme, sa confiance et les nombreuses discussions que nous avons eues, toujours encourageantes et très enrichissantes.

Je tiens à remercier tout particulièrement Hervé MUHR, qui a co-dirigé avec constance et efficacité ma Thèse. Je le remercie pour la disponibilité dont il a fait preuve durant toute cette période ainsi que pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie Bruno MARCANT, ingénieur au Centre de Recherches d'Aubervilliers (CRA) de Rhodia, pour son suivi, toujours très enthousiaste et encourageant, de l'avancement de mes travaux au début de ma Thèse, avant qu'il soit muté aux Etats-Unis. En particulier, je le remercie pour son accueil lors de la semaine que j'ai passée au Centre de Recherches d'Aubervilliers pour étudier l'installation pilote des Jets d'Impact. Je remercie également Pierre-Yves LE GOFF, Patrice FLOUVAT et Dominique HORBEZ, ingénieurs au CRA, pour leur aide et pour les discussions que nous avons pu avoir.

J'adresse mes remerciements à Alfons MERSMANN, Professeur émérite au Lehrstuhl B für Verfahrenstechnik de Munich et à Jean-Paul KLEIN, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. De même, je remercie Dominique HORBEZ, ingénieur de Rhodia, et Walter GÖSELE, ingénieur-professeur à la BASF, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Hans-Günther LINTZ, Professeur à l'Université de Karlsruhe et directeur du LSGC, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de présider mon Jury de Thèse.

Ce travail a été considérablement accéléré grâce à la présence de Marta CAMPS, stagiaire ERASMUS, qui a validé et appliqué, lors de son travail de fin d'études d'ingénieur de l'Université Polytechnique de Barcelone, la méthode de caractérisation du micromélange. Je souhaite également remercier Nadia BOVO, stagiaire IUT, pour la réalisation d'expériences de précipitation et Benjamin SZIKOLA, stagiaire IUT, pour la réalisation d'expériences de micromélange.

Je tiens à adresser mes remerciements à Jean-François REMY et Patricia JAMIS, Assistants Ingénieur au LSGC, pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans la caractérisation des particules, et en particulier en Microscopie Electronique à Balayage ainsi que pour la détermination des Surfaces Spécifiques et des Distributions Granulométriques. Mes remerciements s'adressent également à Gérard PATTERNOTTE, Ingénieur d'Etudes à PROGEPI, qui, au début de ma thèse, m'a aidé à monter ma manip et m'a énormément apporté du point de vue technique ainsi qu'à Alain CHENU, Ingénieur d'Etudes au LSGC, pour son aide efficace dans le bon déroulement de mon travail.

Je remercie également Patrick WEISBECKER, Ingénieur de Recherches au Laboratoire de Science et de Génie des Matériaux Métalliques (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy, pour son aide dans l'analyse de mes échantillons grâce à la Diffraction aux Rayons X, ainsi que Hugues DANTIGNY pour son aide et ses explications dans les Analyses Thermo-Gravimétriques.

J'adresse mes remerciements à Frédéric VILLIERAS, Chargé de Recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie au sein de l'Ecole de Géologie de Nancy, pour sa disponibilité et ses explications sur l'interprétation des courbes d'adsorption/désorption d'azote à température constante et le texture des poudres.

Je remercie tout particulièrement Christophe VIAL, ami et camarade de promotion ENSIC 96 et thésard au LSGC en même temps que moi, qui, grâce à sa maîtrise du logiciel de Mécanique des Fluides numérique FLUENT, m'a aidé à réaliser les simulations numériques du Réacteur à Disque Tournant.

Je tiens également à remercier le service Atelier du LSGC, dirigé par René LORRAIN, pour l'excellent travail réalisé. Ce travail n'aurait sans doute pas abouti sans les maquettes de visualisation et les prototypes en acier inox des réacteurs que j'ai fait construire par l'atelier. Ainsi, je remercie beaucoup l'ensemble des personnes de l'atelier : Patrick LOUIS, Gérard BROUILLOT, Alain CHEREQUE, Gilbert SIFFERT, Gérard PAQUOT, Pascal BAURAIN et Carl BORE.

Je remercie enfin toutes les personnes – étudiants, stagiaires, thésards, ITA, enseignants et chercheurs – du LSGC et de l'ENSIC qui ont contribué au développement et à la finalisation de ce travail. Qu'elles trouvent dans ces quelques mots toute l'expression de ma gratitude.



RESUME

L'objectif de ce travail est de développer des nouvelles technologies permettant une bonne maîtrise des réactions de précipitation, processus chimique rapide donnant naissance à une phase solide. Ces nouveaux réacteurs doivent être des mélangeurs rapides capables d'influencer, voire de contrôler les propriétés des particules fabriquées. Deux approches expérimentales ont été adoptées : (1) l'étude des phénomènes de mélange des réactifs et (2) l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la précipitation d'un produit modèle.

Le produit modèle choisi pour cette étude est la pseudo-boehmite. La pseudo-boehmite, support de catalyseur, doit satisfaire de nombreuses propriétés : surface spécifique, volume poreux, taille des pores, cristallinité, distribution de taille des particules et morphologie des agglomérats. Ces propriétés sont très sensibles aux conditions opératoires et hydrodynamiques des réacteurs de précipitation. La pseudo-boehmite constitue donc un excellent produit modèle.

Quatre réacteurs originaux sont étudiés : le Réacteur à Disque Tournant, le Réacteur à Effet Vortex, le Réacteur avec Alimentation par le Fond et le Réacteur à Jets Lamellaires. L'étude du micromélange, réalisée à l'aide de la réaction chimique test mise au point par l'équipe du Professeur Villermaux et l'étude du mélange global, réalisée à l'aide de réacteurs de visualisation et de réactions de décoloration acide-base, ont permis de développer et d'optimiser ces nouveaux réacteurs. Les précipitations expérimentales ont permis de dégager les grandes tendances de l'évolution des propriétés des particules en fonction des conditions opératoires.

Le Réacteur à Disque Tournant a été sélectionné pour réaliser des simulations à l'aide du code de calcul commercial FLUENT. Les effets de l'influence de la concentration des réactifs, de la vitesse d'agitation et de la position des tubes d'alimentation ont été simulés et comparés aux résultats expérimentaux.

MOTS CLEFS : précipitation, mûrissement, mélange, micromélange, pseudo-boehmite, CFD.

ABSTRACT

This work is a contribution to the European Project SUPARTEC (Submicron Particle Production Technology). The aim of this project is to develop new technologies capable to produce particles with controlled properties.

The objective of this work is to design and to optimize new precipitation reactors. These reactors should be fast mixing devices capable to influence, or even to master the particle characteristics formed by precipitation. The criteria to design and optimize these new reactors are (1) the mixing efficiency and (2) the properties of the pseudo-boehmite particles produced in test precipitations.

The model product chosen in this work is pseudo-boehmite. Pseudo-boehmite is widely used as a catalyst support and presents a huge number of properties : particle size distribution, crystallite size, crystallinity, BET surface area, porous volume and particle shape. These properties are very sensitive to process parameters and to reactor geometry. Hence the interest to use pseudo-boehmite as model product for test precipitations.

Four original reactor geometries have been investigated : the Sliding-Surface Mixing Device, the Vortex Effect Reactor, the Special Rushton Turbine Reactor and the Lamellar Jets Reactor. The micromixing efficiency and the global mixing process have been studied in these new reactors. Experimental precipitations have been carried out in order to investigate the influence of operating parameters and reactor geometry on the particle properties produced.

The Sliding-Surface Mixing Device has been selected to perform numerical simulations using the kinetics found by other SUPARTEC partners. The commercially available software code FLUENT is used and User Defined Subroutines are implemented in order to simulate the precipitation process. The influence of operating parameters like reagent concentrations, rotating speed and feed pipe position is studied and compared to the experimental results.

KEY WORDS : precipitation, aging, mixing, micromixing, CFD, pseudo-boehmite.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	I
RESUME	III
SOMMAIRE	IV
INTRODUCTION GENERALE	XV
Chapitre I <i><u>L'opération industrielle de précipitation</u></i>	1
Chapitre II <i><u>Les hydroxydes d'aluminium : importance de la pseudo-boehmite</u></i>	37
Chapitre III <i><u>Matériels et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de la pseudo-boehmite</u></i>	71
Chapitre IV <i><u>Etude du mélange dans les réacteurs chimiques étudiés</u></i>	103
Chapitre V <i><u>Etude expérimentale de la précipitation en continu de la pseudo-boehmite</u></i>	165
Chapitre VI <i><u>Etude du mûrissement des particules de pseudo-boehmite</u></i>	203
Chapitre VII <i><u>Simulation des écoulements, du mélange et de la précipitation</u></i>	235
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	271
ANNEXES	

Chapitre I
L'opération industrielle de précipitation

I.1. Notions générales sur la précipitation	3
1.1.1. <i>Qu'est-ce qu'une réaction de précipitation ?</i>	<i>3</i>
1.1.2. <i>Définition de la solubilité.....</i>	<i>3</i>
1.1.3. <i>Activités chimiques des substances ionisées</i>	<i>6</i>
1.1.4. <i>Définitions de la sursaturation</i>	<i>7</i>
1.1.5. <i>La force motrice d'une précipitation</i>	<i>7</i>
I.2. La nucléation.....	9
1.2.1. <i>Généralités sur le phénomène de nucléation</i>	<i>9</i>
1.2.2. <i>Nucléation primaire homogène.....</i>	<i>11</i>
1.2.3. <i>Nucléation primaire hétérogène</i>	<i>13</i>
1.2.4. <i>Période d'induction</i>	<i>15</i>
1.2.5. <i>Nucléation secondaire</i>	<i>15</i>
1.2.6. <i>Influence de la sursaturation sur le mécanisme de nucléation</i>	<i>17</i>
I.3. Croissance.....	17
1.3.1. <i>Généralités sur le phénomène de croissance cristalline.....</i>	<i>17</i>
1.3.2. <i>Mécanisme de croissance par intégration</i>	<i>19</i>
1.3.3. <i>Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle.....</i>	<i>19</i>
I.4. Agrégation et agglomération.....	20
1.4.1. <i>Généralités sur les phénomènes d'agrégation et d'agglomération</i>	<i>20</i>
1.4.2. <i>Agrégation péricinétique</i>	<i>21</i>
1.4.3. <i>Agrégation orthocinétique</i>	<i>21</i>
1.4.4. <i>Probabilité de désagrégation.....</i>	<i>22</i>
1.4.5. <i>Caractéristiques des agglomérats.....</i>	<i>22</i>
I.5. Autres processus élémentaires	23
1.5.1. <i>Importance de ces autres processus.....</i>	<i>23</i>
1.5.2. <i>Recristallisation.....</i>	<i>23</i>
1.5.3. <i>Mûrissement (également mûrissement d'Ostwald)</i>	<i>23</i>
1.5.4. <i>Vieillessement</i>	<i>23</i>
1.5.5. <i>Coagulation</i>	<i>24</i>
I.6. Influence des paramètres opératoires sur le procédé de précipitation.....	24
1.6.1. <i>Paramètres opératoires et qualité des produits</i>	<i>24</i>
1.6.2. <i>Choix des concentrations et du temps de passage</i>	<i>25</i>
1.6.3. <i>Influence de la sursaturation sur la précipitation.....</i>	<i>25</i>

SOMMAIRE

1.6.4.	<i>Distribution de la sursaturation</i>	26
1.6.5.	<i>Choix du mobile d'agitation et des points d'alimentation</i>	28
1.6.6.	<i>Exemples de modes d'alimentation</i>	29
1.6.7.	<i>Problèmes d'encrassement des réacteurs de précipitation</i>	30
1.6.8.	<i>Influence globale des paramètres opératoires sur la qualité des produits</i>	31
1.6.8.1.	<i>Influence de la sursaturation sur la taille des particules primaires</i>	31
1.6.8.2.	<i>Influence des paramètres opératoires sur la morphologie des particules</i>	31
1.6.8.3.	<i>Influence des paramètres opératoires sur la structure cristalline des particules</i>	31
1.6.8.4.	<i>Influence des paramètres opératoires sur la surface spécifique des particules</i>	31
I.7.	Conclusion du Chapitre I	32
	Notations	33
	Bibliographie	35

Chapitre II

Les hydroxydes d'aluminium : importance de la pseudo-boehmite

II.1.	Les alumines à l'état naturel	39
II.2.	Les alumines dans l'industrie	39
II.2.1.	<i>Les hydroxydes d'aluminium</i>	40
II.2.2.	<i>Les gels d'alumine</i>	41
II.2.3.	<i>Principaux intérêts industriels des alumines</i>	42
II.2.4.	<i>Les alumines dans l'industrie des catalyseurs</i>	42
II.2.5.	<i>Les supports de catalyseurs et les catalyseurs supportés</i>	43
II.2.6.	<i>Utilisation de la pseudo-boehmite comme support de catalyseur dans les procédés d'hydrodésulfuration</i>	44
II.2.7.	<i>Propriétés thermodynamiques des tri- hydroxydes et oxy - hydroxydes d'aluminium (à 25 °C ainsi que des espèces chimiques impliquées)</i>	46
II.2.8.	<i>Détermination des constantes de réaction des précipitations à une température donnée</i>	46
II.2.9.	<i>Le caractère amphotère des hydroxydes d'aluminium</i>	47
II.3.	Quelques propriétés physiques et chimiques de la pseudo-boehmite	49
II.3.1.	<i>Différence entre la boehmite et la pseudo-boehmite</i>	49
II.3.2.	<i>Les réactions de précipitation de la pseudo-boehmite</i>	50
II.3.3.	<i>Propriétés typiques d'un échantillon de pseudo-boehmite commerciale</i>	51
II.3.4.	<i>Structure chimique de la pseudo-boehmite</i>	51
II.3.5.	<i>Forme morphologique des cristallites de boehmite</i>	53

II.4.	Etude bibliographique de la précipitation de la pseudo-boehmite	54
II.5.	Etude bibliographique du vieillissement de la pseudo-boehmite.....	62
II.6.	Résumé du Chapitre II	66
Notations		67
Bibliographie		68

Chapitre III

Matériels et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de la pseudo-boehmite

III.1.	Protocole et montage expérimentaux	73
III.1.1.	Définition de la réaction éaction de précipitation	73
III.1.2.	Réactifs utilisés	73
III.1.3.	Concentration des réactifs	74
III.1.4.	Conditions opératoires de précipitation	75
III.1.5.	Paramètres opératoires et domaines étudiés	76
III.1.6.	Montage expérimental	76
III.1.7.	Préparation et déroulement d'une manipulation.....	77
III.1.8.	Protocole de lavage, de filtration et de séchage des échantillons	78
III.2.	Technologies de Réacteurs étudiées.....	79
III.2.1.	Le réacteur standard muni d'une turbine Rushton	79
III.2.2.	Le réacteur à disque tournant.....	80
III.2.3.	Le réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur.....	82
III.2.4.	Le réacteur à effet vortex.....	83
III.2.5.	Le réacteur à jets lamellaires.....	84
III.3.	Caractérisation des particules.....	85
III.3.1.	Analyse granulométrique.....	85
III.3.1.1.	Appareillage	85
III.3.1.2.	Principe de l'appareil	85
III.3.1.3.	Distribution de taille en masse des particules	85
III.3.1.4.	Taille moyenne et coefficient de variation	86
III.3.1.5.	Détermination de la distribution de taille en nombre	86
III.3.1.6.	Distribution de taille cumulative (en masse).....	87

SOMMAIRE

III.3.2.	Mesures d'isothermes d'adsorption – désorption d'azote	88
III.3.2.1.	Appareillage	89
III.3.2.2.	La surface spécifique des particules	90
III.3.2.3.	Le volume microporeux total	90
III.3.2.4.	Le volume poreux total	91
III.3.2.5.	La taille moyenne des pores	92
III.3.2.6.	La distribution de taille des pores	92
III.3.3.	<i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	93
III.3.3.1.	Appareillage	93
III.3.3.2.	Détermination des tailles de cristallites	94
III.3.3.3.	Détermination de la cristallinité	94
III.3.4.	<i>Analyse de la densité par pycnométrie à l'hélium</i>	94
III.3.4.1.	Appareillage	94
III.3.4.2.	Principe de l'appareil	94
III.3.5.	<i>Analyse thermique gravitationnelle</i>	95
III.3.5.1.	Appareillage	95
III.3.5.2.	Principe de fonctionnement de l'appareil	95
III.3.6.	<i>Filtrabilité des particules</i>	96
III.3.7.	<i>Microscope électronique à balayage</i>	97
III.3.7.1.	Appareillage	97
III.3.7.2.	Principe de fonctionnement de l'appareil	97
III.4.	Résumé du Chapitre III	99
	Notations	100
	Bibliographie	102

Chapitre IV

Etude du mélange dans les réacteurs chimiques étudiés

IV.1.	Généralités sur le mélange	105
IV.2.	Notions théoriques et caractérisation expérimentale du macromélange	106
IV.2.1.	<i>Notions générales</i>	106
IV.2.2.	<i>Détermination du temps de mélange de deux réactifs dans un réacteur agité continu par la méthode de décoloration acide-base.</i>	107
IV.2.3.	<i>Réactifs et mode opératoire</i>	108
IV.2.4.	<i>Les réactions instantanées</i>	109
IV.3.	Notions théoriques et caractérisation expérimentale du micromélange	110
IV.3.1.	<i>Notions générales</i>	110
IV.3.2.	<i>Etat de ségrégation du fluide</i>	110
IV.3.3.	<i>Les phénomènes de micromélange</i>	112
IV.3.4.	<i>Principe de la méthode de caractérisation du micromélange</i>	113

IV.3.5.	<i>Caractérisation expérimentale : Principe du système iodure-iodate</i>	114
IV.3.6.	<i>Dépouillement des résultats expérimentaux</i>	115
IV.3.6.1.	Analyse de l'iode par spectrophotométrie.....	115
IV.3.6.2.	Calcul de l'indice de ségrégation X_S	115
IV.3.7.	<i>Réactifs, mode opératoire et calcul de α</i>	117
IV.3.7.1.	Préparation des réactifs.....	117
IV.3.7.2.	La solution d'acide sulfurique.....	117
IV.3.7.3.	La solution iodure, iodate et borate.....	118
IV.3.7.4.	Temps d'injection de l'acide.....	118
IV.3.7.5.	Concentration des ions IO_3^-	119
IV.3.7.6.	Détermination de $\alpha = (1-X_S)/X_S$ en fonction de la Densité Optique (D.O.).....	119
IV.3.8.	<i>Modèle d'incorporation</i>	121
IV.3.9.	<i>Détermination du temps de micromélange</i>	123
IV.3.10.	<i>Ordre de grandeur des temps de micromélange</i>	125
IV.3.11.	<i>Validation expérimentale de la réaction test de micromélange</i>	126
IV.3.11.1.	Puissance moyenne dissipée dans un réacteur agité.....	126
IV.3.11.2.	Puissance locale dissipée dans un réacteur agité.....	127
IV.3.11.3.	Montage expérimental standard pour la mise en œuvre de la réaction test.....	128
IV.4.	Étude du mélange dans le Réacteur à Disque Tournant	130
IV.4.1.	<i>Introduction - Présentation du Réacteur à Disque Tournant</i>	130
IV.4.2.	<i>Étude du mélange</i>	130
IV.4.3.	<i>Étude du micromélange</i>	131
IV.4.3.1.	Procédure expérimentale.....	131
IV.4.3.2.	Montage expérimental et conditions opératoires étudiées.....	132
IV.4.3.3.	Expression théorique du temps de micromélange dans la Zone de Mélange Confinée.....	133
IV.4.3.4.	Résultats et Discussion.....	134
IV.4.4.	<i>Conclusions</i>	136
IV.5.	Étude du mélange dans le Réacteur à Effet Vortex	137
IV.5.1.	<i>Introduction – Présentation du Réacteur à Effet Vortex</i>	137
IV.5.2.	<i>Revue bibliographique de travaux significatifs</i>	137
IV.5.2.1.	Le phénomène de vortex (Nagata, 1975).....	137
IV.5.2.2.	Valeurs du rayon critique r_c	138
IV.5.2.3.	Vitesse de rotation critique.....	139
IV.5.2.4.	Profondeur du vortex.....	139
IV.5.2.5.	Equation de la surface libre du vortex.....	140
IV.5.2.6.	Temps de mélange.....	140
IV.5.3.	<i>Montage et procédures expérimentales</i>	141
IV.5.3.1.	Géométries étudiées.....	141
IV.5.3.2.	Conditions opératoires étudiées.....	141
IV.5.3.3.	Détermination expérimentale du temps de mélange global.....	142
IV.5.3.4.	Détermination expérimentale du débit moyen traversant la Zone de Vortex Forcé.....	143
IV.5.3.5.	Détermination expérimentale du temps de micromélange.....	144
IV.5.4.	<i>Résultats expérimentaux</i>	145

IV.5.5.	<i>Discussion</i>	152
IV.5.5.1.	Remarques générales.....	152
IV.5.5.2.	Influence de la vitesse d'agitation.....	153
IV.5.5.3.	Influence de la position du tube d'alimentation.....	153
IV.5.5.4.	Influence du débit d'alimentation.....	153
IV.5.5.5.	Influence de la hauteur du réacteur.....	153
IV.5.5.6.	Corrélations pour le temps de mélange global.....	154
IV.5.5.7.	Corrélations pour le temps de micromélange.....	156
IV.5.6.	<i>Conclusion</i>	158
IV.6.	Conclusion du Chapitre IV	158
Notations		159
Bibliographie		162

Chapitre V

Etude expérimentale de la précipitation en continu de la pseudo-boehmite

V.1.	Généralités	167
V.1.1.	<i>Réactions chimiques mises en jeu</i>	167
V.1.2.	<i>Définition de la sursaturation</i>	167
V.1.3.	<i>Courbes de titration</i>	168
V.1.4.	<i>Concentration en solide des suspensions</i>	169
V.1.5.	<i>Problème de la formation d'un gel lors de la précipitation</i>	169
V.1.6.	<i>Filtrabilité des suspensions</i>	171
V.1.7.	<i>La mise en suspension des particules</i>	171
V.2.	Expériences de précipitation réalisées dans des réacteurs chicanés agités par une turbine Rush ..	173
V.3.	Expériences de précipitation réalisées dans le réacteur à disque tournant	175
V.4.	Expériences de précipitation réalisées dans des réacteurs à effet vortex	177
V.5.	Etude du mûrissement de certaines suspensions	180
V.5.1.	<i>Mûrissement de suspensions élaborées dans le Réacteur à Disque Tournant</i>	180
V.5.2.	<i>Mûrissement de suspensions élaborées dans le réacteur à effet vortex</i>	180
V.6.	Discussion des résultats expérimentaux	181
V.6.1.	<i>Reproductibilité des expériences et incertitude sur les grandeurs mesurées</i>	181
VI.6.1.1.	Reproductibilité des mesures BET.....	181
VI.6.1.2.	Evaluation des erreurs sur l'analyse par DRX.....	181

SOMMAIRE

VI.6.1.3.	Fiabilité de l'analyse de la distribution de taille des particules.....	181
VI.6.1.4.	Reproductibilité des expériences.....	181
V.6.2.	<i>Remarques préliminaires</i>	182
V.6.3.	<i>Evolution des propriétés des particules soumises à un mûrissement</i>	183
V.6.4.	<i>Paramètres déterminant la qualité des particules de pseudo-boehmite</i>	183
V.6.5.	<i>Influence de la concentration initiale des réactifs</i>	184
V.6.6.	<i>Influence de la dilution des suspensions</i>	186
V.6.7.	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la taille des agglomérats</i>	186
V.6.8.	<i>Influence de la géométrie du réacteur</i>	190
V.6.9.	<i>Influence de l'intensité du mélange au point d'alimentation</i>	191
V.6.10.	<i>Influence de la géométrie du réacteur au point d'alimentation</i>	193
V.6.11.	<i>Problèmes d'encrassement des réacteurs de précipitation</i>	194
V.6.12.	<i>Filtrabilité des suspensions</i>	195
V.7.	Conclusions	196
	Notations	198
	Bibliographie	200

Chapitre VI

Etude du mûrissement des particules de pseudo-boehmite

VI.1.	Introduction	205
VI.2.	Revue bibliographique de travaux significatifs	206
VI.2.1.	<i>Teneur en eau de la pseudo-boehmite</i>	206
VI.2.2.	<i>Taille de cristallite des particules de pseudo-boehmite</i>	207
VI.2.3.	<i>Effet des contre-ions sur le mûrissement des particules de pseudo-boehmite</i>	207
VI.2.4.	<i>Considérations théoriques</i>	206
VI.3.	Partie expérimentale	208
VI.3.1.	<i>Réactifs utilisés dans ce travail</i>	210
VI.3.2.	<i>Précipitation</i>	210
VI.3.3.	<i>Procédure d'échantillonnage</i>	211
VI.3.4.	<i>Expériences de mûrissement</i>	211

VI.3.5. <i>Techniques utilisées</i>	211
VI.3.5.1. Procédure de lavage, de filtration et de séchage	211
VI.3.5.2. Distribution de tailles des particules	212
VI.3.5.3. Diffraction des Rayons X.....	212
VI.3.5.4. Adsorption d'azote	212
VI.3.5.5. Analyse thermogravimétrique	212
VI.3.5.6. Mesures de pH	212
VI.4. Résultats.....	211
VI.4.1. <i>Distribution de taille des particules</i>	213
VI.4.2. <i>Taille des cristallites et cristallinité</i>	213
VI.4.2.1. Influence du pH.....	214
VI.4.2.2. Influence de la puissance moyenne d'agitation.....	214
VI.4.2.3. Influence de la température.....	215
VI.4.2.4. Influence de la concentration des suspensions	216
VI.4.2.5. Influence du temps de mûrissement sur la cristallinité	217
VI.4.3. <i>Surface spécifique et volume poreux total</i>	219
VI.4.4. <i>Analyse des données thermogravimétriques</i>	221
VI.5. Discussion	223
VI.5.1. <i>Considérations générales</i>	223
VI.5.2. <i>Modélisation du mécanisme de mûrissement</i>	226
VI.6. Conclusions.....	229
Notations	230
Bibliographie	232

Chapitre VII

Simulation des écoulements, du mélange et de la précipitation

VII.1. Modélisation mathématique de la précipitation.....	237
VII.1.1. <i>Principe de la modélisation</i>	237
VII.1.2. <i>Equations de bilan</i>	237
VII.2. Rappels sur la turbulence.....	238
VII.2.1. <i>Décomposition de Reynolds</i>	238
VII.2.2. <i>Parcours de mélange</i>	239
VII.2.3. <i>Isotropie locale de Kolmogorov</i>	240
VII.2.4. <i>Le modèle k-ε</i>	240
VII.2.5. <i>Règles de calcul</i>	242

VII.3. Mise en équation de la précipitation	242
VII.3.1. <i>Hypothèses adoptées pour la modélisation.....</i>	<i>242</i>
VII.3.2. <i>Equation de continuité.....</i>	<i>243</i>
VII.3.3. <i>Equation de conservation de la quantité de mouvement.....</i>	<i>243</i>
VII.3.4. <i>Equation de conservation des espèces chimiques en solution</i>	<i>244</i>
VII.3.5. <i>Moments de la distribution de taille des particules</i>	<i>244</i>
VII.4. Simulation numérique	247
VII.4.1. <i>Choix du maillage.....</i>	<i>247</i>
VII.4.2. <i>Conditions hydrodynamiques étudiées.....</i>	<i>249</i>
VII.4.3. <i>Critère de paroi</i>	<i>249</i>
VII.4.4. <i>Résolution numérique des équations.....</i>	<i>250</i>
VII.4.5. <i>Simulation du mélange : résultats et discussion</i>	<i>251</i>
VII.4.6. <i>Cinétiques de précipitation.....</i>	<i>253</i>
VII.4.7. <i>Réalisation d'une simulation de précipitation</i>	<i>254</i>
VII.4.8. <i>Conditions de simulation et simulations de précipitation réalisées.....</i>	<i>256</i>
VII.4.9. <i>Résultats et Discussion</i>	<i>257</i>
VII.5. Conclusions du Chapitre VII	265
Notations	267
Bibliographie	269



ANNEXES

Annexe A1 <i>Expression théorique du temps de micromélange dans la ZMC du RDT</i>	Annexes – p 1
Annexe A2 <i>Châssis du REV et visualisation de l'écoulement dans la ZVF</i>	Annexes – p 7
Annexe A3 <i>Bilan matière sur le réacteur de précipitation</i>	Annexes – p 10
Annexe A4 <i>Distribution de la Taille des Particules (Agglomérats) obtenues au Malvern</i>	Annexes – p 13
Annexe A5 <i>Détermination du volume micro-poreux grâce aux t-plots</i>	Annexes – p 19
Annexe A6 <i>Propriétés des Cristallites de Pseudo-Boehmite</i>	Annexes – p 22
Annexe A7 <i>Cinétiques de nucléation et de croissance de la pseudo-boehmite</i>	Annexes – p 25
Annexe A8 <i>Moments de la distribution de la taille des particules</i>	Annexes – p 29



INTRODUCTION GENERALE

La matière divisée se rencontre dans le milieu environnant et dans l'industrie sous diverses formes fluides (les dispersions ou les émulsions) ou solides. Sous la forme solide, la matière divisée peut présenter une structure poreuse et fissurée (le charbon) ou une structure constituée de particules solides, d'origine naturelle (le sable) ou artificielle (la poudre à laver ou, dans le cas présent les alumines).

Les solides divisés présentent une grande importance industrielle. Ils constitueront l'une des grandes formes industrielles de la matière dans la technologie du XXI^{ème} siècle (Villermaux, 1996).

Dans le contexte économique actuel, l'industrie doit assurer la fabrication d'un nombre sans cesse croissant et dans des quantités les plus diverses des solides divisés (poudres, grains, pastilles comprimés, ...) dont l'intérêt réside essentiellement dans leurs propriétés d'usage. La qualité finale du produit dépend de toutes les étapes de la "chaîne solide" : étape de génération (cristallisation ou précipitation) et étapes de mise en forme (séchage, broyage, ...). La maîtrise des relations *propriétés-produit-procédé* apparaît donc comme un challenge particulièrement important. La principale difficulté est de relier les propriétés des solides divisés aux concepts classiques du génie des procédés. L'intégration de la notion de qualité dans l'étude des procédés nécessite d'entreprendre des recherches de base, situés en amont du procédé, qui visent à étudier les phénomènes à la micro-échelle.

Les principaux procédés de fabrication des solides divisés sont classés en deux grandes catégories :

1. Transformation d'un solide pré-existant sur lequel on opère : une réduction de taille par broyage ou une augmentation de taille par agrégation ou granulation.
2. Génération d'un solide par cristallisation.

Il existe cinq modes de cristallisation :

1. cristallisation par évaporation, où les cristaux sont générés par l'évaporation du solvant ;
2. cristallisation par refroidissement, où les cristaux sont générés par un refroidissement de la solution grâce à un échange thermique ;
3. cristallisation sous vide, où les cristaux sont générés par un flash adiabatique de la solution d'alimentation ;
4. cristallisation par réaction chimique ou cristallisation réactive ou précipitation, où les cristaux sont générés par la réaction chimique ;
5. cristallisation par basculement de solvant ou précipitation par basculement de solvant, où les cristaux sont générés par l'addition d'un solvant dans lequel le soluté est insoluble.

Dans l'industrie chimique, la précipitation est une opération largement utilisée pour la préparation de produits intermédiaires ou finis ainsi que pour le traitement des eaux usées.

Pourtant, la conception des réacteurs de précipitation a reçu très peu d'attention jusqu'à présent et le plus grand empirisme règne toujours (Plasari et coll., 1995). A l'opposé, des technologies très avancées ont été mises au point pour les réacteurs de cristallisation de substances plus solubles (par exemple par les sociétés HPD Inc.* et MESSO s.a.**). Or, ces dix dernières années, les priorités de l'industrie chimique ont profondément évolués. Alors qu'autrefois l'objectif essentiel était la productivité, les préoccupations majeures s'appellent maintenant sécurité, protection de l'environnement, maîtrise de la qualité des produits, souplesse de fonctionnement et facilité de conduite (Villiermaux, 1993). Désormais, il faut donc tenir compte de ces contraintes lors de la conception d'un procédé et en particulier lors de la conception du "cœur du procédé", à savoir le réacteur chimique.

Tenir compte de ces facteurs négligés auparavant constitue aujourd'hui l'une des voies principales de la recherche de stratégies pour la conception et le développement de nouveaux réacteurs de précipitation. Ces réacteurs de précipitation doivent être capables de répondre aux exigences suivantes :

- granulométrie resserrée
- particules facilement filtrables
- pas d'encrassement de l'outil de production
- propriétés des particules contrôlées et reproductibles.

La Figure IG montre que la précipitation est une opération complexe par le fait de la mise en jeu simultanée et successive de différents processus, tous fortement dépendants du niveau et de la distribution de la sursaturation au sein du réacteur. Ceci conduit à la nécessité de recourir à des géométries et des configurations de réacteurs chimiques non classiques pour opérer des réactions de précipitation de façon optimale. Il convient de noter les qualités de fonctionnement requises pour de tels appareils : encrassement minimal, recherche de mûrissement des particules optimal, durée de vie maximale des appareils et de leur équipement, minimum d'intervention, ...

Si l'on dispose aujourd'hui de nombreuses études qui caractérisent l'hydrodynamique et le mélange dans les cuves standards – en référence à la cuve chicanée de géométrie standard agitée par une turbine Rushton – et qui ont permis des avancées notables dans la maîtrise de certaines précipitations, il n'en est pas de même pour les configurations moins classiques.

L'originalité des nouveaux réacteurs mérite à elle seule une étude définissant son fonctionnement hydrodynamique et caractérisant le mélange en continu de deux réactifs. De telles analyses conduisent à la conception d'outils de modélisation du fonctionnement de ces nouveaux réacteurs.

Ces perspectives intéressantes sont à l'origine du travail présenté dans cette thèse qui s'inscrit dans le cadre du Projet Européen SUPARTEC (SUBmicron PARTicle Production TEChnology).

Face à la pression de la compétitivité massive de la part des Etats-Unis et des Nouveaux Pays Industrialisés du sud-est asiatique, il y a un besoin urgent en Europe pour de nouvelles

technologies capables de réduire les coûts de production et d'améliorer la qualité des produits. Le développement de telles technologies est à l'origine des objectifs du Projet SUPARTEC. Au niveau du Projet SUPARTEC, les objectifs de cette thèse s'inscrivent plus particulièrement dans la partie « génération de particules ». Quatre missions sont au programme :

1. Tests de nouveaux concepts de nucléateurs à l'échelle du laboratoire. (les critères sont l'efficacité du mélange et la qualité des particules produites dans la précipitation de la pseudo-boehmite).
2. Sélection d'un prototype afin de l'étudier de façon détaillée.
3. Simulation du nucléateur sélectionné.
4. Etude de la cinétique de mûrissement de la pseudo-boehmite, initialement amorphe.

Cette thèse s'est donc développée autour de la résolution de ces objectifs.

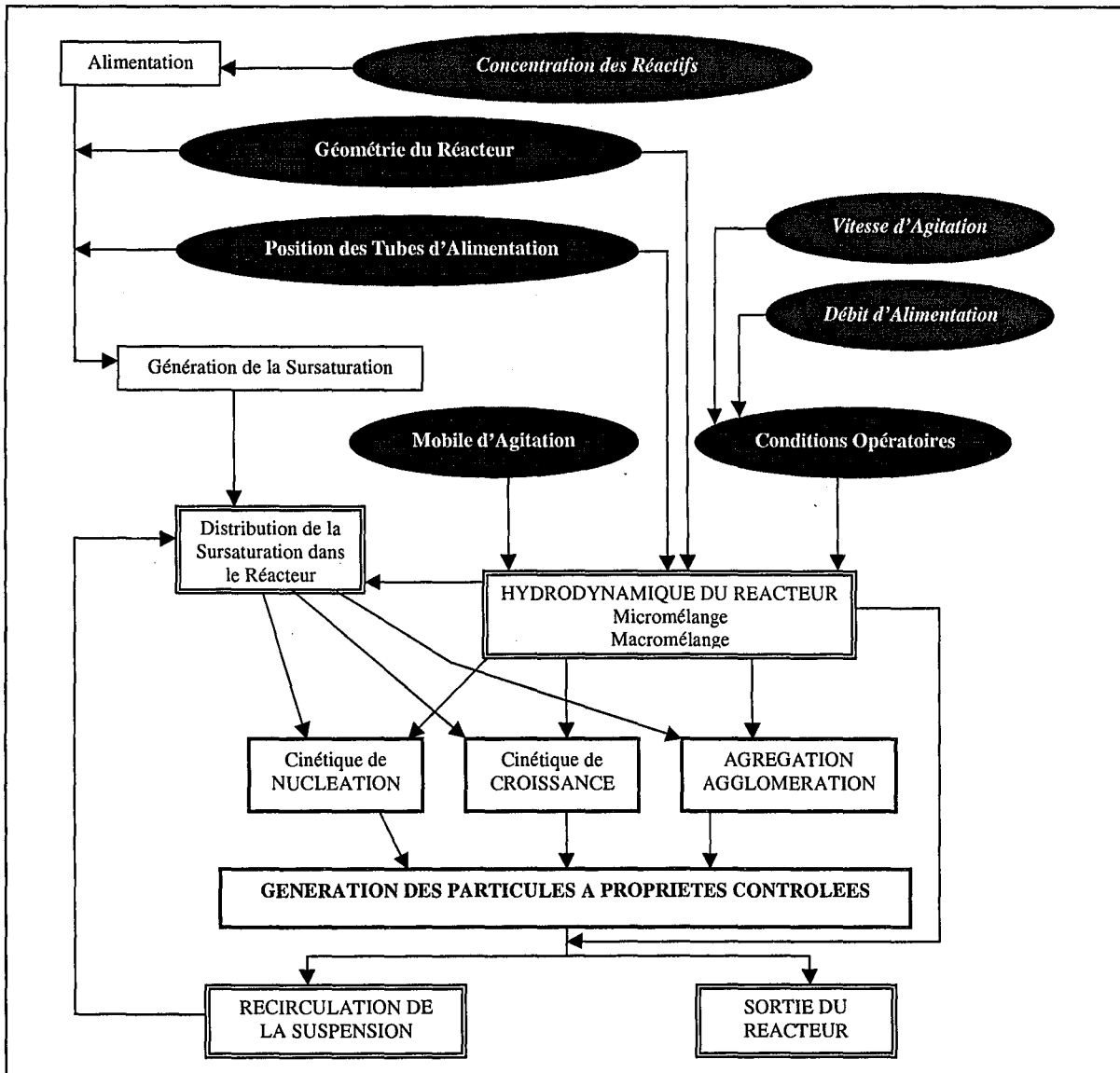


Figure IG : Interactions agissant sur le fonctionnement d'un réacteur de précipitation.

La précipitation est largement employée dans l'industrie chimique pour la fabrication de pigments, de catalyseurs, d'adsorbants, de céramiques, de molécules actives pour l'agrochimie ou la pharmacie, etc. On peut y trouver de nombreuses applications dans les procédés de traitement des rejets dans l'environnement. Pour une bonne maîtrise de ces procédés et une optimisation des conditions de fonctionnement, il est indispensable de connaître les mécanismes de base qui régissent l'opération de précipitation. Les définitions, les principaux processus et les mécanismes fondamentaux communs à tous les procédés de précipitation font l'objet du Chapitre I.

Le produit modèle choisi dans le cadre de ce travail est un oxy-hydroxyde d'aluminium : la pseudo-boehmite. Utilisée comme support de catalyseur dans les procédés d'hydrodésulfuration des gazoles, elle doit répondre à de nombreux critères en termes de : surface spécifique, volume poreux, taille des pores, cristallinité, distribution de taille des particules et morphologie des agglomérats. Ces propriétés sont très sensibles aux conditions opératoires de son élaboration ainsi qu'aux géométries des réacteurs de précipitation. Ceci constitue l'intérêt d'utiliser la pseudo-boehmite comme produit modèle pour les réactions test de précipitation.

Les oxydes d'aluminium et leurs hydrates présentent une variété impressionnante de contrastes. De la dureté du saphir à la douceur comparable à celle du talc, d'une densité apparente de 3.44 g cm^{-3} à 0.60 g cm^{-3} , d'une insolubilité totale à une solubilité facile dans les acides et les bases, les propriétés peuvent varier sur des plages très larges. Certaines suspensions s'écoulent facilement et se filtrent aussi aisément que le sable, d'autres sont visqueuses, épaisses, infiltrables, voire même thixotropes. Les cristaux peuvent exister sous différentes formes allotropiques et même sous la forme amorphe. Certaines variétés ont un haut pouvoir adsorbant, d'autres sont catalytiquement actives ... Enfin, ces oxydes d'alumine et leurs hydrates sont tous, au final, convertibles en α -corindon s'ils sont chauffés suffisamment longtemps.

L'objectif du Chapitre II est de situer la pseudo-boehmite parmi l'ensemble des composés de l'aluminium. Pour ce faire, les hydroxydes d'aluminium sont présentés et les principaux intérêts industriels des alumines sont détaillés. Finalement, une revue bibliographique comportant quelques aspects techniques importants pour l'étude de la précipitation de la pseudo-boehmite est développée.

Dans le Chapitre III est présenté l'ensemble des matériels et méthodes utilisés pour étudier le procédé de précipitation de la pseudo-boehmite. Ce chapitre comporte trois parties.

La première partie est consacrée à la présentation des protocoles opératoires utilisés dans cette thèse pour opérer le procédé continu de précipitation de la pseudo-boehmite. Dans la deuxième partie sont détaillées les nouvelles technologies de réacteurs développées dans le cadre de ce travail pour opérer la précipitation continue de la pseudo-boehmite.

Les cinq réacteurs présentés sont les suivants :

- le Réacteur chicané Standard agité par une Turbine Rushton (RSTR)
- le Réacteur chicané agité par une turbine Rushton avec Alimentation par le Fond (RAF)
- le Réacteur à Disque Tournant (RDT)
- les Réacteurs à Effet Vortex (REV)
- le Réacteur à Effet Vortex avec Jets Lamellaires.

Enfin, dans la mesure où les propriétés caractérisant les particules de pseudo-boehmite nécessitent de nombreuses techniques d'analyse, les appareils et les méthodes utilisés pour caractériser le précipité sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

Des outils capables de définir la qualité d'un mélange de réactifs dans un réacteur agité continu sont présentés dans le Chapitre IV.

La visualisation à l'aide d'un indicateur coloré et de réactions acide-base (instantanées) est un moyen excellent pour déterminer la façon dont les réactifs frais se rencontrent ainsi que le volume et l'endroit exact du réacteur où les réactions ont lieu. Pour un retour d'informations optimal et fiable, un protocole de visualisation très simple est présenté dans ce chapitre.

Pour de nombreux procédés industriels, la mise au contact initiale des réactifs a une influence déterminante sur la qualité des produits. Le phénomène intervenant à ce niveau est le micromélange, phénomène qu'il convient de bien maîtriser pour pouvoir optimiser les processus de mélange. Pour cette raison, quelques éléments très généraux sur le micromélange sont présentés afin de mieux appréhender ce phénomène important. Ensuite, une méthode chimique de caractérisation du micromélange est détaillée. Enfin, une méthode « clef en main » correspondant au protocole expérimental adopté est présentée afin de pouvoir accéder facilement au temps de micromélange.

L'étude du mélange dans le Réacteur à Disque Tournant et dans le Réacteur à Effet Vortex a été réalisée à l'aide des outils présentés dans ce chapitre. Ceci a permis de définir le choix des points d'alimentation des réactifs. Des modèles de mélange ont été développés permettant ainsi de se donner des lois d'extrapolation de ces réacteurs innovants.

Le Chapitre V est destiné à présenter les résultats de la précipitation des particules de pseudo-boehmite dans les différents réacteurs étudiés.

Les nombreuses conditions opératoires étudiées, ainsi que les différents modes de mise au contact des réactifs ont permis de hiérarchiser les paramètres opératoires les plus influents et de dégager les tendances générales d'évolution des propriétés des particules en fonction de ces paramètres.

Les gels d'alumine fraîchement précipités en mélangeant des solutions d'aluminate de sodium NaAl(OH)_4 et de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à 25 °C et à pH = 4 sont amorphes. Lorsque ces particules sont introduites dans des solutions mères à un pH supérieur ou égal à 7 et à une température supérieure à 65 °C, un processus de mûrissement a lieu. Dans le chapitre VI, l'influence des conditions de mûrissement (température, pH, puissance moyenne d'agitation et concentration de la suspension de particules) sur l'évolution des caractéristiques des particules est étudiée. Les caractéristiques des particules étudiées sont : la distribution de taille

des particules, la taille des cristallites, la cristallinité, la surface spécifique, le volume poreux total et la teneur en eau.

Pour les opérations industrielles de précipitation, le contrôle du niveau local de la sursaturation est primordial pour produire de façon reproductible des particules avec les propriétés recherchées (cf. Chapitres I et V). La géométrie du réacteur, la concentration des réactifs et l'efficacité du mélange sont des facteurs d'une grande importance pour déterminer la distribution de la sursaturation dans le réacteur. Leur rôle provient de la compétition entre les cinétiques de réaction, de nucléation et de croissance d'un côté et du mode de mise au contact des réactifs ainsi que de l'efficacité du mélange de l'autre. Au cours de ces 5 dernières années, l'application de la CFD aux problèmes d'écoulements complexes a généré un intérêt croissant mais très peu de travaux ont été publiés sur l'application de la CFD à la précipitation.

Dans le Chapitre VII, des simulations numériques ont été réalisées sur le Réacteur à Disque Tournant. Les effets de l'influence de la concentration des réactifs, de la vitesse d'agitation et de la position des tubes d'alimentation ont été simulés et comparés aux résultats expérimentaux. Ceci doit permettre de réaliser des extrapolations et d'adapter rapidement les paramètres opératoires du procédé afin d'obtenir des produits avec les propriétés recherchées.



Plasari, E., H. Muhr, N. Pic et J. Villiermaux, "Précipitation : Maîtriser la morphologie et la granulométrie des cristaux", Informations Chimie, N° 365, Février 1995.

Villiermaux, J., "Génie de la Réaction Chimique – Conception et Fonctionnement des Réacteurs", Seconde Edition, Tec et Doc, Lavoisier, 1993.

Villiermaux, J., "Technologie des Solides Divisés : Comment Fabriquer des Solides Divisés ?", Cours CPIC, Ensic-Nancy, 1996.

* : HPD s.a. , filiale de WHEEL-ABRATOR HPD. France : WHPD s.a. 30, rue Guy Mocquet 94 731 NOGENT-SUR-MARNE cedex USA : WHPD Incorporated 55, Shuman boulevard NAPERVILLE, IL 60563	** : MESSO s.a. , technologies d'évaporation – cristallisation – séchage. France : 9, avenue du Val de Fontenay F – 94 132 FONTENAY-SOUS-BOIS cedex
--	--

Chapitre I

L'opération industrielle de précipitation

La précipitation est largement employée dans l'industrie chimique pour la fabrication de pigments, de catalyseurs, d'adsorbants, de céramiques, de molécules actives pour l'agrochimie ou la pharmacie, etc. On peut y trouver de nombreuses applications dans les procédés de traitement des rejets dans l'environnement. Pour mieux maîtriser ces procédés et être en mesure de les optimiser, il est indispensable de connaître les mécanismes de base qui régissent l'opération de précipitation. L'objectif de ce chapitre est de présenter les définitions, les principaux processus et les mécanismes fondamentaux communs à tous les procédés de précipitation.

I.1. NOTIONS GENERALES SUR LA PRECIPITATION

I.1.1. Qu'est-ce qu'une réaction de précipitation ?

Pour l'ingénieur de génie chimique, la précipitation est une opération unitaire plutôt mystérieuse (Mersmann et Kind, 1988). La définition d'une précipitation par opposition au terme plus général de cristallisation a toujours été délicate tant la frontière entre les deux phénomènes est peu marquée. Söhnle et Garside (1992) préfèrent parler, globalement, pour définir la précipitation, de *cristallisation rapide*, caractérisée par des écarts très élevés entre *solubilité* et concentrations mises en jeu.

Ainsi, le terme purement technique de précipitation rejoint la notion de précipitation utilisée dans notre langage quotidien, signifiant prématuré, rapide, dans la hâte.

Plus précisément, la précipitation se décrit comme une *cristallisation réactive rapide* : la mise au contact des réactifs chimiques crée un état dit de *sursaturation* où le produit des concentrations est supérieur à la constante d'équilibre (i.e. le *produit de solubilité*). On définit l'écart à l'équilibre par la variable *sursaturation*. Cette sursaturation constitue la *force motrice* du phénomène de précipitation. Cette force motrice est le paramètre clé qui conditionne les mécanismes fondamentaux du phénomène de précipitation : *nucléation*, *croissance cristalline*, *agrégation* et *agglomération*.

I.1.2. Définition de la solubilité

La solubilité, notée C^* , d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression données. On l'exprime en général en moles de soluté par unité de volume de solution. La solubilité est généralement une fonction croissante de la température (comme le montre la Figure I-1) et de la pression.

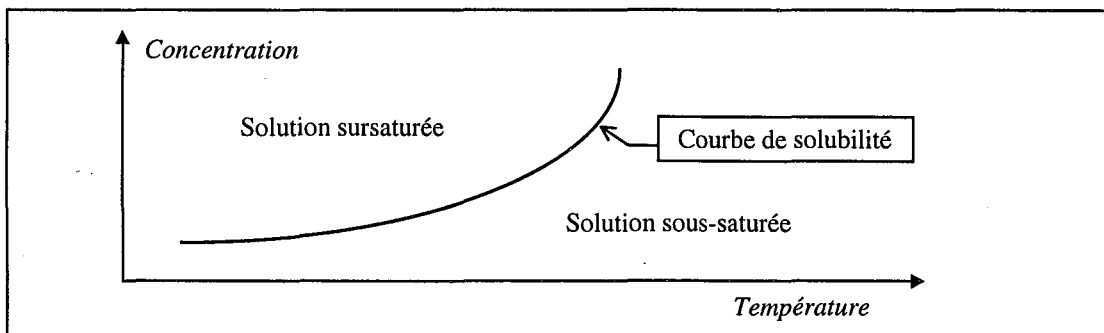


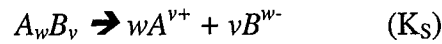
Figure I-1 : Variation de la solubilité en fonction de la température.

En précipitation, on distingue deux cas :

1. La réaction chimique conduit à une substance P plus ou moins soluble qui cristallise. La solubilité C^* du composé P dissous dans la solution est alors égale à sa concentration molaire dans la solution, mesurée à l'équilibre thermodynamique.

2. Il n'existe pas d'intermédiaire soluble et le solide cristallise directement à partir de la réaction. C'est le cas d'une réaction ionique entre un cation et un anion conduisant à un sel très peu soluble.

Considérons à présent une réaction de dissolution d'un sel A_wB_v très peu soluble dans une solution (en fait, il s'agit de la réaction inverse d'une précipitation) :



Si la solution est saturée, le produit de solubilité K_S s'écrit de la façon suivante (en assimilant les activités des ions à leurs concentrations) :

$$K_S = (A^{v+})^w (B^{w-})^v \quad (I-1)$$

La solubilité peut être influencée par la présence d'impuretés dans le solvant (Klein, 1990). La plupart des substances chimiques ont une solubilité augmentant avec la température. La réaction de dissolution est alors endothermique, comme le montre la relation de Van 't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_S)}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} \quad (I-2)$$

où ΔH_{diss} est l'enthalpie de dissolution.

La solubilité C^* du sel A_wB_v s'écrit de la façon suivante :

$$C^* = \frac{(A^{v+})}{w} = \frac{(B^{w-})}{v} \quad (I-3)$$

et par conséquent le produit de solubilité s'écrit :

$$K_S = v^v w^w (C^*)^{v+w} \quad (I-4)$$

L'application de la relation de Van 't Hoff (cf. equation (I-2)) donne alors :

$$\frac{v+w}{C^*} \frac{dC^*}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} \quad (I-5)$$

et par conséquent si la solubilité augmente avec la température ($dC^*/dT > 0$), alors la réaction de dissolution est endothermique ($\Delta H_{diss} > 0$).

Certaines espèces chimiques, ont une courbe de solubilité non-monotone et leur solubilité peut diminuer avec la température. Ainsi, certains sulfites et sulfates ont une courbe de solubilité qui croît d'abord avec la température, passe par un maximum et ensuite décroît avec la température. Les systèmes suivants sont concernés par ce phénomène : $Fe(II)SO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, Na_2SO_4 et $ZnSO_4 \cdot H_2O$ pour lesquels les températures maximales vont de 32.4 °C pour le Na_2SO_4 à 67 °C pour le $MgSO_4 \cdot H_2O$ (Mersmann, 1995). Du fait de l'importance du Na_2SO_4 dans les réactions de précipitation (souvent comme sous-produit

secondaire qu'il faut laver), on a représenté la courbe de solubilité du sulfate de sodium en fonction de la température sur la Figure I-2.

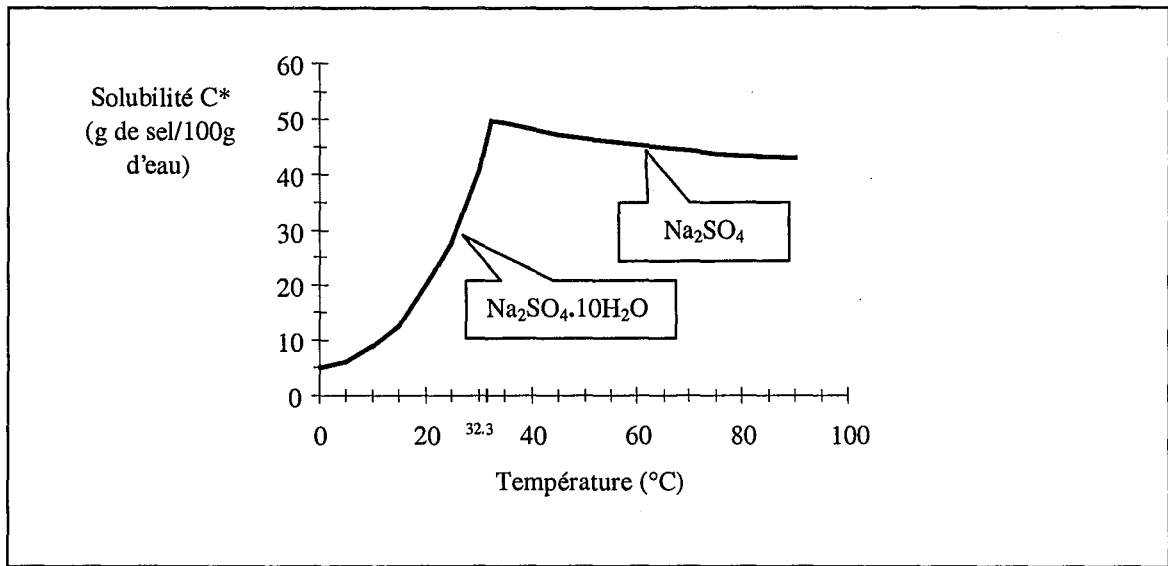


Figure I-2 : Solubilité du *sulfate de sodium* en fonction de la température (pour $T < 32.3$ °C, on a le sel hydraté : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; pour $T > 32.3$ °C, on a le sel anhydre : Na_2SO_4).

D'une façon rigoureuse, il faut définir la solubilité C^* comme la concentration d'équilibre d'un cristal de taille infinie (macroscopique). Ostwald et Freundlich ont montré que la concentration à l'équilibre ou solubilité dépend aussi de la taille des particules. Elle augmente lorsque la taille diminue. La loi de Gibbs-Thomson (connue dans la littérature allemande sous le nom de loi d'Ostwald-Freundlich) traduit cette dépendance pour une particule de taille L supposée sphérique :

$$C^*(L) = C^*(\infty) \exp\left(\frac{4\gamma_{SL}M_s}{\rho_s RT L}\right) \quad (\text{I-6})$$

- avec :
- $C^*(\infty)$: solubilité d'une particule de taille infinie (macroscopique), c'est-à-dire solubilité apparente (mol m^{-3})
 - $C^*(L)$: solubilité des particules de taille L (mol m^{-3})
 - γ_{SL} : tension superficielle à l'interface Solide-Liquide (J m^{-2})
 - M_s : masse molaire du solide (kg mol^{-1})
 - R : constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 - T : température absolue (K)
 - ρ_s : masse volumique du solide (kg m^{-3})

Cette relation peut aussi être utilisée pour calculer la taille minimale L^* des cristaux pouvant exister dans une solution de concentration $C > C^*$:

$$L^* = \frac{4\gamma_{SL}M_s}{\rho_s RT \ln\left(\frac{C}{C^*}\right)} \quad (\text{I-7})$$

Un particule de taille inférieure à L^* plongée dans cette solution se dissout. Une particule de taille supérieure à L^* plongée dans cette solution croît car sa solubilité est inférieure à la concentration de la solution.

Si $C < C^*$, aucune particule ne peut exister de façon stable. C'est la redissolution.

Ces relations (I-6) et (I-7) sont valables dans le cas de particules sphériques. Dans le cas de particules très allongées, la taille devant intervenir est le rayon de courbure local. Ainsi, une aiguille très allongée a un rayon de courbure local qui tend vers 0 et par conséquent sa solubilité tend vers l'infini (cf. relation (I-6)). Un cristal en forme d'aiguille se dissout alors par ses deux extrémités en solution.

I.1.3. Activités chimiques des substances ionisées

Lorsque les solutions à précipiter sont concentrées (concentration ionique supérieure à 0.01 mol/m^3), l'activité a_j des espèces ionisées j en solution n'est plus assimilable à leur concentration C_j . Il faut alors introduire des coefficients d'activité γ_j des différentes espèces ioniques j :

$$\gamma_j = \frac{a_j}{C_j} \quad (\text{I-8})$$

Il est nécessaire d'introduire le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} car les coefficients d'activité des ions individuels ne peuvent pas être calculés simplement de façon indépendante. On a alors :

$$a_j = \gamma_{\pm} C_j \quad (\text{I-9})$$

On suppose le coefficient d'activité des espèces non ionisées égal à 1. Les autres coefficients peuvent être approchés par de nombreuses corrélations publiées dans la littérature (Söhnel et Garside, 1992 ; Bromley, 1973). Une corrélation classique est l'équation de Jones (Söhnel et Garside, 1992) :

$$\log \gamma_j = -A |z_+ z_-| \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right] \quad (\text{I-10})$$

A est un coefficient qui ne dépend que de la température et qui est donné par Davies (1962) :

$$A = 0.4884 + 1.118 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{avec } T \text{ en } ^\circ\text{C}] \quad (\text{I-11})$$

z_j est la charge de l'ion j et la force ionique I est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 C_j \quad (\text{I-12})$$

$|z_+ z_-|$ est donné par l'équation :

$$|z_+ z_-| = \frac{\sum v_i z_i}{\sum v_i} \quad (\text{I-13})$$

L'équation de Jones est valable pour $I < 1000 \text{ mol/m}^3$. Pour des solutions plus concentrées dont la force ionique I est telle que $I < 6000 \text{ mol/m}^3$, on peut utiliser la corrélation de Bromley (1973). L'inconvénient de cette équation est qu'elle n'est capable d'estimer les coefficients d'activité qu'à 25°C .

I.1.4. Définitions de la sursaturation

La sursaturation mesure l'écart entre la concentration réelle d'un soluté C et la solubilité C^* . Dans le cas d'une précipitation faisant intervenir un intermédiaire dissous qui cristallise, la sursaturation se définit de la même manière qu'en cristallisation.

La sursaturation la plus utilisée dans l'industrie est la sursaturation absolue :

$$\Delta C = C - C^* \quad (\text{I-14})$$

Sa valeur dépend bien évidemment des unités choisies. Dans les lois en puissance du type $K(C-C^*)^n$ exprimant les vitesses de nucléation et de croissance, les valeurs de n et de K seront différentes selon les unités choisies. Il est donc préférable d'utiliser l'une des deux définitions suivantes :

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (\text{I-15})$$

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} = S - 1 \quad (\text{I-16})$$

S est la sursaturation et σ la sursaturation relative. Ces deux quantités sont adimensionnelles et présentent l'avantage d'être normées par rapport à la solubilité. Elles permettent donc des comparaisons entre différents couples solvant/soluté. Elles ne sont cependant pas indépendantes des expressions et des unités choisies pour exprimer les concentrations (fractions molaires, molalités, molarités, kg m^{-3} , ...) et les représentations graphiques en fonction de ces variables en seront affectées.

I.1.5. La force motrice d'une précipitation

La force motrice thermodynamique d'une cristallisation ou d'une précipitation $\Delta\mu$ est donnée par la différence entre le potentiel chimique du soluté dans la solution mère sursaturée (μ) et

le potentiel chimique correspondant à l'état thermodynamiquement stable pour lequel les cristaux existent (μ^*) :

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* = RT \ln \left(\frac{a}{a^*} \right) \quad (\text{I-17})$$

avec : R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : température (K)

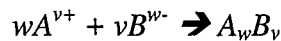
a : activité du soluté en solution (-)

a^* : activité du soluté à l'équilibre (-)

♦ Dans le cas de la précipitation de composés moléculaires où il existe un intermédiaire dissous, cette expression nous conduit à définir la sursaturation par :

$$S = \frac{a}{a^*} \quad (\text{I-18})$$

♦ Dans le cas où il n'existe pas d'intermédiaire dissous, c'est-à-dire où le cristal est de type ionique, formé selon la stœchiométrie :



le potentiel chimique d'une molécule précipitée s'écrit à partir des potentiels chimiques μ_A et μ_B des ions A^{v+} et B^{w-} respectivement :

$$\mu = w\mu_A + v\mu_B \quad (\text{I-19})$$

avec :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(a_A) \text{ et } \mu_A^* = \mu_A^0 + RT \ln(a_A^*)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(a_B) \text{ et } \mu_B^* = \mu_B^0 + RT \ln(a_B^*)$$

L'expression de la force motrice devient alors :

$$\Delta\mu = w(\mu_A - \mu_A^*) - v(\mu_B - \mu_B^*) = RT \ln \left(\frac{a_A^w a_B^v}{(a_A^*)^w (a_B^*)^v} \right) \quad (\text{I-20})$$

qui peut s'écrire aussi en fonction du produit de solubilité :

$$K_S = (a_A^*)^w (a_B^*)^v \quad (\text{I-21})$$

La sursaturation peut alors être définie par :

$$S = \frac{a_A^w a_B^v}{K_S} \quad (\text{I-22})$$

En général, il est préférable de la définir par rapport à la variation du potentiel chimique pour un ion :

$$\Delta\mu_0 = \frac{\Delta\mu}{v+w} = \frac{RT \ln(S)}{v+w} = RT \ln(S_0) \quad (\text{I-23})$$

avec :

$$S_0 = \left[\frac{a_A^w a_B^v}{K_S} \right]^{1/(v+w)}$$

Par la suite on adoptera S_0 comme définition de la sursaturation. En fait, S_0 est le rapport de sursaturation initiale, calculé en supposant le mélange des réactifs A et B instantané.

I.2. LA NUCLEATION

I.2.1. Généralités sur le phénomène de nucléation

La nucléation est le processus au cours duquel des cristaux ayant une taille critique L^* naissent au sein d'une solution sursaturée. Ces cristaux sont appelés germes cristallins ou nucléi et vont se développer par croissance ou se redissoudre, leur évolution étant fonction de la sursaturation qu'ils vont rencontrer.

Considérons le diagramme de phase binaire solide-liquide de la courbe de solubilité ou de saturation. Il définit deux domaines (domaine sous-saturé et domaine sur-saturé) et trois zones (cf. Figure I-3).

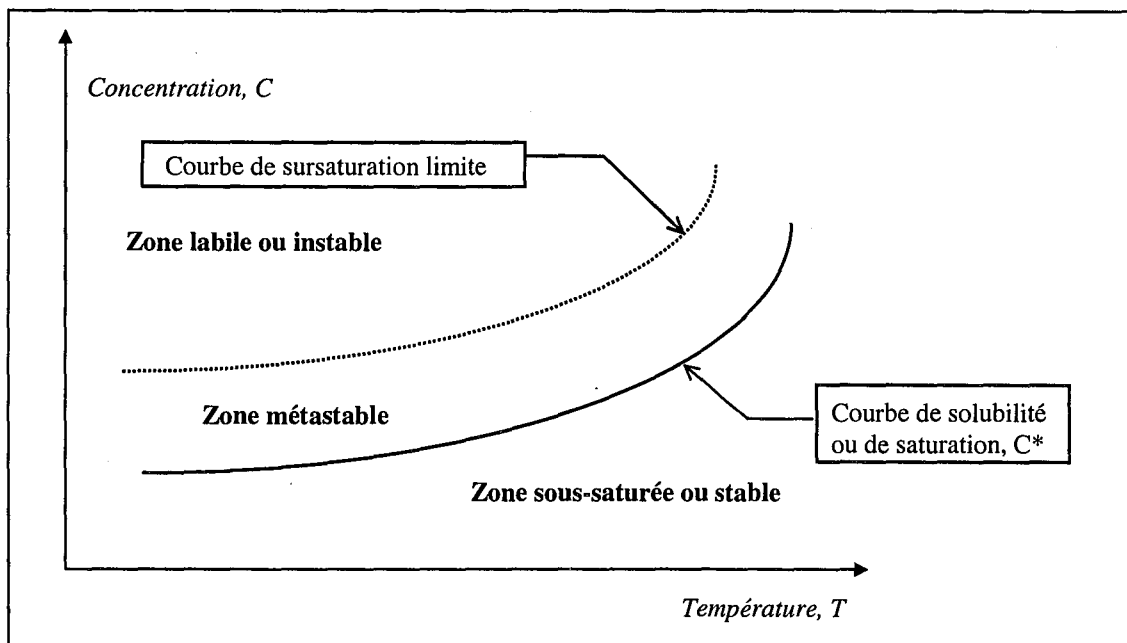


Figure I-3 : Courbe de solubilité et de sursaturation limite.

La Figure I-3 permet d'identifier trois zones :

Zone stable ou de sous-saturation

Sous la courbe de solubilité ou de saturation se situe le domaine des solutions sous-saturées. Il s'agit de solutions dont la concentration est inférieure à la solubilité et qui peuvent encore dissoudre du solide. Ainsi, dans cette zone la cristallisation est impossible. Cette zone est dite stable car il n'y a aucune évolution possible du système.

Zone métastable

Au-dessus de la courbe s'étend le domaine des solutions sursaturées. La concentration est alors supérieure à la solubilité et la solution aura tendance à libérer l'excédent de soluté sous forme solide. Cependant cette tendance n'est pas toujours vérifiée. En effet, l'apparition d'une nouvelle phase au voisinage supérieur de la courbe de solubilité présente parfois une cinétique infiniment lente. Ainsi, bien que la solution ne se trouve pas à l'équilibre thermodynamique, la nucléation spontanée est impossible et l'évolution d'un tel système en l'absence de cristaux est infiniment lente. Si bien que l'observateur aura l'impression d'observer une solution à l'équilibre. Il suffit toutefois d'ajouter un cristal dans une solution métastable pour déclencher les processus de cristallisation, ramenant le système vers l'équilibre.

Zone labile ou instable

Cette zone correspond à la zone de germination spontanée et de croissance des cristaux. Des cristaux de soluté mis en contact avec une telle solution vont croître de manière à ramener le système à l'équilibre.

Divers mécanismes peuvent conduire à l'apparition de germes cristallins. Comme le montre la Figure I-4, trois grandes catégories de nucléation peuvent être distinguées : la nucléation primaire homogène, la nucléation primaire hétérogène et la nucléation secondaire.

1. La *nucléation primaire homogène* se réalise en l'absence de toute interface solide. Dans ce cas, des collisions à l'échelle moléculaire conduisent spontanément à la génération de nucléi.
2. La *nucléation primaire hétérogène* se réalise lorsque des surfaces solides étrangères (i.e. de nature différente de celle de l'espèce qui cristallise) catalysent la génération des nucléi. Ces surfaces jouant le rôle de support à la nucléation sont par exemple :
 - la paroi du réacteur
 - le mobile d'agitation
 - les chicanes
 - des poussières
 - des impuretés insolubles
3. La *nucléation secondaire* se réalise lorsque des surfaces solides de même nature que le soluté "catalysent" la génération de nucléi. Ces cristaux peuvent être issus de la nucléation primaire ou être introduits pendant l'opération de cristallisation (ensemencement ou amorçage par exemple).

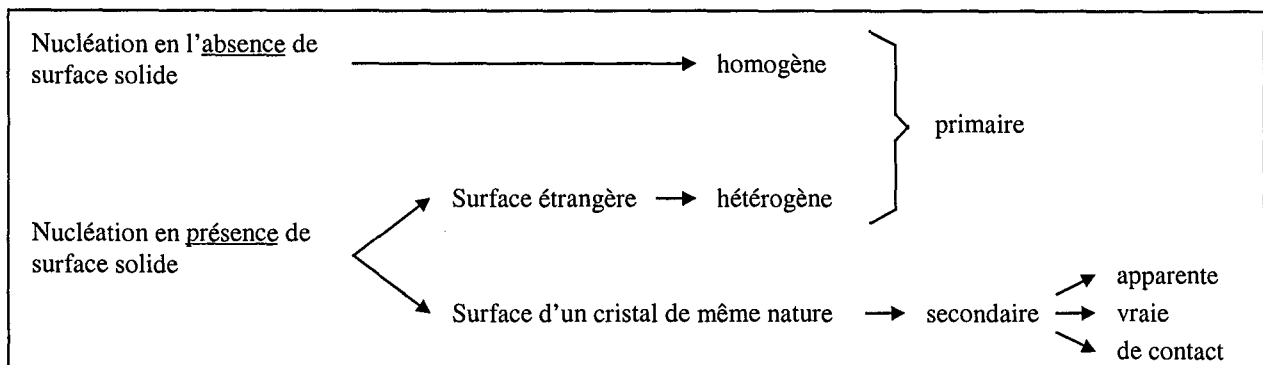


Figure I-4 : Classification des mécanismes de nucléation.

I.2.2. Nucléation primaire homogène

Pour que le solide apparaisse dans la solution, il faut que se créent des germes qui constituent les embryons (« clusters » pour les Anglo-Saxons) des futurs cristaux. Créer un germe signifie créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes :

- l'énergie de volume ΔG_v correspondant au passage de l'état liquide à l'état cristallin ; elle est négative puisqu'elle correspond à une diminution de la mobilité des molécules et donc à une organisation de la matière. Elle est disponible spontanément dès lors qu'il y a sursaturation (Klein et al., 1989). Pour un germe assimilé à une sphère de rayon r , on a :

$$\Delta G_v = -\frac{4\pi r^3}{3} \frac{\rho_s RT}{M_s} \ln(S) \quad (I-24)$$

- l'énergie libre ΔG_s nécessaire pour créer la surface du germe qui est toujours positive et augmente au fur et à mesure que la taille de l'édifice moléculaire croît. Le terme ΔG_s tend donc à limiter la formation du germe. Pour un germe supposé sphérique de rayon r , on a :

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (I-25)$$

Ainsi, l'énergie libre d'activation de germination d'un édifice moléculaire de rayon r ($r=L/2$) s'écrit ($\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$) :

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4\pi r^3}{3} \frac{\rho_s RT}{M_s} \ln(S) \quad (I-26)$$

La fonction $\Delta G(r)$ de la relation (I-26) est une parabole et traduit la compétition entre les termes de surface et de volume pour une sursaturation donnée. Elle présente un maximum pour $r = r^*$ correspondant à l'énergie libre d'activation de germination ΔG^* . La formation d'un germe nécessite le franchissement de la barrière énergétique ΔG^* . Un agrégat ayant la taille critique ($L^* = 2r^*$) peut soit gagner une molécule, auquel cas il croît spontanément et devient un germe, soit perdre une molécule, auquel cas il se dissout spontanément. Tout système ayant tendance à minimiser son énergie, l'agrégat de rayon critique r^* est donc dans un état d'équilibre instable. Ce rayon critique est donné par l'équation de Gibbs-Thomson obtenue en écrivant que la dérivée de $\Delta G(r)$ s'annule en r^* :

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} M_s}{\rho_s RT} \frac{1}{\ln(S)} \quad (I-27)$$

On reconnaît ici l'équation (I-7). L'énergie libre d'activation de germination $\Delta G^* = \Delta G(r^*)$ vaut :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M_s}{\rho_s RT} \right)^2 \gamma_{SL}^3 \frac{1}{(\ln S)^2} \quad (I-28)$$

Les relations (I-27) et (I-28) imposent les remarques importantes suivantes :

1. La taille critique du germe et la barrière énergétique à franchir sont d'autant plus faibles que la sursaturation est plus élevée. La nucléation sera donc d'autant plus facile que la sursaturation sera grande.
2. Généralement, en précipitation, la réaction chimique provoque des sursaturations très élevées et par conséquent les nucléi obtenus sont de très petite taille.
3. Un paramètre crucial dans les équations (I-27) et (I-28) est la tension superficielle ou énergie de surface solide/solution γ_{SL} . r^* et ΔG^* sont d'autant plus faibles et la nucléation d'autant plus favorisée que γ_{SL} est faible. Par ailleurs, γ_{SL} traduisant l'affinité du solvant pour le cristal, plus cette affinité est grande, plus γ_{SL} est petit et meilleure est la solubilité. Ceci explique l'importance du choix du solvant en cristallisation. Les valeurs de γ_{SL} peuvent être estimées grâce à Nielsen et Söhnel (1971), Söhnel (1983) ou Mersmann (1990) et se trouvent en général dans la plage $10 \text{ mJ m}^{-2} < \gamma_{SL} < 150 \text{ mJ m}^{-2}$.

Indiquons ici deux corrélations rapportées par Söhnel (1983) :

$$\text{Pour } C^* < 0.1 \text{ mol/L : } \quad \gamma_{SL} = -18.3 \log(C^*) + 34.5 \quad (\text{mJ m}^{-2}) \quad (\text{I-29})$$

$$\text{Pour } C^* > 1 \text{ mol/L : } \quad \gamma_{SL} = 1.910^9 \frac{\Delta H_c}{(V_m^2 N_A)^{2/3}} \quad (\text{mJ m}^{-2}) \quad (\text{I-30})$$

où ΔH_c est la chaleur de cristallisation (J/mol), V_m est le volume molaire des particules ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$) et N_A le nombre d'Avogadro (avec $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Pour des substances très peu solubles ($C^* < 0.1 \text{ mol/L}$), la corrélation (I-29) donne une bonne estimation de la tension superficielle.

Mersmann (1990) a établi une corrélation très utile à partir de données de 58 systèmes de solides anhydres dans leur solution aqueuse :

$$\gamma_{SL} = 0.414 \frac{RT}{N_A} (C_s N_A)^{2/3} \ln \left(\frac{C_s}{C^*} \right) \quad (\text{I-31})$$

où $C_s = \rho_s/M_s$ (mol/m^3). La valeur réelle de la tension superficielle peut dévier quelque peu de la valeur donnée par l'équation (I-31). Ceci peut être dû à des effets stériques ou à des forces d'interaction différentes entre le soluté et le solvant. La solvation du soluté par des molécules d'eau ou la dissociation des molécules de soluté peuvent également jouer un rôle (Mersmann, 1990).

4. Finalement, plus la température T est élevée, plus r^* et ΔG^* sont faibles et donc plus la nucléation est favorisée.

La vitesse de nucléation primaire homogène r_{Nhom} ou vitesse de formation des germes suit une loi d'Arrhenius et s'écrit :

$$r_{Nhom} = A_{hom} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (\text{I-32})$$

Cette relation (I-32) peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$r_{Nhom} = A_{hom} \exp\left(-\frac{B_{hom}}{(\ln S)^2}\right) \quad (I-33)$$

avec :

- $A_{hom} \approx 10^{33 \pm 3} \text{ np m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ d'après Nyvlt et coll. (1985)
- $A_{hom} \approx 10^{36} \text{ np m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ d'après Dirksen et Ring (1991)
- $B_{hom} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M_s}{\rho_s RT}\right)^2 \frac{\gamma_{SL}^3}{k_B T}$
- $5 < B_{hom} < 200$ d'après Mersmann et Kind (1988)

I.2.3. Nucléation primaire hétérogène

On a vu que la formation de nouveaux nucléi par nucléation primaire homogène n'est réalisable que sous des conditions bien spécifiques. Bien plus fréquemment, la formation d'une nouvelle phase solide est gouvernée par la présence d'une autre phase solide dans le système, cette nouvelle phase solide apparaissant alors par nucléation primaire hétérogène. Des particules étrangères pouvant jouer le rôle de catalyseur de nucléation sont présentes dans tout liquide ou système gazeux. Par exemple, on peut estimer entre 10^{13} et 10^{23} le nombre de particules étrangères présentes dans 1 m^3 de liquide soi-disant purifié de toute impureté, les plus petites particules étrangères pouvant alors avoir une taille d'environ 80 nm (Söhnel et Garside, 1992).

D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de la nucléation homogène peut être étendue à la nucléation hétérogène :

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (I-34)$$

θ représente l'angle de contact entre le germe et la particule solide étrangère, comme le montre la Figure I-5 ci-dessous (Mersmann et Kind, 1988).

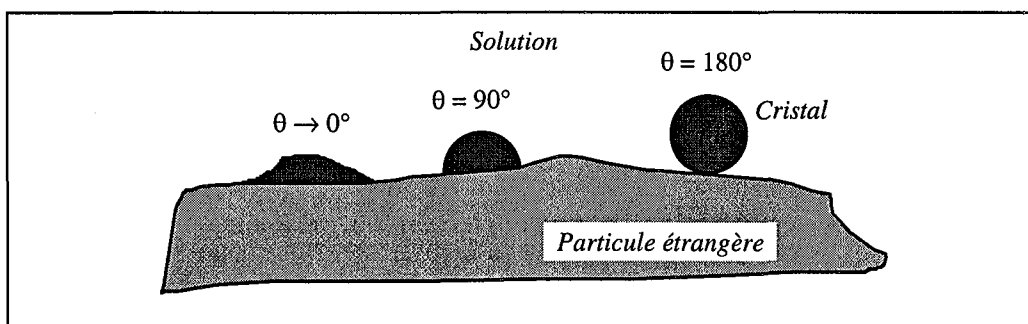


Figure I-5 : Nucléation hétérogène sur une particule de poussière.

La fonction $f(\theta)$ dépend de l'angle de mouillage θ entre la particule étrangère (une poussière par exemple) et la solution et est donnée par :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{I-35})$$

Comme le montrent la Figure I-5 et l'équation (I-35), on peut distinguer deux cas :

- $\theta < 180^\circ$: la solution mouille bien la particule étrangère. Dans ce cas, $f(\theta) < 1$ et donc $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$. Cela signifie que la surface de la particule étrangère rend la nucléation plus facile et joue le rôle de catalyseur de nucléation de telle sorte que la nucléation se produit pour des sursaturations plus basses que sans la présence de cette surface étrangère.
- $\theta = 180^\circ$: la phase solide n'est pas mouillée par le liquide et on a $f(\theta) = 1$ et donc $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$. Dans ce cas la nucléation n'est pas influencée par la présence de la surface étrangère.

La vitesse de nucléation primaire hétérogène $r_{N1,het}$ s'écrit de façon analogue à celle de la nucléation primaire homogène :

$$r_{N1,het} = A_{het} \exp\left(-\frac{B_{het}}{(\ln S)^2}\right) \quad (\text{I-36})$$

avec :

- $A_{het} = A_{hom} \sqrt{f(\theta)}$ d'après Kind et Mersmann (1983)
- $B_{het} = B_{hom} f(\theta)$

Remarquons que le calcul de θ n'est pas aisé. En effet, le calcul de θ nécessite la connaissance des trois énergies interfaciales (γ_{ps} , γ_{gp} , γ_{gs}) du système *particule étrangère - germe - solution* (cf. Figure I-6), reliées par la *relation d'Young* :

$$\gamma_{ps} = \gamma_{gp} + \gamma_{gs} \cos \theta \quad (\text{I-37})$$

- avec :
- γ_{gp} : énergie interfaciale germe/particule
 - γ_{gs} : énergie interfaciale germe/solution
 - γ_{ps} : énergie interfaciale particule/solution

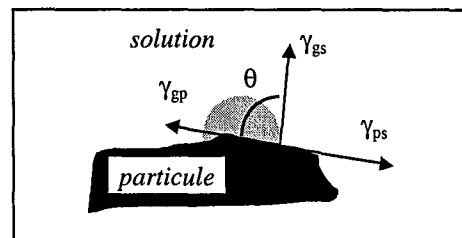


Figure I-6 : Germe sur particule étrangère

Dans la pratique, les paramètres A_{het} et B_{het} sont déterminés expérimentalement.

Une fois que les hétéronucléi ont été utilisés, la nucléation hétérogène s'arrête et les particules apparaissent selon un processus homogène. Ce phénomène limite physiquement la vitesse maximale de nucléation hétérogène (Dirksen et Ring, 1991). Les récentes publications (Schubert et Mersmann, 1996) confirment ces observations.

On a vu que dans la mesure où la nucléation primaire hétérogène est catalysée par la présence de surfaces étrangères, elle nécessite un taux de sursaturation inférieur à celui requis pour la nucléation primaire homogène. Ainsi, en *précipitation industrielle* et pour des substances très faiblement solubles, les hauts niveaux de sursaturation générés par la réaction chimique font que la nucléation primaire homogène aura lieu au détriment de la nucléation primaire hétérogène. En revanche, en *crystallisation industrielle*, la nucléation primaire a lieu essentiellement selon un processus hétérogène du fait de la présence d'impuretés solides dans le volume réactionnel et de l'utilisation de matériaux présentant des surfaces rugueuses favorisant ce type de mécanisme (parois de la cuve, chicanes, mobile d'agitation). Un problème majeur et très courant en cristallisation industrielle apparaît alors : la nucléation primaire hétérogène sur les parois de la cuve peut conduire à un encroûtement de la cuve.

I.2.4. Période d'induction

La période d'induction est par définition le temps qui s'écoule entre l'établissement de la sursaturation et la détection des premiers nucléi. Ce temps dépend donc de la mesure effectuée pour détecter l'apparition du solide. Il existe différentes façons pour constater l'apparition des premiers cristaux en solution, par exemple, on peut observer (Söhnel et Garside, 1992) :

- une augmentation de turbidité
- une diminution de conductivité
- une diminution de concentration
- ou une détection visuelle des premiers cristaux apparaissant dans la solution.

En fait, la période d'induction dépend non seulement de la cinétique de nucléation primaire mais aussi de la vitesse de croissance. En effet, les nucléi de taille nanométrique ne sont pas toujours détectables et ne deviennent visible qu'après une phase de croissance.

I.2.5. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire est l'ensemble des mécanismes par lesquels de nouveaux germes naissent au sein d'une suspension contenant déjà des cristaux de l'espèce qui cristallise, à un niveau de sursaturation auquel la nucléation primaire ne se produit pas. Contrairement à la nucléation primaire, elle ne requiert pas une sursaturation élevée.

La nucléation secondaire en cuve agitée n'est pas encore aujourd'hui suffisamment bien comprise et les descriptions qui en sont faites ne sont pas toujours satisfaisantes (Nyvlt et al., 1985).

On peut distinguer trois types de nucléation secondaire : apparente, vraie et de contact (Dirksen et Ring, 1991) :

1. La *nucléation secondaire apparente* se produit lorsque les particules sont déjà présentes en solution (par exemple en cristallisation par ensemencement). Il s'agit de petits fragments arrachés de la surface des particules dont la taille est supérieure à la taille critique. Ceux-ci sont donc stables et deviennent des centres de croissance.

2. La *nucléation secondaire vraie* regroupe des mécanismes où les germes sont créés par interaction entre un cristal et un élément solide (paroi, mobile, chicane). Elle n'intervient que lorsque la sursaturation dans la solution est basse et la concentration en particules élevée.
3. Enfin, la *nucléation secondaire de contact* est provoquée par la collision d'un cristal en phase de croissance avec une autre surface solide de la même espèce que celle qui cristallise.

Industriellement, les cristallisoirs continus fonctionnent à forte concentration en solide et à sursaturation relative assez faible. La génération de nucléi par nucléation secondaire est supposée être le mécanisme de nucléation prépondérant dans ce type d'appareil.

Dans les cristallisoirs discontinus, en début d'opération et dans certaines opérations de précipitations continues, la concentration en particules est faible et la sursaturation élevée. Par conséquent, la nucléation primaire est alors prépondérante.

On a vu auparavant que la nucléation primaire hétérogène se développe à partir de particules solides étrangères. La nucléation secondaire peut être assimilée à une nucléation primaire hétérogène se développant sur des particules de même nature que le germe. En appliquant alors les résultats vus pour la nucléation hétérogène primaire, on a la situation suivante. L'affinité entre le germe naissant par nucléation secondaire et le cristal de même espèce est bien entendu maximale. Par conséquent, d'après la relation d'Young (cf. équation (I-37)), l'angle de contact θ tend vers zéro, de même que le facteur correctif $f(\theta)$ (cf. équation (I-35)). Par conséquent, la sursaturation critique est fortement réduite par rapport à la nucléation primaire (homogène et hétérogène). Ainsi, pour des systèmes ne contenant que quelques cristaux, la sursaturation critique peut être réduite à zéro. Toutefois, pour des sursaturations très faibles et des vitesses de croissance des nucléi très faibles, les temps d'induction peuvent devenir très longs (Mersmann et Kind, 1988).

D'une manière générale, la vitesse de nucléation secondaire peut se mettre sous la forme suivante (Garside, 1985) :

$$r_{N2} \propto g(\text{géom})(\Delta C)^b M_T^j N^h \quad (\text{I-38})$$

avec :
 $g(\text{géom})$, facteur de forme géométrique de l'appareil,
 M_T , la masse totale des cristaux par unité de volume de suspension,
 N , la vitesse d'agitation.

D'après Garside (1985), les valeurs de b , j et h varient dans les plages suivantes :

- $0.5 < b < 2.5$; les valeurs de b sont beaucoup plus faibles que les valeurs typiques correspondant à la nucléation primaire, ce qui se justifie par le fait que la nucléation primaire soit prédominante en cas de fortes sursaturations,
- la valeur de j est généralement égale à 1 (parfois à 2),
- les valeurs de h se situent entre 0 et 8, avec une moyenne entre 2 et 4.

I.2.6. Influence de la sursaturation sur le mécanisme de nucléation

En raison de la forte non-linéarité de la cinétique de nucléation, il existe une sursaturation limite au dessous de laquelle la vitesse de nucléation est pratiquement nulle et au dessus de

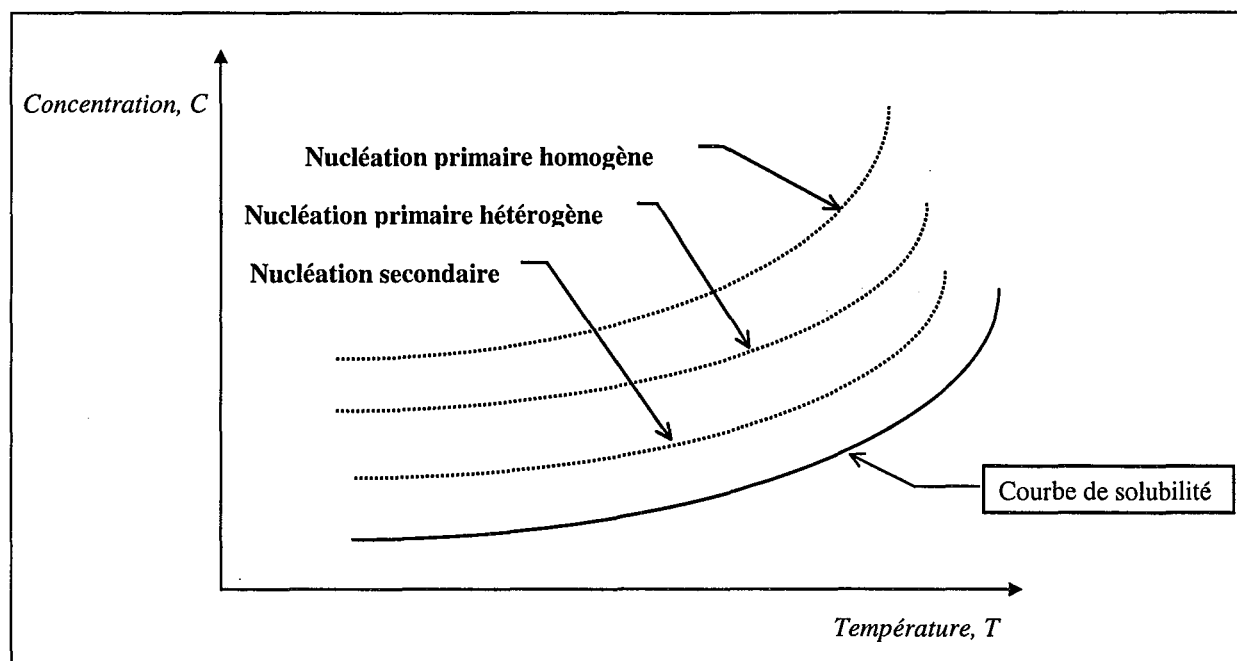


Figure I-7 : Les différentes limites de zones métastables pour les mécanismes de précipitation.

laquelle elle devient explosive et incontrôlable. Les nucléations primaires présentent toutes deux une sursaturation limite propre. Pour la nucléation secondaire, il existe également une sursaturation limite. La Figure I-7 illustre les différentes limites de zones métastables pour les différents mécanismes de précipitation (Mersmann, 1995).

I.3. CROISSANCE

I.3.1. Généralités sur le phénomène de croissance cristalline

Le processus de nucléation a conduit à la formation de germes de taille critique L^* qui vont pouvoir intégrer des éléments de croissance et diminuer ainsi leur énergie libre. Cette étape constitue la croissance cristalline et se poursuit tant que la phase liquide reste sursaturée. Une approche mécanistique décompose la croissance cristalline en trois étapes successives (Jancic et Grootscholten, 1984) (cf. Figure I-8) :

1. Transfert du soluté vers la surface du cristal (étape de diffusion).
2. Intégration du soluté au réseau cristallin (étape d'intégration).
3. Dissipation de la chaleur libérée par l'intégration.

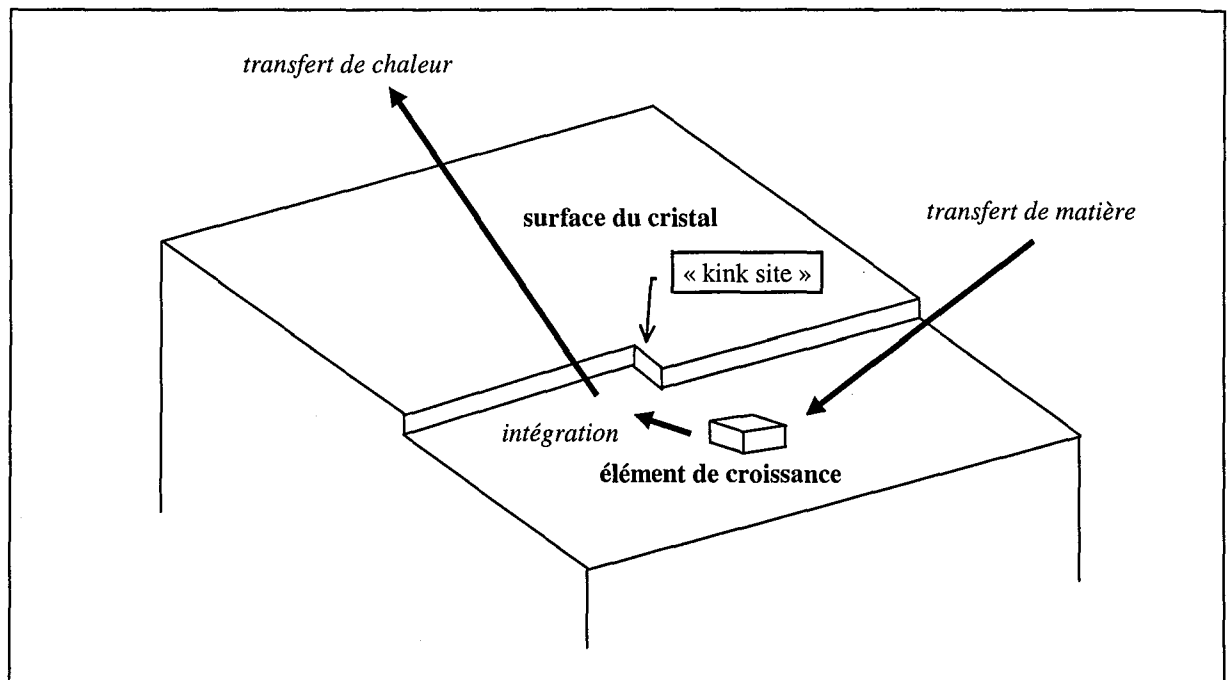


Figure I-8 : Les différentes étapes de croissance cristalline.

Du point de vue cinétique, la dernière étape n'est généralement pas prise en compte car elle est très rapide en solution en comparaison des deux autres étapes. Cette troisième étape n'est donc pas limitante (Garside, 1985).

L'état de la surface du cristal peut jouer un rôle important sur la cinétique de croissance. Dirksen et Ring (1991) distinguent deux types d'états de surface pour les cristaux : des surfaces *lisses* (« smooth ») et des surfaces *rugueuses* (« rough »). La cinétique de nucléation est plus rapide sur les surfaces rugueuses que sur les surfaces lisses. En effet, durant la phase de croissance, les surfaces rugueuses ont tendance à le rester et les éléments de croissance intègrent préférentiellement des anfractuosités et des sites caverneux, ce qui nécessite des niveaux d'énergie plus faibles que l'intégration d'un élément de croissance sur une surface lisse (Dirksen et Ring, 1991).

Un facteur qui a été ignoré jusqu'à présent dans le développement de nouveaux modèles de croissance est la dépendance du mécanisme de croissance vis-à-vis de la taille des cristaux (« size-dependent growth »). De nombreux résultats expérimentaux, tant avec des systèmes solubles qu'avec des systèmes très peu solubles, ont été interprétés comme résultant de cinétiques de croissance cristalline fonction de la taille des cristaux (Söhnel et Garside, 1992). Des exemples cités par Söhnel et Garside sont : NaCl, NaClO₃, K₂SO₄ et CaC₂O₄. En particulier, des cristaux de taille inférieure à quelques microns ont une vitesse de croissance nettement plus faible que de plus gros cristaux et ces petits cristaux peuvent même totalement arrêter de croître (Söhnel et Garside, 1992).

I.3.2. Mécanisme de croissance par intégration

Si la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transport, on parle de *croissance réactionnelle* ou de *limitation par intégration de surface* (« surface integration controlled »). La vitesse de croissance G qui représente l'allongement d'un cristal en fonction du temps s'exprime alors en loi puissance par rapport à la sursaturation :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G \left(\frac{\Delta C}{C^*} \right)^j \quad (\text{I-39})$$

Ce mécanisme caractérise souvent la croissance lente des petits cristaux et on a alors les constante et ordre de vitesse de croissance suivantes (Mersmann et Kind, 1988) :

- $10^{-12} \text{ m s}^{-1} < k_G < 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$
- $j = 2$ ou, dans la majorité des cas, $1 < j < 2$

I.3.3. Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle

Lorsque la diffusion volumique des unités de croissance de la solution vers la surface du cristal n'est plus suffisamment rapide devant l'intégration des éléments de croissance au réseau cristallin, alors la diffusion devient le processus le plus lent et impose sa cinétique.

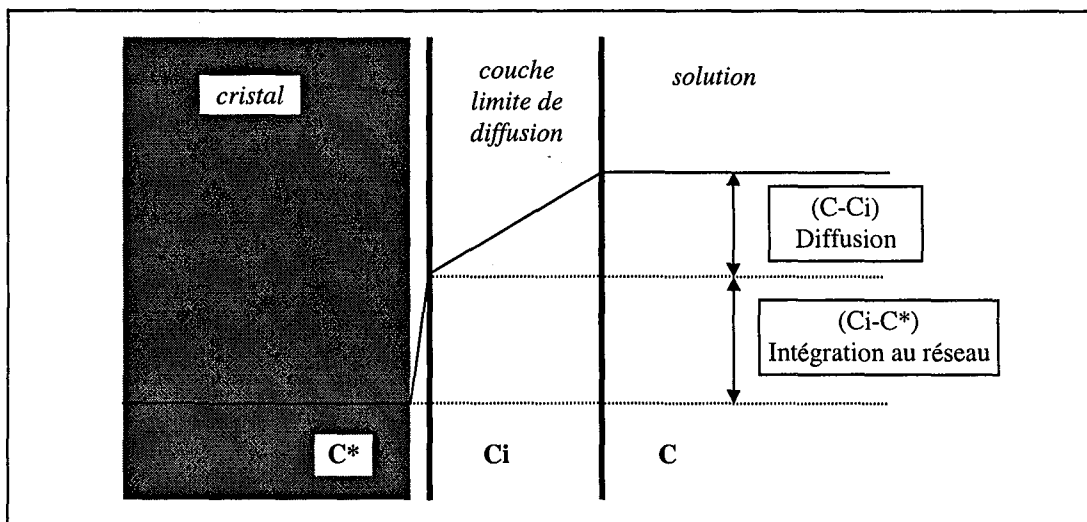


Figure I-9 : Modèle du film en cristallisation (Nallet, 1997).

On a vu que la sursaturation constitue la force motrice de la croissance. Il existe d'autres facteurs, ayant une influence moindre mais devant être pris en compte :

- Les conditions hydrodynamiques affectent l'étape de transfert de matière en modifiant l'intensité de la convection et l'épaisseur de la couche limite, elle-même fonction de la taille du cristal.

- De même que pour la cinétique d'une réaction chimique, la température joue un rôle important sur la vitesse de diffusion comme le montre l'expression de la diffusivité D (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) calculée par Kind et Mersmann (1983) relation suivante :

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\mu d_n} \quad (\text{I-40})$$

où d_n est le diamètre des nucléi approché par (Kind et Mersmann, 1983) :

$$d_n = \left[\frac{6V_m}{\pi N_A} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-41})$$

- La température joue un rôle important sur le mécanisme de croissance. Ainsi, à faible température l'étape d'intégration est l'étape limitante alors qu'à température plus importante, les autres conditions opératoires étant identiques, c'est l'étape de diffusion qui contrôle la cinétique de croissance (Söhnel et Garside, 1992). Remarquons également que la vitesse de nucléation est souvent accéléré avec une augmentation de température, ce qui peut s'accompagner de changements de morphologie, de taille des cristallites ou de structure cristalline. Ainsi, un changement de température peut avoir simultanément une influence sur les mécanismes de nucléation et de croissance. Il est cependant difficile de faire des prédictions quantitatives sur l'effet de la température sur les cinétiques de nucléation et de croissance car en plus d'apparaître de façon explicite dans les expressions théoriques, différents paramètres pouvant apparaître dans ces expressions sont également fonction de la température.
- La présence d'impuretés ou d'additifs peut réduire la valeur de k_G par rapport à sa valeur dans des systèmes d'une grande pureté (Mersmann et Kind, 1988).
- La viscosité (i.e. la nature du solvant) des suspensions peut réduire considérablement l'étape de transfert de matière et donc la cinétique de croissance (cf. équation (I-40)).

I.4. AGREGATION ET AGGLOMERATION

I.4.1. Généralités sur les phénomènes d'agrégation et d'agglomération

Le terme générique "agglomération" regroupe plusieurs phénomènes. Ils consistent tous en l'association de plusieurs particules en un ensemble homogène, qui par la suite se comportera comme une particule unique. Mersmann (1995) distingue ainsi trois types d'"agglomération" :

- La coagulation ou floculation lorsque les forces de cohésion sont faibles ;
- L'agglomération proprement dite dans le cas d'une cimentation très forte, assurée par des liaisons chimiques ;
- L'agrégation pour des forces intermédiaires et pour les processus intervenant en l'absence de sursaturation.

La coagulation et l'agrégation sont des processus indépendants de la sursaturation et plus ou moins réversibles par les processus de rupture et de redispersion. Ils précèdent l'agglomération. Un agglomérat est très solide, les seuls processus pouvant le détruire sont la brisure, l'attrition et l'abrasion ou érosion.

Dans la pratique, il est difficile de distinguer ces trois phénomènes. On parle de coagulation pour des particules colloïdales (tailles allant de 1 nm à quelques dizaines de nm) et de floculation lorsqu'on ajoute un agent liant ou flocculant. En précipitation et cristallisation industrielles, on distingue l'agglomération qui ne se produit qu'en présence de sursaturation de l'agrégation qui est un processus purement physique ne nécessitant aucune sursaturation.

L'agglomération est due à la succession des trois étapes élémentaires :

1. Rencontre de deux particules (la probabilité de collision de trois particules étant très faible).
2. Entrée en contact de ces deux particules.
3. Formation d'un pont cristallin entre ces deux particules en présence de sursaturation.

Les deux premières étapes du processus d'agglomération constituent l'étape d'agrégation. La première approche théorique traitant de l'agrégation a été développée par von Schmoluchowski (1917). Schmoluchowski a distingué l'agrégation péricinétique (due au mouvement brownien) de l'agrégation orthocinétique (lorsque la suspension est soumise à une forme de turbulence).

I.4.2. Agrégation péricinétique

On considère en général que les particules sont insensibles aux turbulences du liquide lorsqu'elles sont de taille inférieure à la microéchelle de Kolmogorov. La microéchelle de Kolmogorov correspond à la taille ultime des tourbillons de turbulence et est donnée par (Villiermaux, 1986) :

$$l_k = \left[\frac{v^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad (\text{I-42})$$

Dans le cas général, la microéchelle de Kolmogorov varie de 10 à 60 μm (Villiermaux, 1986). Ainsi les particules colloïdales sont insensibles aux turbulences du liquide et pourront s'agréger selon un processus péricinétique.

I.4.3. Agrégation orthocinétique

Dans la pratique, les procédés d'agrégation se déroulent dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de turbulence. Le mouvement des particules dû à l'agitation peut alors augmenter la vitesse (ou probabilité) de collision entre ces particules. L'agrégation

orthocinétique concerne les particules sensibles aux mouvements de la suspension et dont la taille est supérieure à l'échelle de Kolmogorov. Ce sont les particules de taille supérieure à 10 μm qui s'agrégeront principalement selon ce mécanisme (Schaer, 1997).

I.4.4. Probabilité de désagrégation

Dans le cas où les particules sont sensibles aux mouvements du fluide, un facteur de probabilité de désintégration ou de brisure Γ peut être introduit pour considérer la réversibilité de l'agrégation (Schaer, 1997).

La probabilité de désintégration ou fréquence de brisure est fonction de la turbulence dans la zone d'agitation. Cette intensité de turbulence est représentée par le produit de N et D au voisinage de l'agitateur, c'est-à-dire par le cisaillement turbulent τ_1 (Elimelech et al., 1995) :

$$\tau_1 = [ND]^2 \quad (I-43)$$

La fréquence de brisure Γ est alors proportionnelle à l'intensité de cisaillement turbulent τ_1 en bout de pale de l'agitateur :

$$\Gamma \propto [ND]^2 \quad (I-44)$$

I.4.5. Caractéristiques des agglomérats

La forme des agglomérats dépend des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques. On distingue deux cas limites de morphologie des agglomérats :

- les agglomérats compacts
- les agglomérats ramifiés caractérisés par leur dimension fractale (Ring, 1996).

Trois processus peuvent expliquer l'existence d'une taille limite d'agglomérats en suspension agitée (Sessieq, 1998) :

1. La sédimentation des agglomérats car la fréquence de collision de ces agglomérats, retirés du milieu, avec d'autres particules ou agglomérats devient alors quasi nulle.
2. La sélectivité de l'agglomération (David et al., 1991) traduite par l'agglomération préférentielle des petites particules entre elles (l'efficacité de collision est décroissante avec la taille).
3. La rupture des agglomérats sous l'action des contraintes de cisaillement du milieu turbulent. L'échelle de Kolmogorov est souvent considérée comme la taille limite des agglomérats (Davies, 1972). Il existe cependant des cas où les agglomérats sont de taille largement supérieurs à l'échelle de Kolmogorov. Par exemple, la taille des agglomérats d'acide adipique peut atteindre 600 μm pour une taille de Kolomogorov de l'ordre de 60 μm (Klein, 2000).

I.5. AUTRES PROCESSUS ELEMENTAIRES

I.5.1. Importance de ces autres processus

Dans les technologies de cristallisation et de précipitation, il est très courant d'utiliser une cuve agitée intermédiaire entre le réacteur de cristallisation ou de précipitation et les équipements de séparation solide/liquide (centrifugeuse, atomiseur ou installation de filtration). Nyvlt et al. (1985) indiquent trois raisons possibles pour expliquer la nécessité de prévoir ces cuves agitées de rétention dans la conception des procédés de cristallisation et de précipitation :

- pour des raisons de capacité des équipements industriels de séparation ;
- pour concentrer les suspensions avant de réaliser la séparation solide/liquide ;
- pour une mise en contact prolongée des particules dans une solution mère afin de permettre des transformations physiques ou chimiques de ces particules.

Ainsi, les propriétés des particules en sortie de réacteur ne sont pas nécessairement les mêmes que les propriétés des particules en sortie d'unité de séparation liquide/solide. Par conséquent, lors de la conception d'une unité de cristallisation ou de précipitation, il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes de *recristallisation*, *mûrissement*, *vieillissement*, *agglomération* ou *coagulation* des particules en suspension pouvant se produire dans une cuve intermédiaire.

On reprend ci-dessous quelques définitions essentielles données par Nyvlt et al. (1985) :

I.5.2. Recristallisation

La recristallisation est un processus impliquant un changement dans la taille et/ou dans la morphologie des cristaux par un mécanisme de diffusion de surface ou de transfert de matière à travers la phase liquide. Suivant les conditions opératoires, on peut distinguer la recristallisation isotherme (mûrissement d'Ostwald) et la recristallisation non-isotherme.

I.5.3. Mûrissement (également mûrissement d'Ostwald)

Si les cristaux sont petits, il s'agit d'un processus rapide par lequel de gros cristaux croissent aux dépens de petits cristaux en raison de leur différence de solubilité, ceci se faisant sans apport net venant de la solution. Ce processus s'effectue à température constante et au final, tous les plus petits cristaux auront disparu.

I.5.4. Vieillissement

Le plus souvent, il s'agit d'un processus lent conduisant à des changements microscopiques ou macroscopiques de la phase solide (par exemple, un changement de cristallinité ou une variation de la surface spécifique).

I.5.5. Coagulation

La coagulation est un cas particulier de l'agglomération se produisant seulement pour de très petites particules où les particules primaires sont tenues ensemble sous l'effet de forces physiques seulement.

I.6. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDE DE PRECIPITATION

I.6.1. Paramètres opératoires et qualité des produits

L'étude des phénomènes physiques et chimiques régissant la précipitation montre que les conditions opératoires jouent un rôle déterminant sur les propriétés des cristaux obtenus.

Parmi les propriétés essentielles caractérisant les cristaux et les particules obtenues par précipitation, on peut citer :

- la taille moyenne des cristaux ainsi que la distribution granulométrique
- la morphologie des cristaux
- la texture (surface spécifique, volume poreux, taille des pores, ...)
- la structure cristalline (importante lorsque se posent des problèmes de polymorphisme)
- la pureté chimique.

Les paramètres que l'on peut faire varier sur un procédé de précipitation sont les suivants :

1. Paramètres opératoires relevant de la physico-chimie :

- concentration des réactifs
- température dans le réacteur
- pH de la suspension dans le réacteur
- impuretés éventuellement présentes en solution

2. Paramètres opératoires relevant de l'hydrodynamique :

- énergie dissipée dans le réacteur
- débits des réactifs
- temps de séjour dans le réacteur
- géométrie du réacteur
- position des points d'alimentation des réactifs

La façon de mélanger les réactifs aura une importance primordiale, à la fois sur le plan macroscopique (zones d'introduction, de soutirage, de mise au contact des réactifs) et sur le plan microscopique (micromélange, turbulences locales, sursaturations locales des réactifs), ces phénomènes pouvant accélérer ou retarder l'apparition des cristaux. Ces phénomènes peuvent également avoir une action prépondérante sur les propriétés des cristaux obtenus. Ainsi, le choix du type d'agitateur est fondamental dans la mesure où celle-ci influe directement sur l'énergie dissipée dans le réacteur et donc sur les phénomènes de

macromélange et de micromélange. Un autre paramètre directement lié à l'énergie dissipée dans le réacteur est la vitesse d'agitation.

Les débits d'alimentation des réactifs déterminent le temps de séjour dans le réacteur.

La concentration des réactifs joue un rôle déterminant sur la sursaturation, grandeur fondamentale pour la précipitation.

La température joue un rôle important dans toute réaction chimique donc également dans le cas d'une réaction de précipitation. Il faut tenir compte de ce paramètre lors de la conception du réacteur (prévoir une double enveloppe, un serpentin ou tout autre moyen issu de l'arsenal du génie chimique, suivant les cas).

1.6.2. Choix des concentrations et du temps de passage

Le choix des concentrations se fait en tenant compte des contraintes suivantes :

- solubilité des réactifs
- stabilité des réactifs à une concentration donnée
- viscosité des réactifs
- contraintes de productivité (en général, pour assurer des productions élevées, les concentrations utilisées dans l'industrie chimique sont très importantes).

Ainsi, un mauvais choix de concentration pour une solution réactive instable peut introduire l'apparition de germes et de petits précipités dans la solution réactive. Ces impuretés sont néfastes dans la mesure où elles introduisent des phénomènes de nucléations secondaire et primaire hétérogène. Dans cette optique, une étape de "filtration en ligne" peut s'avérer nécessaire pour éliminer les germes et les petits précipités éventuels.

Le choix du temps de passage τ se fait en tenant compte des contraintes suivantes :

- temps nécessaire pour assurer les échanges thermiques
- temps de circulation (t_c) dans la géométrie du réacteur étudié
- temps de mélange (t_{MEL}) dans la géométrie du réacteur étudié
- temps nécessaire pour la croissance des cristaux
- temps à partir duquel apparaissent des phénomènes de brisure et d'attrition des particules
- temps de vieillissement ou de mûrissement des particules, ...

Remarquons à ce niveau que le temps de passage τ est un facteur essentiel pour l'extrapolation du réacteur de laboratoire à l'échelle industrielle. De même, le temps de mélange t_{MEL} joue un rôle essentiel pour l'extrapolation du réacteur de labo à l'échelle industrielle. En effet, on a la relation fondamentale suivante : $Nt_{MEL} = C$ où C est une constante qui caractérise le réacteur étudié. Nt_{MEL} peut être utilisé comme un nombre adimensionnel d'extrapolation.

I.6.3. Influence de la sursaturation sur la précipitation

La précipitation est un processus de cristallisation où la sursaturation est créée le plus souvent par une réaction chimique rapide. Elle est caractérisée (comme tous les processus de cristallisation) par deux étapes élémentaires principales:

1/ la nucléation i.e., le processus de création des germes.

2/ la croissance cristalline i.e., le processus de croissance des cristaux.

La vitesse de nucléation est une fonction fortement croissante de la sursaturation, c'est pratiquement une loi à seuil. En revanche, la vitesse de croissance des cristaux augmente avec la sursaturation d'une manière plus progressive. De plus, la nucléation (dans le cas des précipitations) est un processus extrêmement rapide, tandis que la croissance cristalline est un processus lent par rapport au premier.

De ce fait, une sursaturation élevée, même pendant un intervalle de temps très court, favorise le processus de nucléation par rapport à celui de la croissance cristalline en donnant un produit de granulométrie fine. Au contraire, une sursaturation faible engendre peu de germes et conduit à l'obtention d'un produit contenant de gros cristaux.

Pour ces raisons, la distribution de la sursaturation dans le volume de l'appareil de précipitation et sa variation dans le temps ont un impact direct sur la distribution de taille et plus généralement sur la qualité des cristaux obtenus, c'est-à-dire leur pureté, leur nombre, leur morphologie, etc.

I.6.4. Distribution de la sursaturation

Pour initier la précipitation, puis permettre son déroulement, un état de sursaturation doit être créé. Cela se réalise par une mise au contact intime, à l'échelle moléculaire, de deux ou plusieurs réactifs. De la qualité de ce mélange ultime résulte une certaine distribution de la sursaturation locale.

On peut décrire une distribution de la sursaturation locale de la manière suivante (Mersmann et Franke, 1993) :

$$S_{loc} = \bar{S} + S' \quad (I-45)$$

où \bar{S} est la sursaturation moyenne indépendante et S' la sursaturation locale fluctuante.

La distribution de la sursaturation dépend de la conception et des conditions opératoires du cristalliseur. Parmi ces conditions opératoires, le mélange joue un rôle essentiel. La théorie du mélange distingue deux étapes : le macromélange (mélange à l'échelle du réacteur) et le micromélange (mélange à l'état moléculaire).

D'après Bourne, on peut identifier trois régimes en comparant le temps de réaction chimique ou de nucléation (t_R) et le temps de processus de mélange (t_M) :

- (i) $t_R \gg t_M$ régime lent, la réaction chimique ou le processus de nucléation contrôle le processus, le réacteur est essentiellement homogène et la réaction a lieu dans tout le réacteur.
- (ii) $t_R \sim t_M$ régime rapide, la vitesse est influencée par les facteurs physiques et chimiques et la réaction a lieu dans une zone étroite de chaque côté du plan de diffusion.
- (iii) $t_R \ll t_M$ régime instantané, la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de mélange par diffusion et la réaction a lieu dans un plan de diffusion.

Classiquement, pour une précipitation, le temps de réaction chimique (t_R) est très court par rapport au temps de processus de mélange (t_M). Ainsi, la nucléation est contrôlée par le processus de mélange lent. Dans ce cas, la réaction chimique et la nucléation ont lieu dans une zone de contact proche des tubes d'alimentation car les réactifs ne peuvent pas être dilués dans le reste du réacteur car ils sont immédiatement consommés par réaction chimique. Cette situation entraîne des pics de sursaturations locales très élevées dans une zone de contact proche des tubes d'alimentation. Ces pics de sursaturations locales élevées entraînent des vitesses de nucléation élevées. Deux paramètres vont amplifier ce phénomène :

- 1/ des énergies spécifiques locales dissipées très élevées (entraînant des temps de micromélange très faibles)
- 2/ des concentrations de réactifs très élevées.

En résumé, la géométrie du réacteur, le choix du mobile d'agitation ainsi que de sa vitesse d'agitation, le choix des points d'alimentation et le choix des concentrations et des débits d'alimentation influent directement sur la distribution de la sursaturation locale et donc sur les caractéristiques du précipité formé (cf. Figure I-10).

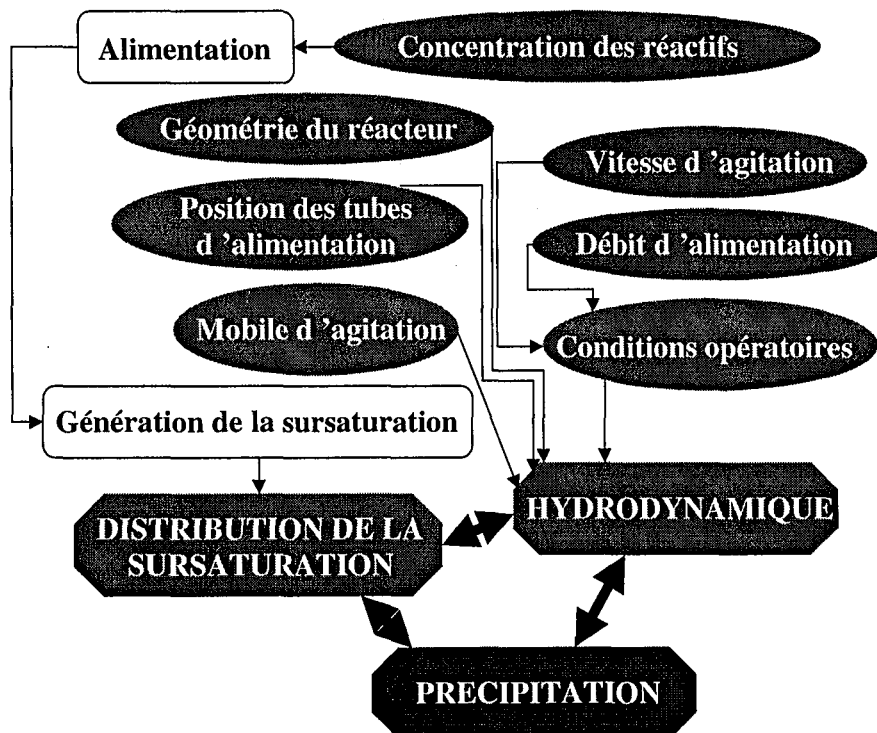


Figure I-10 : Interactions agissant sur le fonctionnement d'un réacteur de précipitation.

I.6.5. Choix du mobile d'agitation et des points d'alimentation

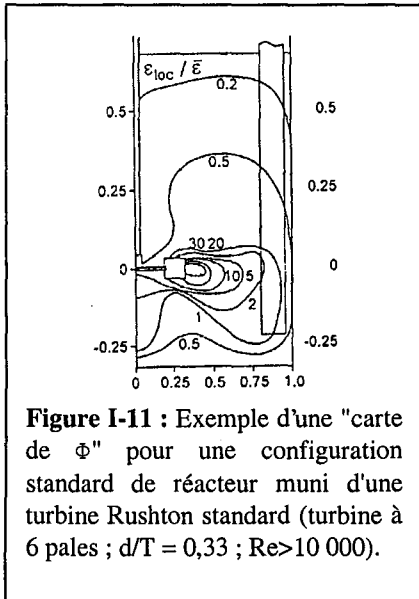


Figure I-11 : Exemple d'une "carte de Φ " pour une configuration standard de réacteur muni d'une turbine Rushton standard (turbine à 6 pales ; $d/T = 0,33$; $Re > 10\ 000$).

Le mobile d'agitation ne produit pas une dissipation homogène de puissance dans le réacteur. Il peut exister un facteur 10, voire plus, entre la puissance dissipée à la proximité du mobile et celle à la surface libre du liquide. La valeur locale de ϵ est reliée à la dissipation moyenne de puissance par Φ , Φ étant un facteur fonction de la position dans le réacteur. On conçoit ainsi toute l'importance du choix combiné du type de mobile utilisé et de la localisation du point d'injection des réactifs. L'injection à la surface libre du liquide apparaît en général comme la plus médiocre qui soit, en termes de micromélange. Il existe des "cartes de Φ " qui ne sont fonction que de la géométrie du réacteur et du type d'agitateur, très utiles pour déterminer le point optimal d'injection des réactifs.

Ainsi, pour la turbine Rushton, des puissances spécifiques locales très élevées apparaissent dans le flux de décharge de la turbine. Ces puissances peuvent être 30 fois plus élevées que la puissance moyenne (cf. Figure I-11). Ceci favorise des temps de micromélange très faibles. Dans le cas des réactions de précipitation, des pics de sursaturation très élevés et donc des vitesses de nucléation très importantes en résultent. Ce phénomène est encore amplifié lorsque les réactifs sont introduits dans cette région. Si on alimente les réactifs à la surface de la suspension, dans une région où les temps de mélange sont faibles, la vitesse de nucléation sera plus lente et la taille des particules plus élevée.

Un autre aspect est le mauvais macromélange introduit par la turbine Rushton. Ainsi, en raison de la faible circulation assurée par la turbine Rushton, il faut beaucoup de temps avant que les réactifs soient éliminés des courants d'alimentation et avant que la circulation n'ait été opérée dans tout le réacteur ; ce phénomène étant d'autant plus marqué que le réacteur est grand.

Ainsi, l'on constate que les phénomènes de macromélange et de micromélange jouent chacun un rôle important sur les propriétés des cristaux. A ce niveau, il est important de remarquer que l'extrapolation à l'échelle industrielle d'un réacteur de laboratoire introduit de grandes différences entre ces deux configurations en termes de micro- et macromélange. Notons simplement que pour un réacteur de laboratoire les phénomènes relevant du micromélange dominant alors que pour un réacteur industriel dont le diamètre est supérieur à une taille critique, ce sont les phénomènes relevant du macromélange qui dominent (Geisler et coll., 1991).

Finalement, le mobile d'agitation, par sa géométrie même, peut introduire des phénomènes d'attrition et de brisure, phénomènes amplifiés avec la vitesse d'agitation du mobile.

I.6.6. Exemples de modes d'alimentation

Supposons que les deux réactifs A et B réagissent pour former le produit P et que les débits massiques \dot{M}_A et \dot{M}_B alimentent un réacteur continu. L'ingénieur de génie chimique doit répondre à la question : "Comment mettre les deux réactifs en contact ?" Quelques possibilités sont illustrées sur la Figure I-12. Les débits massiques \dot{M}_A et \dot{M}_B peuvent être alimentés à la surface libre (configuration A) ou dans le flux de décharge de l'agitateur où la puissance spécifique locale est maximale (configuration B). On peut également imaginer une mise en contact très intime à l'intérieur d'un espace confiné d'un système rotor-stator où on peut atteindre des valeurs de ε très élevées (configuration D). L'installation d'un prémélangeur chauffé avec ou sans chicanes peut être intéressant dans la mesure où on peut y réaliser facilement de très grandes puissances spécifiques moyennes dans la chambre de prémélange ε_{CH} avec (Mersmann et Kind, 1988) :

$$\varepsilon_{CH} = \frac{\lambda w^3}{2D_{CH}} \quad (I-46)$$

où λ est un facteur de friction, D_{CH} , le diamètre de la chambre et w la vitesse des jets de fluide entrant dans la chambre. On pense par exemple à un système de jets d'impact ou à un système de jets lamellaires (configuration C). Notons qu'il est important de toujours éviter les problèmes d'encrassement et d'entartrage, phénomènes fréquents dès lors que se produisent des processus de nucléation et de cristallisation.

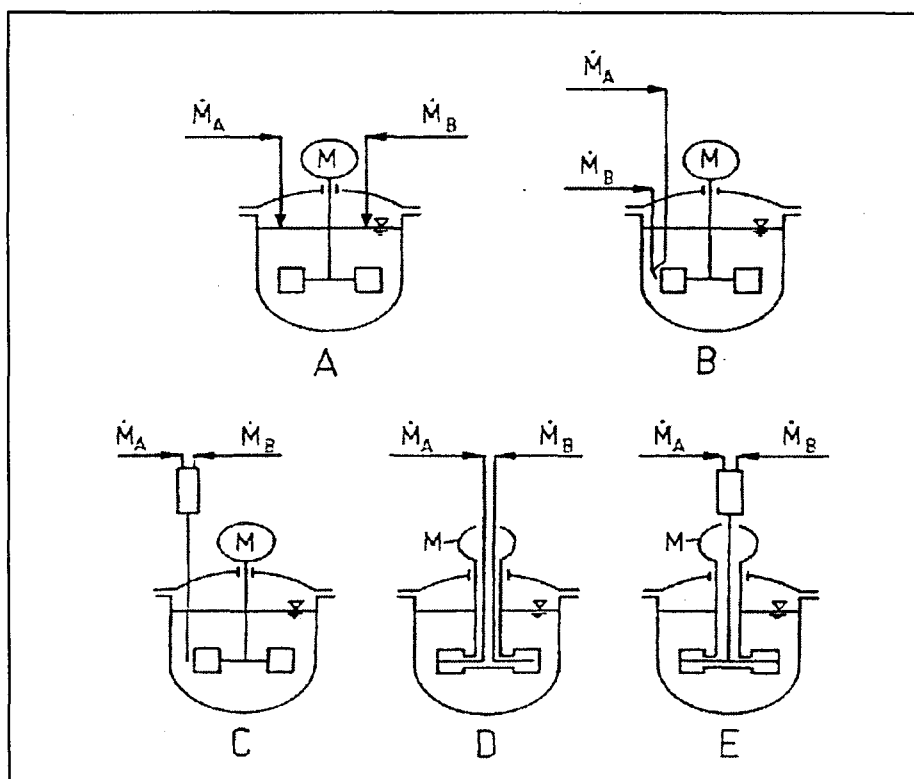


Figure I-12 : Différents modes de mise en contact de deux réactifs (Mersmann et Kind, 1988).

I.6.7. Problèmes d'encrassement des réacteurs de précipitation

Un problème important dans la conduite des réacteurs de précipitation est l'encrassement. Cet encrassement a lieu principalement sur toute surface solide à proximité des zones où règnent des très fortes sursaturations mais également sur les chicanes, sur l'axe de l'agitateur, sur les parois, sur les tubes d'alimentation (s'ils sont intrusifs) ainsi qu'au niveau de la surverse. Ceci pose un problème car il peut s'avérer nécessaire d'arrêter le réacteur pour un nettoyage. D'autre part, la présence de cristaux incrustés dans le réacteur peut fausser les phénomènes de nucléation (par nucléation secondaire) et ainsi conduire à l'apparition de cristaux de formes cristallines indésirables.

On distingue deux types d'encrassements (Söhnel et Garside, 1992) :

1/ l'encrassement chimique se produisant lorsqu'un ou plusieurs composés dissous apparaissent par réaction chimique.

2/ l'encrassement mécanique se produisant lorsque des particules solides adhèrent à une surface soit par piégeage soit par des forces d'attraction.

Un encrassement permanent de cristaux peut se développer lorsque la rugosité de la surface et les conditions hydrodynamiques près de la surface sont telles que les cristaux formés adhèrent à la surface et y restent, même lorsque les cristaux croissent. En revanche, si l'adhésion des cristaux à la paroi est faible, alors les gros cristaux sont lavés de la surface par le flux de liquide et un encrassement permanent de cristaux ne pourra pas se développer.

Il existe des solutions pour éviter ou limiter l'encrassement. Citons des solutions mécaniques simples et peu onéreuses :

- polir, voir lustrer, la surface où règne une forte sursaturation afin d'en diminuer la rugosité.
- choix d'un matériau plus tendre
- mise en place d'une couche de résine appropriée aux endroits où règne une forte sursaturation
- augmentation des débits à proximité des parois où règnent de fortes sursaturations, etc.

I.6.8. Influence globale des paramètres opératoires sur la qualité des produits

I.6.8.1. Influence de la sursaturation sur la taille des particules primaires

On peut résumer la situation suivante (Franke et Mersmann, 1995) :

<i>paramètre étudié</i>	<i>vitesse de nucléation</i>	<i>nombre de particules</i>	<i>taille des particules</i>
augmentation de la sursaturation	Augmente	Augmente	Diminue
diminution de la sursaturation	Diminue	Diminue	Augmente

I.6.8.2. Influence des paramètres opératoires sur la morphologie des particules

Stavek et coll. (1992) ont réalisé une étude intéressante sur l'influence des paramètres opératoires sur la forme et la morphologie de particules très faiblement solubles. Ils ont développé une technique prometteuse pour la précipitation contrôlée des halogénures d'argent. Ils ont appelé leur technique la CDJP, i.e. controlled double jet precipitation.

I.6.8.3. Influence des paramètres opératoires sur la structure cristalline des particules

Un problème fréquent en précipitation est celui du polymorphisme. Ainsi, les mêmes réactifs peuvent conduire à des particules de structures cristallines différentes alors que souvent on souhaite produire une forme cristalline bien déterminée. Ces différents polymorphes ont des solubilités et donc des stabilités thermodynamiques différentes. La forme la moins soluble correspond à la forme thermodynamique la plus stable. Ainsi, l'écart à l'équilibre (introduit par la sursaturation), conditionne l'obtention de la forme thermodynamique ou cinétique. Si l'écart est important, la forme cinétique domine (c'est la forme thermodynamiquement la moins stable), on parle de contrôle cinétique. Si l'écart est faible, la forme thermodynamique domine (c'est la forme thermodynamiquement la plus stable), on parle de contrôle thermodynamique. Notons que souvent en chimie minérale, on précipite des cristaux d'une forme cristalline donnée que l'on fait mûrir ensuite en solution (à une température et pendant un temps bien déterminés) pour obtenir la structure cristalline souhaitée.

Précisons enfin que pour obtenir la structure cristalline la plus stable thermodynamiquement, on peut utiliser la combinaison de paramètres opératoires suivante (Mersmann et al., 1994) :

- 1/ concentrations des réactifs les plus faibles possibles
- 2/ temps de passage longs
- 3/ faible énergie d'agitation.

I.6.8.4. Influence des paramètres opératoires sur la surface spécifique des particules

Ce travail indique l'influence du mélange sur la précipitation de la pseudo-boehmite, support de catalyseur utilisé dans les procédés de désulfuration. L'une des conclusions de cette étude est que, pour un système de précipitation ayant une très forte tendance à agglomérer, des

puissances dissipées plus fortes et des concentrations de réactifs plus faibles conduisent à des produits ayant une surface spécifique BET plus importante.

I.7. CONCLUSION DU CHAPITRE I

Ce premier chapitre rend compte de toute la difficulté que représente la connaissance précise d'un procédé de précipitation. Ce chapitre présente l'ensemble des mécanismes pouvant entrer en jeu et pouvant ainsi affecter les propriétés des particules précipitées.

On retiendra qu'en précipitation et surtout en présence de très fortes sursaturations, le mécanisme de nucléation qui intervient prioritairement est le mécanisme de nucléation primaire homogène. Après les étapes de génération et de croissance des nucléi, d'autres phénomènes peuvent intervenir. Parmi eux, on peut citer : l'agrégation, l'agglomération et le mûrissement. Ces phénomènes sont difficiles à prévoir et nécessitent des études au cas par cas, suivant le système et les conditions opératoires étudiées. Par ailleurs, industriellement, il est parfois nécessaire de prévoir des installations spécifiques capables de contrôler ces phénomènes. Pour cette raison, l'étude de l'agglomération et du mûrissement des particules précipitées est essentielle.

Pour influencer, voire maîtriser, les nombreuses propriétés pouvant caractériser un précipité, il convient de bien régler les paramètres opératoires de précipitation. Les effets de mélange peuvent jouer un rôle déterminant sur ces propriétés. Pour cette raison, la conception du réacteur chimique de précipitation est primordiale.

NOMENCLATURE ET NOTATIONS

a	Activité du soluté en solution	-
a^*	Activité du soluté à l'équilibre	-
A^{v+}, B^{w-}	Ions du sel $A_w B_v$	
C	Concentration en soluté	mol L ⁻¹
C_i	Concentration en soluté à l'interface cristal-solution	mol L ⁻¹
C_s	Concentration de la phase solide	kg/m ³ mol/m ³
C_j	Concentration du réactif j	mol L ⁻¹
C^*	Solubilité du sel $A_w B_v$	mol L ⁻¹
$C^*(L)$	Solubilité d'une particule de taille L	mol L ⁻¹
$C^*(\infty)$	Solubilité apparente	mol L ⁻¹
D	Diffusivité	m ² s ⁻¹
D_{CH}	Diamètre de la chambre de prémélange	m
d_n	Diamètre de nucléi approché par Kind et Mersmann (1983) (équation (I-41))	m
G	Vitesse de croissance	m s ⁻¹
ΔG	Energie libre d'activation de germination	J
ΔG^*	Energie libre d'activation de germination critique	J
ΔG_s	Energie libre de surface	J
ΔG_v	Energie libre de volume	J
ΔH_c	Chaleur de cristallisation	J mol ⁻¹
I	Force ionique	mol L ⁻¹
j	Indice	-
k_G	Constante de cinétique de croissance	m s ⁻¹
k_B	Constante de Boltzmann	
K_S	Constante de solubilité	-
l_K	Microéchelle de Kolmogorov	m
L^*	Taille d'un germe ou nucléi	m
L	Taille d'une particule	m
M_S	Masse molaire du solide (i.e. de la particule)	g mol ⁻¹
M_T	Masse totale des cristaux par unité de volume de suspension	kg m ⁻³
\dot{M}_A	Débit d'alimentation du réactif A	kg s ⁻¹
\dot{M}_B	Débit d'alimentation du réactif B	kg s ⁻¹
np	Nombre de particules	-
N	Vitesse d'agitation	s ⁻¹
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A=6.02 \cdot 10^{23}$ np mol ⁻¹)	mol ⁻¹
r	Rayon d'une particule sphérique	m
r^*	Rayon critique d'une particule sphérique correspondant à l'énergie critique d'activation ΔG^*	m
r_{Nhom}	Vitesse de nucléation primaire homogène	np m ⁻³ s ⁻¹
$r_{N1,het}$	Vitesse de nucléation primaire hétérogène	np m ⁻³ s ⁻¹
r_{N2}	Vitesse de nucléation secondaire	np m ⁻³ s ⁻¹
R	Constante de gaz parfaits ($R=8.314$ J mol ⁻¹ K ⁻¹)	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	Sursaturation	-
S_0	Sursaturation initiale	-

\bar{S}	Sursaturation moyenne	-
S'	Sursaturation fluctuante	-
T	Température	K
t_M	Temps de processus de mélange	s
t_R	Temps de réaction chimique ou de nucléation	s
t_{MEL}	Temps de macro-mélange d'un réacteur	s
V_m	Volume molaire des particules	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
w	Vitesse	$m \text{ s}^{-1}$
z_j	Charge de l'ion j	-

Lettres grecques

ϵ_{CH}	Puissance spécifique moyenne dissipée dans la chambre	$W \text{ kg}^{-1}$
$\Phi = \epsilon / \bar{\epsilon}$	Coefficient de proportionnalité	-
γ_j	Energie interfaciale germe/solution	$J \text{ m}^{-2}$
γ_{SL}	Coefficient d'activité de l'espèce ionique j	
γ_{gp}	Energie interfaciale germe/particule	$J \text{ m}^{-2}$
γ_{gs}	Energie interfaciale germe/solution	$J \text{ m}^{-2}$
γ_{ps}	Energie interfaciale particule/solution	$J \text{ m}^{-2}$
Γ	Fréquence de brisure	
λ	Facteur de friction	-
μ	Potentiel chimique du soluté dans la solution mère sursaturée	$J \text{ mol}^{-1}$
μ^*	Potentiel chimique correspondant à l'état stable pour lequel les cristaux existent	$J \text{ mol}^{-1}$
μ_A, μ_B	Potentiel chimique des ions A^{v+} et B^{w-} respectivement	$J \text{ mol}^{-1}$
μ_A^0, μ_B^0	Potentiel chimique standard des ions A^{v+} et B^{w-} respectivement	$J \text{ mol}^{-1}$
$\Delta\mu$	Force motrice d'une cristallisation ou précipitation	$J \text{ mol}^{-1}$
ν	$= \sum \nu_i$ Somme des nombres stoechiométriques des ions d'une molécule	-
θ	Angle de mouillage entre particule et solution	degrés
ρ_S	Masse volumique du solide (particule)	$kg \text{ m}^{-3}$
σ	Sursaturation relative	-
τ	Temps de passage du réacteur	s
τ_l	Cisaillement turbulent	-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bromley, L.A., "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions", *AIChE J.*, Vol. 19, No. 2, pp. 1737-1753, 1973.
- David, R., Ph. Marchal, J.-P. Klein, J. Villermaux, "Crystallisation and Precipitation Engineering – III. A Discrete Formulation of the Agglomeration Rate of Crystals in a Crystallisation Process", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 46, pp. 205-213, 1991.
- Davies, C.W., *Ion Association*, Butterworths, London, 1962.
- Davies, J.T., *Turbulence Phenomena*, Academic Press, N.Y., 1972.
- Dirksen, J. A. and T. A. Ring, "Fundamentals of Crystallisation : Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, pp. 2381-2427, 1991.
- Elimelech, M., J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Particle Deposition and Aggregation : Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1995.
- Franke, J. and A. Mersmann, "The Influence of the Operational Conditions on the Precipitation Process", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 50, No. 11, pp. 1737-1753, 1995.
- Garside, J., "Industrial Crystallisation from Solution", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 40, pp. 3-26, 1985.
- Geisler R., A. Mersmann and H. Voit, "Macro- and Micromixing in Stirred Tanks", *Int. Chem. Eng.*, Vol. 31, N° 4, pp. 642-653, 1991.
- Jancic, S.J. and P.A.M. Grootsholten, *Industrial Crystallisation*, Delft University Press, Delft, Holland, 1984.
- Kind, M. and A. Mersmann, "Methoden zur Berechnung der Homogen Keimbildung aus Wässerigen Lösungen", *Chem. Ing. Techn.*, Vol. 55, pp. 270-276, 1983.
- Klein, J.P., R. Boistelle, et J. Duga, "Cristallisation : Aspects théoriques", *Techniques de l'Ingénieur*.
- Klein, J.P., R. Boistelle, et J. Duga, "Cristallisation industrielle : Aspects pratiques", *Techniques de l'Ingénieur*.
- Klein, J.P., Communication personnelle, 27-01-2000.
- Mersmann, A., *Crystallisation Technology Handbook*, Marcel Dekker Inc., 1995.
- Mersmann, A., "Calculation of Interfacial tensions", *J. Cryst. Growth*, Vol. 102, pp. 841-847, 1990.

- Mersmann, A., M. Angerhöfer and J. Franke, "Controlled Precipitation", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 17, pp. 1-9, 1994.
- Mersmann, A. and M. Kind, "Chemical Engineering Aspects of Precipitation from Solution", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 11, pp. 264-276, 1988.
- Nallet, V., "Fabrication de Microparticules d'Acide Salicylique par Précipitation en Mélangeur en T : Etude Expérimentale, Modélisation et Séparation par Agglomération en Phase Liquide", *PhD Thesis*, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1997.
- Nielsen, A.E. and O. Söhnel, "Interfacial Tensions Electrolyte Crystal-Aqueous Solution, from Nucleation Data", *J. Cryst. Growth.*, Vol. 11, pp. 233-242, 1971.
- Nyvt, J., O. Söhnel, M. Matuchova, and M. Broul, *The Kinetics of Industrial Crystallisation*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- Ring, T.A., *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, San Diego, 1996.
- Schaer, E., "Conception d'un Procédé pour la Production de Microparticules Filtrables et Redispersables", *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1997.
- Schmoluchowski, M. von, "Versuch einen mathematischen Theorie der Koagulationstechnik kolloider Lösungen", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Vol. 92, pp. 129-168, 1917.
- Schubert and A. Mersmann, "Determination of Heterogeneous Nucleation Rates", *Chem. Eng. Res. & Des.*, Vol. 74, N° A7, pp. 821-827, 1996.
- Sessiecq, Ph., "Etude du Comportement d'un Solide en Suspension dans une Solution Concentrée au Voisinage de la Saturation en Réacteur Agité", *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Grenoble, EMSE, 1998.
- Söhnel, O., "Estimation of Electrolyte-Crystal-Aqueous-Solution Interfacial Tension", *J. Cryst. Growth*, Vol. 63, pp. 174-176, 1983.
- Söhnel, O. and J. Garside, *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992.
- Stavek, J., M. Sipek, I. Hirasawa, K. Toyokura, "Controlled Double-Jet Precipitation of Sparingly Soluble Salts. A Method for the Preparation of High Added Value Materials", *Chem. Mater.* Vol. 4, pp. 545-555, 1992.
- Villiermaux, J., "Micromixing Phenomena in Stirred Reactors", *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Chapter 27, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, pp. 707-770, 1986.



Chapitre II

Les hydroxydes d'aluminium : importance de la pseudo-boehmite

Les oxydes d'aluminium et leurs hydrates présentent une variété impressionnante de contrastes. De la dureté du saphir à la douceur comparable à celle du talc, d'une densité apparente de 3.44 g cm^{-3} à 0.60 g cm^{-3} , d'une totale insolubilité et inertie à une solubilité facile dans les acides et les bases, les propriétés peuvent être variées sur des plages très larges. Certaines suspensions coulent facilement et se filtrent aussi aisément que le sable, d'autres sont visqueuses, épaisses, infiltrables, voire même thixotropes. Les cristaux peuvent exister sous différentes formes allotropiques et même sous la forme amorphe. Certaines variétés ont un haut pouvoir adsorbant, d'autres aucun. Certaines sont catalytiquement actives, d'autres non. Mais ces oxydes d'alumine et leurs hydrates sont tous, au final, convertibles en α -corindon s'ils sont chauffés suffisamment longtemps.

L'objectif de ce chapitre est de situer la pseudo-boehmite parmi l'ensemble des composés de l'aluminium. Pour ce faire, on présentera les hydroxydes d'aluminium et on détaillera les principaux intérêts industriels des alumines. On présentera ensuite une revue bibliographique comportant quelques aspects techniques importants pour l'étude de la précipitation de la pseudo-boehmite.

Introduction

LES HYDROXYDES D'ALUMINIUM : L'IMPORTANCE DE LA PSEUDO-BOEHMITE

Le présent rapport a pour objet de présenter les caractéristiques et les propriétés des hydroxydes d'aluminium, en particulier de la pseudo-boehmite. Les hydroxydes d'aluminium sont des minéraux naturels ou synthétiques qui jouent un rôle important dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la biologie. La pseudo-boehmite est une forme particulière de l'hydroxyde d'aluminium, caractérisée par sa structure cristalline unique et ses propriétés physico-chimiques spécifiques. Elle est largement utilisée dans l'industrie des matériaux, notamment pour la fabrication de céramiques, de revêtements et de catalyseurs. Les propriétés de la pseudo-boehmite sont influencées par divers facteurs, tels que la température, la pression et la composition chimique. Une compréhension approfondie de ces propriétés est essentielle pour optimiser l'utilisation de ce matériau dans diverses applications industrielles et scientifiques.

II.1. LES ALUMINES A L'ETAT NATUREL

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre (Mc Ketta). Dans la nature, les composés de l'aluminium se présentent à l'état anhydre et à l'état hydraté (Pascal et coll., 1961). Parmi les formes anhydres, les plus importantes sont : le corindon, l'émeri et un grand nombre de pierres précieuses dont la coloration est due à la présence d'impuretés : rubis, saphir, émeraude, aigue-marine, topaze, turquoise, etc. Les hydrates d'alumine naturels sont au nombre de trois :

L'hydrargillite ou gibbsite	:	$\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
La boehmite	:	$\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
La diaspore	:	$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

L'aluminium est présent dans différents minerais tels que :

- la cryolite
- les bauxites
- les feldspaths
- le granite

La bauxite, qui est le principal minerai d'aluminium, est une roche qui renferme une quantité d'alumine supérieure à 40 % et une quantité de sesquioxyde de fer inférieure à 30 %. La première bauxite a été découverte par Berthier en 1821 dans la vallée du Rhône, au pied du village des Baux, dont elle tire son nom. Toutes les bauxites sont plus ou moins siliceuses, la silice étant généralement combinée sous forme de silicate. On distingue les bauxites rouges, riches en fer et pauvres en silice, les seules utilisables pour la préparation de l'alumine et les bauxites blanches, riches en silice (utilisées pour la fabrication des réfractaires et des abrasifs).

Il existe dans la nature des bauxites beaucoup plus riches en alumine dites "de super relèvement", où le taux d'alumine atteint 74 à 78 %. La plupart des bauxites françaises sont boehmitiques, les bauxites à prédominance hydrargillite se trouvant en Afrique Occidentale, aux Indes, aux Etats-Unis, etc. quant aux bauxites à diaspore qui ne sont généralement pas exploitées, on les trouve dans l'Oural, en Grèce et en Roumanie.

II.2. LES ALUMINES DANS L'INDUSTRIE

Utilisée principalement pour l'élaboration de l'aluminium, l'alumine est obtenue à raison de 30 Mt annuellement à partir de la bauxite suivant le procédé Bayer. On note toutefois que 3 Mt d'alumine sont nécessaires pour d'autres domaines d'application. On parle dans ce cas d'alumines techniques. Ces alumines comprennent :

- les hydroxydes d'aluminium (50 % des alumines techniques)
- les gels d'alumines
- les alumines de transition
- les alumines calcinées (25 % des alumines techniques)
- les alumines frittées ou alumines tabulaires (10 % des alumines techniques)
- les alumines fondues ou corindons

II.2.1. Les hydroxydes d'aluminium

Cette catégorie d'alumine représente la moitié des tonnages utilisés et l'on y dénombre essentiellement quatre formes principales par leurs intérêts industriels (Wells, 1984) :

Terminologie	Tri-hydroxyde $Al(OH)_3$	Oxy-hydroxyde $AlOOH$
α	bayerite	diaspore
γ	hydrargillite ou gibbsite	boehmite

On connaît aussi la nordstrandite, forme β de trihydroxyde mais qui présente un intérêt industriel moindre. Enfin, la pseudo-boehmite, qui fait aussi partie de cette catégorie est une forme de boehmite mal cristallisée contenant un excès d'eau et intermédiaire entre le gel d'alumine totalement amorphe et la boehmite totalement cristallisée (cf. Fig. II-1).

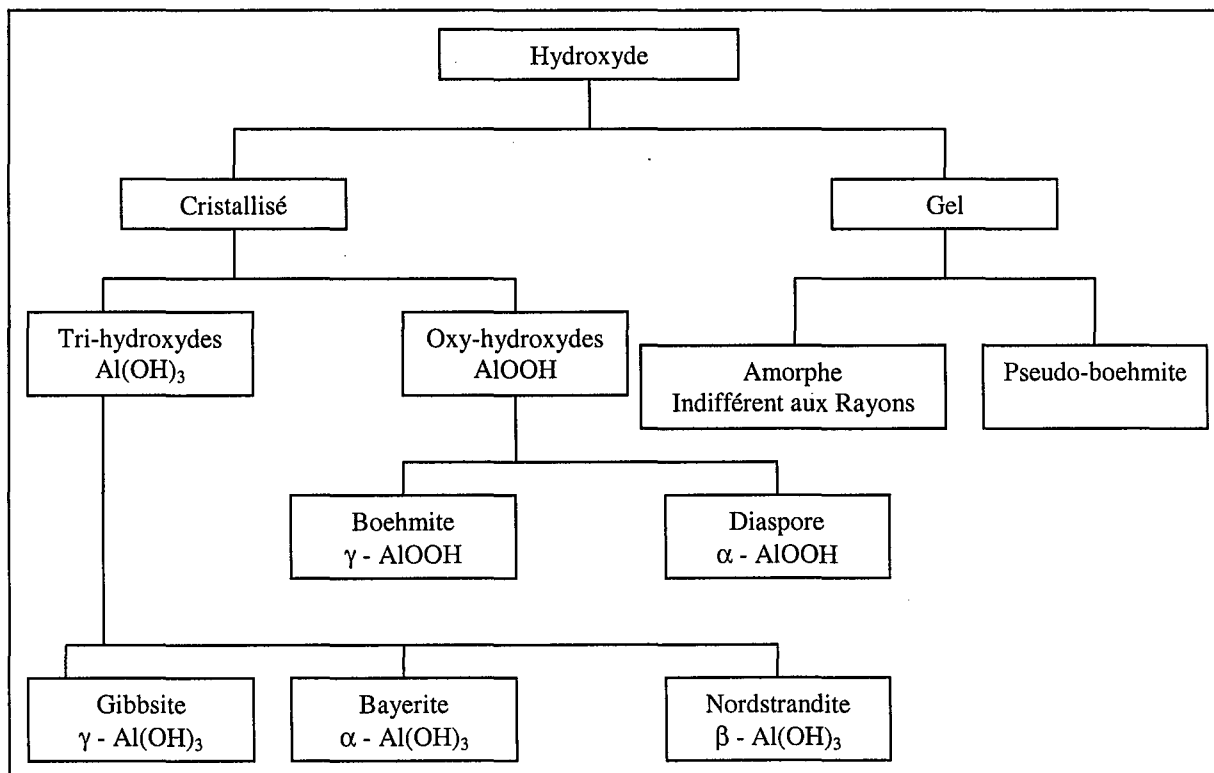


Figure II-1 : Classification des hydroxydes d'aluminium.

II.2.2. Les gels d'alumine

A part sous les formes cristallines, les hydroxydes d'aluminium apparaissent également sous la forme amorphe ou sous la forme gel. La composition et les propriétés de ces gels dépendent de la méthode de préparation. Ces gels d'alumine sont d'une importance technique et commerciale considérable (Misra, 1986).

Les solubilités de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) à 25 °C et de AlOOH (boehmite) à 75 °C et pour différentes valeurs de pH est montrée dans la Figure II-3. La solubilité est très faible dans la plage de pH 4-11. Le comportement amphotère de l'hydroxyde apparaît clairement dans ce diagramme. Dû aux très fortes pentes des courbes de solubilité, une petite variation de pH peut provoquer une précipitation rapide et volumineuse d'hydroxyde colloïdal. Etant hydrophile, ce précipité colloïdal forme facilement des gels.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium formés par la neutralisation de solutions acides ou basiques contiennent des excès d'eau considérables et des quantités variables d'anions. Même après un séchage prolongé à 100-110 °C, la teneur en eau de ces gels peut être aussi élevée que 5 mol d'eau par mol de Al_2O_3 (Misra, 1986). La teneur en eau, la taille des cristallites, la surface spécifique, le volume poreux, la densité, la cristallinité et la distribution de taille des particules dépendent très fortement des conditions de préparation.

En raison de leur importance technique, la préparation et les propriétés des gels d'alumine ont été très étudiées. Wefers et Misra (1987) ont réalisé une vaste étude à ce sujet. Ils concluent que les diverses méthodes de préparation conduisent à trois catégories de gels d'alumine :

1. les gels amorphes, i.e. indifférents aux rayons X,
2. la pseudo-boehmite,
3. les tri-hydroxydes finement cristallisés, i.e. bayerite, nordstrandite ou gibbsite.

A part pour les matériaux préparés à un pH au-dessus de 7 ou à des températures élevées, le produit initial est généralement amorphe. La transformation de ces produits amorphes en des produits de forme cristalline dépend très fortement des conditions opératoires (cf. à ce sujet le Chapitre VI). La première phase cristalline apparaissant dans la séquence de transformation du produit amorphe est la pseudo-boehmite (Ginsberg et al., 1962 ; Lippens et Steggerda, 1970). La diffraction des rayons X de la pseudo-boehmite montre des pics élargis qui coïncident avec les pics très étroits de la boehmite cristallisée.

II.2.3. Principaux intérêts industriels des alumines

Une partie croissante de la production mondiale d'alumine est destinée à la fabrication des alumines techniques. Ces alumines techniques sont utilisées dans les domaines suivants :

- les céramiques
- les abrasifs
- les réfractaires
- la cosmétique (le caractère abrasif et l'inertie chimique des hydroxydes d'aluminium les rendent compatibles pour la formulation des dentifrices)
- la pharmacie (les hydroxydes d'aluminium gélatineux entrent dans la formulation des anti-acides)
- la fabrication de produits chimiques à base d'aluminium
- les plastiques et les polymères (« fillers »)
- les adsorbants
- les catalyseurs
- les supports de catalyseurs

Les produits appartenant aux deux dernières catégories sont également appelés «alumines actives» (« activated aluminas »). Les composés faisant partie de cette famille couvrent une large plage d'applications techniques et industrielles. Les particules de pseudo-boehmite obtenues par précipitation et étudiées dans le cadre de ce travail sont essentiellement utilisées comme supports de catalyseurs.

II.2.4. Les alumines dans l'industrie des catalyseurs

Les alumines sont très utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs en catalyse hétérogène. La performance d'un catalyseur hétérogène dépend de deux facteurs essentiels :

- l'activité catalytique de ses composés ;
- la texture du solide (surface spécifique, porosité, taille des pores, ...)

Le contrôle de la taille des pores est connu comme étant d'une importance primordiale, la taille des pores étant liée à la réaction catalytique mise en œuvre (Trimm et Stanislaus, 1986). Le contrôle de la taille des pores du catalyseur supporté est principalement réalisé par le contrôle de la taille des pores du support de catalyseur. Or la texture des catalyseurs et des supports de catalyseurs dépend fortement du procédé de préparation. Ainsi, il est nécessaire de déterminer les paramètres opératoires influençant le contrôle de la texture et de développer les moyens nécessaires pour réaliser ce contrôle. L'un des moyens les plus importants pour contrôler la texture et la stabilité d'un catalyseur implique le choix correct du support de catalyseur ainsi que la préparation de ce support sous une forme adéquate. Parmi les matériaux de support de catalyseur disponibles, l'alumine a été très largement utilisée pour les raisons suivantes :

- son coût peu onéreux,

- sa bonne stabilité (thermique et mécanique),
- la grande variété de surfaces spécifiques et porosités que l'on peut réaliser à travers les différentes phases polymorphiques et adapter à de nombreuses applications catalytiques.

La texture d'une alumine dépend de nombreux facteurs. La phase prédominante a un effet important sur la surface et la porosité, avec des surfaces spécifiques variant de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les γ -alumine à $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les α -alumine. En règle générale, la porosité augmente lorsque la surface spécifique augmente (Trimm et Stanislaus, 1986) mais la connaissance de cette tendance est très insuffisante pour le concepteur ou le fabricant de catalyseurs. Ce qui est requis est l'obtention d'une distribution de taille de pores adaptée à l'application industrielle. Par exemple pour les catalyseurs d'hydrotraitement, une distribution de taille de pores bimodale est souhaitée, allant de 17.5 à 27.5 nm et > 300 nm (Sawyer et Robson, 1977).

Un schéma de procédé très général pour la fabrication des catalyseurs à base d'alumine est représenté dans la Figure II-2. Les différentes étapes où il est possible d'introduire un agent catalytique actif sur le support d'alumine sont indiquées. On observe qu'il est possible d'acheter des supports de catalyseurs sous leurs différentes formes suivant leur état de mise en forme. Une remarque importante à ce niveau est que la mise en forme des aluminés n'affecte pas leur surface spécifique (Bortzmeyer, 1998).

II.2.5. Les supports de catalyseurs et les catalyseurs supportés

Les supports de catalyseur les plus courants sont la silice et l'alumine. Ces supports de catalyseurs sont le plus souvent préparés par précipitation de l'hydroxyde puis calcination. En introduisant sur ces supports de catalyseurs des métaux ou des oxydes catalytiquement actifs, on crée alors des catalyseurs supportés.

Nous savons qu'en l'absence de limitation diffusionnelle, la vitesse de réaction doit être proportionnelle à l'aire spécifique de surface active. Pour augmenter cette dernière pour une masse donnée, il est nécessaire que les particules catalytiques soient petites et par conséquent que le nombre d'atomes exposés à la surface soit le plus important possible. La réalisation d'un tel catalyseur est possible en utilisant un support de catalyseur.

La préparation des catalyseurs supportés est généralement effectuée en quatre étapes :

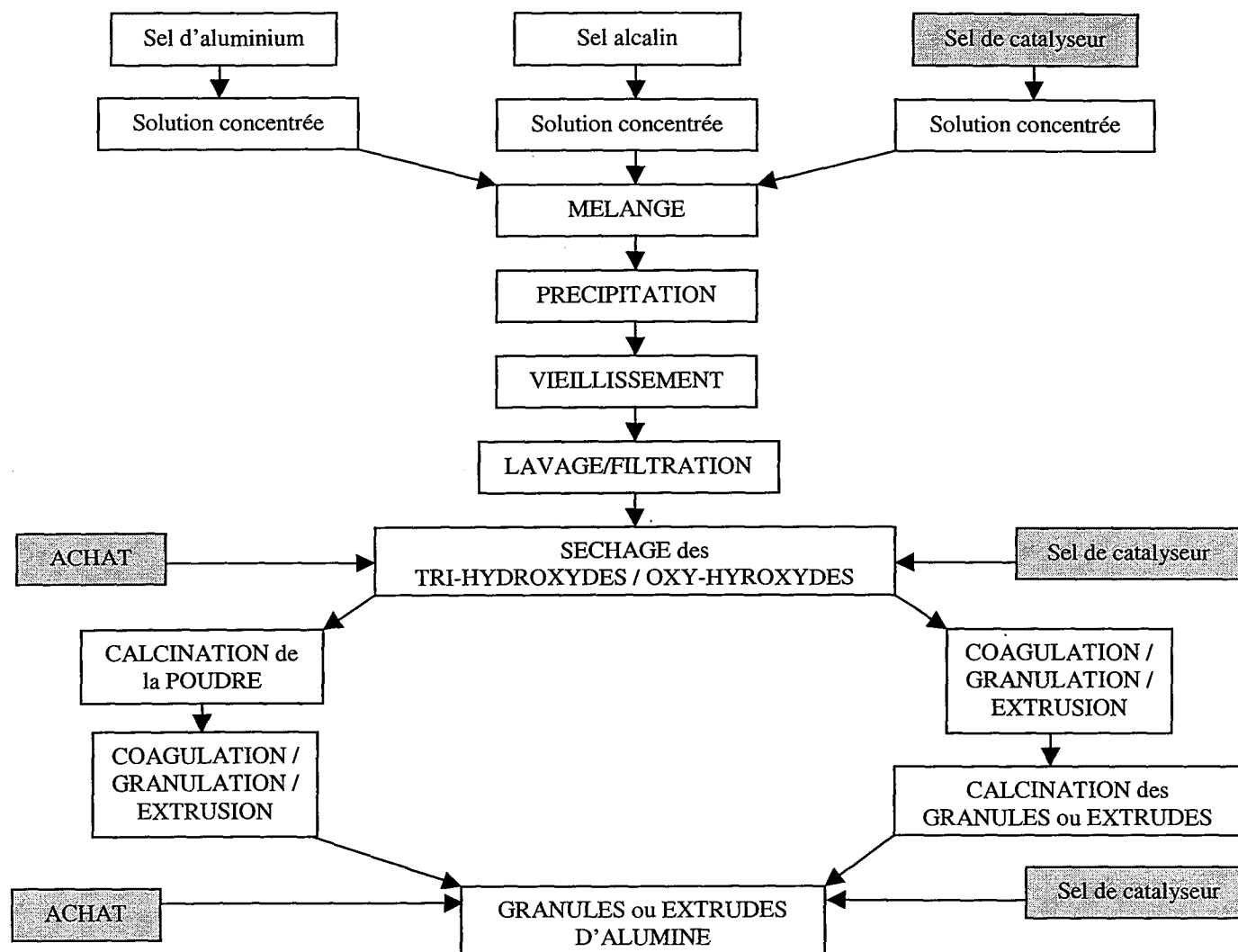
1. introduction du précurseur de la phase active, souvent en milieu aqueux,
2. séchage,
3. calcination,
4. réduction éventuelle.

Deux méthodes d'introduction sont largement utilisés dans la préparation des catalyseurs supportés : la méthode d'imprégnation et la méthode de précipitation.

La méthode d'imprégnation

Deux méthodes d'imprégnation peuvent être employées :

- a) Le support est immergé, plongé dans un excès de solution du sel. Le mélange support + solution de sel donne une forme de boue qui empêche l'utilisation complète de la solution.



PARAMETRES OPERATOIRES DE CONTRÔLE

Nature des sels (i.e. des contre-ions)

Concentration des réactifs

Agitation, géométrie du réacteur, débits des réactifs, points d'alimentation, dilution par de l'eau

T, pH, concentration de la suspension en solide

Nature des sels, temps de vieillissement, agitation, pH, T, concentration de la suspension

Quantité d'eau de lavage, procédé de filtration

T, temps de séchage, atmosphère

T, atmosphère, temps de calcination, méthode de formation, agents liants, teneur en eau, malaxage, agent peptisant, ...

Figure II-2 : Préparation des catalyseurs à base d'alumine.

b) Un contrôle précis de l'imprégnation peut être réalisé par la deuxième technique nommée l'imprégnation sèche ou imprégnation jusqu'au début d'humidité, plus utilisée dans l'industrie où la solution d'une concentration appropriée est d'une quantité correspondant à l'ensemble du volume poreux connu ou légèrement moins. Ceci permet de contrôler d'une façon précise la quantité des éléments qui seront incorporés dans le catalyseur.

Le catalyseur est ensuite séché et calciné. En fait, les supports oxydes tels que la silice ou l'alumine sont facilement mouillés par des solutions aqueuses comme la plupart des charbons actifs car ils contiennent une couche d'oxygène chimisorbée à la surface. La force capillaire peut ensuite assurer l'infiltration du liquide dans la totalité de la structure poreuse et, grâce à la pression capillaire, même les pores fermés d'un côté vont pratiquement être remplis.

La méthode de précipitation

Cette méthode est analogue à une co-précipitation. La solution alcaline est ajoutée, par exemple sur une solution de nitrate d'aluminium et nitrate de nickel (II), le précipité formé contient un mélange d'hydroxyde ou de carbonate. Après séchage, lavage et calcination, nous obtenons un mélange d'oxyde de nickel(II) et de l'alumine, la réduction par hydrogène conduit au catalyseur Ni/alumine.

II.2.6. Utilisation de la pseudo-boehmite comme support de catalyseur dans les procédés d'hydrodésulfuration

La composition chimique classique, les propriétés texturales et la présentation des catalyseurs utilisés dans les procédés d'hydrodésulfuration des gazoles sont présentés ci-après.

Composition chimique classique

CoO ou NiO	2 à 4 % en masse
MoO ₃	12 à 15 % en masse
Na ₂ O	700 ppm
Fe ₂ O ₃	400 ppm
Alumine	81 à 86 % en masse

Propriétés texturales

Surface	150 à 300 m ² /g
Porosité	35 à 65 cm ³ /100g

Présentation

Extrudés d'alumine de haute pureté chargés en oxydes de cobalt et de molybdène

Diamètre	1.5 à 2 mm
Longueur	4 à 7 mm.

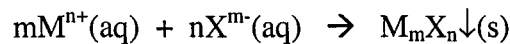
II.2.7. Propriétés thermodynamiques des tri- hydroxydes et oxy - hydroxydes d'aluminium (à 25 °C ainsi que des espèces chimiques impliquées)

substance	état	ΔH_f° (kJ/mol) à 25 °C	ΔG_f° (kJ/mol) à 25 °C	référence
OH^-	aq	-230.0	-157.3	
H^+	aq	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	Robie et coll., 1979
H_2O	aq	-285.7	-237.14 ± 0.08	Robie et coll., 1979
Al^{3+}	aq	-531.4	-489.4 ± 1.4	Robie et coll., 1979
$Al(OH)_4^-$	aq	-1502.77	-1305.00	Chen et coll., 1991
$AlOOH$ (boehmite)	s	-996.10 ± 1.30	-915.10 ± 1.83	Su and Harsh, 1994 ; Chen et Zeng, 1996
$AlOOH$ (diaspore)	s	-1003.15 ± 3.5	-924.59 ± 3.5	Verdes et coll., 1992
$Al(OH)_3$ (gibbsite)	s	-1293.1	-1155.0 ± 1.4	Chen et coll., 1991 ; Su and Harsh, 1994
$Al(OH)_3$ (bayerite)	s	-1282.71	-1149.80 ± 1.87	Verdes et coll., 1992

Tableau II-1 : Quelques propriétés thermodynamiques nécessaires au calcul des constantes de réaction de précipitation à une température donnée (1 cal = 4.184 J).

II.2.8. Détermination des constantes de réaction des précipitations à une température donnée

Considérons la réaction de précipitation suivante :



L'enthalpie libre de réaction de précipitation se calcule à partir des enthalpies libres standards des différents réactifs et produits :

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(M_mX_n, s) - m\Delta G_f^0(M^{n+}, aq) - n\Delta G_f^0(X^{m-}, aq) \quad (II-1)$$

La constante de réaction de précipitation se calcule alors à partir de la relation suivante :

$$K_r(T) = \exp\left[-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right] \quad (II-2)$$

L'intégration de la relation de Van 't Hoff (cf équation (I-2)) conduit à l'équation suivante :

$$\ln \frac{K_r(T_2)}{K_r(T_1)} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II-3})$$

L'enthalpie de réaction de précipitation se calcule à partir des enthalpies standards des différents réactifs et produits :

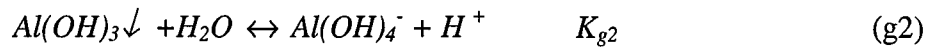
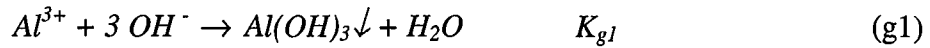
$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(M_m X_n, s) - m\Delta H_f^0(M^{n+}, aq) - n\Delta H_f^0(X^{m-}, aq) \quad (\text{II-4})$$

II.2.9. Le caractère amphotère des hydroxydes d'aluminium

Une caractéristique commune à tous les hydroxydes est qu'il sont très insolubles sur une plage de pH donnée, en général dans la plage de pH 4-11. Aux très fortes acidités ou alcalinités, ils se dissolvent. La solubilité des ions aluminium peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\text{solubilité} = C^* = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Forme acide} \\ \text{des ions aluminium}}}{Al^{3+}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Forme alcaline} \\ \text{des ions aluminium}}}{Al(OH)_4^-}$$

- cas de $Al(OH)_3$ (gibbsite) à 25 °C

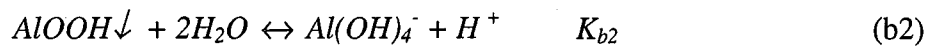
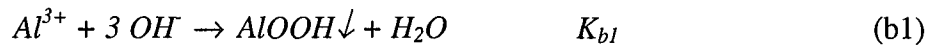


K_{g1} et K_{g2} sont les produits de solubilité des réactions g1 et g2.

On a alors :

$$\text{solubilité} = C^* = \frac{K_{g1}}{K_e^3} (H^+)^3 + K_{g2} \frac{1}{(H^+)} \quad (\text{II-5})$$

- cas de $AlOOH$ (boehmite) à 75 °C



K_{b1} et K_{b2} sont les produits de solubilité des réactions b1 et b2.

On a alors :

$$\text{solubilité} = C^* = \frac{K_{b1}}{K_e^3} (H^+)^3 + K_{b2} \frac{1}{(H^+)} \quad (\text{II-6})$$

Le produit de solubilité de l'eau est une fonction de la température (Mesplède et Quérel, 1990) :

$$\begin{aligned}
 K_e &= (H^+)(OH^-) = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C} \\
 K_e &= (H^+)(OH^-) = 10^{-12.5} \text{ à } 75 \text{ °C} \\
 \log(K_e) &= -\frac{3108}{T} - 3.55 \text{ (T en Kelvin)}
 \end{aligned}
 \tag{II-7}$$

La Figure II-3 représente la solubilité de la gibbsite à 25 °C et de la boehmite à 75 °C en fonction du pH. La courbe tracée grâce aux coordonnées logarithmiques permet d'observer la très faible solubilité des hydroxydes d'aluminium dans des solutions aqueuses dans la plage de pH 4-11.

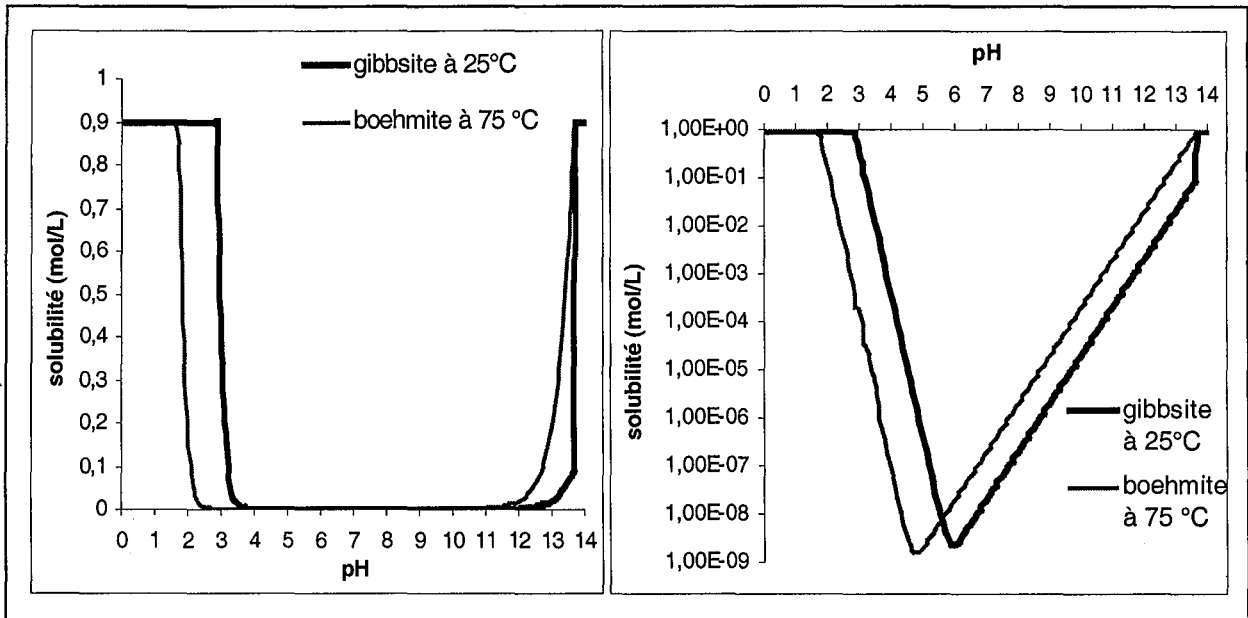


Figure II-3 : Solubilité d'un tri-hydroxyde et d'un oxy-hydroxyde en fonction du pH (concentration maximale en ions Al^{3+} : 0.9 mol L^{-1}).

II.3. QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA PSEUDO-BOEHMITE

II.3.1. Différence entre la boehmite et la pseudo-boehmite

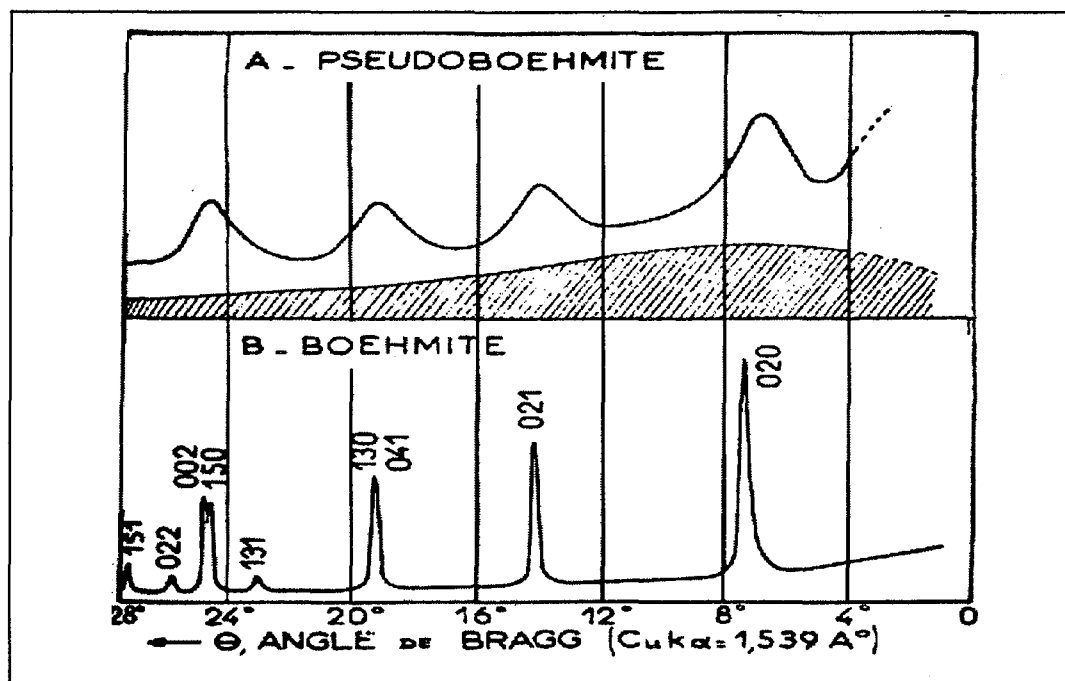


Figure II-4 : Différentiels de diffraction d'une pseudo-boehmite précipitée et d'une boehmite cristallisée.

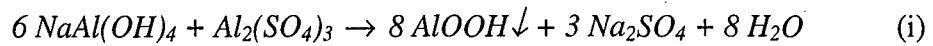
La pseudo-boehmite est en fait une boehmite faiblement cristallisée avec une teneur en eau pouvant aller de 1.5 à 2.5 mol de H_2O par mol de Al_2O_3 (par rapport à 1 mol de H_2O par mol de Al_2O_3 pour la boehmite). Par ailleurs la pseudo-boehmite est composée de très petits cristallites (pouvant aller de 20 à 70 \AA) ce qui se traduit par des pics de diffraction aux rayons X très élargis. Les maxima de ces pics coïncident aux maxima des pics de la boehmite cristallisée.

Lorsque la pseudo-boehmite est préparée par précipitation d'un sel d'aluminium avec une solution aqueuse alcaline à un pH compris entre 8 et 10, il est en général impossible d'éviter la formation d'hydroxyde d'alumine amorphe. Pour cette raison, la pseudo-boehmite est alors soumise à un mûrissement en milieu alcalin de telle sorte que l'hydroxyde d'alumine amorphe soit transformé progressivement en pseudo-boehmite (Ono et al., 1983). Ainsi, un échantillon de pseudo-boehmite est également caractérisé par un taux de cristallinité donnant la fraction d'hydroxyde d'alumine amorphe et la fraction de pseudo-boehmite (égale au taux de cristallinité).

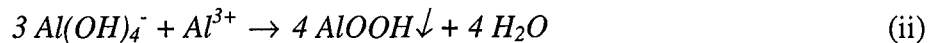
II.3.2. Les réactions de précipitation de la pseudo-boehmite

L'objectif de ce paragraphe est d'illustrer l'application des équations (II-1) à (II-4) sur les réactions de précipitation étudiées dans le cadre de ce travail. Le Tableau II-2 compare les valeurs ainsi trouvées aux valeurs de la littérature lorsqu'elles existent.

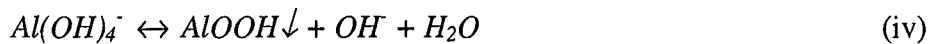
L'équation globale équilibrée de précipitation étudiée dans le cadre de ce travail s'écrit :



Cette équation peut s'écrire de la façon simplifiée suivante :



En fait, cette équation (ii) peut se décomposer en deux réactions de précipitations :



Réaction	Log(K _r) à 25 °C	Log(K _r) à 75 °C	Log(K _r) Référence à 25 °C
$3 Al(OH)_4^- + Al^{3+} \rightarrow 4 AlOOH\downarrow + 4 H_2O$	37.7	35.9	
$Al^{3+} + 3 OH^- \rightarrow AlOOH\downarrow + H_2O$	33.9	32.5	34.02 (Söhnel et Garside, 1992)
$Al(OH)_4^- \leftrightarrow AlOOH\downarrow + OH^- + H_2O$	1.27	1.14	
$AlOOH\downarrow + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$	-15.2	-13.7	
$Al^{3+} + 3 OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$ (gibbsite)	33.4	31.6	33.5 (Söhnel et Garside, 1992)
$Al(OH)_3\downarrow + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$	-14.7	-12.8	

Tableau II-2 : Quelques réactions de précipitation d'hydroxydes d'aluminium.

Suivant les conditions opératoires (T, pH, concentrations et nature des sels), les réactions (b1), (b2), (i), (ii), (iii), et (iv) sont favorisées au détriment des réactions (g1) et (g2) qui n'auront alors pas lieu.

II.3.3. Propriétés typiques d'un échantillon de pseudo-boehmite commerciale

Composition chimique typique (% en poids)

Composé	Poids %
Al ₂ O ₃	75.8 %
H ₂ O	24.2 %
Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Na ₂ O, SO ₃	traces

Tableau II-3 : Caractéristiques chimiques de la pseudo-boehmite (Misra, 1986).

Composition physique typique

Propriété	Valeur
Surface spécifique	250 m ² g ⁻¹
Volume poreux total	0.55 cm ³ g ⁻¹
Diamètre de pores moyen	44 Å
Densité au pycnomètre hélium	2.28 g cm ⁻³
Couleur	blanche
Taux de cristallinité	65 %
Taille des cristallites (réflexion 021)	48 Å
Taille moyenne des particules L ₄₃	50 μm

Tableau II-4 : Caractéristiques physiques de la pseudo-boehmite (Misra, 1986).

II.3.4. Structure chimique de la pseudo-boehmite

Les réactions de précipitation de pseudo-boehmite à partir de sels d'aluminium sont gouvernées par des réactions de type polycondensation. En présence d'un large excès d'eau, les réactions de précipitation étant très rapides, une phase amorphe est d'abord formée, qui est convertie ensuite très rapidement en pseudo-boehmite. Des structures cristallisées ou pseudo-cristallisées (structures caractérisées par des longueurs de cohérence suffisantes pour être détectées aux rayons X) peuvent alors se trouver enfermées dans une matrice amorphe (structures caractérisées par des longueurs de cohérence trop petites pour être détectées aux rayons X) (Wefers et Misra, 1987). A cause de ces inhomogénéités dans la structure de la pseudo-boehmite, il n'y a pas de corrélation simple entre les propriétés structurales de la pseudo-boehmite et la teneur en eau, c'est-à-dire, le nombre de mol de H₂O par mol de Al₂O₃. La difficulté se situe à deux niveaux : d'une part, on ne connaît pas les proportions exactes entre les hydrates et les oxy-hydroxydes dans les phases amorphe et pseudo-cristallisée et d'autre part, on ne sait pas sous quelles différentes formes l'eau est présente dans la structure de la substance. En effet, si on exclut l'eau labile, située à la surface des méso- et macropores, l'eau moléculaire peut être associée dans la structure de différentes façons.

La Figure II-5 schématise le concept de polymère de pseudo-boehmite à partir d'un monomère constitué de 2 molécules de pseudo-boehmite tel qu'il a été proposé pour la première fois par Lippens (1961). Le degré de polymérisation n'est cependant pas connu.

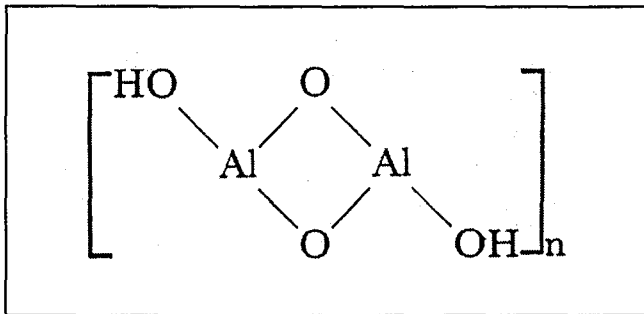


Figure II-5 : Modèle structural proposé pour la pseudo-boehmite par Lippens (1961).

Wefers et Bell (1972) ont passé en revue les données de la littérature pour la pseudo-boehmite et ont postulé la structure chimique présentée dans la Figure II-6 pour la pseudo-boehmite.

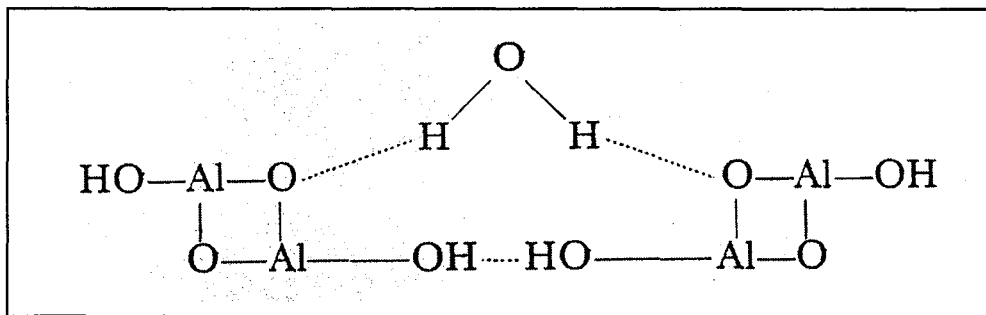
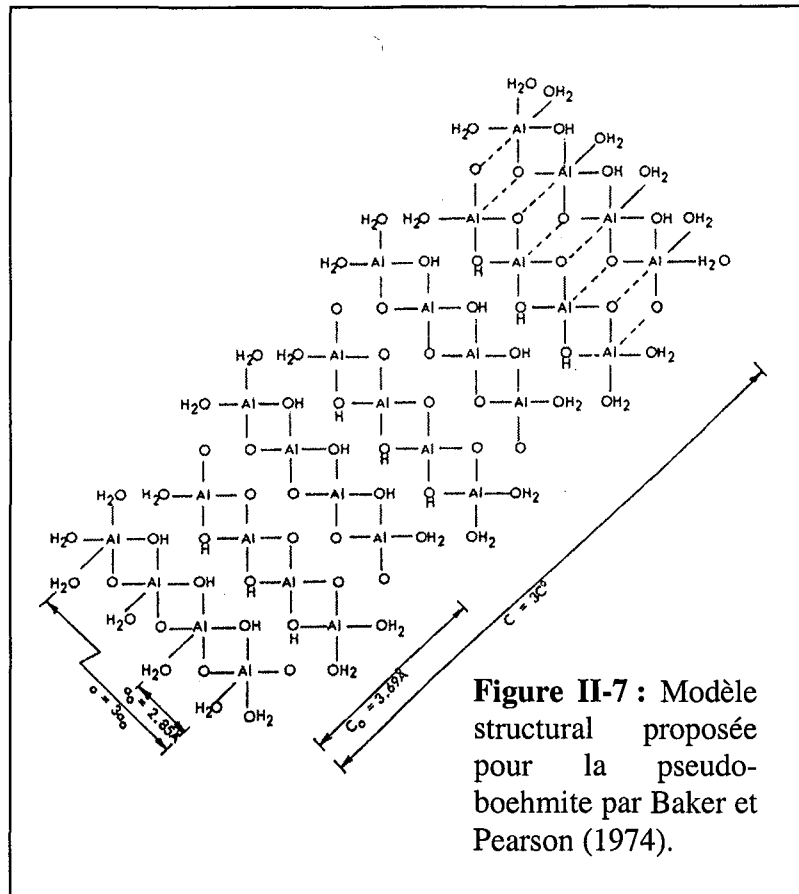


Figure II-6 : Modèle structural proposée pour la pseudo-boehmite par Wefers et Bell (1972).

Dans cette configuration, l'eau n'est pas de l'eau adsorbée en surface des pores mais de l'eau chimisorbée grâce à des liaisons hydrogène. En revanche, dans cette configuration, on ne connaît pas le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de motifs élémentaires tel que celui présenté dans la Figure II-6 pour former un nucléi insoluble de pseudo-boehmite.

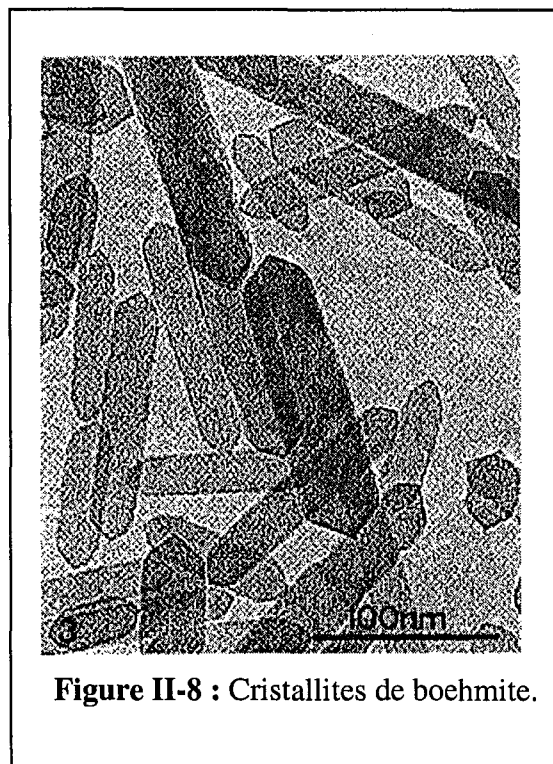
Baker et Pearson (1974) ont proposé un modèle plus compliqué pour la structure de la pseudo-boehmite. En résumé, ils considèrent que les molécules d'eau en excès sont coordonnées aux ions d'aluminium situés aux surfaces des cristallites. Ainsi, ils s'opposent à ceux qui pensent que l'eau en excès est localisée entre les molécules de boehmite AlOOH comme des molécules associées par des liaisons hydrogène (Lippens, 1961 ; Wefers et Bell, 1972). La formule stœchiométrique adoptée par Baker et Pearson pour modéliser la structure de la pseudo-boehmite est la suivante : $\text{Al}_n(\text{OH})_{n-1}\text{O}_{n-1},4\text{H}_2\text{O}$. Dans cette formule, lorsque n tend vers l'infini, alors on s'approche de la formule de la boehmite cristallisée AlOOH , pour laquelle la teneur en eau est négligeable. Pour la pseudo-boehmite, la teneur en eau n'est pas négligeable et donc la valeur pour n est faible, de l'ordre de 4 (Baker et Pearson, 1974).

Pour modéliser la structure de la pseudo-boehmite, Baker et Pearson proposent le modèle structural présenté dans la Figure II-7. La formule stœchiométrique brute correspondante est : $Al_{28}(H_2O)_{22}(OH)_{28}O_{28}$, ce qui donne $AlOOH \cdot 0.785H_2O$, soit $Al_2O_3 \cdot 2.57H_2O$, ce qui correspond à une teneur massique en eau de 31.3 %.



II.3.5. Forme morphologique des cristallites de boehmite

La Figure II-8 représente la morphologie de cristallites de boehmite. Cette photo a été obtenue par Microscopie Electronique à Transmission (De Souza Santos et coll., 1993). Les cristallites de boehmite présentent une forme allongée avec un profil hexagonal parfaitement défini. Le profil hexagonal du cristal constitue le plan cristallographique (020) de la boehmite (cf. Figure II-4).



II.4. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA PRECIPITATION DE LA PSEUDO-BOEHMITE

L'objectif de cette partie est de passer en revue les travaux publiés dans la littérature présentant des aspects techniques intéressants dans le domaine de la précipitation des particules de pseudo-boehmite.

Travaux de Calvet et coll. (1953)

L'étude de Calvet et coll. a porté sur des gels obtenus par action de H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 sur une solution d'aluminate de sodium. En vue de réaliser la précipitation à pH constant, ils font arriver dans un récipient agité, simultanément et sous des débits bien réglés, les deux réactifs : aluminate de sodium dilué (10 g Na_2O et 9.1 g Al_2O_3 par L) et acide de concentration convenable (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 à une concentration telle que le pH souhaité soit obtenu). La précipitation est effectuée à température ambiante. Les gels ainsi préparés sont filtrés sous vide sur Büchner et lavés sous vide à l'eau froide jusqu'à disparition des anions dans le filtrat et séchés à une température de 50 à 100 °C. L'ensemble de leurs observations peut être résumé dans les deux points suivants :

1°) Quelque soit l'acide employé, les gels précipités en milieu acide renferment plus d'anions que ceux précipités en milieu alcalin. On ne peut guère espérer obtenir des gels exempts d'anions à un pH inférieur à 7.0. Ce n'est que vers $pH=9.0$ que l'on précipite des gels pratiquement purs.

2°) Tous les gels précipités en milieu acide sont amorphes aux rayons X, ceux obtenus en milieu nettement alcalin (pH aux environs de 9.0) sont essentiellement constitués par de la pseudo-boehmite. Ainsi, le degré de cristallinité du gel croît avec le pH de précipitation et, d'après 1°, décroît quand la teneur en anions augmente. Tout se passe donc comme si la présence d'anions stabilisait le gel dans l'état amorphe, avec comme conséquence la difficulté de préparer des gels à la fois amorphes et purs.

Travaux de Papée et coll.(1958)

Papée et coll. (1958) rapportent qu'on obtient facilement des gels amorphes en précipitant la solution d'un sel d'aluminium par une base en maintenant un pH inférieur à 7 ou tout au plus voisin de 7 mais que ces gels sont impurs et renferment des teneurs plus ou moins importantes d'anions. Tout traitement destiné à les purifier en les débarrassant de ces anions a pour résultat de les faire évoluer vers une forme plus cristalline ou moins amorphe avec une augmentation concomitante très nette de la surface spécifique. De même une précipitation effectuée directement à pH plus alcalin, 9 par exemple, peut conduire à un gel pur mais non strictement amorphe. Tout se passe donc comme si les anions retenus par le gel stabilisent l'état amorphe et Papée et coll. admettent qu'ils est pratiquement impossible de préparer par cette voie des gels à la fois amorphes et purs.

Comme le montre la Figure II-4, on observe un élargissement considérable des bandes de diffraction qui se manifeste dans le cas de la pseudo-boehmite. On observe une variation importante du paramètre correspondant à la première interférence qui passe de 6.11 Å pour la

boehmite à 6.6-6.7 Å pour la pseudo-boehmite et quelquefois davantage (Papée et coll., 1958). Papée et coll. rapportent même l'existence de préparations de pseudo-boehmite où la première interférence (020) est seule absente, les autres persistant avec leurs intensités relatives.

Une autre particularité importante du diagramme de la pseudo-boehmite est qu'il ne présente aucune chute rapide des intensités diffusées aux grands angles, comme c'est toujours le cas pour les réseaux cristallins perturbés mais plutôt un accroissement relatif. De même, les interférences aux grands angles (correspondant aux faibles distances inter-atomiques deviennent plutôt plus aiguës. Papée et coll. rendent compte de ces faits en considérant que la pseudo-boehmite présente un arrangement atomique préfigurant certes celui de la boehmite mais qu'il s'agit d'un ordre à petite distance, de caractère intramoléculaire ou intramicellaire mais non cristallin. En imaginant l'existence de feuilletts élémentaires, représentant ces molécules ou ces micelles, Papée et coll. rattachent l'évanescence de la raie 020 ou ses forts déplacements à des phénomènes de rétention d'eau ou d'adsorption d'ions étrangers par la surface des micelles.

Dans cet ordre d'idées, Papée et coll. comparent deux pseudo-boehmites de même origine (précipitation de sulfate d'alumine par l'ammoniaque à pH 9). La première pseudo-boehmite renferme encore 9.4 % de SO_4 et a une surface spécifique de $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ alors que la deuxième pseudo-boehmite est pratiquement pure, ne renfermant que 0.5 % de SO_4 et a une surface spécifique de $275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ainsi, un fort accroissement de la surface spécifique du produit est observé lorsque la teneur en SO_4 est diminuée par lavage.

Travaux de Hsu (1967)

Hsu a étudié l'influence de la concentration en sels, de la nature de ces sels et du rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ lors de la précipitation d'alumines à partir de NaOH et de AlCl_3 . En règle générale, aux faibles concentrations, des cristaux de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous forme de bayerite pure sont obtenus alors qu'aux fortes concentrations en sel, de la pseudo-boehmite pure est obtenue. Cependant, l'effet de la concentration en sel est influencé par le rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$. Ainsi, à une concentration de sel donnée, plus le rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ augmente, plus la tendance de former de la bayerite au détriment de la pseudo-boehmite est grande.

Par ailleurs, Hsu a montré que la présence d'une haute concentration en sel est essentielle dès les premiers instants de la réaction pour la formation de la pseudo-boehmite.

En règle générale, pour une concentration en sel donnée, plus le rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ est élevé, plus le pH est élevé. Pour un rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ donné, plus la concentration en sel est élevée, plus le pH est faible (Hsu, 1967). Toutes choses égales par ailleurs, plus le pH est élevé, plus la tendance à former de la bayerite sera grande. Mais cette dernière constatation doit être nuancée. En effet, l'ordre dans lequel on mélange NaOH et AlCl_3 a une influence sur le produit formé (bayerite ou pseudo-boehmite). Ceci est dû au fait qu'une haute concentration en sel est essentielle dès les premiers instants de la réaction pour la formation de la pseudo-boehmite. Mais quelle que soit la façon de mélanger les réactifs et quel que soit le produit formé, les mêmes concentrations en sel et le même rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ conduisent toujours au même pH final de la suspension.

Travaux de Johnson et Mooi (1968)

Johnson et Mooi ont préparé des échantillons de boehmite à partir de mélange de solutions de AlCl_3 et de $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ils ont déterminé la taille des cristallites de leurs échantillons à partir de la raie 140 en appliquant le relation de Scherrer. Ils ont trouvé des tailles de cristallites variant de 49 à 188 Å. Ils n'ont pas étudié les conditions de mélange des réactifs mais ils ont adopté trois protocoles différents de préparation de leurs suspensions :

1. Addition simultanée de AlCl_3 et de $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dans de l'eau portée à ébullition. Après précipitation, ils ont opéré un reflux à chaud (65 °C) pendant 120 heures sur leurs suspensions. Ensuite, ils ont filtré et lavé leurs suspensions avec au final une teneur en chlorures de leurs échantillons inférieure à 0.10 %. Cette méthode de préparation a conduit à des tailles de cristallites dans la plage 45 – 100 Å.
2. Addition de $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dans une solution bouillante AlCl_3 . Après précipitation, ils ont opéré un reflux à chaud (65 °C) pendant 120 heures sur leurs suspensions. Ensuite, ils ont filtré et lavé leurs suspensions avec au final une teneur en chlorures de leurs échantillons inférieure à 0.20 %. Cette méthode de préparation a conduit à des tailles de cristallites dans la plage 100 – 150 Å.
3. Reflux à chaud (65 °C) pendant 120 heures des solutions de $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et de AlCl_3 . Après précipitation, ils ont opéré un reflux à chaud (65 °C) pendant 120 heures sur leurs suspensions. Ensuite, ils ont filtré et lavé leurs suspensions avec au final une teneur en chlorures de leurs échantillons inférieure à 0.40 %. Cette méthode de préparation a conduit à des tailles de cristallites supérieures à 150 Å.

Un résultat intéressant de leur travail concerne l'étude comparative qu'ils ont réalisé sur la taille de cristallites de leurs échantillons ainsi que la surface spécifique qu'ils ont obtenu après leur précipitation et après une opération de mise en forme (sous forme de tablettes de catalyseurs après extrusion/calcination). Leurs résultats sont donnés par le Tableau II-5.

Le Tableau II-5 montre la tendance très nette d'une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la taille de cristallite. Par ailleurs, on observe que pour les grandes surfaces spécifiques (et les faibles tailles de cristallites), la mise en forme des particules de pseudo-boehmite n'affecte pas la surface spécifique, ni le volume poreux. En revanche, pour les faibles surfaces spécifiques (et les grandes tailles de cristallites), la mise en forme des particules de pseudo-boehmite augmente considérablement la surface spécifique ainsi que le volume poreux.

Protocole	Taille de Cristallite (XRD) Å.	Surface Spécifique (Sortie de Réacteur) $\cdot m^2 g^{-1}$	Surface Spécifique (Après Calcination à 482 °C) $m^2 g^{-1}$	Volume Poreux Créé par Déshydratation $cm^3 g^{-1}$
1	49	345	339	0
1	57	-	305	0
1	62	285	299	0
1	81	272	272	0
1	85	268	268	0
1	91	225	284	0
1	94	227	261	0
2	105	234	287	0.03
2	112	171	255	0.015
2	113	154	283	0.03
2	127	159	264	0.04
2	129	120	256	0.09
2	137	153	264	0.05
2	145	72	278	0.09
3	169	54	227	0.06
3	175	57	229	0.07
3	182	23	262	0.10
3	182	57	249	0.09
3	188	-	223	0.07

Tableau II-5 : Relations entre taille de cristallite et surface spécifique en sortie de réacteur et surface spécifique et variation de volume après extrusion/calcination (Johnson et Mooi, 1968).

Travaux de Ono et al. (1983)

Ono et al. ont adopté une procédure très originale pour préparer leurs échantillons de pseudo-boehmite. Ils ajoutent alternativement de l'aluminate de sodium et du nitrate d'aluminium dans leur réacteur de précipitation maintenu à 100 °C, ce qui implique des basculements de pH à chaque addition de réactif. Le pH oscille ainsi d'un pH acide vers un pH alcalin et vice-versa. Ensuite, ils lavent leurs échantillons jusqu'à ce qu'ils contiennent moins de 0.02 % massique de Na₂O par rapport à Al₂O₃. Après, le gâteau est transformé en extrudés de 1 mm de diamètre. Enfin, les extrudés sont séchés à 102 °C et calcinés à 500 °C pendant 3 heures. Ils ont alors opéré diverses analyses sur leurs échantillons : surface spécifique, taille moyenne de pores, volume poreux et taille de cristallites. Le Tableau II-6 reproduit leurs principaux résultats :

Nombre de basculements de pH	Taille de Cristallites Å.	Diamètre de Pores Moyen Å.	Volume Poreux $cm^3 g^{-1}$	Surface Spécifique $m^2 g^{-1}$
1	32	59	0.54	318
3	49	92	0.59	295
5	59	130	0.80	285
9	76	214	1.02	239
11	85	280	1.08	230
13	99	385	1.19	177
15	118	518	1.38	154
17	136	653	1.43	133
19	148	792	1.49	120

Tableau II-6 : Relations entre taille de cristallite, diamètre de pores moyen, volume poreux et surface spécifique en sortie de réacteur et surface spécifique et variation de volume après extrusion, séchage et calcination (Ono et coll., 1968).

Ono et al. n'ont pas étudié les effets de mélange sur les propriétés de leurs produits. Ils ont trouvé que le paramètre le plus influent dans le cadre de leur étude était le nombre de basculements de pH. Lorsque le nombre de basculements de pH augmente, le diamètre moyen des pores, le volume poreux et la taille des cristallites augmentent considérablement, alors que la surface spécifique diminue. Il est intéressant de noter la valeur des propriétés de leurs particules de pseudo-boehmite lorsqu'ils n'ont pas réalisé de basculement de pH mais simplement opéré la précipitation à pH=8.

Travaux de Vogel et coll. (1984)

Vogel et al. ont étudié la précipitation de la pseudo-boehmite à partir de nitrate d'aluminium d'un côté et de hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) ou d'hydrogéo-carbonate d'ammonium (NH₄HCO₃) de l'autre. Leurs deux réactifs sont ajoutés simultanément dans un réacteur suffisamment mélangé pour maintenir un pH constant dans la suspension. Ensuite, leurs échantillons sont lavés avec de l'eau, filtrés et séchés à 120 °C pendant 20 h. Après, leur poudre est mise en forme et calcinée à 500 °C pendant 10 h. Un des aspects intéressants de leur travail est qu'ils étudient l'influence du pH et de la nature du réactif sur les propriétés texturales de leur produit.

Le tableau II-7 récapitule certains de leurs résultats. En réalisant leur précipitation avec de l'hydrogéo-carbonate d'ammonium (NH₄HCO₃), toutes les autres conditions opératoires étant les mêmes, ils obtiennent un produit peu courant : "ammonium aluminum carbonate hydroxy hydrate", noté AACHH qui a une composition chimique correspondant à : (NH₄)₂Al₆(OH)₁₄(CO₃)₃.xH₂O. La calcination à 500 °C du AACHH conduit à l'élimination de tous les NH₄⁺, CO₃²⁻ ainsi que de l'eau d'hydratation et conduit à une alumine de composition classique. Les volumes poreux et surfaces spécifiques plus élevés obtenus pour les aluminés dérivées du AACHH sont dus aux vides créés par l'élimination des ions NH₄⁺ et CO₃²⁻ lors de la calcination (Vogel et coll., 1984). Par ailleurs, les valeurs obtenues par Vogel et coll. pour leurs échantillons de pseudo-boehmite précipités à partir de nitrate d'aluminium et d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) pour différents pH nous renseignent sur les trois tendances suivantes :

1. les surfaces spécifiques sont maximales pour un pH égale à 8, sachant que la surface spécifique à pH=9 n'est que légèrement plus faible qu'à pH=8.
2. Les volumes poreux ne sont pas très sensibles au pH et pour les pH dans la plage 7 à 9, ils ont une valeur voisine de 0.30 cm³/g.
3. La taille moyenne de pores n'est pas très sensible au pH et pour les pH dans la plage 7 à 9, elle a une valeur voisine de 23 Å.

Réactif	NH ₄ OH	NH ₄ HCO ₃	NH ₄ OH	NH ₄ HCO ₃	NH ₄ OH	NH ₄ HCO ₃
pH de précipitation	7	7	8	8	9	9
Nature du Produit (par DRX)	PSB	PSB	PSB	AACHH	PSB	AACHH
Surface Spécifique BET (m ² /g)	276	315	302	336	288	517
Volume Poreux Total (cm ³ /g)	0.25	0.88	0.32	0.95	0.32	0.72
Taille Moyenne des Pores (Å)	20	86	23	135	25	33

Tableau II-7 : Propriétés texturales après calcination à 500 °C des produits obtenus par Vogel et al. (1984) en fonction du pH et de la nature des réactifs.

Travaux de Van Straten et coll. (1984)

Van Straten et coll. ont réalisé une vaste étude systématique sur la nucléation et la croissance des hydroxydes d'aluminium à partir de solutions d'aluminate sursaturées. Les hydroxydes d'aluminium impliqués dans leur étude sont (1) l'amorphe, (2) la pseudo-boehmite, (3) la bayerite et (4) la gibbsite. Voici quelques données qui nous semblent intéressantes dans le cadre de notre étude.

Les vitesses de précipitation sont largement déterminées par trois paramètres : la tension interfaciale, la sursaturation et la température. La présence d'ions étrangers peut changer (considérablement) la valeur de la tension superficielle et par conséquent la vitesse de nucléation. La croissance de la bayerite est très fortement retardée par la présence de la pseudo-boehmite. A température ambiante, la bayerite est formée en très grandes quantités. A des températures plus élevées, les vitesses de précipitation de la pseudo-boehmite (aux pOH élevés) et de la gibbsite (aux pOH faibles) sont augmentées beaucoup plus fortement que ceux de la bayerite (ce qui a pour conséquence que la bayerite a tendance à être moins présente, voire à disparaître totalement). Par ailleurs, aux fortes sursaturations, les cinétiques de croissance peuvent être contrôlées par la diffusion et dépendent alors linéairement de la sursaturation. Enfin, la relation d'ordre, du point de vue de la stabilité thermodynamique, qui existe entre les quatre hydroxydes d'aluminium étudiés par Van Straten et coll. est la suivante : amorphe ≈ pseudo-boehmite < bayerite < gibbsite.

Travaux de Misra (1986)

Misra a fait une étude très générale sur l'utilisation et la fabrication des alumines dans l'industrie chimique. Concernant la production industrielle de la pseudo-boehmite, il a présenté un réacteur continu de précipitation utilisé industriellement. Le réacteur en question est présenté dans la Figure II-9 et est constitué d'une cuve cylindrique mécaniquement agitée et caractérisée par deux zones de mélange. L'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium sont alimentés de façon continue dans une chambre de réaction ou de neutralisation, présentant des ouvertures sur le reste du réacteur. Dans cette chambre de pré-mélange la suspension est très concentrée en hydroxyde. Cette suspension est alors introduite dans la deuxième, grande zone de mélange du réacteur où elle est diluée par de la vapeur. La température au sein du réacteur ainsi que le temps de passage du réacteur sont contrôlés afin

d'obtenir les propriétés du précipité requises. Ce réacteur est décrit comme étant très flexible et permet une filtration et un lavage des particules améliorés.

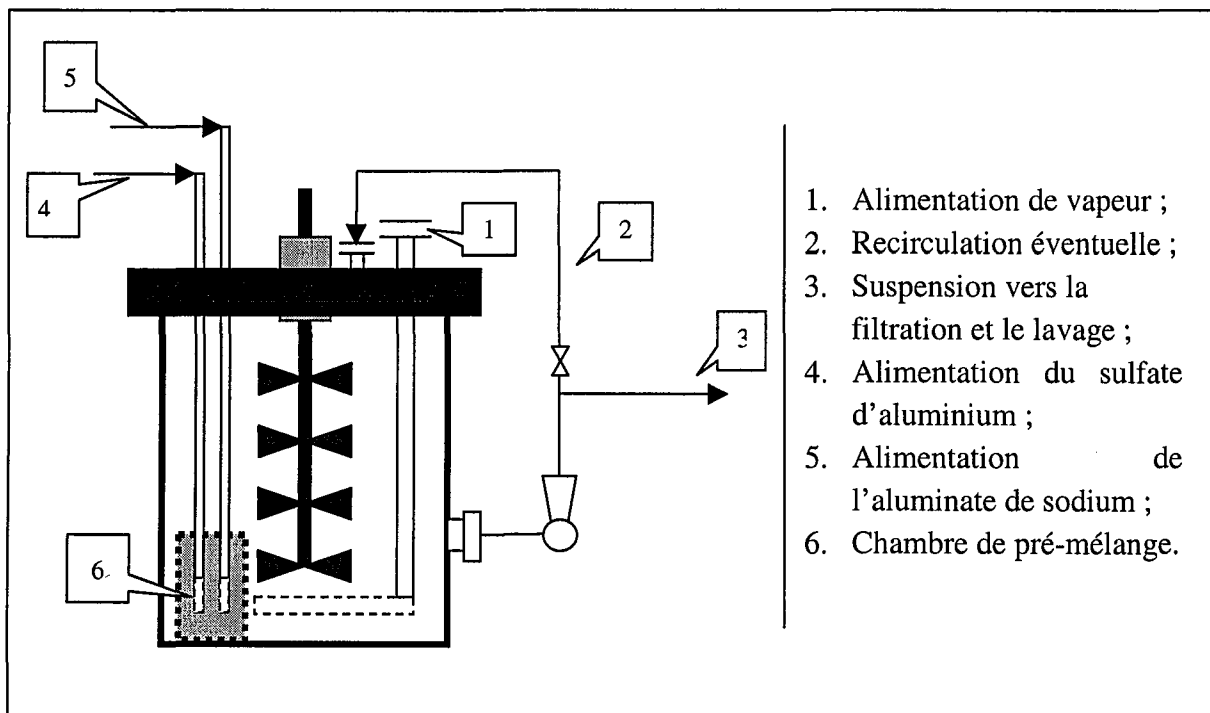


Figure II-9 : Réacteur continu de précipitation de pseudo-boehmite (Misra, 1986).

Travaux de Music et coll.(1995)

Music et coll. ont étudié la précipitation de particules colloïdales de boehmite par précipitation de solutions de NaOH de concentration 1.5 M ajoutées de façon semi-batch à des solutions de $AlCl_3$. Durant la précipitation, l'agitation mécanique dans le réacteur (0.5 L) est de 500 tpm. Après l'addition des réactifs, l'agitation est maintenue pendant 5 min et ensuite, ils laissent mûrir leur solution au repos pendant 1 h. Enfin, ils lavent leurs échantillons avec de l'eau distillée. Finalement ils ont étudié l'influence du mode de séchage et du pH final de précipitation sur la composition des phases des gels d'hydroxyde d'aluminium ainsi obtenus. Leurs résultats sont reproduits dans le Tableau II-8.

AlCl ₃ 1M (mL)	H ₂ O (mL)	pH de Précip.	Mode de Séchage	Temp. de Séchage	Temps de Séchage	Eau Evacuée (%)	Composition des Phases
90	210	4.70	Air	50 °C	3 jours	30.8	PSB
90	210	4.70	Vide	20 °C	20 jours	70.6	Gibbsite PSB
90	210	7.40	Air	50 °C	3 jours	29.6	PSB
90	210	7.40	Vide	20 °C	20 jours	77.2	Gibbsite PSB
90	210	11.45	Air	50 °C	3 jours	28.4	PSB
90	210	11.45	Vide	20 °C	20 jours	73.6	Bayerite Gibbsite PSB

Tableau II-8 : Conditions expérimentales de préparation et de séchage d'hydroxydes d'aluminium et composition des phases obtenue par DRX (Music et al., 1995).

L'analyse DRX des échantillons séchés à l'air à 50 °C durant 3 jours indique que la pseudo-boehmite est seule phase présente. En revanche, les gels séchés sous vide pendant 3 jours à 20 °C étaient encore gélatineux et humides et, pour cette raison, ont été séchés sous vide (à 20 °C) durant 20 jours. L'analyse DRX a montré que la gibbsite était la phase prépondérante des deux premiers échantillons et que la bayerite était la phase prépondérante du dernier échantillon. Ainsi, il apparaît très clairement que le mode de séchage influe considérablement sur la composition des phases des hydroxydes d'aluminium obtenus.

Travaux de Hellgardt et Chadwick (1998)

Hellgardt et Chadwick ont étudié la précipitation continue de la pseudo-boehmite à partir de nitrate d'aluminium et d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH). Leurs deux réactifs sont ajoutés simultanément dans un réacteur au moyen d'un mélangeur en tube annulaire. Le temps de séjour de leur réacteur est de 30 s et la température de précipitation est de 20 °C. Le séchage est réalisé dans un four à 120 °C pendant 12 h. Hellgardt et Chadwick ne fournissent aucun renseignement sur l'intensité du mélange dans la zone de réaction. Dans leur étude, ils ont montré que la surface spécifique, le volume poreux, la densité et la rétention des ions nitrates dépendent fortement du pH de précipitation.

Hellgardt et Chadwick affirment que la nature des réactifs (nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate) n'influe que très peu la surface spécifique des alumines lorsqu'elles sont préparées au même pH et dans des conditions de vieillissement identiques. Ils précisent qu'une large gamme de surfaces spécifiques (180-410 m²/g) et de diamètres de pores moyens (20-70 Å) peut être obtenue à partir de la précipitation de nitrates d'aluminium par un contrôle des paramètres de précipitation (en particulier le pH de précipitation). Hellgardt et Chadwick pensent que 70 Å constitue une limite supérieure des tailles de pores et que pour obtenir des tailles de pores supérieures, il faut augmenter le temps de mûrissement. Hellgardt et Chadwick indiquent que les alumines développent des distributions de tailles de pores

resserrées et que la taille de pores moyenne est indicative de l'espace entre les particules primaires.

Une étude intéressante faite par Hellgardt et Chadwick concerne l'évaluation du volume micro-poreux de leurs échantillons. Ils rappellent que pour des systèmes micro-poreux/méso-poreux (ce qui est le cas des particules de pseudo-boehmite précipitées), la construction de "t-plots" (cf. Chapitre III) permet de calculer le volume micro-poreux. Ils ont observé que les particules de pseudo-boehmite précipitées en milieu alcalin sont essentiellement méso-poreux alors que les particules de pseudo-boehmite précipitées en milieu acide sont constituées de micro-pores.

Les densités mesurées par Helgardt et Chadwick sont plus faibles que celles données par la littérature pour la boehmite cristallisée, qui vaut : 3.014 g/cm^3 .

Pour les particules de pseudo-boehmite séchées à 120°C pendant 12 h, la densité dépend fortement du pH, variant de 2.2 à $2.6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Pour les particules séchées sous vide à 300°C durant 4 heures, la densité augmente très légèrement avec le pH de précipitation. Les valeurs trouvées varient de 2.65 à $2.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ et sont donc plus élevées qu'avant calcination.

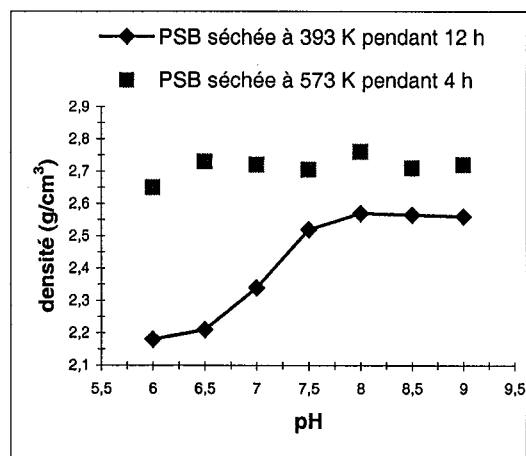


Figure II-10 : Densité des particules de PSB après séchage (Hellgardt et Chadwick, 1998).

II.5. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU VIEILLISSEMENT DE LA PSEUDO-BOEHMITE.

L'objectif de cette partie est de passer en revue les travaux publiés dans la littérature présentant des aspects techniques intéressants dans le domaine du vieillissement des particules de pseudo-boehmite.

Vieillessement des gels d'alumine.

On désigne sous le nom de « vieillissement » une évolution spontanée de la structure des gels d'alumine se manifestant par une amélioration de leur cristallinité.

Le gel d'alumine évolue très lentement à froid, plus rapidement à chaud ; il « vieillit », les cristaux de boehmite grossissent et donnent alors des diffractogrammes de rayons X présentant des pics moins diffus. Les gels d'alumine « vieillissent » plus rapidement en milieu alcalin, surtout à température élevée (Travers, 1947).

Calvet et coll. (1953) ont vérifié en substituant le trichloréthylène aux solutions alcalines diluées que la présence d'eau était indispensable pour assurer le vieillissement rapide des gels d'alumine.

Transformation en suspension en milieu faiblement alcalin des gels amorphes d'alumine en tri-hydroxydes cristallisés : travaux de Papée et coll (1958).

En utilisant exclusivement les réactifs usuels et le milieu aqueux, Papée et coll. ont préparé l'ensemble des gels et hydrates cristallisés d'alumine. Les gels et hydrates cristallisés d'alumine ont été obtenus par précipitation (1) de solutions de nitrate d'aluminium par des solutions de NaOH et de NH₄OH, (2) de sulfate d'aluminium par des solutions de NH₄OH, (3) d'aluminate de sodium par des solutions de HNO₃, de H₂SO₄ et de CO₂ ou (4) par décomposition par l'eau d'aluminium pur convenablement amalgamé. Ils ont étudié ces produits du point de vue de la composition, de la structure cristalline ou pseudo-cristalline et de la texture poreuse en insistant notamment :

- a) sur l'existence d'un gel rigoureusement amorphe ;
- b) sur la physionomie particulière de la pseudo-boehmite qui est le gel d'alumine par excellence ;
- c) sur la constitution des produits complexes où paraissent, outre le gel proprement dit, les tri-hydroxydes cristallisés d'alumine (bayerite, nordstrandite, hydrargillite) ou encore un « trihydrate pseudo-amorphe » de propriétés particulières.

Papée et coll. ont étudié l'évolution d'un gel amorphe en suspension en milieu faiblement alcalin à pH=9 en effectuant des prélèvements à plusieurs instants. Ils ont constaté que les échantillons, après séchage sous vide à 25°C, présentent une surface spécifique d'abord croissante en raison du développement de la pseudo-boehmite, puis décroissante : on assiste alors à la formation de tri-hydroxydes cristallisés. Ainsi ont-ils mis en évidence la séquence suivante : *gel amorphe* → *pseudo-boehmite* → *tri-hydrate*.

Cependant, Papée et coll. précisent qu'une pseudo-boehmite présentant un diagramme de diffraction intense est un produit stable n'évoluant que très difficilement vers les formes mieux cristallisées, même si on la remet en suspension à pH très élevé. De même, si on remet en suspension deux échantillons de même origine, on constate que le gel amorphe se transforme beaucoup plus rapidement que la pseudo-boehmite.

Calvet et coll. ont obtenu des résultats semblables : dans tous leurs essais de vieillissement accéléré, l'évolution du gel n'a jamais atteint la structure de l'hydrargillite, du moins en des proportions notables. La phase boehmite n'a pas été dépassée dans leurs conditions de travail (action pendant 24 h d'eau ou de solutions alcalines à ébullition).

Préparation d'hydroxyde d'aluminium amorphe par précipitation et étude de l'étape de mûrissement : travaux de Lippens (1961).

D'après les travaux de Lippens (1961), les précipités obtenus à partir d'une solution de sel d'aluminium à un pH en dessous de 7.4 sont toujours amorphes aux rayons X. De plus, ces produits sont impurs. Les efforts réalisés pour éliminer ces impuretés font augmenter la cristallinité des produits. Le gel d'hydroxyde amorphe de Lippens a été préparé en précipitant

sous forte agitation à une température de 20°C et à un pH compris entre 6.7 et 6.9 du sulfate d'aluminium dilué avec une solution diluée de NH₃. Ensuite, Lippens a laissé décanter la suspension ainsi obtenue et le liquide clair surnageant a été siphonné. Après, il a re-dilué les particules par de l'eau déminéralisée et corrigé le pH à 7.2 par ajout de NH₃. Après décantation de la suspension ainsi obtenue il a, à nouveau, siphonné le liquide clair surnageant et il a répété cette opération jusqu'à ce qu'aucune trace de sulfate ne puisse être détectée dans l'eau de lavage siphonnée. Après centrifugation le gel est séché lentement à 120 °C. Lippens précise que le produit contient alors 4 à 4.5 moles d'H₂O et 0.3 à 0.4 moles de SO₃ par mole de Al₂O₃. Enfin, Lippens réalise le mûrissement du gel d'hydroxyde amorphe dans une solution de NH₃, à pH maintenu constant et égal à 9 et à une température égale à 30 °C. Ses résultats sont résumés dans le Tableau II-9 :

Temps de mûrissement (h)	g eau/100 g Al ₂ O ₃	g SO ₃ /100g Al ₂ O ₃	Surface Spécifique m ² /g
0	81.3	23.2	< 1
1	40.2	13.1	12
6	33.5	6.3	135
44	27.8	4.0	201
166	26.7	3.5	230

Tableau II-9 : Caractéristiques physiques de la pseudo-boehmite (Lippens, 1961).

D'après ces résultats, il apparaît que la formation de boehmite est accompagnée d'une diminution de la teneur en eau et en SO₃ et d'une augmentation de la surface spécifique.

Importance de l'étape de lavage des particules sur leurs propriétés finales : Travaux de Hellgardt et Chadwick (1998).

Hellgardt et Chadwick ont montré que la teneur en nitrates des précipités d'alumine (exprimée en g de NO₃⁻/m² de surface BET) diminue lorsque le pH augmente.

On observe un point d'inflexion aux alentours de 7.2. Ces résultats démontrent qu'une quantité substantielle d'anions ou de contre-ions (ici NO₃⁻) peuvent être retenus par les précipités, soit dans la structure de la boehmite, soit adsorbés sur les grandes surfaces BET disponibles. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pH est en-dessous du point isoélectrique. Même un lavage rigoureux n'élimine pas totalement ces ions comme cela a été observé par de nombreux autres chercheurs (Montanaro et Guilhot, 1989). Les alumines traitées à 573 K ne contiennent plus de quantité importante de nitrates en raison de la décomposition thermique des nitrates à 530 K.

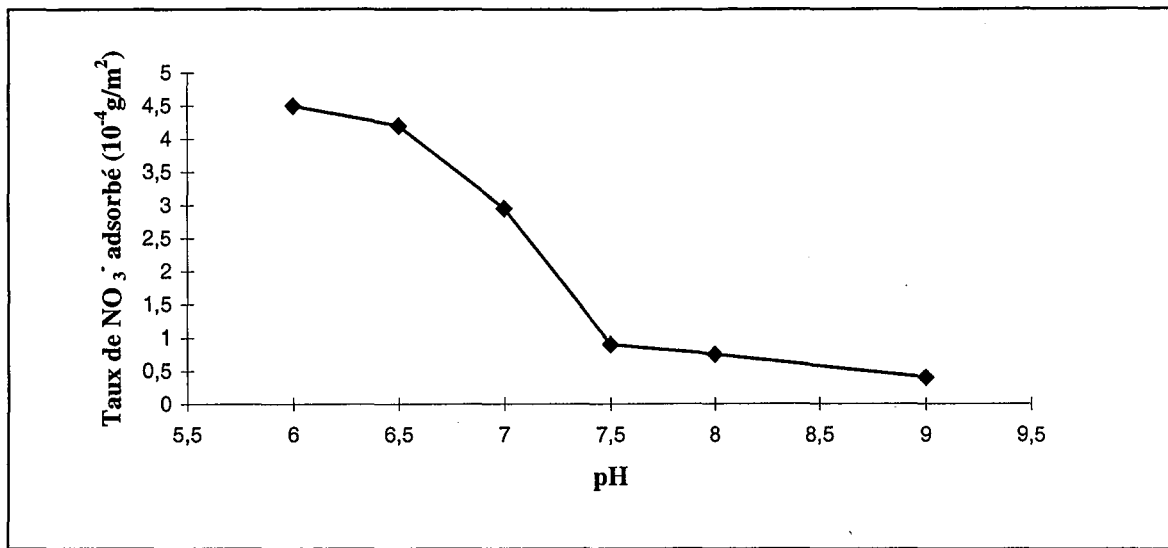


Figure II-11 : Teneur résiduelle en ions NO₃⁻ (Hellgardt et Chadwick, 1998).

Afin de savoir si la rétention de nitrates a un effet sur les propriétés morphologiques des alumines précipitées, de la boehmite a été précipitée par Hellgardt et Chadwick à pH=6 et a été soumise à un lavage rigoureux avec de l'eau bouillante pendant 24 heures. Hellgardt et Chadwick précisent que durant cette procédure une quantité considérable de précipité a été perdue. Le produit restant possédait une très faible quantité de nitrate résiduelle, de l'ordre de 800 ppm, comme le montre le Tableau II-10 :

	boehmite A, procédure de lavage standard	boehmite B, procédure de lavage rigoureuse, 24 h
pH de précipitation	6.0	6.0
taux de nitrate (% mass.)	8	0.08
surface spécifique BET (m ² /g)	182	248
taille moyenne des pores (Å)	16.2	25.3
volume microporeux (cm ³ /g)	0.0384	0.0299
densité (cm ³ /g)	2.652	2.817

Tableau II-10 : Caractéristiques physiques de la pseudo-boehmite (Hellgardt et Chadwick, 1998).

Surface spécifique BET, taille moyenne des pores et densité sont plus élevées pour les alumines ayant un taux de nitrates réduit (ayant par exemple subi un lavage rigoureux).

II.6. RESUME DU CHAPITRE II

Ce deuxième chapitre montre l'importance industrielle considérable occupée par les alumines sous leurs différentes formes. La pseudo-boehmite occupe une place de choix dans l'industrie des catalyseurs et des supports de catalyseurs.

Les différentes formes polymorphiques des alumines sont présentées. La solubilité des alumines est très sensible au pH ; on dit que les hydroxydes d'aluminium présentent un caractère amphotère. Les produits de solubilité des alumines sous leurs différentes formes peuvent être calculés à partir des propriétés thermodynamiques des espèces chimiques impliquées. On peut alors aussi calculer ces produits de solubilité en fonction de la température. Des calculs simples pour y arriver sont présentés dans ce chapitre.

Les propriétés texturales, granulométriques, cristallines et morphologiques des particules précipitées de pseudo-boehmite ont fait l'objet de nombreuses études dont les résultats les plus importants sont présentés dans ce chapitre. Il est intéressant de noter les valeurs des grandeurs caractéristiques de la pseudo-boehmite obtenues par les différents auteurs ainsi que les plages dans lesquelles ces valeurs varient. En revanche, l'influence des paramètres opératoires du procédé de précipitation sur les propriétés des particules de pseudo-boehmite précipitées a été très peu étudiée.

Enfin, certains travaux présentent des études sur le vieillissement ou le mûrissement des suspensions de pseudo-boehmite en fonction de la température, du pH et du temps. Cependant, tous ces travaux restent très qualitatifs. Les résultats les plus intéressants à ce sujet sont passés en revue à la fin de ce chapitre.

NOTATIONS

C^*	Solubilité	mol L^{-1}
D	Diffusivité	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ΔG_f^0	Energie libre standard de formation de corps pur	J/mol
ΔG_r^0	Energie libre standard de réaction	J/mol
ΔH_f^0	Energie standard de formation de corps pur	J/mol
ΔH_r^0	Energie standard de réaction	J/mol
L_{43}	Taille de particule moyenne en masse	μm
n	Paramètre du modèle de Baker et Pearson	-
K_{b1}, K_{b2}	Produits de solubilité des réactions b1 et b2	-
K_e	Constante d'équilibre de l'eau	-
K_{g1}, K_{g2}	Produits de solubilité des réactions g1 et g2	-
K_r	Constante de réaction	-
R	Constante de gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Température	K

Abréviations

DRX	Diffraction aux rayons X	
PSB	Pseudo-boehmite	
tmp	Tours par minute	min^{-1}

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Baker, B. and R.M. Pearson, "Pseudo-boehmite Water Content and Structure," *J. Catal.*, Vol. 33, pp. 265-278, 1974.
- Bortzmeyer, D., Communication personnelle, 1998.
- Calvet, E., P. Boivinet, M. Noel, H. Thibon, A. Maillard and R. Tertian, "Contribution à l'Etude des Gels d'Alumine," *Bull. Soc. Chim. France*, pp. 99-108, 1953.
- Cambbell, F.T., R. Pfefferkarn, J.F. Rounsaville, *Abrasives to Aluminum Oxide*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Verlagsgesellschaft, Germany, Vol. A1, Fifth Ed., 1985.
- Chen, Q., W. Zeng, "Calorimetric Determination of the Standard Enthalpies of Formation of Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$ and Boehmite, $\text{AlOOH}(\text{cr})$," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 56, pp. 1-5, 1996.
- Chen, Q., Y. Xu and L.G. Hepler, "Calorimetric Study of the Digestion of Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$ and Thermodynamics of Aqueous Aluminate Ion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$," *Can. J. Chem.*, Vol. 69, pp. 1685-1690, 1991.
- De Souza Santos, P., R. de Freitas Neves and H. de Souza Santos, "Preparation of Aqueous Sols containing Well-Shaped Boehmite Crystals," *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 271, N° 2, pp. 197-200, 1993.
- Ginsberg, H., W. Huttig and H.Z. Stiehl, *Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 318, pp. 238-256, 1962.
- Hellgardt, K. and D. Chadwick, "Effect of pH of Precipitation on the Preparation of High Surface Aluminas from Nitrate Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 405-411, 1998.
- Hsu, P.H., "Effects of Salts on the Formation of Bayerite versus Pseudoboehmite," *Soil Sci.*, Vol. 103, pp. 101-110, 1967.
- Johnson, M.F.L. and J. Mooi, "The Origin and Type of Pores in Alumina Catalysts," *J. Catal.*, Vol. 10, pp. 342-354, 1968.
- Lippens, B.C., *Structure and Texture of Aluminas*, PhD Thesis, Uitgeverij Waltman-Delft, 1961.
- Lippens, B.C. and J.J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Ed. B.G. Linsen, Acad. Press, London-N.-Y., 1970.
- Mc Ketta, J.J., *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*.
- Mesplède, J. et J.L. Quérel, *Précis de Chimie – Cours et Exercices Résolus*, Bréal Editeur, Montreuil, 1990.
- Misra, C., *Industrial Alumina Chemicals*, Alcoa Technical Center, ACS Monograph 184, 1986.
- Montanaro, L. and B. Guilhot, "Preparation of Microspheres from Alumina-Zircona Sol," *Ceram. Bull.*, Vol. 68, pp. 1017-1020, 1983.
- Music, S., Dragevic, D. and S. Popovic, "Formation of Boehmite via Precipitation from Aqueous Solutions," *Materials Letters*, Vol. 24, pp. 59-64, 1995.

- Ono, T., Y. Ohguchi and O. Togari, "Control of the Pore Structure of Porous Alumina", *Preparation of Catalysts III*, Poncelet G., Grange P., Jacobs P.A. (Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 631-641, 1983.
- Papée, P. and R. Tertian and R. Biaï, "Recherches sur la Constitution des Gels et Hydrates Cristallisés d'Alumine," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Vol. 10, pp. 1301-1310, 1958.
- Pascal, P., A. Chrétien, Y. Trambouze, J.C. Hutter et W. Freundlich, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie, Paris, Tome VI, 1961.
- Robie, R.A., B.S. Hemingway and J.R. Fisher, "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 198.15 K and 1 bar and at high temperatures", *USGS Bull. 1452*, 1979.
- Sawyer, W.H. and H.E. Robson, *US P. 4016107*, April 5, 1977.
- Söhnle, O. and J. Garside, *Precipitation : Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992.
- Su, C. and J.B. Harsh, "Gibbs Free Energies of Formation at 298 K for Imogolite and Bibbsite from Solubility Measurements", *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 58, pp. 1667-1677, 1994.
- Travers A. et F. Clause, "La Nature de l'Alumine Précipitée", *Bull. Soc. Chim. de France*, Vol. Mars-Avril 1947, pp. 209-210, 1947.
- Trimm, D.L. and A. Stanislaus, "The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Supports : a Review", *Appl. Catal.*, Vol. 21, pp. 215-238, 1986.
- Van Straten H.A., B.T.W. Holtkamp and P.L. De Bruyn, "Precipitation from Supersaturated Aluminate Solutions. I. Nucleation and Growth of Solid Phases at Room Temperature", *J. Coll. Int. Sci.*, Vol. 98, No. 2, pp. 342-362, 1984.
- Van Straten H.A., B.T.W. Holtkamp and P.L. De Bruyn, "Precipitation from Supersaturated Aluminate Solutions. II. Role of Temperature", *J. Coll. Int. Sci.*, Vol. 102, No. 1, pp. 260-276, 1984.
- Verdes, G., R. Gout, S. Castet, "Thermodynamic Properties of the Aluminate Ion and of Bayerite, Boehmite, Diaspore and Gibbsite", *Eur. J. Mineral.*, Vol. 4, pp. 767-792, 1992.
- Vogel, R., G. Marcelin and W.L. Kehl, "The Preparation of Controlled Pore Volume," *Appl. Catal.*, Vol. 12, pp. 237-248, 1984.
- Wefers, K. and G. Bell, *Oxides and hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper N°19, Alcoa Laboratories, 1972.
- Wefers, K. and C. Misra, *Oxides and hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper N°19, Revised, Alcoa Laboratories, 1987.
- Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, Fifth Ed., 1984.



Chapitre III

Matériels et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de la pseudo-boehmite

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble des matériels et méthodes utilisés pour étudier le procédé de précipitation de la pseudo-boehmite. Ce chapitre comporte 3 parties.

La première partie du chapitre est consacrée à la présentation des protocoles opératoires du procédé de précipitation de la pseudo-boehmite. Dans la deuxième partie sont détaillés les nouvelles technologies de réacteurs développées dans le cadre de ce travail. Enfin, la troisième partie présente les appareils et les méthodes utilisées pour caractériser le précipité.

Chapitre III

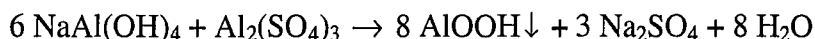
Matériel et méthodes pour la précipitation et la caractérisation de la pseudo-boehmite

Le chapitre III est consacré à la présentation des matériels et méthodes utilisés pour l'étude de la précipitation et de la caractérisation de la pseudo-boehmite. La précipitation est réalisée dans des conditions contrôlées de température, de pH et de concentration des réactifs. Les caractéristiques de la pseudo-boehmite obtenue sont étudiées par des techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission et la spectroscopie infrarouge.

III.1. PROTOCOLE ET MONTAGE EXPERIMENTAUX

III.1.1. Définition de la réaction de précipitation

Les particules de pseudo-boehmite, utilisées comme produit support de notre étude, sont obtenues en mélangeant des solutions aqueuses de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium. L'équation bilan globale de la réaction de précipitation s'écrit sous la forme suivante :



III.1.2. Réactifs utilisés

Les réactifs choisis pour réaliser la précipitation de la pseudo-boehmite sont :

- le sulfate d'aluminium
- l'aluminate de sodium.

Les concentrations initiales des réactifs utilisés sont donnés dans le Tableau III-1.

Sulfate d'Aluminium : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	112 g/L en Al_2O_3 298,4 g/L en sulfates
Aluminate de Sodium : NaAl(OH)_4	319 g/L en Al_2O_3 280,7 g/L en Na_2O $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rapport molaire) $\cong 1.44$

Tableau III-1 : Concentrations initiales de réactifs.

A ce niveau, il est important de signaler que les solutions d'aluminate de sodium sont INSTABLES dans les conditions suivantes :

- en présence d'impuretés
- lorsque la quantité de soude en présence est insuffisante
- aux fortes dilutions

Par conséquent, les réactifs dilués doivent être préparés juste avant une expérience, sinon il apparaît des précipités au sein des solutions d'aluminate de sodium.

La viscosité à 25 °C, la densité à 25 °C et le pH des réactifs aux concentrations initiales sont donnés dans le Tableau III-2. Notons que la viscosité et la densité du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium varient approximativement de façon linéaire avec leurs concentrations (Marcant, 1998).

<i>produit</i>	viscosité	densité	pH
<i>Sulfate d'Aluminium</i>	4 mPa.s	1.25	2.2
<i>Aluminate de Sodium</i>	15 mPa.s	1.45	13.6

Tableau III-2 : Densité et viscosité des réactifs à 25 °C.

III.1.3. Concentration des réactifs

Afin de connaître avec précision la concentration des solutions de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium, il est nécessaire de procéder à un dosage volumétrique des ions Al^{3+} . Le matériel et les produits chimiques nécessaires pour ce dosage sont donnés dans le Tableau III-3.

<u>Matériel nécessaire :</u>	<u>Produits chimiques nécessaires au dosage :</u>
<ul style="list-style-type: none">• 2 burettes graduées• 1 b�cher• 1 pipette de 1 mL• 1 plaque chauffante• 1 agitateur magnétique• du papier indicateur de pH	<ul style="list-style-type: none">• HCl dilué• acétate de sodium• EDTA• $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$• indicateur coloré : orangé de xylénol

Tableau III-3 : Matériel et produits chimiques nécessaires au dosage des ions Al^{3+} .

Concentration des réactifs du dosage :

L'EDTA utilisé est sous la forme sel disodique à deux molécules d'eau (de formule brute $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ et de masse moléculaire 372.24 g/mol) car celle-ci se dissout assez facilement dans l'eau. La concentration utilisée est de 74.448 g/L d'EDTA, ce qui correspond à 0.2 mol/L.

Le sulfate de zinc (de formule brute $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ et de masse moléculaire 287.54 g/mol) est utilisé à la concentration de 57.508 g/L, ce qui correspond à 0.2 mol/L.

Principe du dosage :

Il s'agit d'une méthode volumétrique : dosage en retour par l'EDTA.

- 1/ Prélever l'échantillon d'aluminium ; diluer mais ne pas dépasser 70 mL.
- 2/ Rajouter de l'EDTA en excès.
- 3/ Vérifier si le pH est inférieur à 4 ; sinon rajouter de l'HCl dilué.
- 4/ Porter la solution à ébullition rapide.
- 5/ Refroidir.
- 6/ Ajuster le pH entre 5 et 6 par ajout d'acétate de sodium.
- 7/ Mettre une pastille d'orangé de xylénol. Faire le dosage en retour par le $ZnSO_4$: on atteint le virage lorsque l'on passe du jaune au violet.

Dosage du sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) :

- * Prélever 1 mL d'échantillon.
- * Diluer avec de l'eau.
- * L' équivalence est obtenue pour ± 10 mL d'EDTA (si $C_{Al_2(SO_4)_3} \cong 0.8$ mol/L).

La concentration en sulfate d'aluminium est :

$$C_{Al_2(SO_4)_3} = 0.5 \times (C_{EDTA}V_{EDTA} - C_{ZnSO_4}V_{ZnSO_4}) \quad (III-1)$$

Dosage de l'aluminate de sodium (NaAl(OH)₄) :

* Prélever 1 mL d'échantillon.

* Diluer avec de l'eau.

* L'équivalence est obtenue pour ± 30 mL d'EDTA (si $C_{NaAl(OH)_4} \cong 6 \text{ mol/L}$).

La concentration en aluminate de sodium est :

$$C_{NaAl(OH)_4} = (C_{EDTA}V_{EDTA} - C_{ZnSO_4}V_{ZnSO_4}) \quad (III-2)$$

III.1.4. Conditions opératoires de précipitation

Un problème important lié à l'opération continue de précipitation de la pseudo-boehmite est la prise en masse et la formation de gels ; ceci conduit au bouchage et au colmatage du réacteur, phénomènes qu'il faut toujours éviter. Les paramètres opératoires standards adoptés pour éviter ces phénomènes de prise en masse et de formation de gel sont résumés dans le Tableau III-4.

	<i>débit volumique</i>	<i>concentrations</i>	<i>débit molaire</i>
<i>Sulfate d'Aluminium</i>	57.5 mL/min	0.784 mol Al ₂ SO ₄ /L	0.045 mol/min
<i>Aluminate de Sodium</i>	30 mL/min	5.686 mol Na(Al(OH) ₄)/L	0.170 mol/min
<i>Soude</i>	30 mL/min	2.502 mol NaOH/L	0.075 mol/min
<i>Eau</i>	162.5 mL/min	(deminéralisée)	

Tableau III-4 : Conditions opératoires standards de précipitation de la pseudo-boehmite.

Ces conditions opératoires standards ont servi comme base de départ pour l'ensemble des expériences de précipitation de la pseudo-boehmite. Les débits molaires (0.045 mol/min et 0.170 mol/min pour respectivement le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium) sont des paramètres invariants. Plus précisément, si on dilue les réactifs (le débit d'eau diminuant alors en conséquence) on adapte les débits volumiques de telle sorte que le rapport des débits molaires reste inchangé.

Les concentrations des solutions d'aluminate de sodium et de sulfate d'aluminium sont déterminées par un dosage complexométrique en retour par l'EDTA (cf. paragraphe III.1.3.).

La température et le pH ont été fixés pour toutes les expériences aux valeurs suivantes :

Température : 72 ± 4 °C

pH : 8.9 ± 0.3 à 75 °C

III.1.5. Paramètres opératoires et domaines étudiés

Les paramètres opératoires que l'on a fait varier pour une géométrie de réacteur donnée sont les suivants :

- concentrations des réactifs
- débits volumiques des réactifs
- temps de passage du réacteur
- dilution de la suspension par de l'eau déminéralisée
- points d'alimentation des réactifs
- énergie dissipée dans le réacteur (vitesse d'agitation)

Nous avons exploré les domaines suivants, toutes géométries de réacteurs confondues (pour plus de détails, cf. Tableaux V-2, V-4 et V-6) :

- $0.1 \text{ mol Al}_2\text{SO}_4/\text{L} < \text{concentration Ca (en Al}_2\text{SO}_4) < 0.80 \text{ mol Al}_2\text{SO}_4/\text{L}$
- $0.40 \text{ mol NaAl(OH)}_4/\text{L} < \text{concentration Cb (en NaAl(OH)}_4) < 6 \text{ mol NaAl(OH)}_4/\text{L}$
- $5 \text{ min} < \text{temps de passage } \tau < 20 \text{ min}$
- $5 \text{ s}^{-1} \text{ (300 tours par minute)} < \text{vitesse de rotation } N < 50 \text{ s}^{-1} \text{ (3000 tours par minute)}$
- $20 \text{ g AlOOH} / \text{L} < \text{concentration de la suspension } C_S < 76 \text{ g AlOOH} / \text{L}$
- points d'alimentation des réactifs : cf. Figures V-4, V-5 et V-6.

III.1.6. Montage expérimental

Le réacteur de précipitation doit être opéré à $72 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui nécessite d'y associer un bain thermostaté maintenant la température du réacteur constante. Par ailleurs, les réactifs sont préchauffés au moyen d'un échangeur de chaleur avant d'entrer dans la zone de mélange. Les réactifs sont alimentés dans le réacteur à partir de bidons de stockage bien homogénéisés avant chaque expérience par l'intermédiaire de pompes péristaltiques. Les débits sont ré-étalonnés avant chaque expérience.

Le pH est mesuré en continu à l'aide d'une électrode Xérolyt Ingold METTLER TOLEDO (capable de fonctionner jusqu'à des températures de $120 \text{ }^\circ\text{C}$) relié à un pH-mètre Tacussel PHN330T.

La température est mesurée en continu par une sonde de température Pt 100 connectée à un indicateur numérique, ce qui permet de vérifier que la température est bien constante.

La Figure III-1 représente le schéma de process de l'installation.

Un réacteur de mûrissement est installé en sortie de précipiteur. Ce réacteur fermé nous a permis d'étudier l'influence du temps de mûrissement ainsi que de la température et du pH sur l'évolution des propriétés des particules.

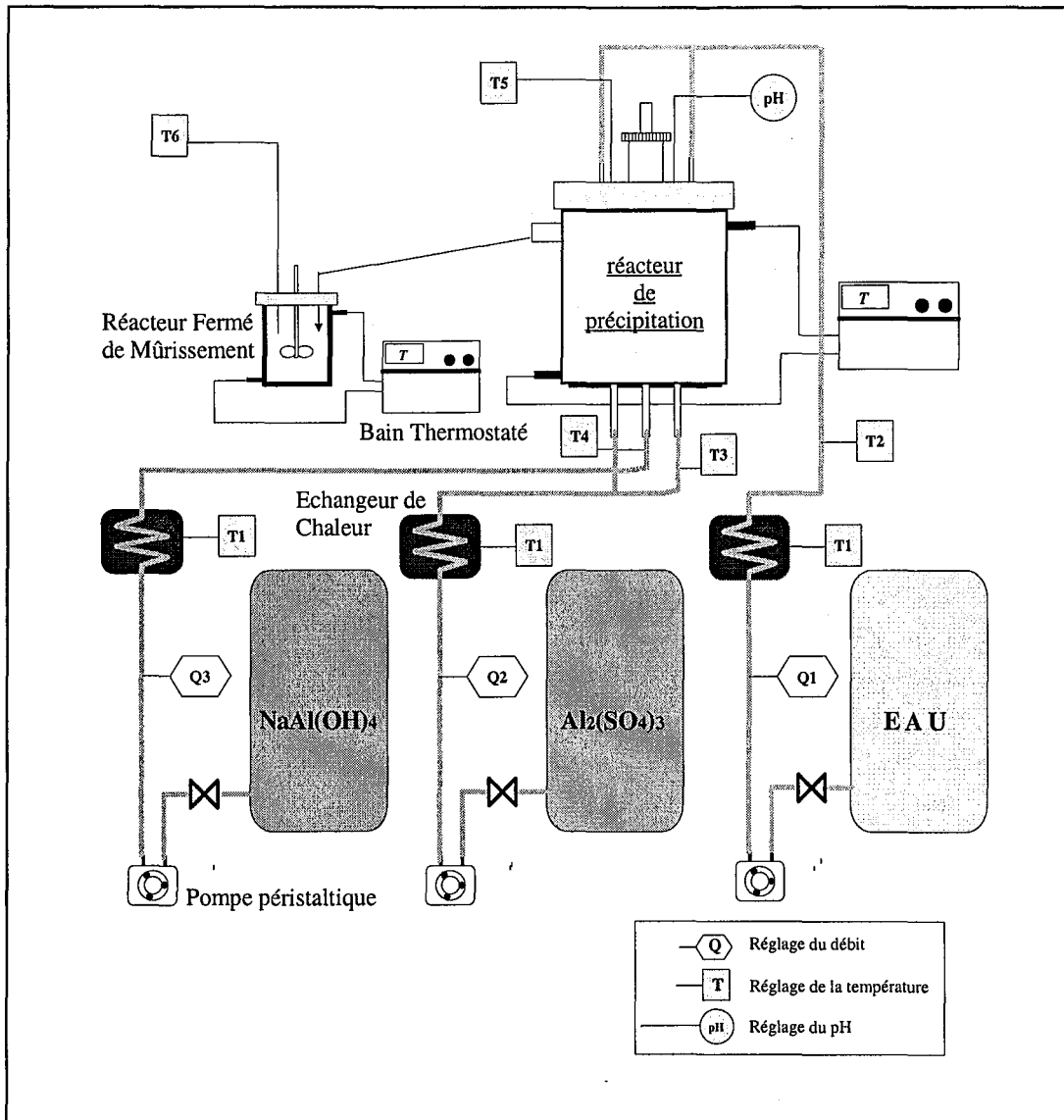


Figure III-1 : Montage expérimental du procédé de précipitation de la pseudo-boehmite avec le Réacteur à Disque Tournant.

III.1.7. Préparation et déroulement d'une manipulation

Nous indiquons ci-après les différentes étapes à suivre pour réaliser une expérience de précipitation.

1. La première étape consiste à préparer les réactifs. Pour cela, on dispose des réactifs de départ de concentration connue.
2. Ces réactifs sont dilués de façon à travailler dans les conditions requises pour l'expérience. Pour connaître la concentration de ces réactifs, on procède à un dosage. Le dosage mis en œuvre est présenté au paragraphe III.1.3.
3. Au départ, le réacteur est rempli d'eau déminéralisée. La mise en route des bains thermostatés se fait 30 minutes avant le début de l'expérience de façon à ce que les températures de l'échangeur de chaleur et du réacteur aient le temps de se stabiliser.

4. On procède ensuite à l'étalonnage des pompes péristaltiques par empotage. Il est nécessaire de le refaire à chaque fois car les débits avec lesquels nous travaillons doivent être précis et une petite modification de la position du variateur des pompes entraîne une variation sensible du débit, ce qui a pour conséquence de modifier le pH.
5. Etalonnage du pH-mètre.
6. Une fois ces cinq premières étapes effectuées, l'installation est prête et l'expérience peut commencer. On met alors simultanément toutes les pompes péristaltiques en route et on termine le réglage fin des débits en contrôlant la valeur du pH. On vérifie aussi si la température du réacteur est à la bonne valeur.
7. Pour parvenir à la stabilisation des phénomènes lors d'une expérience en continu, on considère de façon habituelle un temps t_{stab} , fonction d'une constante de temps, ici du temps de passage $\tau = V/Q$:
 - Pour un processus physique (de 1^{er} ordre) : $t_{stab} = 5\tau$
 - Pour un processus chimique rapide : $t_{stab} = 10\tau$
 - Pour une cristallisation, on peut atteindre : $t_{stab} = 15 \text{ à } 20\tau$Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire avec des temps de passage de l'ordre de 5 à 20 minutes, nous devrions procéder à des expériences de 3 à 5 heures. Cependant, on a observé (par comparaison des analyses des produits obtenus au bout de différents temps de passage) qu'une stabilisation des phénomènes est obtenue pour des valeurs sensiblement inférieures, de l'ordre de 9 à 10 τ . Ceci est sans doute dû à la rapidité de la réaction. Ainsi, la durée d'une expérience est de l'ordre de 1 à 3 heures suivant le temps de passage.
8. Durant la manipulation, on vérifie les paramètres opératoires suivants (cf. Fig. III-1) :
 - Les températures T1, T2, T3, T4, T5 et T6 ;
 - Les débits Q1, Q2 et Q3 ;
 - Le pH.
9. Avant la fin de certaines expériences de précipitation, le réacteur de mûrissement est rempli à partir de la surverse du réacteur de précipitation. Le mûrissement s'effectue en réacteur fermé à une température fixée et durant un temps fixé. On réalise des échantillonnages avant et après le mûrissement qui seront lavés, filtrés et séchés suivant un protocole précisé dans le paragraphe suivant. Pour l'analyse au granulomètre à diffraction laser, on utilise directement des échantillons issus de la suspension du précipiteur.
10. La dernière partie de l'expérience consiste à démonter l'installation afin de nettoyer le réacteur et de rincer les tubes d'alimentation.

III.1.8. Protocole de lavage, de filtration et de séchage des échantillons

On prélève 40 mL de suspension à 70 g/L que l'on lave sur un support de filtration classique avec 560 mL d'eau déminéralisée. Pour les suspensions à 35 g/L, on échantillonne 80 mL de suspension que l'on lave avec 520 mL d'eau déminéralisée. Chaque gramme de produit est

donc lavé avec approximativement 200 g d'eau déminéralisée. Le gâteau de filtration est ensuite séché à l'étuve à 40 °C sous vide pendant 3 à 4 jours.

III.2. TECHNOLOGIES DE REACTEURS ETUDIEES

III.2.1. Le réacteur standard muni d'une turbine Rushton

Les caractéristiques géométriques du réacteur standard muni d'une turbine Rushton sont présentés dans les Figures III-2 et III-3.

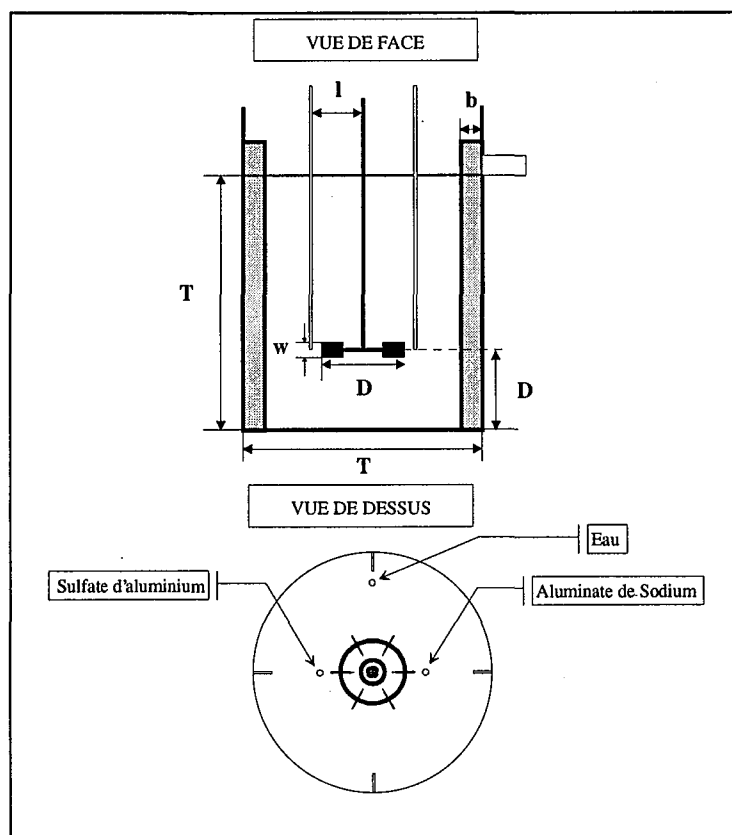


Figure III-3 : Réacteur standard muni d'une turbine Rushton.

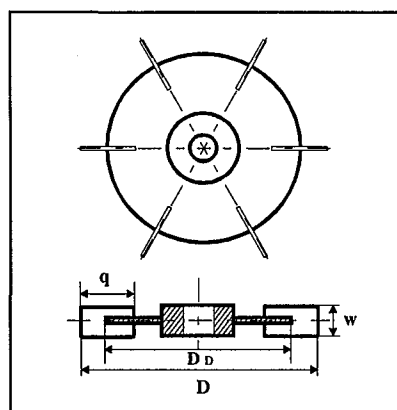


Figure III-2 : Turbine Rushton.

$$D_D = 3D/4$$

$$w = D/5$$

$$q = D/4$$

Dans ce travail, on a :

$$T = 0.15 \text{ m}$$

$$D = T/3 = 0.05 \text{ m}$$

$$D_D = 0.0375 \text{ m}$$

$$w = 0.01 \text{ m}$$

$$q = 0.0125 \text{ m}$$

Ce réacteur est un réacteur de configuration standard que l'on a utilisé dans le cadre de ce travail comme réacteur de précipitation (cf. Chapitres V et VI) ainsi que comme réacteur de validation de la réaction test de micromélange (cf. Chapitre IV).

Il a été utilisé pour la précipitation du gel d'alumine amorphe ainsi que pour la précipitation de particules de pseudo-boehmite dans les conditions opératoires standard.

III.2.2. Le réacteur à disque tournant

Le Réacteur à Disque Tournant (cf. Fig. III-4) peut être représenté par deux zones de mélange : la première étant délimitée par le fond de la cuve par où arrivent les réactifs, la seconde étant le volume situé au-dessus du disque. Cette séparation provient du fait que le diamètre du disque est important par rapport au diamètre interne du réacteur. L'agitateur constitue ainsi une barrière physique entre la zone inférieure (qui constitue une zone de mélange confinée et qui est le siège des phénomènes de nucléation) et la zone supérieure (qui constitue une zone modérément mélangée où se produiront essentiellement les phénomènes de vieillissement des particules).

Les paramètres géométriques du réacteur à disque tournant que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la hauteur h du disque par rapport au fond du réacteur
- la distance r des tubes d'alimentation de la zone confinée par rapport au centre.

Les paramètres opératoires du réacteur à disque tournant que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la vitesse de rotation N du disque tournant
- les débits d'alimentation des réactifs (Q_a et Q_b).

Indiquons ci-dessous les avantages et les inconvénients du Réacteur à Disque Tournant :

AVANTAGES

- la grande surface du disque isole la zone de nucléation et crée ainsi une Zone de Mélange Confinée (ZMC) où règne une forte sursaturation
- la géométrie plane du disque évite les phénomènes de brisure et d'attrition des cristaux
- la localisation des points d'alimentation dans la ZMC permet de réaliser le mélange dans un petit volume parfaitement défini. De ce fait, la distribution de concentrations de réactifs est très stable dans le temps, ce qui permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des résultats

INCONVENIENTS

- le disque constitue une pièce en métal massif : il s'agit d'une pièce lourde nécessitant un moteur d'agitation puissant et disposant d'un fort couple.
- la zone confinée créée par le disque et soumise à des sursaturations élevées peut être sujette à un entartrage qu'il convient dans la pratique industrielle de limiter autant que possible. Toutefois, il est possible de réduire et même de supprimer l'encrassement de la ZMC en optimisant les paramètres opératoires.

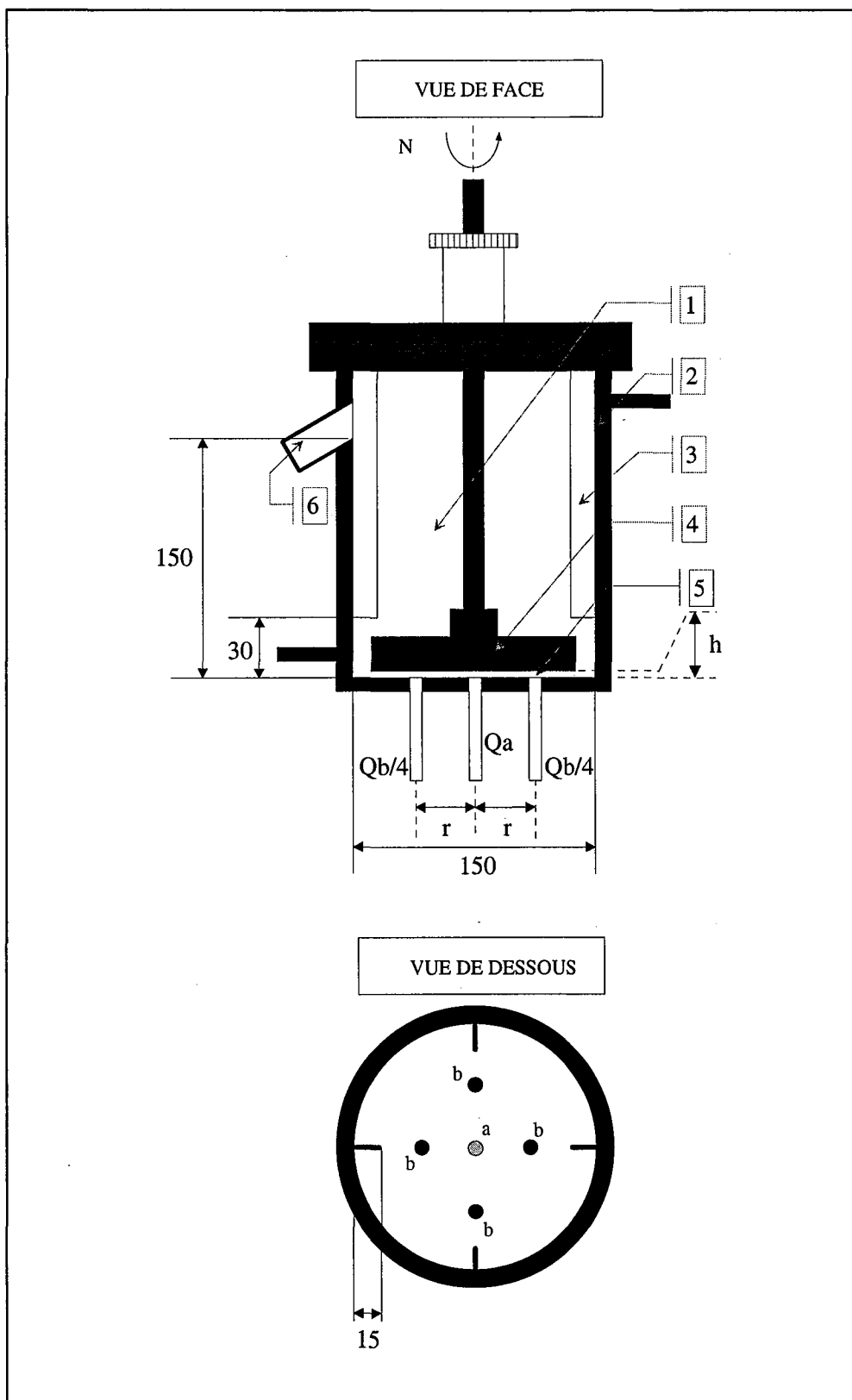


Figure III-4 : Réacteur à Disque Tournant. - 1. Zone parfaitement agitée ; 2. Double enveloppe ; 3. Chicane ; 4. Disque tournant ; 5. Zone de Mélange Confinée (ZMC) ; 6. Surverse. Les dimensions indiquées sont exprimées en mm.

III.2.3. Le réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur

Le réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur (cf. Fig. III-5) est en fait une variante du RDT, où le disque tournant est remplacé par une turbine Rushton. Ce réacteur est caractérisé par deux modifications par rapport au réacteur à géométrie standard :

- L'alimentation des réactifs se fait par le fond du réacteur. Ceci présente l'avantage suivant : les tubes d'alimentation ne sont pas intrusifs donc ne perturbent pas l'écoulement et, en outre, ne présentent pas une surface étrangère susceptible de s'encrasser.
- La turbine Rushton est située juste au-dessus du fond du réacteur : on a $h = 3$ mm au lieu de $h = D$ comme pour un réacteur standard.

Les paramètres géométriques du réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la hauteur h de la turbine Rushton par rapport au fond du réacteur
- la distance r des tubes d'alimentation de la zone confinée par rapport au centre.

Les paramètres opératoires du réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la vitesse de rotation N de la turbine
- les débits d'alimentation des réactifs (Q_a et Q_b).

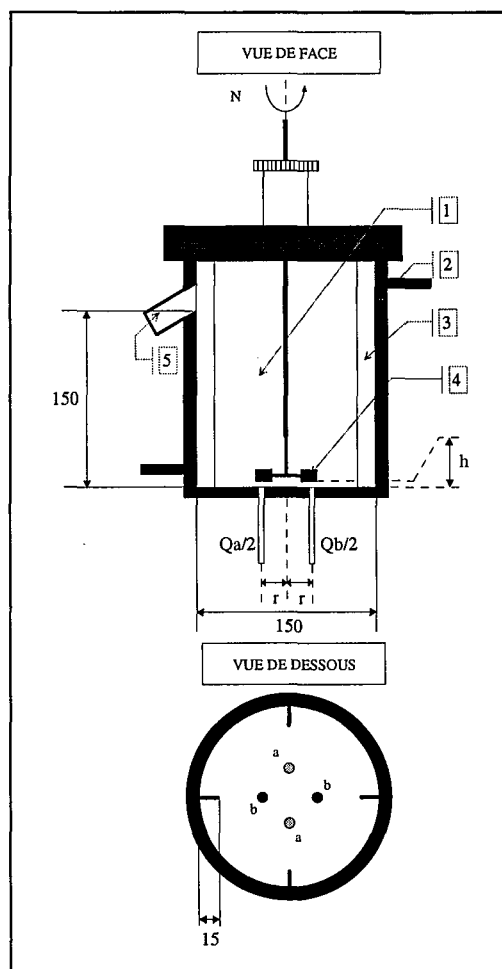


Figure III-5 : Le réacteur chicané muni d'une turbine Rushton avec alimentation par le fond du réacteur - 1. Zone parfaitement agitée ; 2. Double enveloppe ; 3. Chicanes ; 4. Turbine Rushton ; 5. Surverse. Les dimensions indiquées sont exprimées en mm.

III.2.4. Le réacteur à effet vortex

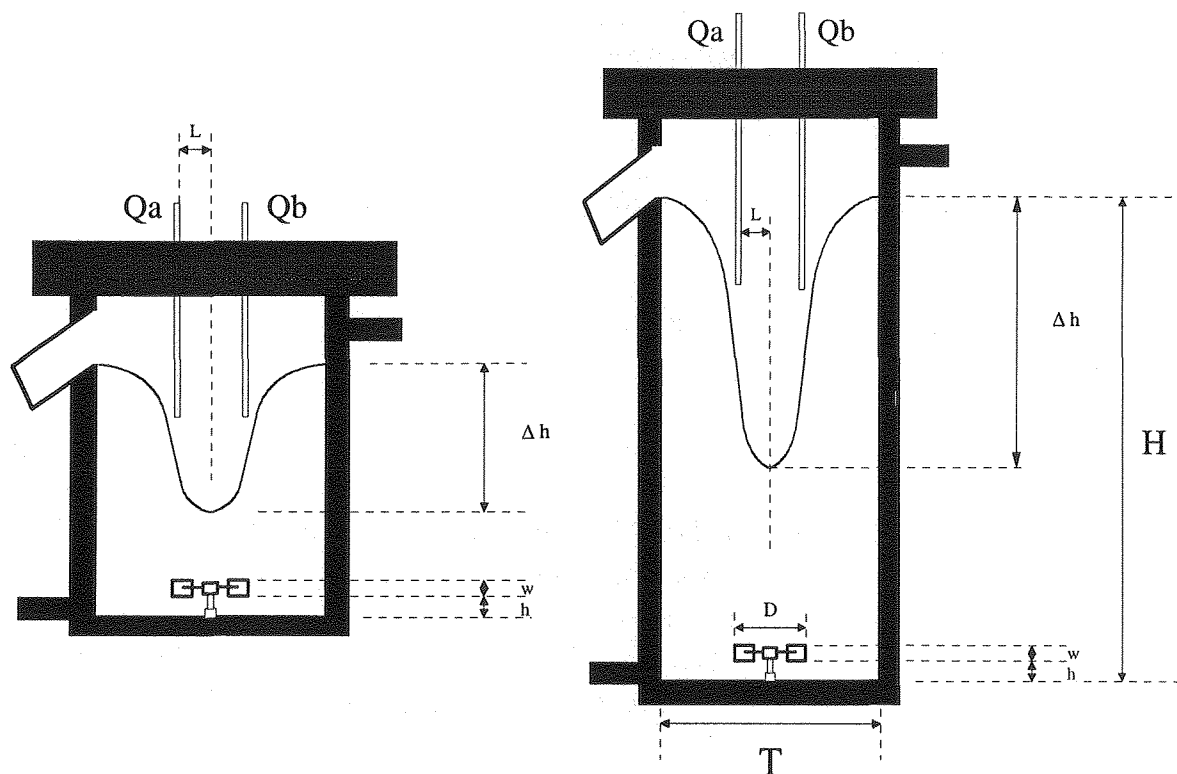


Figure III-6 : Les réacteurs à effet vortex avec $H = T$ et $H = 2T$.

Le précipiteur à effet vortex (cf. Figure III-6 et Annexe A2) présente un caractère spécifique dû au vortex, phénomène qui se développe en cuve agitée en l'absence de chicanes. Il est pourtant de coutume, pour les précipiteurs classiques, de se préserver de ce phénomène. En effet, la présence d'un vortex dans une cuve agitée est souvent considérée comme étant néfaste pour assurer un bon macromélange dans la cuve agitée (Midoux, 1996). Pourtant ce type de réacteur mérite d'être étudié plus en détail car son utilisation peut se révéler être très intéressante dans l'industrie chimique (Markopoulos et Kontogeorgaki, 1995). En outre, Eysseric-Emile (1994) a montré, dans le cadre de sa thèse, les avantages du vortex dans la précipitation des oxalates.

L'étude de la structure des écoulements dans un réacteur à effet vortex a mis en évidence deux zones (Nagata, 1975) : une zone de vortex forcé et une zone de vortex libre. Si on introduit les réactifs dans la zone de vortex forcé, alors on introduit les très hauts niveaux de sursaturation loin des parois, du mobile d'agitation et du fond du réacteur. On peut ainsi réduire de façon importante les phénomènes d'encrassement du réacteur. La zone de vortex forcé est alors utilisé pour assurer la nucléation et la zone de vortex libre pour assurer l'évolution ultérieure des cristaux (croissance, agglomération, mûrissement, etc.). Par ailleurs, Eysseric-Emile (1994) a montré que les particules de taille inférieure à $50 \mu\text{m}$ sont "traceurs du liquide". Ainsi, ces fines particules restent confinées dans la zone de vortex forcé et par conséquent, cette zone du réacteur peut jouer correctement son rôle de zone de nucléation.

Les paramètres géométriques du réacteur à effet vortex que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la hauteur h de la turbine Rushton par rapport au fond du réacteur
- la hauteur de la surverse du réacteur
- la position des tubes d'alimentation.

Les paramètres opératoires du réacteur à effet vortex que l'on peut faire varier sont les suivants :

- la vitesse de rotation N de la turbine
- les débits d'alimentation des réactifs (Q_a et Q_b).

III.2.5. Le réacteur à jets lamellaires

Ce dispositif de mélange crée des jets plans (des films liquides) qui se mettent en contact par impact sous un angle fixé d'avance. Après leur impact sous un angle de 30° , le temps de mélange de tels dispositifs de mélange peut atteindre de 0.1 ms à quelques ms (Plasari, 1998). Ce type de dispositif a une perte de charge faible (0.3 – 0.8 bar) et il faut l'utiliser avec de forts débits d'alimentation afin d'introduire un maximum d'énergie cinétique lors de l'impact des nappes.

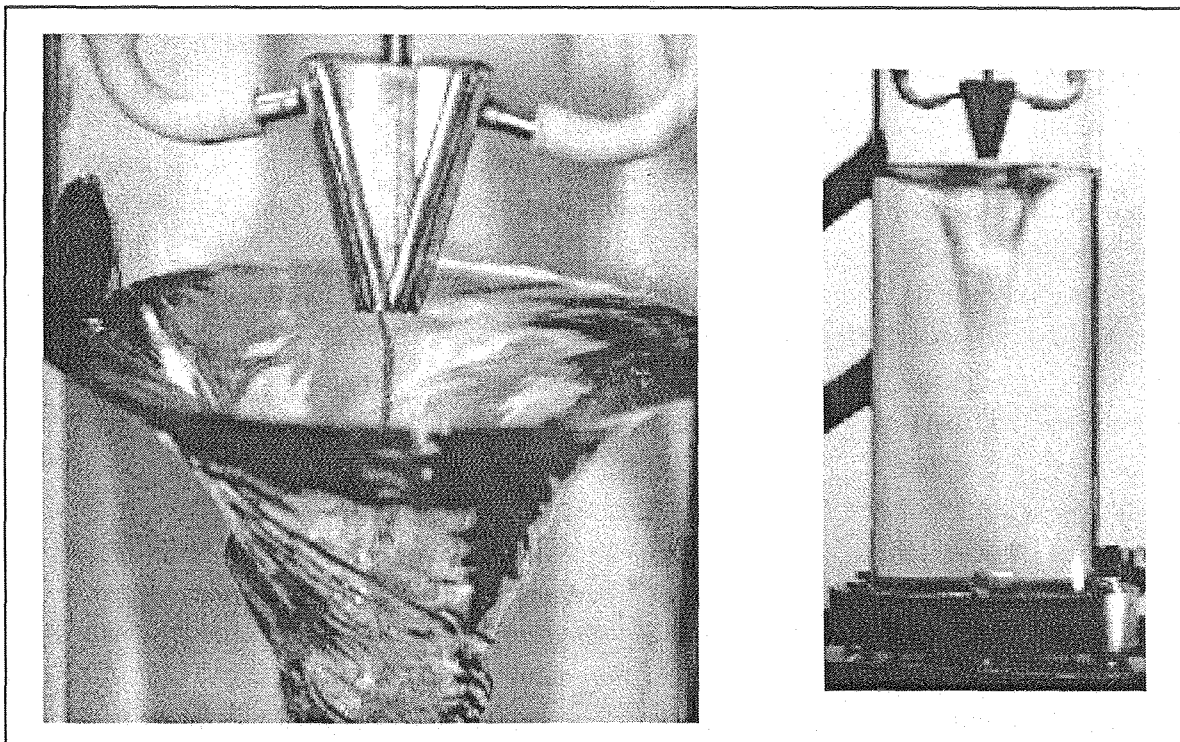


Figure III-7 : Le dispositif des Jets Lamellaires utilisé avec le réacteur à effet vortex.

Le dispositif des jets lamellaires est utilisé dans le réacteur à effet vortex avec alimentation en surface et au centre de la zone de vortex forcé. Les dimensions de la taille des fentes

rectangulaires sont les suivantes : 0.5 mm × 4 mm. Nous avons utilisé ce dispositif de mélange avec des débits de 480 mL/min par buse, ce qui correspond à une vitesse superficielle d'éjection de 4 m/s.

III.3. CARACTERISATION DES PARTICULES

La caractérisation des particules est une étape essentielle dans l'étude de l'influence des conditions opératoires d'un procédé sur les propriétés des particules obtenues. Dans le cas présent, la caractérisation de la pseudo-boehmite demande un nombre de mesures important, faisant appel à de nombreuses techniques d'analyse, qui seront détaillées dans la suite du texte.

III.3.1. Analyse granulométrique

III.3.1.1. Appareillage

Pour les analyses granulométriques, nous avons utilisé des granulomètres à diffraction laser, plus précisément, les Malvern Mastersizer MS 1000 et S du LSGC. Il s'agit d'appareils permettant d'observer des particules dont les tailles varient entre 0.1 et 600 µm pour le Malvern MS 1000 (modèle 90) et 0.05 et 3500 µm pour le Malver Mastersizer S (modèle 98).

III.3.1.2. Principe de l'appareil

Chaque particule diffracte la lumière du laser néon-hélium avec une intensité et un angle qui lui est propre et qui dépend de sa taille. Une petite particule diffracte le rayon lumineux avec un angle plus grand qu'une grosse particule. N'importe quel liquide incolore peut être utilisé. La dimension des particules mesurées par cette méthode est comprise entre 0.05 et 3500 µm. On obtient la distribution de tailles en % volumique.

III.3.1.3. Distribution de taille en masse des particules

Le Malvern Mastersizer n'indique pas directement les distributions de taille des particules mais leurs fractions volumiques dans différentes classes de taille. Ainsi, pour chaque classe de taille $[L_{i-1}, L_i]$, le Malvern Mastersizer donne la fraction volumique (et en multipliant par la densité, la fraction massique) de cristaux pour chaque classe i :

$$\Delta M(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0} \quad (\text{III-3})$$

avec :

$$\bar{L}_i = \frac{L_{i-1} + L_i}{2} \quad (\text{III-4})$$

La distribution de taille de particules en masse (ou en volume) $g(L)$ est donnée par :

$$g(L) = \frac{1}{M_0} \frac{dM}{dL} \quad (\text{III-5})$$

A partir des fractions massiques des particules $\Delta M_i / M_0$ dans les classes $[L_{i-1}, L_i]$ données par le granulomètre laser, on fait l'approximation suivante :

$$g(\bar{L}_i) \approx \frac{\Delta M_i}{M_0} \frac{1}{\Delta L_i} \quad (\text{III-6})$$

avec :

$$\Delta L_i = L_i - L_{i-1} \quad (\text{III-7})$$

On obtient ainsi la distribution de taille en masse de façon discrète. M_0 est la masse totale des particules et ΔM_i la masse des particules de taille comprise dans la classe $[L_{i-1}, L_i]$

III.3.1.4. Taille moyenne et coefficient de variation

A partir de la distribution en masse $g(L)$, on peut obtenir la taille moyenne en masse (ou en volume) par la définition suivante :

$$L_{43} = \int_0^{\infty} L g(L) dL \quad (\text{III-8})$$

A partir des résultats fournis par le granulomètre laser, on peut alors estimer la taille moyenne en masse par :

$$L_{43} = \sum_i \bar{L}_i g(\bar{L}_i) \Delta L_i \quad (\text{III-9})$$

La variance en masse (ou en volume), qui traduit la dispersion de la population autour de la taille moyenne, est déduite de la distribution en masse par :

$$\sigma_m^2 = \int_0^{\infty} (L - L_{43})^2 g(L) dL \quad (\text{III-10})$$

A partir des résultats fournis par le granulomètre laser, on peut alors estimer la variance en masse par :

$$\sigma_m^2 \approx \sum_i (\bar{L}_i - L_{43})^2 g(\bar{L}_i) \Delta L_i \quad (\text{III-11})$$

Le Coefficient de Variation CV, utilisé couramment dans l'industrie pour caractériser la largeur de la distribution est donnée par :

$$CV = \frac{\sigma_m}{L_{43}} \quad (\text{III-12})$$

III.3.1.5. Détermination de la distribution de taille en nombre

La masse de particules par unité de volume dans l'intervalle $[L, L+dL]$ est donnée par :

$$dM = \phi_v \rho L^3 dN \quad (\text{III-13})$$

Avec $dN=n(L) dL$, nombre de particules par unité de volume dans l'intervalle considéré. On obtient donc :

$$dM = \phi_v \rho L^3 n(L) dL \quad (\text{III-14})$$

La masse totale de cristaux par unité de volume est donnée par :

$$M_0 = \phi_v \rho \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL \quad (\text{III-15})$$

La distribution de taille des cristaux en masse $g(L)$, donnée par l'équation (III-3), peut donc s'écrire en remplaçant dM et M_0 par leurs expressions données par (III-12) et (III-13) sous la forme suivante :

$$g(L) = \frac{L^3 n(L)}{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} \quad (III-16)$$

Donc :

$$n(L) = \frac{g(L)}{L^3} \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL \quad (III-17)$$

La concentration massique du solide en suspension est donnée par :

$$C_s = \phi_v \rho \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL \quad (III-18)$$

D'où :

$$n(L) = \frac{C_s}{\phi_v \rho} \frac{g(L)}{L^3} \quad (III-19)$$

avec : C_s : concentration de la suspension (kg de solide/m³ de filtrat)
 ρ : densité des particules (kg/m³)
 ϕ_v : facteur de forme volumique (-)

III.3.1.6. Distribution de taille cumulative (en masse)

Souvent, dans la pratique industrielle, on utilise la distribution de taille cumulative donnée par la relation :

$$P(L) = \int_0^L g(l) dl \quad (III-20)$$

La distribution de taille $g(L)$ est une distribution dite différentielle car elle représente le titre massique par unité de taille tandis que la distribution de taille $P(L)$ est une distribution dite intégrale car elle représente le titre massique de toutes les fractions dont les tailles varient de 0 à L . Le granulomètre laser donne également la distribution cumulée en masse obtenue par l'approximation de l'intégrale (III-18) :

$$P(L_k) = \sum_{i=1}^k g(\bar{L}_i) \Delta L_i = \sum_{i=1}^k \frac{\Delta M_i}{M_0} \quad (III-21)$$

A partir de la distribution de taille cumulative, on peut rapidement déterminer deux grandeurs caractéristiques de la distribution :

- La médiane, notée $L_{P=50\%}$ représente la taille qui coupe la distribution en deux parties égales : 50% en masse du produit possède une taille en dessous de la médiane et 50% au-dessus. Dans le cas des distributions symétriques, la médiane est égale à la moyenne.
- Le span est un paramètre (calculé par le granulomètre laser) qui caractérise l'étendue de la distribution :

$$span = \frac{L_{P=90\%} - L_{P=10\%}}{L_{P=50\%}} \quad (III-22)$$

Dans le cas d'une distribution de Gauss, on a (Plasari, 1998) :

$$CV = \frac{span}{2.56} \quad (III-23)$$

Le Tableau III-5 résume les principales types de distributions de tailles de particule.

Fonction	Description	Unité	Expression
$P(L_k)$	Distribution cumulée en masse	%	$P(L_k) = \sum_{i=1}^k \frac{\Delta M_i}{M_0}$
$\Delta M(\bar{L}_i)$	Distribution différentielle en masse	%	$\Delta M(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0}$
$g(\bar{L}_i)$	Densité de population de la distribution en masse	μm^{-1}	$g(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0} \frac{1}{\Delta L_i}$
$n(\bar{L}_i)$	Densité de population de la distribution en nombre	$\mu\text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$	$n(\bar{L}_i) = \frac{C_s}{\phi_v \rho} \frac{g(\bar{L}_i)}{\bar{L}_i^3}$

Tableau III-5 : Tableau récapitulatif des différentes distributions de taille des particules.

III.3.2. Mesures d'isothermes d'adsorption – désorption d'azote

Une isotherme d'adsorption est la variation $q=f(c)$ d'une quantité de substance adsorbée sur un solide en fonction de la concentration c en substance dans le fluide en contact, à une température T donnée. Dans le cas où le fluide adsorbant est sous sa phase gazeuse (ce qui est le cas dans ce travail), on préfère à la concentration la pression partielle P .

Les isothermes expérimentales de physisorption peuvent être tracées jusqu'à la pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation apparaît. Il est donc usuel de porter en abscisse la pression partielle P/P_0 .

Certains solides se présentent sous la forme de cristaux à l'intérieur desquels les molécules étrangères pénètrent difficilement, il s'agit alors d'absorption. La surface du solide où a lieu l'adsorption est la surface de ces cristaux. Beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous). Une telle propriété est souhaitable pour des catalyseurs car elle conduit à une surface spécifique beaucoup plus grande que si le grain était plein. Il existe donc une surface externe du grain, c'est son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores, cette dernière étant pour les solides poreux largement supérieure à la surface externe. On classe les pores en trois catégories principales de taille. Ces trois catégories sont :

- les micropores : de largeur inférieure à 20 Å
- les mésopores : de largeur allant de 20 à 400 Å
- les macropores : de largeur supérieure à 400 Å .

La largeur correspond au diamètre pour les pores cylindriques et à la distance entre les faces pour les pores à faces parallèles (Gregg et Sing, 1967).

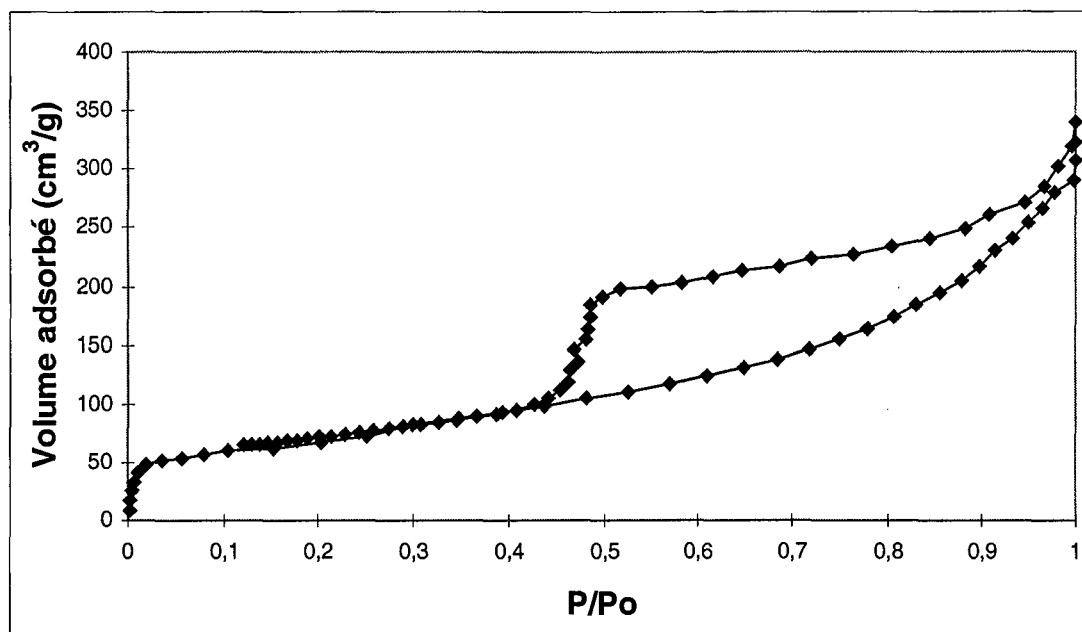


Figure III-8 : Isotherme d'adsorption - désorption à l'azote d'un échantillon de pseudo-boehmite précipitée.

Il existe 5 types d'isothermes dans la classification de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (cf. Gregg et Sing, 1967). L'isotherme d'adsorption présentée par les particules de pseudo-boehmite a la forme de type IV (cf. Fig. III-8). La branche de désorption correspond à un phénomène d'hystérèse dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée (Bouchy et Zahraa, 1993).

Ces courbes d'isotherme d'adsorption - désorption à l'azote sont très riches en informations. Dans le cadre de ce travail, on en tirera 5 données :

- la surface spécifique des particules
- le volume microporeux total
- le volume poreux total
- la taille moyenne des pores
- la distribution de taille des pores.

III.3.2.1. Appareillage

L'appareil utilisé pour réaliser les isothermes d'adsorption est un Sorptomatic 1900 (modèle 89) de Carlo Erba Instruments. La dégazage des échantillons est réalisé dans un cellule munie d'une vanne à pointeau afin d'éviter les trop brusques variations de pression dans la cellule de mesure, ce qui aurait pour effet d'entraîner la poudre dans l'appareil. Cette étape dure environ 24 heures et est réalisée à 37 °C. L'acquisition de l'isotherme d'adsorption est entièrement automatisée et prend environ 10 à 15 heures suivant la valeur de la surface spécifique et la quantité d'échantillon.

III.3.2.2. La surface spécifique des particules

La surface spécifique des particules de pseudo-boehmite précipitées est mesurée grâce à des isothermes d'adsorption à l'azote en appliquant la méthode BET. Cette méthode, développée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller reste la plus couramment employée. Elle suppose une adsorption multimoléculaire et l'expression de l'isotherme sous sa forme linéarisée classique de l'équation BET s'écrit :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{III-24})$$

avec :

- P : pression d'équilibre de l'adsorption (torr)
- P₀ : pression de saturation de l'azote adsorbée sur l'échantillon à la température du bain de refroidissement (torr)
- V_a : volume d'azote adsorbé à la pression P (cm³/g)
- V_m : volume d'azote adsorbé sur une couche monomoléculaire (cm³/g)
- C : constante dépendant de l'énergie d'adsorption (-)

En traçant P/[V_a(P₀-P)] vs P/P₀ pour 0.05 < P/P₀ < 0.30, on trouve une droite dont l'équation permet de trouver les valeurs de C et de V_m.

La valeur de C donne une indication sur l'affinité entre l'azote et l'adsorbant (i.e. l'échantillon). Pour les très faibles valeurs de C (C<20), l'échantillon est difficilement analysable par la méthode BET (Villieras, 1998). En général, pour des particules minérales, on trouve des valeurs de C élevées : 70<C<200 (Villieras, 1998).

La surface spécifique S (en m²/g) se déduit du volume monomoléculaire V_m de la surface moléculaire a_m du gaz adsorbé par :

$$S = \frac{Z a_m V_m}{w} \quad (\text{III-25})$$

où Z est la quantité de molécules adsorbées dans 1 mL :

$$Z = \frac{N_A}{22\,414} \quad (\text{III-26})$$

et w le poids de l'échantillon mesuré après analyse (en effet, durant la phase de dégazage, on peut avoir une certaine quantité de l'échantillon entraîné dans l'appareillage).

La surface occupée par une molécule d'azote vaut (Gregg et Sing, 1967) : a_m = 16.2 Å².

III.3.2.3. Le volume microporeux total

Afin de mesurer le volume microporeux total, on peut tracer des « t-plots ». Un « t-plot » est une construction graphique utilisant l'équation de Harkins-Jura (Harkins et Jura, 1944) :

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{0.0340 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (\text{III-27})$$

t est l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée à la pression relative P/P₀ et l'équation (III-19) est valable pour les épaisseurs comprises entre 3.5 et 6.0 Å.

Un t-plot (cf. Figure III-9) consiste à tracer V_a en fonction de t . L'ordonnée à l'origine V_a^0 donne alors le volume microporeux $V_{\mu p}$ par l'équation suivante :

$$V_{\mu p} = V_a^0 \times \frac{28}{22\,414 \times 0.808} \quad (\text{III-28})$$

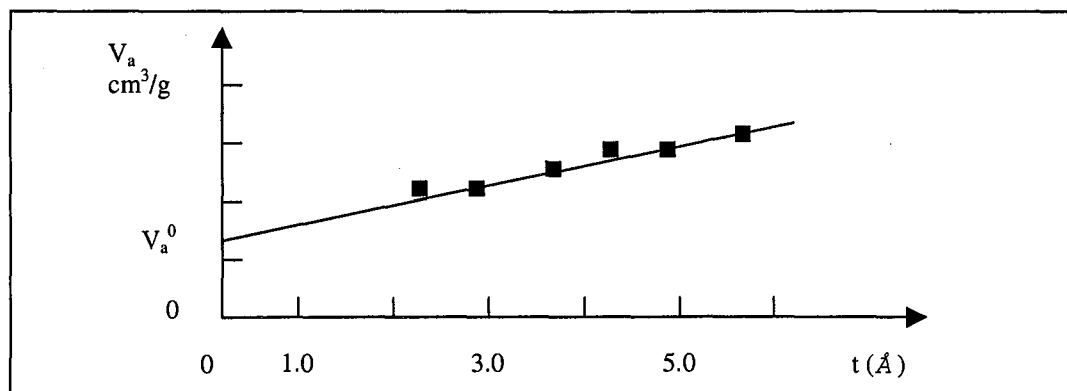


Figure III-9 : "t-plot" pour la détermination du volume micro-poreux.

III.3.2.4. Le volume poreux total

La plupart des solides ayant une surface spécifique élevée présentent une certaine porosité. La *texture* de ces matériaux est définie par la géométrie détaillée constituée de vide (porosité inter-particulaire) et de l'espace occupée par les pores (porosité intra-particulaire). Le vide représente les interstices ou l'espace entre les particules. Un *pore ouvert* (par opposition à un *pore fermé*) est une cavité ou un canal communiquant librement avec la surface de la particule. Dans le contexte de l'adsorption et de la pénétration de fluide adsorbant, la *porosité d'une poudre* représente le rapport des volumes de vide et des pores ouverts sur le volume total occupé par la poudre. De façon analogue, la *porosité d'une particule* représente le rapport du volume des pores ouverts sur le volume total occupé par la particule. Il est important de souligner ici que la porosité est définie par rapport à l'accessibilité des pores par l'adsorbant (en l'occurrence l'azote).

Le volume poreux total, V_p , est souvent déduit de la quantité de gaz adsorbée à une pression relative (P/P_0) proche de l'unité en supposant que les pores sont alors remplis d'adsorbant condensé dans l'état liquide normal (Sing et coll., 1985).

Si le solide ne contient pas de macropores (mais que des mésopores), l'isotherme reste presque horizontale pour les valeurs de P/P_0 s'approchant de l'unité et dans ce cas le volume poreux total est très facile à définir. En présence de macropores, l'isotherme croît rapidement lorsque P/P_0 s'approche de l'unité et, si les macropores sont très larges, alors l'isotherme peut croître presque verticalement. La valeur maximale de la quantité d'azote adsorbée ne peut alors être identifiée au volume poreux total que si la température de l'échantillon a été maintenue constante de façon très rigoureuse car sinon on peut avoir à faire à une condensation excessive d'azote, ce qui fausse la mesure de l'adsorption dans la méthode volumétrique (Sing et coll., 1985). En général, la valeur du volume d'azote adsorbé à la

désorption pour $P/P_0 = 0.98$ donne une très bonne idée du volume poreux total en appliquant la relation suivante (Villieras, 1998) :

$$V_p = V_{0.98} \times \frac{28}{22\,414 \times 0.808} \quad (\text{III-29})$$

III.3.2.5. La taille moyenne des pores

Le rayon hydraulique moyen r_h d'un groupe de mésopores est défini par (Sing et coll., 1985) :

$$r_h = \frac{S}{V_p} \quad (\text{III-30})$$

Si les pores ont une forme bien définie, il existe une relation simple entre r_h et le rayon de pore moyen r_p . Par exemple, dans le cas de pores formés par des capillaires cylindriques ou par des faces parallèles, on a la relation suivante (Sing et coll., 1985) :

$$r_p = 2r_h = 2 \frac{S}{V_p} \quad (\text{III-31})$$

III.3.2.6. La distribution de taille des pores

La distribution de taille des pores (ou porosité différentielle) pour des pores se trouvant dans le domaine méso-poreux (c'est-à-dire pour des diamètres de pores variant de 20 à 400 Å) est généralement déterminée à partir d'isothermes de désorption par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda, 1951). Quand la pression diminue, les pores se vident progressivement de l'adsorbat qui est retenu par condensation capillaire. L'adsorbat, sous une pression relative P/P_0 , remplit tous les capillaires dont les rayons sont inférieurs à une valeur r_k donnée par l'équation de Kelvin :

$$r_k = - \frac{2\gamma V_M \cos \theta}{RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{III-32})$$

avec : V_M : volume molaire de l'adsorbat (azote) à l'état liquide (cm^3/g)
 γ : tension superficielle de l'adsorbat (azote) à l'état liquide
 $V_M(\text{N}_2 - 77\text{K}) = 0.808 \text{ g}/\text{cm}^3$ et $\gamma(\text{N}_2 - 77\text{K}) = 8.85 \text{ mJ}/\text{m}^2$

Les isothermes sont analysées pas à pas en tenant compte de la diminution de l'épaisseur du film aux parois qui s'ajoute à la désorption capillaire quand la pression décroît. Les imprécisions de la méthode sont essentiellement imputables à l'estimation du volume désorbé provenant du film et au choix du point de départ des calculs.

III.3.3. Analyse par diffraction des rayons X

III.3.3.1. Appareillage

L'appareil utilisé pour réaliser les analyses de diffraction aux Rayons X est un SIEMENS Kristalloflex D500 de l'Ecole des Mines de Nancy. L'appareil a été utilisé en mode $\theta/2\theta$ type Bragg-Brentano à 37.5 kV et à 25 mV pour toutes les analyses. La source de radiation est issue d'un monochromateur primaire sélectionnant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ d'une anode au COBALT ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ [chiffre exact utilisé par les radio-cristallographes]). Le goniomètre est muni d'un support d'échantillon vertical et d'un détecteur à localisation linéaire.

Avant chaque série de mesures, un échantillon de référence est passé car le tube ne fonctionne pas toujours dans un même régime. Tous les échantillons à analyser sont passés avec un même temps de comptage.

Le programme informatique d'analyse des diffractogrammes obtenus est le "X-Ray Evaluation Program « EVA – Version 4.00 – DIFFRAC Plus »" de la Société BRUCKER ANALYTICAL X-Ray Systems.

Les temps d'acquisition typiques pour l'analyse d'un échantillon sont les suivants :

- 21 min pour l'analyse du pic 120 seul ($26.4^\circ < 2\theta < 39.2^\circ$)
- 1 h 38 min pour l'analyse du spectre entier ($20^\circ < 2\theta < 150^\circ$).

L'analyse du pic 120 fournit deux données importantes :

1. la taille des cristallites de l'échantillon
2. le taux de cristallinité de l'échantillon.

La Figure III-10 représente un exemple de diffractogramme du pic 120 (cf. Figure II-4) de plusieurs échantillons de pseudo-boehmite précipitée ainsi que d'un échantillon de référence.

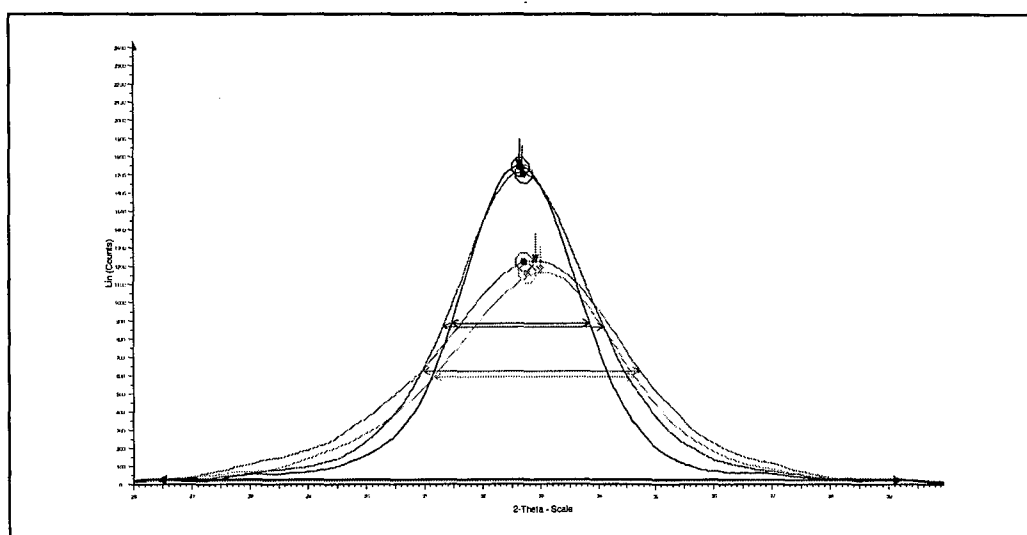


Figure III-10 : Exemple d'analyse du pic 120 pour différents échantillons de pseudo-boehmite.

III.3.3.2. Détermination des tailles de cristallites

La largeur du pic 120 est mesurée à la mi-hauteur à partir du maximum du pic. La position 2θ du pic 120 est mesurée au maximum du pic (situé à 32.7°). Le pic 111 (le pic 111 est situé à 33.1°) d'un échantillon de silicium est utilisé pour déterminer la valeur de l'élargissement instrumental, b . La largeur pure à mi-hauteur du pic 120 est calculée en soustrayant la valeur de l'élargissement instrumental de la largeur du pic 120 à mi-hauteur, C . On obtient ainsi la largeur pure à mi-hauteur du pic 120 : $\beta=C-b$. On peut alors appliquer la formule de Scherrer :

$$\Lambda = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-33})$$

Exemple d'application : le pic 120 de la pseudo-boehmite est situé à l'angle de diffraction $2\theta = 32.4^\circ$, la largeur à mi-hauteur mesure 2.79° et l'élargissement instrumental de l'appareil dans ses conditions d'utilisation vaut 0.26° . L'application de l'équation (III-33) de Scherrer donne alors :

$$\Lambda = \frac{0.9 \times 1.78897 \times 57.3}{2.53 \times \cos \left[\frac{32.4}{2 \times 57.3} \right]} = 38 \text{ \AA} \quad (\text{III-34})$$

Le facteur 57.3 est utilisé pour convertir les angles 2θ de degrés en radians.

III.3.3.3. Détermination de la cristallinité

Le taux de cristallinité est déterminé à partir d'un échantillon de référence. On mesure l'aire du pic 120 de l'échantillon de référence que l'on compare à l'aire du pic 120 de l'échantillon analysé. Le taux de cristallinité est alors égal à :

$$\% \text{ pseudo-boehmite} = \frac{\text{Aire}_{120 \text{ échantillon}}}{\text{Aire}_{120 \text{ référence}}} \times \% \text{ pseudo-boehmite de la référence} \quad (\text{III-35})$$

III.3.4. Analyse de la densité par pycnométrie à l'hélium

III.3.4.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un UltraPycnomètre de la Société RHEO.

III.3.4.2. Principe de l'appareil

L'UltraPycnomètre est conçu pour mesurer le volume et la densité réelle des solides. Il utilise le principe de déplacement des fluides d'Archimède afin de déterminer leur volume. Le fluide est ici un gaz, qui peut pénétrer dans les pores les plus petits et, ainsi, assure une précision maximale. C'est pour cette raison que l'utilisation de l'hélium est recommandée. Ses petites dimensions atomiques lui permettent de pénétrer dans les crevasses et les pores d'une dimension proche de l'Angström. Un autre argument en faveur de son utilisation est son comportement proche de l'idéalité, bien que d'autres gaz tels que l'azote puissent généralement être utilisés sans que des différences significatives ne soient observées.

III.3.5. Analyse thermique gravitationnelle

III.3.5.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un SETARAM B70 de l'Ecole des Mines de Nancy.

III.3.5.2. Principe de fonctionnement de l'appareil

L'analyse thermique gravitationnelle (ATG) ou thermogravimétrie est la mesure en continu de la variation de masse d'un échantillon (le principe de la mesure est illustré par la Figure III-11) lors d'un programme thermique (chauffage, pallier, ...). Les objectifs de l'ATG sont l'étude des transformations (par exemple : séchage, décomposition thermique, pyrolyse) ou des réactions chimiques (par exemple : oxydation ou réduction) d'un échantillon solide ou liquide au cours du temps en fonction de :

- la température
- l'atmosphère gazeuse
- la pression.

Remarquons que les transformations étudiées doivent donner lieu à une variation de masse (gain ou perte). Avant toute mesure d'ATG, il convient de répondre à un certain nombre de questions préalables :

- choix du programme Température = f(temps) : il existe différentes façons de réaliser la montée en température (ex. : 2°C/min ou 20°C/min, ...)
- choix du gaz : nature, débit, pression
- choix du creuset : forme, dimension, nature
- choix de la masse initiale

Il convient également de prendre un certain nombre de précautions expérimentales :

- placement de l'échantillon
- placement du thermocouple
- réglage du zéro
- essai à blanc

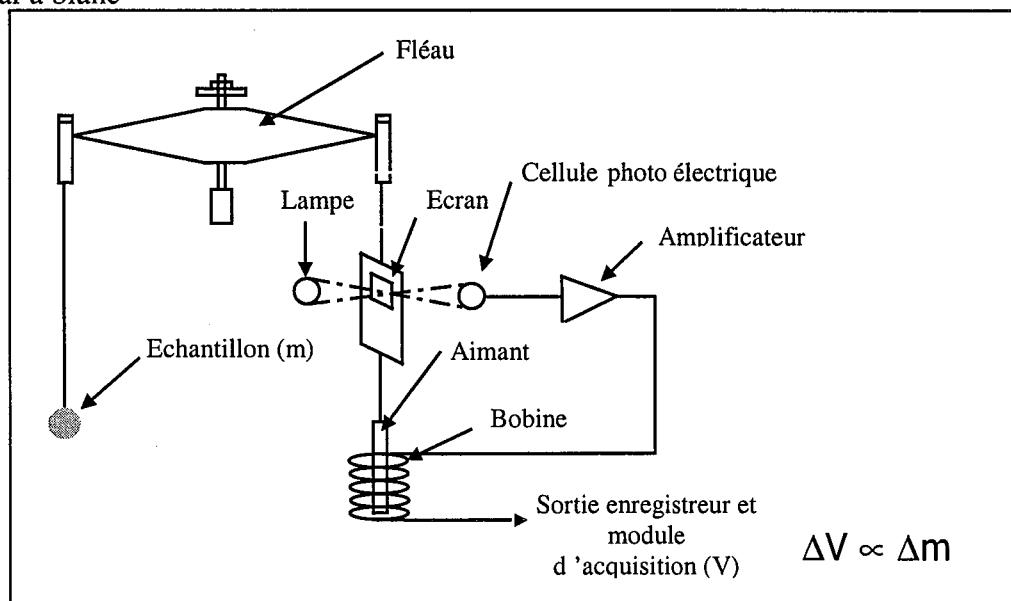


Figure III-11 : Principe de la compensation de masse.

III.3.6. Filtrabilité des particules

Il est souvent nécessaire d'optimiser les procédés de précipitation de manière à filtrer les particules aussi facilement que possible. En général, plus les particules sont grosses, plus la filtration est facile à réaliser. Mais la taille des particules à elle seule ne suffit pas pour caractériser une suspension (Gösele, 1993).

Il est possible de caractériser la filtrabilité d'une suspension par quelques grandeurs simples à relever au laboratoire. Traditionnellement, les tests de filtration se font à pression constante (sous vide ou sous pression). La loi théorique liant le volume de filtrat recueilli au temps de filtration est la suivante (Letesson, 1991) :

$$\frac{t}{V} = K + \frac{F_k}{2} V \quad (\text{III-36})$$

avec :
t : temps de filtration (s)
V : volume de filtrat par unité de surface filtrante (m^3/m^2)
 F_k : coefficient de filtrabilité (s/m^2)
K : constante dépendant de la résistance de la toile, de la pression, de la viscosité du filtrat et de la surface filtrante ($\text{s m}^2 \text{ m}^{-3}$).

Il est très facile, au laboratoire, de mesurer les volumes de filtrat recueillis en fonction du temps et de calculer la valeur de F_k qui est le double de la pente de la droite décrivant la variation de t/V en fonction de V .

Le coefficient F_k donne l'aptitude d'un produit à filtrer dans des conditions opératoires données : pression, température et donc viscosité du filtrat, concentration de la suspension. Plus F_k est grand et plus longtemps il faudra pour obtenir un volume de filtrat donné dans les conditions opératoires où F_k a été déterminé. Il ressort de ceci qu'une mesure de F_k isolée des conditions opératoires de la mesure a peu de valeur.

Si nous souhaitons connaître la part prise par la structure du produit dans cette aptitude à filtrer, il faut isoler cette dernière des paramètres opératoires cités auparavant en introduisant un paramètre caractérisant cette structure : la résistance spécifique R_s . Sa valeur peut être obtenue par la mesure du F_k et de quelques caractéristiques de la suspension.

La relation reliant F_k et la surface spécifique est la suivante :

$$F_k = \frac{\mu R_s C_s}{\Delta P} \quad (\text{III-37})$$

avec :
 μ : viscosité de la suspension (Pa s)
 R_s : résistance spécifique (m/kg)
 C_s : concentration de la suspension (kg de solide/ m^3 de filtrat)
 ΔP : pression de filtration (Pa).

La résistance spécifique n'est pas indépendante de la pression. Pour des produits très compressibles, on peut voir R_s augmenter très fortement avec la pression. Si l'on souhaite caractériser la structure du gel par sa résistance spécifique, il faut que le test de filtration soit toujours effectué à la même pression.

Pour illustrer cette notion de résistance spécifique, on admet généralement que (Letesson, 1991) :

- un produit filtre bien si : $R_s < 10^{10}$ m/kg
- un produit filtre moyennement si : 10^{10} m/kg $< R_s < 10^{12}$ m/kg
- un produit filtre mal si : $R_s > 10^{12}$ m/kg

La Figure III-12 illustre un aspect très important de la filtration. Les mêmes tailles de particules peuvent donner des résistances de filtration très différentes, suivant la porosité du gâteau de filtration. En général, les pigments filtrés dans les filtres presses industriels ont des tailles comprises entre 0.1 et 0.5 μm et des résistances de filtration α_H compris entre 10^{14} et 10^{15} m^{-2} . Si la résistance de filtre est supérieure à 10^{15} m^{-2} , alors la filtration est trop longue et irréalisable industriellement (Gösele, 1993). ($\alpha_H = \rho R_s$)

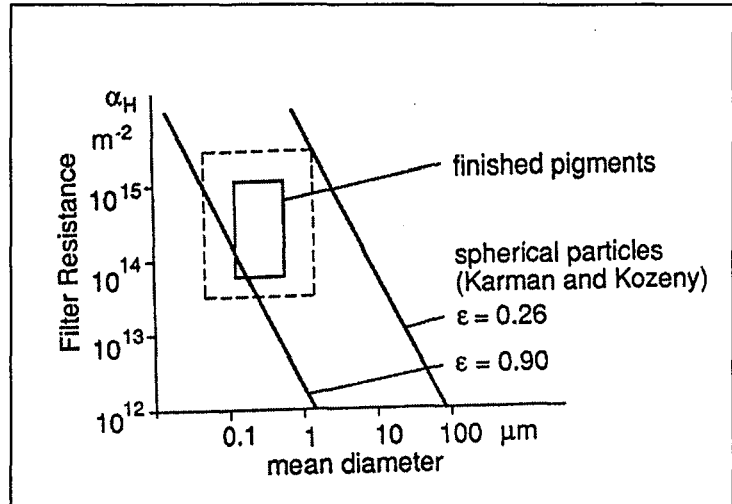


Figure III-12 : Résistance de filtration α_H en fonction de la taille de particule et de la porosité du gâteau ϵ (Gösele, 1993).

III.3.7. Microscope électronique à balayage

III.3.7.1. Appareillage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un JEOL JSM-T 330 A (modèle 88) du LSGC capable de réaliser des grossissements de $15\times$ à $200\,000\times$.

III.3.7.2. Principe de fonctionnement de l'appareil

Le but d'un microscope, quel qu'il soit, est la visualisation d'objets de très petite taille : l'appareil sera d'autant plus performant qu'il permettra de distinguer des détails de plus en plus fins dans l'objet. On caractérise cette qualité par le pouvoir de résolution, qui est la plus petite distance d entre deux points de l'objet dont les images sont encore séparées par l'objectif. Cete distance limite s'exprime par :

$$d = \frac{0.61 \lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (\text{III-38})$$

- avec :
- α : angle d'ouverture de l'objectif (degrés)
 - n : indice de réfraction du milieu entre l'objet et l'objectif (-)
 - λ : longueur d'onde du rayonnement éclairant l'objet (nm)

Pour diminuer d , il faut, dans le microscope :

- augmenter n (objectif à immersion)
- augmenter α (objectif à grande ouverture : 70 à 80°)
- diminuer λ .

La limite ainsi atteinte est $d \sim 0.1 \mu\text{m}$. Pour aller plus loin, il faut utiliser des longueurs d'onde beaucoup plus courtes. On ne peut pas utiliser les rayons X car on ne sait pas construire des lentilles capables de les focaliser. La solution consiste donc à remplacer le rayonnement électromagnétique par un faisceau d'électrons rapides : en effet, la mécanique ondulatoire associe à toute particule de masse m animée d'une vitesse v une longueur d'onde λ (onde associée) :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{III-39})$$

avec : h : constante de Planck = $6.625 \cdot 10^{-34}$ J s.

Cette onde qui décrit le comportement de la particule est susceptible d'être réfléchiée, réfractée, diffusée, etc. et il est possible d'en faire une optique. Il se trouve que les longueurs d'onde que l'on peut ainsi utiliser sont environ 10^5 fois plus courtes que celles de la lumière visible. On aura donc un gain énorme en résolution.

En microscopie électronique à balayage, la résolution est caractérisée par deux mesures :

- la plus petite distance entre deux particules d
- le nombre de niveaux de gris visible dans l'image.

Un paramètre important en microscopie à balayage est le grandissement G . Ainsi, si on observe une image de balayage avec un grandissement G et une résolution d , alors afin de tirer toutes les informations de l'image, le diamètre $G d$ doit être de l'ordre de grandeur du pouvoir séparateur d_1 de l'œil de l'observateur observant l'image sur l'écran du microscope : $G d = d_1$. Ainsi, le facteur de grandissement du microscope est défini par :

$$G = \frac{d_1}{d} \quad (\text{III-40})$$

avec : d_1 : pouvoir séparateur de l'œil ($d_1 = 0.2$ mm)
 d : pouvoir de résolution (nm)

Exemple d'application : Pour espérer une résolution de 100 nm, il faut au minimum un grandissement de 2000 sur l'écran.

Le MEB fonctionne sous un vide poussé. Les électrons sont produits en chauffant un filament de tungstène et accélérés sous l'action d'une tension (comprise entre 5 et 30 kV) pour former un faisceau concentré. Le faisceau ainsi obtenu est projeté contre l'échantillon. Sous l'action du choc, plusieurs espèces apparaissent :

- Des électrons secondaires, qui sont des électrons excités puis arrachés de la surface de l'échantillon. Ils décrivent le relief de la surface, entre 1 et 10 nm de profondeur
- Des électrons réfléchis, transmis et absorbés
- Des rayons X
- Des photons.

Dans le cas du MEB, les électrons secondaires sont collectés par des détecteurs spécifiques. Les signaux sont amplifiés puis transmis à un tube cathodique qui fournit l'image de l'objet observé.

Les échantillons sont "métallisés" avant leur observation en pulvérisant une couche d'or-palladium à leur surface, ce qui favorise l'excitation et l'arrachement des électrons secondaires de surface.

III.4. RESUME DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre les protocoles expérimentaux utilisés pour procéder à la précipitation de la pseudo-boehmite sont présentés. Les réactifs utilisés sont détaillés ainsi que le protocole expérimental adopté pour doser avec précision la concentration des réactifs. Enfin, le montage expérimental ainsi que le déroulement d'une expérience sont décrits.

La deuxième partie de ce chapitre concerne les nouvelles technologies développées dans le cadre de ce travail. Les géométries des nouveaux réacteurs sont détaillés ainsi que leurs caractéristiques. Les réacteurs présentés sont : le réacteur standard muni d'une turbine Rushton, le Réacteur à Disque Tournant, le Réacteur Chicané muni d'une Turbine Rushton avec Alimentation par le Fond du Réacteur, le Réacteur à Effet Vortex et le Réacteur à Jets Lamellaires.

Enfin, la dernière partie du chapitre présente les appareils utilisés pour caractériser les particules précipitées. Les appareils utilisés (granulomètre à diffraction laser, appareil d'adsorption-désorption d'azote, appareil de diffraction aux rayons X, pycnomètre, appareil d'analyse thermique gravitationnelle, microscope électronique à balayage) sont très classiques en précipitation. Les aspects théoriques importants pour l'exploitation et l'interprétation des résultats sont précisés. Quelques aspects théoriques concernant la filtrabilité des suspensions sont également présentés car la filtrabilité d'une suspension peut être un critère important à l'échelle industrielle.

NOTATIONS

a_m	Surface moléculaire du gaz adsorbé	Å^2
$C_{Al_2(SO_4)_3}$	Concentration en sulfate d'aluminium	mol L^{-1}
$C_{NaAl(OH)_4}$	Concentration en aluminat de sodium	mol L^{-1}
C_{EDTA}	Concentration en EDTA	mol L^{-1}
C_{ZnSO_4}	Concentration en sulfate de zinc	mol L^{-1}
C_S	concentration de la suspension	kg/m^3 de filtrat
CV	Coefficient de variation	-
d	Pouvoir de résolution	m
d_l	Pouvoir séparateur de l'œil	m
D	Diffusivité	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F_k	Coefficient de filtrabilité	s m^{-2}
$g(L)$	Fonction de distribution de taille en masse (différentielle)	
h	Constante de Planck	J s
K	Constante dépendant de la résistance de la toile, de la pression, de la viscosité du filtrat et de la surface filtrante	$\text{s m}^2 \text{m}^{-3}$
L	Taille de particule	μm
L_{43}	Taille moyenne en masse	μm
$L_P \%$	Taille qui coupe la distribution en deux parties égales : P % en masse du produit possède une taille en dessous de la médiane et P % au-dessus	μm
$[L_{i-1}, L_i]$	Tailles des particules appartenant à la classe i	μm
m	Masse d'une particule	kg
M	Masse molaire des particules	kg mol^{-1}
M_0	Masse totale de cristaux par unité de volume	kg m^{-3}
dM	Masse de particules par unité de volume dans l'intervalle $[L, L+dL]$	kg m^{-3}
$n(L)$	Fonction de distribution de taille en nombre (différentielle)	
P	Pression partielle	
P_0	Pression de vapeur saturante (de condensation)	
ΔP	Pression de filtration	Pa
$P(L)$	Fonction de distribution de taille cumulative	-
Q	Débit total des réactifs	mL/min
Q_i	Débit du réactif i	mL/min
r_h	Rayon hydraulique moyen	Å
r_k	Rayon de Kelvin	Å
r_p	Rayon de pore moyen	Å
R_S	Résistance spécifique du gâteau de filtration	m/kg
S	Surface spécifique	m^2/g
t_{stab}	Temps nécessaire pour qu'un système continu se stabilise	min
T	Température	K
v	Vitesse	m s^{-1}
V	Volume de filtrat par unité de surface filtrante	$\text{m}^3 \text{m}^{-2}$

V_a	Volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P_0	cm^3/g
V_a^0	Volume d'azote adsorbé correspondant au volume microporeux	cm^3/g
V_m	Volume d'azote adsorbé sur une couche monomoléculaire	cm^3/g
V_M	Volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide	cm^3/mol
V_p	Volume poreux total	cm^3/g
$V_{\mu p}$	Volume micro-poreux	cm^3/g
V_R	Volume utile du réacteur	L
$V_{0.98}$	Volume d'azote adsorbé correspondant au volume poreux total (pour $P/P_0 = 0.98$ à la désorption)	cm^3/g
V_{EDTA}	Volume d'EDTA à l'équivalence	mL
V_{ZnSO_4}	Volume de $ZnSO_4$ utilisé pour le dosage	mL

Lettres grecques

α	Angle d'ouverture de l'objectif	degrés
α_H	Résistance de filtration	m^{-2}
ε	Porosité du gâteau de filtration	-
γ	Tension superficielle de l'azote à l'état liquide	J m^{-2}
λ	Longueur d'onde	m
μ	Viscosité cinématique	Pa s
ρ	Densité des particules	kg m^{-3}
σ_m^2	Variance en masse (ou en volume)	μm^2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Barrett E.P., L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 73, pp. 373-380, 1951
- Bouchy, M. et O. Zahraa, "Phénomènes d'Adsorption Cinétique en Catalyse Hétérogène", Cours ENSIC, INPL, Nancy, 1993.
- Eysseric-Emile, C., "Modélisation d'un Précipitateur à Effet Vortex," *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1994.
- Gösele, W., "Precipitation to Obtain Easily Separated Solids", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, No. 2, pp. 295-303, 1993.
- Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York, 1967.
- Harkins, W.D. and G. Jura, "Surface of Solids. X. Extension of the Attractive Energy of a Solid into an Adjacent Liquid Film, the Decrease of Energy of Distance and the thickness of Films", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 66, pp. 919-927, 1944.
- Hellgardt, K. and D. Chadwick, "Effect of pH of Precipitation on the Preparation of High Surface Aluminas from Nitrate Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 405-411, 1998.
- Letesson, Ph., "Mesures des Paramètres Caractérisant la Filtrabilité d'un Produit Lors d'une Séparation Solide-Liquide avec Formation de Gâteau", Rapport interne N° 915207, Thann et Mulhouse, 1991.
- Marcant, B., Communication personnelle, 1998.
- Markopoulos, J. and E. Kontogeorgaki, "Vortex Depth in Unbaffled Single and Multiple Impeller Agitated Vessels," *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 18, pp. 68-74, 1995.
- Midoux, N., *Opérations Unitaires Mécaniques : Agitation-Mélange Monophasique*, Cours de l'ENSIC 2^{ième} année, INPL Nancy, 1996.
- Nagata, S., *Mixing. Principles and Applications*, Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- Plasari, E., Communication personnelle, 1998.
- Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- Villieras, F., Communication personnelle, 1998.



Chapitre IV

Etude du mélange dans les réacteurs chimiques étudiés

L'objectif de ce chapitre est de présenter des outils capables de définir la qualité d'un mélange de réactifs dans un réacteur agité continu. Les outils présentés dans ce chapitre sont complémentaires et, utilisés conjointement, aboutissent à un apport d'informations très riche. Ces outils permettent d'optimiser les conditions opératoires d'un réacteur agité continu.

La visualisation à l'aide d'un indicateur coloré et de réactions acide-base (instantanées) est un excellent moyen pour déterminer la façon dont les réactifs frais se rencontrent ainsi que le volume et l'endroit exact du réacteur où les réactions ont lieu. Toutefois, il est important de préciser que le protocole expérimental joue un rôle important sur les phénomènes observés. Pour un retour d'informations optimal et fiable, un protocole de visualisation très simple est présenté dans ce chapitre.

Pour de nombreux procédés industriels, la mise au contact initiale des réactifs a une influence déterminante sur la qualité des produits. Le phénomène intervenant à ce niveau est le micromélange, phénomène qu'il convient de bien maîtriser pour pouvoir optimiser les processus de mélange. Pour cette raison, quelques éléments très généraux sur le micromélange sont présentés afin de mieux appréhender ce phénomène important. Ensuite, une méthode chimique de caractérisation du micromélange est présentée. Enfin, un protocole expérimental, facile à mettre en œuvre et applicable dans un large domaine de fonctionnement des réacteurs agités continus est présenté. Une méthode « clef en main » correspondant au protocole expérimental adopté est présentée afin de pouvoir accéder facilement au temps de micromélange.

L'étude du mélange dans le Réacteur à Disque Tournant et dans le Réacteur à Effet Vortex a été réalisée à l'aide des outils présentés dans ce chapitre. Ceci a permis d'optimiser le choix des points d'alimentation des réactifs. Des modèles de mélange ont été développés permettant ainsi de se donner des critères d'extrapolation de ces réacteurs innovants.

III

III.1

III.1.1

Le but de ce chapitre est d'étudier le mélange dans les réacteurs chimiques étudiés. On va commencer par définir le mélange et les différents types de mélange. Ensuite, on va étudier les différents réacteurs chimiques et les méthodes de mesure du mélange. Enfin, on va discuter les résultats obtenus et les conclusions à tirer de ces études.

Le mélange est un processus par lequel deux ou plusieurs substances se combinent pour former une seule substance. Il peut être réalisé de différentes manières, par exemple par diffusion, convection ou turbulence. Les réacteurs chimiques sont des dispositifs dans lesquels des réactions chimiques ont lieu. Ils peuvent être conçus pour favoriser le mélange des réactifs avant qu'ils ne réagissent.

Il existe plusieurs types de réacteurs chimiques, tels que les réacteurs à écoulement continu, les réacteurs à batch et les réacteurs à agitation. Chaque type de réacteur a ses propres caractéristiques et ses propres méthodes de mesure du mélange. Les méthodes de mesure du mélange peuvent être basées sur des techniques de mesure de la conductivité, de la densité ou de la viscosité.

Les résultats obtenus de ces études montrent que le mélange est un processus complexe et que les méthodes de mesure du mélange doivent être choisies en fonction du type de réacteur et des conditions de réaction. Les conclusions à tirer de ces études sont que le mélange est un facteur clé pour l'efficacité des réacteurs chimiques et que les méthodes de mesure du mélange doivent être améliorées pour mieux comprendre ce processus.

IV.1. GENERALITES SUR LE MELANGE

Le phénomène du mélange a toujours été important et il a préoccupé des industriels et des chercheurs au long des siècles.

Le but de l'agitation comprend un ensemble de processus très variés comme l'homogénéisation d'une phase liquide, le maintien en suspension d'un solide au sein d'une phase fluide, le transfert de matière et de chaleur entre deux phases, etc ... et l'un des rôles les plus importants du mélange est de favoriser le contact entre des espèces réactives en vue de l'optimisation d'un processus, qu'il soit physique ou chimique. Dans le cas d'une réaction chimique, la transformation des réactifs s'opère à l'échelle moléculaire et est, par conséquent, fortement conditionnée par l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres. On entrevoit ici l'idée d'une échelle du mélange :

- le macromélange, mélange à l'échelle du réacteur,
- le micromélange, mélange à l'échelle moléculaire.

Le macromélange est le résultat de la répartition spatiale des agrégats macroscopiques mis en solution puis ensuite dispersés dans le réacteur. Cette phase s'achève lorsque la dispersion de ces agrégats dans la totalité du volume du réacteur laisse apparaître un fluide macroscopiquement homogène.

Maintenant, si l'on réduit l'échelle d'observation de la structure du fluide au niveau microscopique, on retrouve encore des hétérogénéités (cf. Figure IV-1). Le micromélange représente l'ensemble des processus de mélange qui ont lieu à l'échelle moléculaire.

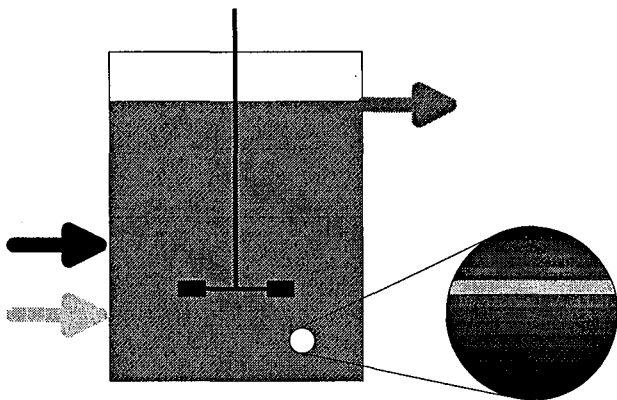


Figure IV-1 : Hétérogénéités existant dans un réacteur agité continu parfaitement macromélangé.

Cette notion de micromélange a vu le jour dans les années 50 suite aux travaux novateurs de Danckwerts (1959) et de Zwietering (1959). Depuis cette époque, de nombreuses études ont été effectuées reconnaissant l'importance du micromélange dans le processus général de mélange car c'est lui qui influence directement le rendement, la sélectivité et la qualité des produits dans les réactions d'importance industrielle telles que :

- les synthèses organiques impliquant des espèces réactives et des réactions multiples,
- les polymérisations et les polycondensations (rendement d'utilisation des amorceurs, distribution des masses moléculaires),
- les précipitations (distributions des tailles et morphologie des cristaux),
- les fermentations dans les réacteurs de grandes tailles (distribution de l'oxygène dissout),
- les réactions rapides fortement exothermiques,
- les réactions en phase gazeuse (combustion, formation des NO_x).

Ainsi, il est indispensable d'avoir une bonne connaissance et une bonne maîtrise du phénomène de micromélange afin de pouvoir prétendre, au niveau industriel, à un meilleur contrôle de la qualité des produits, à une utilisation plus valorisante de l'énergie, ainsi qu'à la sécurité des procédés. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation de l'état du mélange afin de vérifier la qualité de ce dernier.

IV.2. NOTIONS THEORIQUES ET CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU MACROMELANGE

IV.2.1. Notions générales

Le temps de mélange (i.e. le temps de macromélange) est une mesure de l'efficacité du mélange global dans les réacteurs agités continus. Ce temps de mélange est défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir un degré d'homogénéité donné à partir d'une composition initiale non homogène. Le degré d'homogénéité peut être mesuré par des méthodes physiques ou chimiques. Bien qu'un très grand nombre de travaux expérimentaux ont été publiés sur le sujet, deux techniques ont essentiellement été utilisées : les techniques conductimétriques et les méthodes de décoloration d'un indicateur coloré. Ces techniques sont généralement utilisées en mode discontinu (réacteur fermé) et les temps de mélange t_M déterminés par ces deux méthodes sont donc relatif à l'historique d'évolution du traceur ou de l'indicateur coloré.

Dans la technique conductimétrique, un traceur détectable par une sonde conductimétrique est utilisé (Holmes et coll., 1964). La quantité de traceur injectée V_i doit vérifier la condition donnée par Raghav Rao et Joshi (1988) pour que le volume de l'impulsion n'ait pas un effet sur la valeur du temps de mélange : $1/1000 < V_i/V < 1/50$ où V est le volume de fluide dans la cuve. La réponse transitoire de la sonde conductimétrique est alors suivie en fonction du temps. En idéalisant un peu, l'allure de la réponse observée est présentée dans la Figure IV-2. A partir de la courbe ainsi obtenue, on peut définir un temps de circulation t_C et un temps de mélange t_M . Il est important de préciser à ce niveau que ces temps de mélange sont déterminés

dans un réacteur en mode discontinu. Cette méthode ne donne aucune indication sur la façon dont deux réactifs vont se rencontrer, se mélanger et réagir dans un réacteur en mode continu.

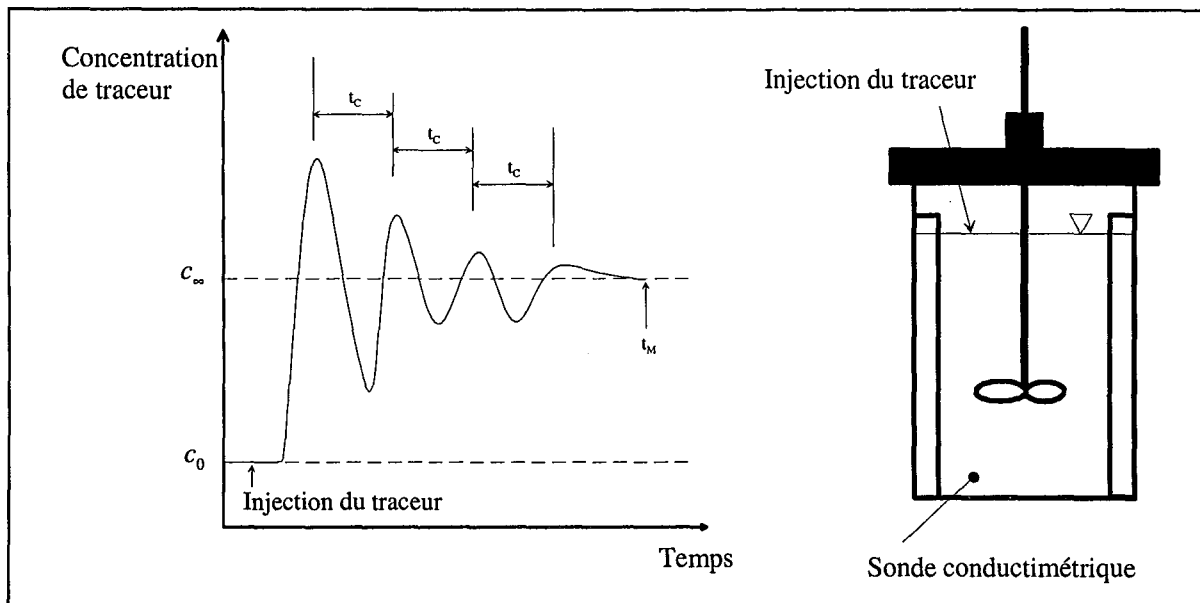


Figure IV-2 : Définition d'un temps de mélange (t_M) et d'un temps de circulation (t_c) à partir d'une réponse transitoire à une injection de type Dirac d'un traceur.

Dans la technique de décoloration, un indicateur coloré est dissout dans le liquide initialement contenu dans le réacteur et le traceur injecté dans ce réacteur conduit à la décoloration de l'indicateur coloré. Dans cette méthode de décoloration, on peut suivre l'évolution du mélange dans l'espace du réacteur. L'instant auquel disparaissent les derniers agrégats colorés peut dans ce cas être défini comme un temps de (macro+micro)mélange t_M .

Les valeurs des temps de mélange trouvées par ces deux méthodes en mode discontinu ne sont pas toujours strictement identiques mais donnent des tendances voisines. Par exemple, pour les cuves agitées, on a généralement : $t_M \propto N^{-1}$, où N est la vitesse d'agitation.

Enfin, il est fondamental d'avoir présent à l'esprit que la conductimétrie relève exclusivement du macromélange alors que la décoloration d'un indicateur coloré relève du macro + micro-mélange (Plasari, 1999).

IV.2.2. Détermination du temps de mélange de deux réactifs dans un réacteur agité continu par la méthode de décoloration acide-base.

La neutralisation d'un acide fort par une base forte, suivie visuellement par un indicateur coloré a été étudiée par de nombreux auteurs (Pohorecki and Baldyga, 1983 ; Li and Toor, 1986). Cette méthode a l'avantage de fournir une indication visuelle du dernier point

dans le réacteur où le mélange a lieu. La méthode de décoloration donne la possibilité d'observer le processus de mélange dans l'intégralité du réacteur avec l'avantage de ne pas nécessiter de sonde intrusive et donc perturbatrice des écoulements. Ces expériences de visualisation sont expérimentalement très simples à réaliser. Ces avantages apparents nous ont conduit à la sélectionner comme méthode d'investigation qualitative et quantitative du mélange. Cependant, il ne faut pas oublier que cette méthode ne fournit pas d'informations sur l'efficacité du mélange aux moments initiaux de l'opération de mélange. Mais, comme nous le verrons plus loin, les réactions test de micromélange peuvent donner des informations sur l'efficacité du mélange aux moments initiaux de l'opération de mélange de façon qualitative et quantitative.

Les solutions d'acide et de base sont alimentées de façon continue et avec des débits identiques. La concentration de l'acide est en léger excès stoechiométrique (5%). L'évolution du processus de réaction est suivie visuellement avec un indicateur coloré. Le temps de mélange peut alors être calculé en utilisant le volume de décoloration de l'indicateur, qui constitue le volume de mélange V_M . Si on connaît ou si on peut déterminer le débit volumique total de fluide Q_{VM} s'écoulant à travers le volume de mélange, alors on peut accéder au temps de mélange dans les conditions opératoires étudiées :

$$t_M = \frac{V_M}{Q_{VM}} \quad (IV-1)$$

IV.2.3. Réactifs et mode opératoire

Des solutions d'un acide fort et d'une base forte doivent être utilisées. Nous recommandons, par exemple, d'utiliser de l'acide sulfurique et de la soude caustique. Afin d'observer un changement de couleur bien marqué, la normalité des solutions diluées d'acide et de base doivent être au moins égale à 10^{-3} N. La normalité de l'indicateur coloré doit être au moins deux ordres de grandeur plus faible afin de s'assurer que son influence sur la réaction principale soit négligeable (Hiby, 1981).

Nous recommandons d'utiliser les solutions aqueuses aux concentrations suivantes :

- normalité de la solution de NaOH : 0.040 N
- normalité de la solution de H₂SO₄ : 0.042 N

La phénolphtaléine est un excellent indicateur coloré à condition de l'ajouter juste après avoir préparé les réactifs frais. En effet, dans des solutions alcalines très concentrées, la phénolphtaléine se détériore. Par conséquent, il faut préparer les solutions juste avant de les utiliser. Pour la phénolphtaléine, le virage (passage de l'incolore au rose) se produit à un pH voisin de 8.7. La phénolphtaléine se dissout aisément dans la solution de NaOH, à condition de bien s'y prendre. Voici le protocole que nous recommandons pour une préparation de 15 L

de soude + phénolphtaléine : dissoudre 2.25 g de phénolphtaléine dans 40 mL d'alcool éthylique que l'on verse ensuite dans 15 L de solution NaOH de normalité 0.040 N.

Il est préférable d'utiliser de l'eau filtrée et déminéralisée pour préparer les différentes solutions aqueuses. Celle-ci présente l'avantage d'être d'une qualité constante (ce qui est important pour des raisons de reproductibilité des résultats) et d'être libérée de toute trace de matière solide en suspension.

Lorsque l'acide et la base + phénolphtaléine sont pompés de façon continue dans le réacteur, une zone de mélange colorée en rose va se révéler. Lorsque les phénomènes se sont stabilisés, on peut alors procéder aux prises de vue photographiques.

IV.2.4. Les réactions instantanées

Les réactions de neutralisation d'un acide fort par une base forte sont considérées comme étant instantanées. De telles réactions (par exemple : $\text{HCl} + \text{NaOH}$, réaction du deuxième ordre) ont des constantes de réaction de l'ordre de $10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Harnby et al., 1992).

Supposons que l'on puisse pré-mélanger les ions complètement sans pour autant que la réaction se produise. Dans cette hypothèse, la vitesse avec laquelle les ions diffuseraient pour se rencontrer peut être calculée. Dans la mesure où ces ions auraient une concentration nulle au moment où ils se rencontrent (car leur réaction est instantanée), leur vitesse de réaction serait alors égale à leur vitesse de diffusion. L'expression donnée par le modèle dit de "contrôle par la rencontre" (encounter-controlled model) est donnée par l'équation (IV-2) :

$$k = \frac{8RT}{3\mu} \quad (\text{IV-2})$$

k est une valeur limite pour une constante de réaction de second ordre contrôlée par la diffusion. Pour des solutions aqueuses diluées à 298 K, l'équation (IV-2) donne $k \approx 7 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui, comparé à la valeur de $10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ donnée ci-dessus, montre que la réaction de neutralisation est "contrôlée par la rencontre", c'est-à-dire que les deux réactifs ne peuvent pas coexister et disparaissent au moment même de leur rencontre. Il est important de reconnaître que les réactions de second ordre ayant des valeurs de k plus faibles peuvent être contrôlées par le mélange (mixing controlled). Dans ce cas, les réactions sont considérablement ralenties par le mélange car les réactifs, initialement séparés, commencent déjà à réagir avant qu'ils ne soient complètement mélangés.

IV.3. NOTIONS THEORIQUES ET CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU MICROMELANGE

IV.3.1. Notions générales

Dans un réacteur, mélanger consiste à homogénéiser une concentration sous l'effet de la diffusion moléculaire et des gradients de vitesse générés par le mobile d'agitation. La matière est convectée par le champ de vitesse sous forme de tourbillons. La description du mélange fait intervenir, par conséquent, l'évolution transitoire des champs de vitesse et de concentration.

La structure d'un fluide semble être divisée en paquets constitués de molécules solidaires qui ont, par conséquent, sensiblement la même vitesse à un instant donné. Entre les paquets, se forment des tourbillons intenses où le fluide subit des variations brusques de vitesse. Dans ces zones de forts gradients, les paquets de fluide sont déformés, fragmentés puis disséminés pour participer, ensuite, à la vie d'autres tourbillons.

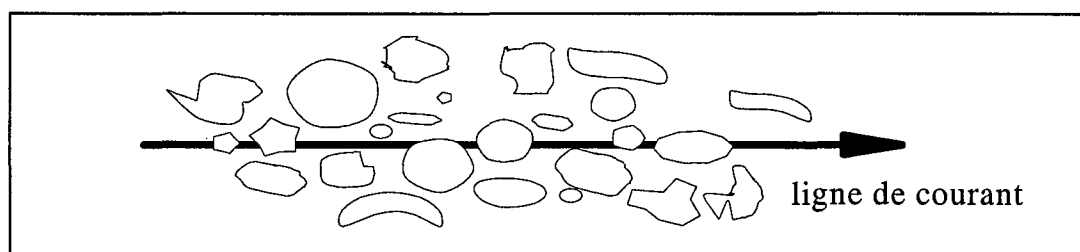


Figure IV-3 : Structure d'un écoulement turbulent

Au sein d'un écoulement turbulent, par exemple dans un réacteur agité, le fluide se déplace donc par paquets de dimensions extrêmement variables (Figure IV-3) qui s'entremêlent et se mélangent les uns aux autres à leur frontière (Figure IV-4) (Falk 1998).

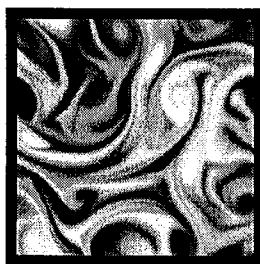


Figure IV-4 : Agrégats d'un fluide réel

IV.3.2. Etat de ségrégation du fluide

L'état de ségrégation du fluide indique l'échelle à laquelle le mélange peut être considéré comme homogène ou non. On considère les deux états extrêmes suivants :

- Etat de microfluide qui représente un fluide intimement brassé à l'échelle moléculaire (deux molécules quelconques peuvent venir en contact l'une avec l'autre).

- Etat de macrofluide ou de ségrégation totale pour lequel les molécules du fluide restent groupées par des agrégats dont nous avons parlé avant.

Le macromélange consiste à brasser ces agrégats et les répartir de manière uniforme dans le réacteur.

On peut définir le temps de micromélange comme le temps caractéristique nécessaire pour passer de l'état de macrofluide à l'état de microfluide.

L'étude du spectre d'énergie du champ de concentration du mélange de deux solutions décrit les interactions entre les paquets de traceur jusqu'à homogénéisation complète du milieu ; on peut observer les grandes étapes suivantes :

1. La première étape consiste à distribuer un courant de fluide dans un autre, sous l'effet des gradients de vitesse du fluide ; on crée ainsi des agrégats de grande taille L_S qui sont brassés entre eux et qui n'échangent pratiquement pas de matière avec leur environnement. L_S est une macro-échelle de turbulence. En général L_S est égal au diamètre des tubes d'alimentation. C'est le processus de macromélange.
2. Dans une deuxième étape, les agrégats de composition uniforme diminuent de taille essentiellement sous l'effet du cisaillement turbulent. Ce processus est appelé mélange par dispersion. La surface de contact entre ces agrégats augmente au cours du temps. La dimension des agrégats diminue jusqu'à ce que le cisaillement turbulent n'ait plus d'importance. A l'échelle moléculaire, le milieu reste cependant fortement ségrégué.
3. Puis, dans une troisième étape, le mélange est assuré par le processus de cisaillement laminaire et de diffusion moléculaire jusqu'à une dimension ultime au-delà de laquelle tout agrégat disparaît instantanément par diffusion.

La Figure IV-5 montre bien les trois étapes caractérisant le mécanisme de mélange. Ces trois étapes sont dans le cas de la Figure IV-5 essentiellement consécutives, bien qu'elles peuvent être, jusqu'à un certain degré simultanées. En général, on utilise les termes de mélange par diffusion pour la troisième étape et de mélange convectif pour les étapes un et deux.

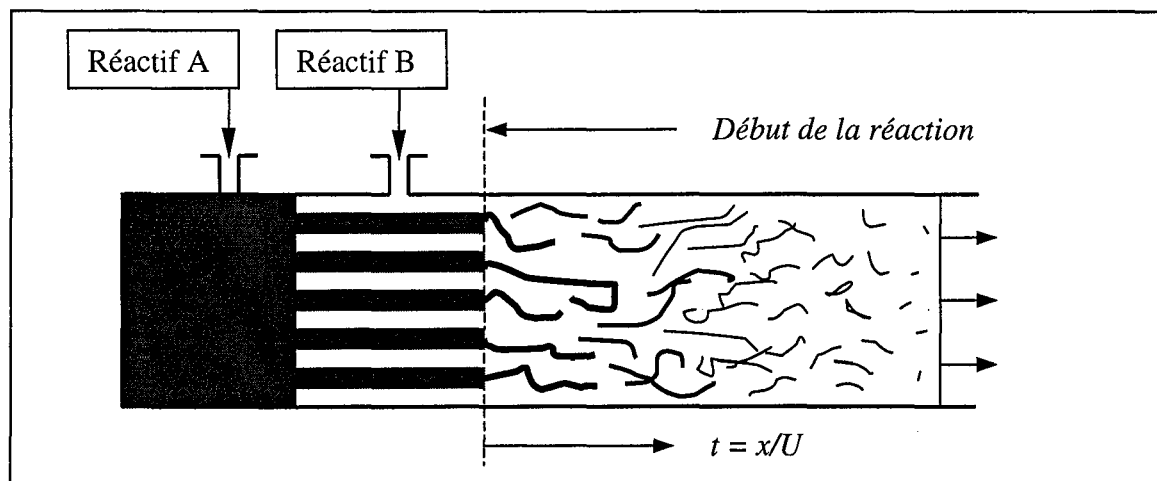


Figure IV-5 : Mélange par distribution, dispersion et diffusion dans une conduite.

IV.3.3. Les phénomènes de micromélange

Compte tenu des descriptions faites précédemment, la notion de micromélange devient ambiguë au sens de la mécanique de fluides si on le définit en termes de mélange aux petites échelles, car nous ne savons pas délimiter le domaine où il commence. Mais la notion de micromélange prend toute sa signification si on la réfère à l'échelle où il y a compétition entre les processus de micromélange et les réactions chimiques. Cette compétition peut être définie en termes de temps caractéristiques :

- temps caractéristique de réaction t_r ,
- temps caractéristique de micromélange t_m .

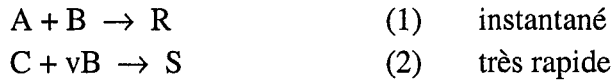
L'intensité du couplage est caractérisée par le nombre adimensionnel de Villermaux V_i , défini par :

$$V_i = t_m / t_r \quad (IV-3)$$

- Si $t_r \gg t_m$ ($V_i \ll 1$) : les réactions mises en œuvre sont beaucoup plus lentes que les processus de micromélange. On peut considérer le réacteur comme homogène.
- Si $t_r \leq t_m$ ($V_i \geq 1$) : les réactions mises en œuvre sont plus rapides que le processus de disparition des agrégats. Le réacteur ne peut être considéré comme homogène. On a dans ce cas un *problème de micromélange qui est défini comme tout problème rencontré lorsqu'il y a compétition entre le processus de mélange et de réaction.*

Les réactions concernées par les problèmes de micromélange sont donc toutes les réactions rapides ainsi que les réactions réalisées en milieux visqueux pour lesquelles les temps de micromélange sont grands.

Les réactions sensibles au micromélange reposent sur l'utilisation d'un système réactionnel constitué de deux réactions chimiques consécutives. Ces réactions peuvent être soit parallèles, soit concurrentes. Dans le cas présent, nous n'utiliserons lors de nos expérimentations que des réactions consécutives parallèles dont le mécanisme réactionnel s'écrit :



Le principe de la mesure chimique est fondé sur l'influence du mélange sur le couplage des deux processus chimiques (1) et (2) pour lesquels on définit des temps caractéristiques t_{r1} et t_{r2} par (Plasari, 1999) :

$$t_{ri} = \frac{C_{j,0} - C_{j,\infty}}{r_{i,0}} \quad (IV-4)$$

avec r_i : vitesse de la réaction i .

Le processus de micromélange peut se caractériser par une constante de temps t_m , appelée temps de micromélange. Pour observer un couplage entre les trois processus, les cinétiques des réactions (1) et (2) doivent être telles que la réaction (1) soit quasi-instantanée et la réaction (2) soit du même ordre de grandeur que t_m .

IV.3.4. Principe de la méthode de caractérisation du micromélange

Elle consiste à injecter le réactif B en défaut stœchiométrique, dans un réacteur agité contenant les réactifs A et C. Ainsi si le mélange est parfait, le réactif B sera totalement transformé en R et il n'y aura aucune formation de produit S. C'est donc la sélectivité en S du système qui nous informe sur l'état de ségrégation du fluide.

Celle-ci s'écrit ici sous la forme (Villiermaux et coll., 1993) :

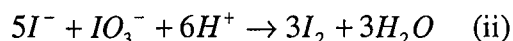
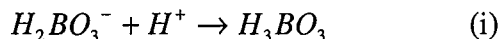
$$X_S = \frac{\nu n_S}{n_{B0}} \cdot \left(1 + \frac{n_{A0}}{\nu n_{C0}} \right) \quad (IV-5)$$

avec : n_X : nombre de moles de l'espèce X
 n_{X0} : nombre de moles initiales de l'espèce X.

La valeur de X_S varie de 0 à 1, elle est d'autant plus faible que la qualité du mélange étudié est meilleure. Une des plus récentes méthodes fonctionnant suivant ce principe est le système iodure-iodate développé par Villiermaux et coll. (1993). Et c'est précisément cette méthode qui sera utilisée pour notre étude.

IV.3.5. Caractérisation expérimentale : Principe du système iodure-iodate

La méthode chimique iodure-iodate repose sur l'utilisation d'un système réactionnel constitué des deux réactions consécutives-parallèles :



La cinétique de la réaction (ii), réaction redox, est rapide mais toutefois beaucoup plus lente que celle de la réaction (i), réaction acide-base dont la constante cinétique vaut approximativement $10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25 °C (Guichardon, 1996).

L'iode formé réagit, suivant la réaction (iii) quasi-instantanée, avec les ions iodure I^- pour former les ions tri-iodure I_3^- dont la concentration est facilement mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 353 nm :



Le principe de ce système consiste à ajouter, en défaut stœchiométrique, une quantité d'acide sulfurique à un mélange contenant des ions iodure, iodate et borate.

Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé au sein du mélange réactif et est entièrement consommé par la réaction de neutralisation (i) qui est infiniment plus rapide que la réaction (ii). La quantité d'iode produite est alors nulle.

Si par contre, les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide (t_m) ou temps de micromélange, est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de la réaction (ii), ces agrégats représentent localement une sur-concentration d'acide qui réagit, après consommation totale des $H_2BO_3^-$ environnants, avec les ions iodure et iodate pour former de l'iode. La sélectivité en iode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide.

Les ions borates jouent ici un double rôle. Il participent à la fois à la réaction (i) et fixent le pH du milieu réactionnel. Le pH est judicieusement choisi à l'aide du diagramme potentiel-pH du système eau/iode (cf. Figure IV-6). Celui-ci fait apparaître le pH de dismutation de l'iode (pH^*) qui dépend uniquement de la concentration totale en élément iode I (Pourbaix, 1963 ; Fournier, 1994).

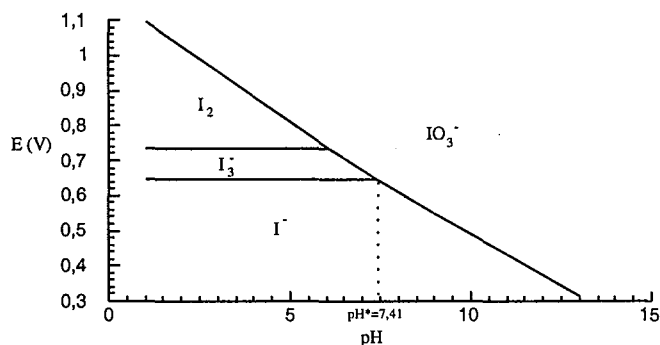


Figure IV-6
Diagramme potentiel - pH du système eau/iode.

En état de ségrégation, il existe localement au voisinage des agrégats d'acide, des zones telles que le pH soit inférieur au pH^* . Dans ces zones, la formation d'iode est thermodynamiquement possible. Puis, au fur et à mesure de la dissipation turbulente des agrégats et de la consommation de H^+ , le pH de ces zones augmente jusqu'à sa valeur finale, égale à la valeur moyenne de l'ensemble de la solution. Si cette valeur moyenne est encore inférieure à pH^* , l'iode continue à se former sans que cette formation soit inhérente à la présence des agrégats d'acide. En effet, les ions iodure et iodate réagissent avec les H^+ libérés par le tampon H_2BO_3/H_3BO_3 dont l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de H_3BO_3 . Il est donc nécessaire pour la validité de la méthode de travailler à pH moyen ou macroscopique supérieur à pH^* .

Cependant, au delà de pH^* , l'iode est thermodynamiquement instable et tend à se dismuter plus ou moins rapidement. Il faut donc aussi assurer une bonne stabilité de l'iode formé en se rapprochant de sa zone d'existence thermodynamique c'est-à-dire en choisissant un pH proche de pH^* .

Ainsi, le choix du protocole expérimental consiste à fixer en fonction de la concentration en ions iodure et iodate et de l'apport d'acide le pH du milieu afin de respecter :

- $pH_{initial} > pH^*$
- pH_{final} proche de pH^*

IV.3.6. Dépouillement des résultats expérimentaux

IV.3.6.1. Analyse de l'iode par spectrophotométrie

La quantité de tri-iodure formée est liée par la loi de Beer-Lambert à la Densité Optique DO, mesurée à 353 nm, correspondant au maximum du spectre d'absorption :

$$(I_3^-) = \frac{DO}{\epsilon_S \cdot l} \quad (IV-6)$$

avec ϵ_S : coefficient d'extinction de I_3^- à 353 nm,
 l : trajet optique de la cellule de mesure.

IV.3.6.2. Calcul de l'indice de ségrégation X_S

Pour quantifier de manière explicite la qualité du mélange, on traduit les résultats obtenus en terme d'indice de ségrégation X_S , grandeur comprise entre 0 et 1 :

• en micromélange parfait $X_S=0$ (IV-7)

• en ségrégation totale $X_S=1$ (IV-8)

• en ségrégation partielle $X_S = \frac{Y}{Y_{ST}}$ (IV-9)

avec

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+0}} = \frac{2V_{\text{réacteur}} [(I_2) + (I_3^-)]}{V_{\text{injection}} (H^+)_0} \quad (\text{IV-10})$$

$$Y_{ST} = \frac{6n_{H^+ii}}{6n_{H^+ii} + n_{H^+i}} = \frac{6 \frac{(IO_3^-)_0}{(H_2BO_3^-)_0}}{6 \frac{(IO_3^-)_0}{(H_2BO_3^-)_0} + 1} \quad (\text{IV-11})$$

n_{H^+i} et n_{H^+ii} représentant la quantité d'acide consommée par les réactions (i) et (ii) respectivement.

Y est le rapport du nombre de moles d'acide consommé par (ii) au nombre de moles total d'acide injecté, Y_{ST} représente la sélectivité du système réactionnel.

Dans le cas de ségrégation totale correspondant à un mélange infiniment lent, on l'écrit Y_{ST} . Dans ce cas, les deux réactions (i) et (ii) apparaissent comme instantanées au regard de la vitesse de mélange et la consommation d'acide se fait au prorata des concentrations locales de borate et iodure-iodate.

La valeur de X_S dépend de la concentration en iode formé dont le calcul est présenté ci-après. Le bilan de matière sur les ions iodure et la constante d'équilibre K_3 de la réaction (iii) s'écrivent :

$$(I^-) = (I^-)_0 - \frac{5}{3} [(I_2) + (I_3^-)] - (I_3^-) \quad (\text{IV-12})$$

$$K_3 = \frac{(I_3^-)}{(I_2)(I^-)} \quad (\text{IV-13})$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons une équation du second degré en (I_2) dont la concentration en iode, la concentration en (I_3^-) étant mesurée par spectrophotométrie :

$$-\frac{5}{3}(I_2)^2 + \left[(I^-)_0 - \frac{8}{3}(I_3^-) \right] (I_2) - \frac{(I_3^-)}{K_3} = 0 \quad (\text{IV-14})$$

La constante d'équilibre K_3 est donnée en fonction de la température T par (Palmer et coll., 1984) :

$$\log_{10} K_3 = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575 \log_{10} T \quad (\text{IV-15})$$

avec K_3 en $L \text{ mol}^{-1}$.

En supposant que le milieu ségrégé se compose d'un mélange de deux fluides, l'un parfaitement micromélangé de volume V_{PM} , l'autre totalement ségrégé de volume V_{ST} on peut écrire :

$$(V_{PM} + V_{ST}) X_S = V_{PM} (X_S)_{\text{Micromélange Parfait}} + V_{ST} (X_S)_{\text{Ségrégation Totale}} \quad (\text{IV-16})$$

ou encore
$$\left[\frac{V_{PM}}{V_{ST}} + 1 \right] X_S = 0 + 1 \quad (IV-17)$$

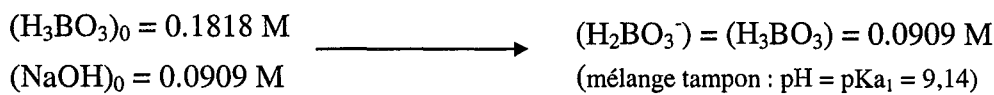
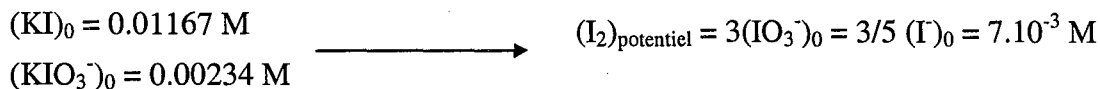
soit
$$\alpha = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_S}{X_S} \quad (IV-18)$$

α , appelé le rapport de micromélange, est directement lié à l'indice de ségrégation X_S et s'appelle le rapport de micromélange. Il caractérise une efficacité de mélange à partir des mesures, pour des conditions expérimentales données.

IV.3.7. Réactifs, mode opératoire et calcul de α

IV.3.7.1. Préparation des réactifs

Pour caractériser une cuve agitée de **L litres**, le protocole consiste à injecter **$L \times 1.10^{-3}$ litres** d'acide sulfurique 4N H^+ (c'est-à-dire à 2.0 mol L^{-1} d' H_2SO_4) à L litres de solution d'ions iodure, iodate (mélange stœchiométrique) et borate dont les concentrations caractéristiques sont avant mélange :



On appelle iode potentiel $(I_2)_{\text{potentiel}}$, l'iode sous forme I_2 et I_3^- qu'il est stœchiométriquement possible de former pour une consommation totale des ions iodure ou des ions iodate.

La soude, base forte, réagit entièrement avec l'acide orthoborique pour former un mélange équimolaire $H_2BO_3^- / H_3BO_3$. Dans ces conditions, le pH du tampon est égale à la première acidité de l'acide orthoborique pKa_1 qui vaut 9,14.

IV.3.7.2. La solution d'acide sulfurique

L'acide sulfurique est préparé à partir d'une solution concentrée d'acide sulfurique commerciale 98% dont la densité est 1.84. La masse molaire du H_2SO_4 est 98.07 g/mol.

Ainsi, pour une préparation d'une solution de 250 mL d'acide sulfurique 1N, on prélève 12.51 g d' H_2SO_4 98% que l'on verse dans une fiole jaugée de 250 mL et que l'on complète avec de l'eau déminéralisée. En effet :

$$0.250 \text{ L} \times (0.5 \text{ mol } H_2SO_4/L) \times (98.07 \text{ g/mol}) \times (1/0.98) = 12.51 \text{ g d}'H_2SO_4 \text{ 98\%}$$

Nous avons réalisé toutes les expériences avec de l'acide à la concentration 1N au lieu de 4N. Cela veut dire qu'il faut injecter $4L \times 1.10^{-3}$ litres d'acide (au lieu de $1L \times 1.10^{-3}$ litres) pour un

réacteur de L litres pour injecter la quantité d'acide indiquée dans le protocole. Nous avons choisi une solution d'acide plus diluée afin de réduire l'erreur expérimentale commise en mesurant la quantité d'acide et par conséquent afin d'augmenter la stabilité et la reproductibilité des expériences.

IV.3.7.3. La solution iodure, iodate et borate

La préparation de la solution iodure, iodate et borate nécessitent quelques précautions. Dans un premier temps, sont mises en solution séparément les poudres soigneusement pesées de KI, KIO₃, H₃BO₃ et NaOH. Puis, dans le récipient final, nous mélangeons la soude et l'acide orthoborique pour former le tampon auquel on ajoute après homogénéisation l'iodate, l'iodure et enfin l'eau nécessaire pour compléter jusqu'au volume final souhaité. Il est important de respecter cet ordre précis de mélange des différentes solutions afin que les ions iodures et iodates coexistent dans un tampon qui impose un pH basique, évitant ainsi la formation d'iode (due par exemple à un pH trop acide de l'eau utilisée pour préparer les solutions).

Pour préparer 15 litres de solution, on utilisera les quantités suivantes de réactifs :

m_{KI}	=	29,0517 g à dissoudre dans environ 150 mL d'eau
m_{KIO_3}	=	7,4900 g à dissoudre dans environ 1500 mL d'eau
$m_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	=	168,6102 g à dissoudre dans environ 4500 mL d'eau
m_{NaOH}	=	54,5454 g à dissoudre dans environ 1500 mL d'eau

IV.3.7.4. Temps d'injection de l'acide

Pour réaliser correctement des mesures de micromélange, il est nécessaire de travailler dans des conditions où l'état de macromélange est établi. Une injection rapide de l'acide provoque localement de forts gradients de concentrations et une formation importante d'iode. Si on augmente le temps d'injection, la sélectivité en iode diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale au-delà de laquelle la phase de macromélange devient rapide devant la vitesse d'injection et par conséquent n'entraîne plus la formation notable d'iode. Le processus est alors entièrement contrôlé par le micromélange. Cette valeur limite du temps d'injection des réactifs s'appelle le *temps critique d'injection* t_{crit} .

Les tests de micromélange doivent donc être faits avec un temps d'injection supérieur à t_{crit} qui doit être redéterminé pour chaque jeu de concentrations des réactifs et chaque géométrie d'injection.

Précautions à prendre

Si une petite quantité de la solution contenant les ions iodure, iodate et borate rentre dans le tube d'injection d'acide le résultat obtenu sera totalement erroné car il y aura eu une formation d'iode en condition de non mélange (agitation inexistante et acide en excès). C'est pour cette raison qu'il est très important de s'assurer que la réaction ne s'effectue pas dans le tube avant le commencement de l'injection ni après la fin de l'injection. Ainsi on agira en injectant de

l'air pour empêcher l'introduction de solution avant le début de l'injection et en enlevant le tube tout de suite après la fin de l'injection dans le cas du réacteur standard agité par une turbine Rushton (l'injection se fait par le dessus et le dispositif permet de l'enlever facilement) ou bien de continuer à pomper de l'air pour le réacteur à disque tournant (comme l'injection se fait par le fond du réacteur on ne peut pas retirer le tube d'injection).

Tout cela signifie qu'il faudra faire une adaptation des temps d'injection car il faudra prendre en compte la pré-injection d'air.

IV.3.7.5. Concentration des ions IO_3^-

Comme annoncé précédemment, la loi de Beer-Lambert établit la relation entre la densité optique mesurée à 353 nm et la quantité d' I_3^- formée :

$$(I_3^-) = \frac{DO}{\epsilon_S \cdot l} \quad (IV-19)$$

où ϵ_S est le coefficient d'extinction de l' I_3^- à la longueur d'onde de 353 nm et l le trajet optique de la cellule de mesure égal à 1 cm.

Dans notre équipe, ϵ_S a été mesuré avec deux spectrophotomètres différents, l'un à simple faisceau (SF), Corning Model 259, et l'autre à double faisceaux (DF), Jobin Yvon Hitachi Model 100-60.

Particule	Auteur	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction (m^2/mol)
I_3^-	Custer et Natelson (1949)	352	2590
I_3^-	Audrey et Connick (1951)	353	2640
I_3^-	Herbo et Sigalia (1957)	350	2510
I_3^-	Palmer et coll. (1984)	350	2575
I_3^-	Guichardon (1996) SF	353	2396
I_3^-	Guichardon (1996) DF	353	2606
I_3^-	Camps Rota (1998) SF	353	2332
I_3^-	Camps Rota (1998) DF	353	2601

Tableau IV-1 : Coefficient d'extinction de I_3^-

Les écarts numériques constatés sont essentiellement dus à la diversité des appareillages utilisés par les différents auteurs.

IV.3.7.6. Détermination de $\alpha = (1-X_S)/X_S$ en fonction de la Densité Optique (D.O.)

Nous indiquons ici comment on calcule $\alpha = (1-X_S)/X_S$ (le rapport de micromélange) à partir de la densité optique obtenue grâce au spectrophotomètre. Nous avons deux méthodes pour y arriver : la première, rigoureuse a le défaut d'être assez longue ; la deuxième (obtenue à partir des résultats numériques issus de la première en faisant une régression de type loi de puissance) est beaucoup plus rapide.

METHODE RIGOUREUSE

• Calcul de (I_3^-)

$$(I_3^-) = \frac{DO}{\varepsilon_s \cdot l} \text{ en mol L}^{-1}$$

• Calcul de la constante d'équilibre K_3

$$\log_{10} K_3 = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575 \log_{10} T$$

en prenant $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, alors $K_3 = 789 \text{ L mol}^{-1}$

• Calcul de (I_2)

$$-\frac{5}{3}(I_2)^2 + \left[(I^-)_0 - \frac{8}{3}(I_3^-) \right] \cdot (I_2) - \frac{(I_3^-)}{K_3} = 0$$

$$(KI)_0 = 0.01167 \text{ M}$$

$$(KIO_3^-)_0 = 0.00234 \text{ M}$$

$$(H_2BO_3^-)_0 = 0.0909 \text{ M}$$

$$(NaOH)_0 = 0.0909 \text{ M}$$

Avec les concentrations initiales et la valeur de (I_3^-) nous arrivons à une équation de second degré d'où il est possible de tirer la concentration de (I_2) .

$$0 = -1.667 (I_2)^2 + [0.01667 - 2.667 (I_3^-)] (I_2) - \frac{(I_3^-)}{789}$$

• Calcul de Y_{ST}

$$Y_{ST} = \frac{6n_{H^+ii}}{6n_{H^+ii} + n_{H^+i}} = \frac{6 \frac{(IO_3^-)_0}{(H_2BO_3^-)_0}}{6 \frac{(IO_3^-)_0}{(H_2BO_3^-)_0} + 1}$$

Substituant par les concentrations de notre solution, on obtient $Y_{ST} = 0.1335$

• Calcul de Y

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+0}} = \frac{2V_{réacteur} [(I_2) + (I_3^-)]}{V_{injection} (H^+)_0}$$

Ici nous avons deux cas :

- $V_{réacteur} = 5000 \text{ mL}$ et $V_{injection} = 20 \text{ mL}$ de $(H^+)_0 = 1\text{M}$ ou,

- $V_{réacteur} = 2500 \text{ mL}$ et $V_{injection} = 10 \text{ mL}$ de $(H^+)_0 = 1\text{M}$.

Mais l'expression finale est identique et égale à : $Y = 500 \left[(I_2) + (I_3^-) \right]$

• **Calcul de X_s**

$$X_s = \frac{Y}{Y_{ST}}$$

Finalement on arrive à l'expression : $X_s = 3746.3 \left[(I_2) + (I_3^-) \right]$, avec (I_2) solution de l'équation du second degré et (I_3^-) obtenue par la mesure de la densité optique.

• **Calcul de α**

Après avoir calculé la valeur de X_s , on peut trouver le rapport de micromélange α comme :

$$\alpha = \frac{1 - X_s}{X_s}$$

METHODE RAPIDE

En faisant une régression sur des points obtenus à partir de la première méthode rigoureuse on obtient :

$$\alpha = \frac{1 - X_s}{X_s} = 5.3412 (DO)^{-1.2426} \text{ (pour notre jeu de concentrations).}$$

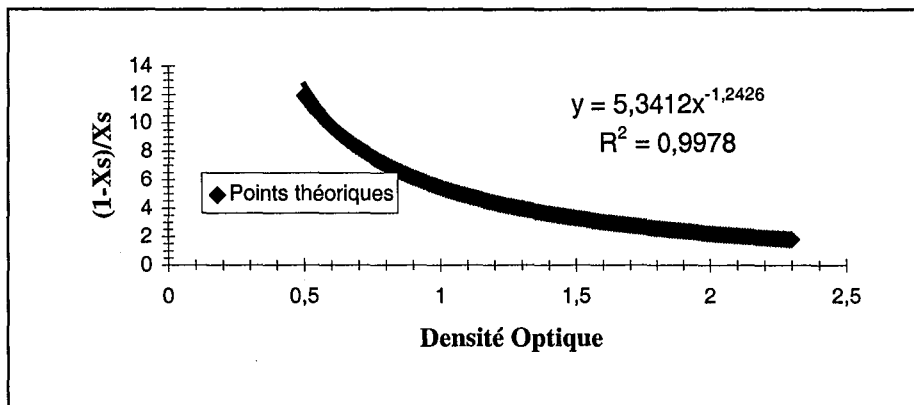


Figure IV-7 : Obtention de $(1-X_s)/X_s$ vs DO

IV.3.8. Modèle d'incorporation

Ce modèle est basé sur l'analyse des processus de mélange en écoulement turbulent, caractérisés par l'existence de micro-tourbillons qui déforment les agrégats de matière. Lors de leur enroulement, ces tourbillons engendrent un processus d'incorporation du fluide environnant dans l'agrégat et font apparaître des microstructures marbrées qui disparaissent par diffusion moléculaire (cf. Figure IV-8).

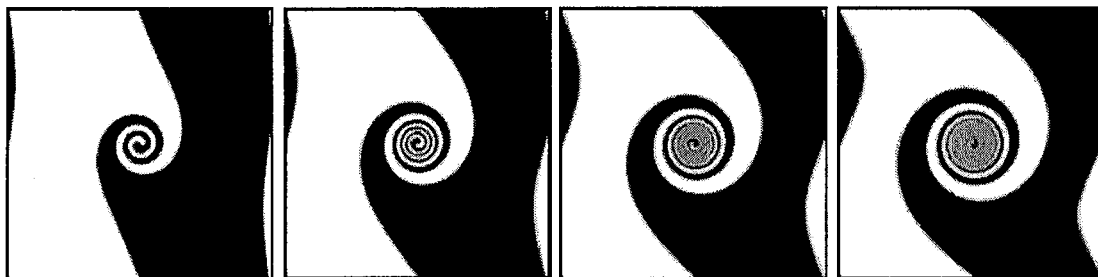


Figure IV-8 : Mélange par enroulement de vortex et diffusion (Falk, 1998).

A partir de l'analyse fine des processus de mélange turbulent, on peut montrer que les temps caractéristiques d'incorporation et de diffusion sont donnés par les expressions suivantes (Falk, 1998) :

$$t_{inc} = 17.2 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (IV-20)$$

$$t_{diff} = \frac{Sc}{985 + 0.0175Sc} \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (IV-21)$$

où ν ($m^2 s^{-1}$) est la viscosité cinématique du fluide, ε la puissance dissipée par unité de masse ($W kg^{-1}$) et Sc le nombre de Schmidt qui est le rapport de la viscosité cinématique sur la diffusivité matière. On peut montrer que le processus global de micromélange est limité par le processus le plus lent et que dans ce cas on prend :

$$t_m = MAX(t_{inc}, t_{diff}) \quad (IV-22)$$

Pour $Sc < 4000$, la structure marbrée qui se forme s'homogénéise instantanément sous l'effet de la diffusion qui, dans ce cas, est supposée très rapide. Pour la description du processus, considérons un agrégat de volume initial V_0 qui incorpore un volume équivalent des autres réactifs. Cette opération s'étant répétée X fois, le volume final est :

$$V(X) = V_0 2^X \quad (IV-23)$$

En supposant que ce processus d'incorporation ait lieu de manière continue à la vitesse E (Engulfment Rate Coefficient), nous pouvons écrire :

$$\frac{dV}{dt} = EV \quad (IV-24)$$

soit après intégration :

$$V = V_0 e^{Et} \quad (IV-25)$$

La durée de vie moyenne d'un vortex est donnée par la relation (Baldyga et Bourne, 1984) :

$$\tau = 12.7 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (IV-26)$$

En égalant les équations (IV-23) et (IV-25) avec $t = X \tau$, il vient d'après (IV-26) :

$$E = \frac{\ln 2}{\tau} = 0.058 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (IV-27)$$

Finalement, pour $Sc < 4000$, le temps de micromélange est alors égal à :

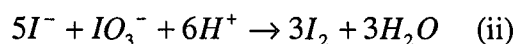
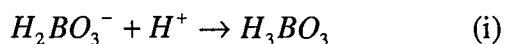
$$t_m = t_{inc} = \frac{l}{E} = 17.2 \sqrt{\frac{v}{\varepsilon}} \quad (IV-28)$$

Sur ces bases, le modèle suppose que les agrégats d'acide, dispersés dans un grand volume d'ions iodure, iodate et borate, grossissent en incorporant progressivement le milieu environnant pour devenir le siège des réactions compétitives d'acide-base et d'oxydoréduction. L'hypothèse d'un volume environnant important vis-à-vis du volume d'acide implique que les agrégats disséminés en son sein croissent indépendamment les uns des autres jusqu'à disparition complète de l'acide. A ce stade les agrégats éclatent simultanément et se mélangent au reste de l'environnement. Notons que le fait de supposer les agrégats indépendants les uns des autres ne se justifie pas si le panache d'acide n'est pas suffisamment approvisionné en fluide de la cuve, ce qui peut être le cas par exemple lors d'une injection d'acide très rapide (Guichardon, 1996).

IV.3.9. Détermination du temps de micromélange

Le calcul du temps caractéristique de micromélange t_m à partir de la valeur expérimentale trouvée pour $\alpha = (1-X_S)/X_S$ se fait en résolvant les bilans de matière sur le système réactionnel mis en jeu.

Rappelons le système réactionnel mis en jeu :



La loi de croissance de l'agrégat s'écrit à l'aide de l'équation (IV-25) :

$$V(t) = \exp\left(\frac{t}{t_m}\right) V_0 \quad (IV-29)$$

Le débit d'incorporation de l'agrégat d'acide s'écrit à l'aide de l'équation (IV-29) :

$$q = \frac{dV(t)}{dt} = \frac{V(t)}{t_m} \quad (IV-30)$$

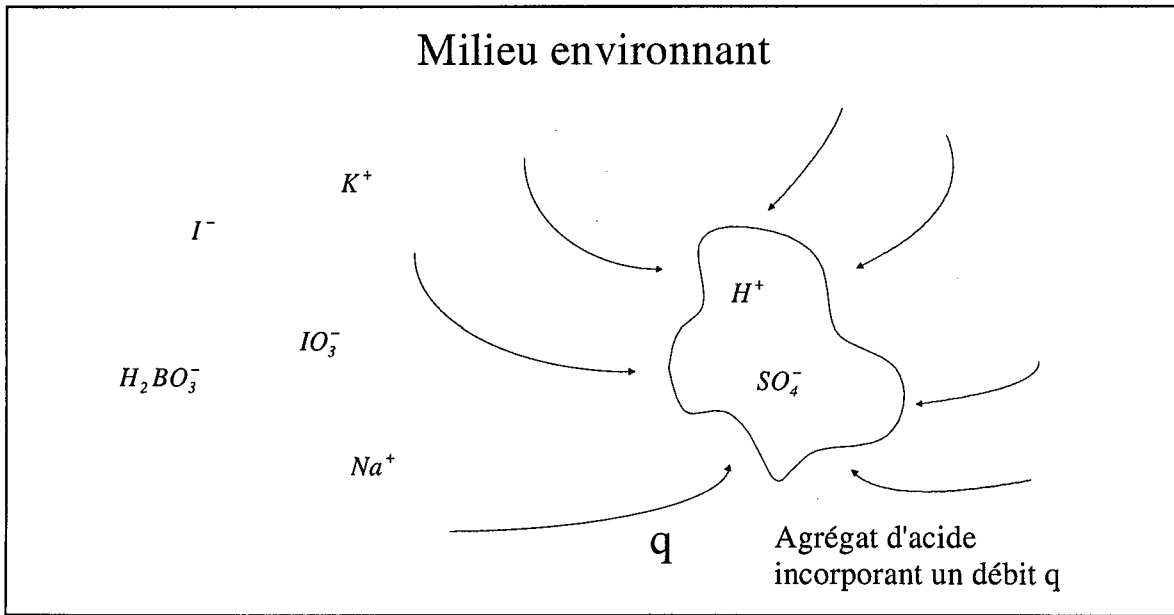


Figure IV-9 : Agrégat d'acide incorporant progressivement le milieu environnant.

Le bilan de matière sur l'agrégat (cf. Figure IV-9) qui incorpore le milieu environnant s'écrit :

ENTREE + CREATION PAR REACTION CHIMIQUE = SORTIE + ACCUMULATION

$$qC_{j0} + R_jV = 0 + \frac{d}{dt}(C_jV) \quad (IV-31)$$

avec : C_{j0} : concentration (initiale) en espèce j dans le milieu environnant
 C_j : concentration en espèce j dans l'agrégat d'acide
 R_j : débit net de production de l'espèce j par réaction chimique

En écrivant à partir de l'équation (IV-30) que :

$$\frac{d}{dt}(C_jV) = qC_j + V \frac{dC_j}{dt} \quad (IV-32)$$

on obtient finalement (à partir des équations (IV-30), (IV-31) et (IV-32)) :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{C_{j0} - C_j}{t_m} + R_j \quad (IV-33)$$

La résolution du système des 8 équations correspondant aux 8 réactifs du système réactionnel étudié permet, pour des conditions de réactifs initiales données, de tracer le rapport de micromélange α en fonction du temps de micromélange t_m . La représentation logarithmique des résultats du modèle met en évidence la quasi-proportionnalité entre α et t_m^{-n} (Figure IV-10). L'indice n varie toutefois en fonction des concentrations des réactifs et de l'ordre de grandeur de t_m .

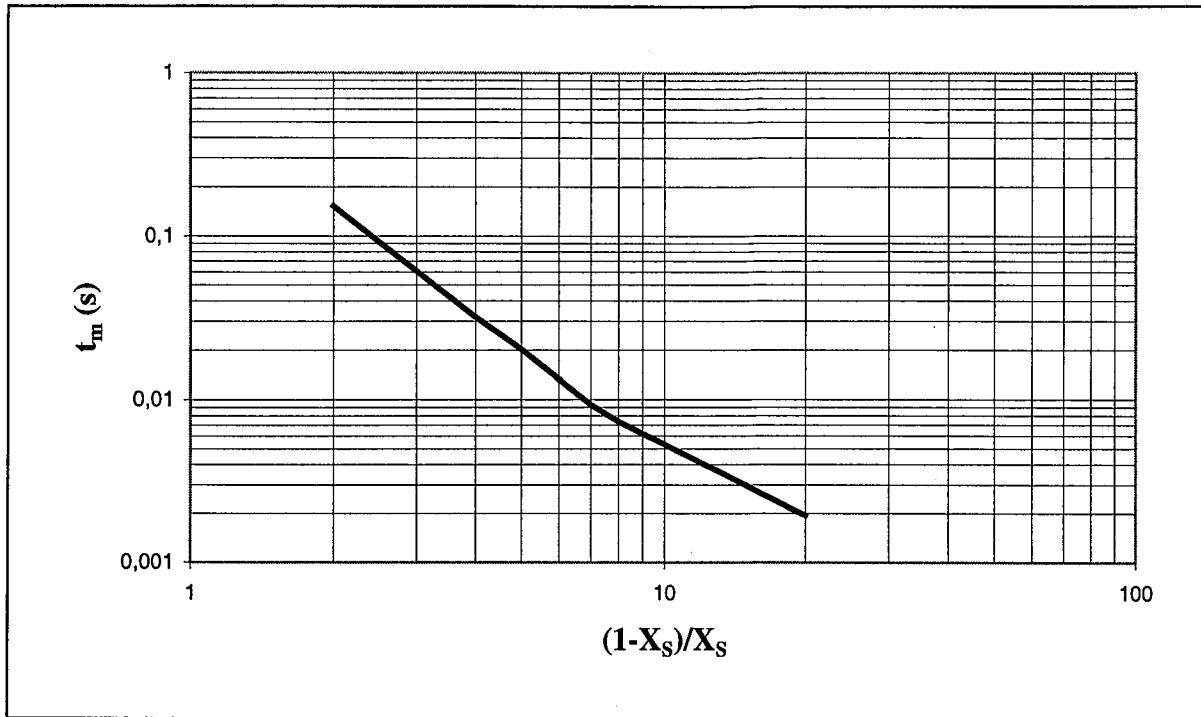


Figure IV-10 : Résultats du modèle d'incorporation : t_m en fonction de α

La résolution du système des 8 équations, pour le jeu de concentrations que nous avons utilisé $[(I_2)_{\text{potentiel}} = 0.007 \text{ M}, (H_2BO_3^-)_0 = 0.0909 \text{ M}$ et $(H^+)_0 = 1 \text{ M}]$ nous a permis d'écrire la proportionnalité entre t_m et α de la façon suivante :

$$t_m = 0.151 \cdot \alpha^{-1.449} \quad 20 > \alpha > 7 \quad (\text{IV-34})$$

$$t_m = 0.8206 \cdot \alpha^{-2.3079} \quad 7 > \alpha > 5 \quad (\text{IV-35})$$

$$t_m = 0.7353 \cdot \alpha^{-2.2619} \quad 5 > \alpha > 2 \quad (\text{IV-36})$$

IV.3.10. Ordre de grandeur des temps de micromélange

Avant de présenter la méthode expérimentale de détermination des temps de micromélange adoptée dans le présent travail, il est utile de préciser quelques ordres de grandeur pour différents appareils de mélange. On suppose ici qu'il s'agit de mélanger des solutions aqueuses ($\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et $Sc = 1000$) et on présentera les temps de micromélange donnés par l'équation (IV-28). Les ordres de grandeur pour les puissances dissipées turbulentes sont donnés par Baldyga et coll. (1994). Le résumé des ordres de grandeur est présenté dans le Tableau IV-2.

APPAREIL DE MELANGE	PUISSANCE LOCALE DISSIPÉE ϵ	TEMPS DE MICROMELANGE t_m
Ecoulement en conduite et Pompe centrifuge	1 W/kg	17.2 ms
Cuve agitée suivant la position du tube d'alimentation	0.1 – 10 W/kg	5.4 à 54.3 ms
Mélangeur statique	10^3 W/kg	0.5 ms
Mélangeur rotor-stator	$10^3 - 10^4$ W/kg	0.1 à 0.5 ms

Tableau IV-2 : Exemples de temps de micromélange.

IV.3.11. Validation expérimentale de la réaction test de micromélange

Avant d'étudier les temps de micromélange dans un nouveau réacteur, il nous paraît indispensable de tester la réaction test sur un réacteur connu pour lequel on connaît les temps de micromélange en certains points bien précis. En mettant en œuvre la réaction test en ces points, on peut vérifier si le déroulement de l'expérience est correct (pas de problème de mauvaise concentration de réactifs, temps d'injection de l'acide suffisant, mode d'injection de l'acide correct et reproductible, pas de problème lié au spectrophotomètre, ...). Dans ce qui suit, on présente un protocole opératoire pour valider la réaction test de micromélange avant de procéder à l'étude d'un réacteur inconnu.

IV.3.11.1. Puissance spécifique moyenne dissipée dans un réacteur agité

Dans un réacteur agité quelconque, la puissance spécifique moyenne dissipée $\bar{\epsilon}$ s'écrit à partir de la vitesse d'agitation N , le volume de liquide V et le diamètre de l'agitateur D selon :

$$\bar{\epsilon} = N_p \cdot \frac{N^3 \cdot D^5}{V} \quad (\text{IV-37})$$

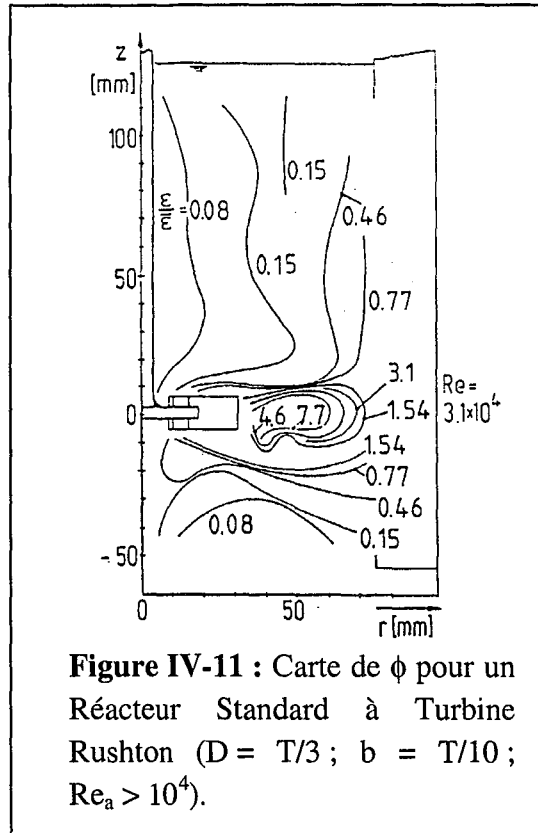
N_p , le nombre de puissance est fonction du régime d'écoulement (caractérisé par le nombre de Reynolds d'agitation, $Re_a = \frac{N \cdot D^2}{\nu}$), de la géométrie du réacteur (et non de sa taille) et du type du mobile d'agitation.

A partir de la puissance moyenne, il est possible de déterminer la puissance locale par :

$$\varepsilon = \phi \cdot \bar{\varepsilon} \quad (IV-38)$$

Le coefficient de proportionnalité ϕ prend en compte la non-uniformité spatiale de la puissance dissipée dans un réacteur agité. En effet, la puissance dissipée dans un réacteur peut atteindre des valeurs élevées au voisinage immédiat du mobile d'agitation et décroître en s'éloignant de ce dernier. Néanmoins, on peut obtenir des valeurs de ϕ grâce aux cartes descriptives des zones du réacteur où elles ont été établies après estimation de la puissance locale, à partir de la mesure expérimentale des vitesses fluctuantes et de la théorie de la turbulence.

La Figure IV-11 constitue un exemple de carte de ϕ pour Réacteur Standard agité par une turbine Rushton.



IV.3.11.2. Puissance locale dissipée dans un réacteur agité

L'estimation, dans un réacteur agité, de la puissance locale ε est un problème ardu auquel de nombreux chercheurs se sont intéressés. Les phénomènes sont complexes et d'autre part, la présence du mobile induit l'existence d'une turbulence non-isotrope près de celui-ci. Malgré les techniques sophistiquées de mesure des vitesses fluctuantes (Anémométrie à fil chaud, Anémométrie Doppler Laser), les chercheurs ont été amenés à faire quelques hypothèses simplificatrices et en particulier, à supposer que la turbulence était partout localement isotrope.

Les travaux de Corrsin (1964) et Brodkey (1975) arrivent à l'expression :

$$\varepsilon = 6.25 \frac{u'^3}{D} \quad (IV-39)$$

u' est la vitesse fluctuante en un point donné, elle est proportionnelle à la vitesse en bout de pale (Cutter, 1966 ; Laufhütte et Mersmann, 1985 ; Wu et Patterson, 1989 ; Geisler et coll., 1991) :

$$u' \propto \pi ND \quad (IV-40)$$

IV.3.11.3. Montage expérimental standard pour la mise en œuvre de la réaction test

Le montage expérimental (présenté en Figure IV-12) est très simple à réaliser. Le réacteur étudié est le réacteur standard muni d'une turbine Rushton. L'objectif est d'étudier un point précis de ce réacteur où l'on connaît la valeur de ϕ , donc de ϵ . Par conséquent, en ce point, on peut calculer le temps de micromélange par l'équation (IV-28).

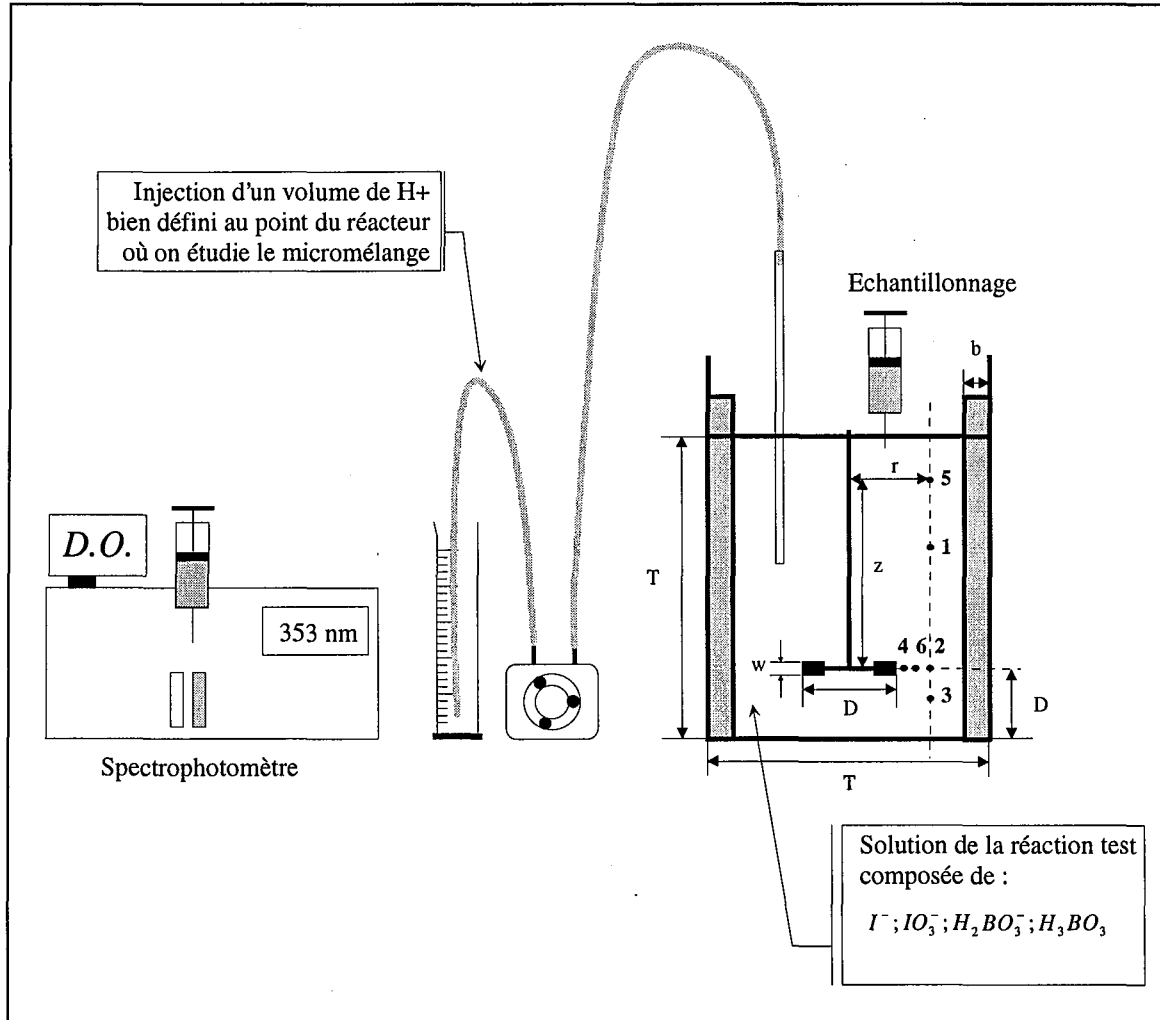


Figure IV-12 : Validation de la réaction test dans un réacteur standard muni d'une turbine Rushton ($D = T/3$; $b = T/10$).

Le Tableau IV-3 donne les coordonnées des points 1 à 6 dans le réacteur standard muni d'une turbine Rushton. L'origine du référentiel (coordonnées $r=0$ et $z=0$) est l'intersection entre l'axe et le disque de la turbine Rushton.

Point d'injection	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>
$2r/D$	2.4	2.4	2.4	1.1	2.4	1.5
$2z/w$	7	0	-1.6	0	14	0
z/D	0.7	0	-0.16	0	1.4	0

Tableau IV-3 : Coordonnées des différents points d'injection

Le Tableau IV-4 montre la non-homogénéité de la puissance dissipée dans un réacteur agité par une turbine Rushton. En particulier, le Tableau IV-4 met en évidence la forte décroissance de la puissance dissipée (parfois d'un facteur 100) lorsque l'on quitte le flux de décharge de la turbine. Pour les points situés dans le plan de décharge et à proximité de la turbine, les valeurs recensées peuvent différer d'un facteur allant jusqu'à 4. Ceci peut s'expliquer par l'existence de très forts gradients de ϕ dans le plan de décharge de la turbine. Ainsi, une très légère incertitude sur le positionnement du tube d'injection peut entraîner de gros écarts sur les valeurs trouvées pour ϕ . En outre, lorsqu'on injecte un agrégat d'acide dans le plan de décharge de la turbine, cet agrégat est entraîné par le flux créé par la turbine et traverse donc des zones de ϕ décroissantes. Par conséquent, la détermination de ϕ par la réaction iodure-iodate dans des zones où existent de très forts gradients de ϕ n'est pas très précise.

Point d'injection	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>
Okamoto et coll. (1981)	0.4< ϕ <0.6	4< ϕ <5	-	$\phi = 6$	$\phi < 2$	-
Laufhütte et Mersmann (1985)	$\phi = 0.77$	$\phi < 0.15$	$\phi > 1.5$	$\phi = 10$	-	-
Costes et Couderc (1988)	-	-	-	$\phi = 7$	-	-
Wu et Patterson (1989)	-	3< ϕ <4	$\phi = 5$	$\phi = 7$	-	-
Geisler et coll. (1991)	$\phi < 0.2$	$\phi = 2$	0.5< ϕ <1	$\phi > 30$	$\phi < 0.2$	$\phi = 20$
Yu (1993)	$\phi = 0.53$	$\phi = 5$	$\phi = 0,89$	$\phi = 10,5$	$\phi = 0.17$	-
Baldyga et Bourne (1988)	0.25> ϕ >0.2	5> ϕ >1.6	5> ϕ >1.6	$\phi > 15$	0.25> ϕ >0.2	$\phi > 15$
Camps Rota (1998) = Partie de ce travail	0.5	4	1	-	-	8

Tableau IV-4 : Valeurs de ϕ pour les différents points d'injection

La valeur du temps de micromélange est obtenue à partir des équations (IV-28), (IV-37) et (IV-38) :

$$t_m = 17.2 \sqrt{\frac{v}{\phi N_p \frac{N^3 D^5}{V}}} \quad (IV-41)$$

On peut alors comparer la valeur du temps de micromélange ainsi calculé au temps de micromélange expérimental.

En général, l'erreur relative sur la mesure expérimentale n'excède pas 15 % de la valeur trouvée par l'équation (IV-41) (Camps Rota, 1998). L'étude du micromélange par la réaction test iodure-iodate aux points <1>, <2> et <3> donne des résultats très proches des valeurs données par les différents auteurs cités dans le Tableau IV-4 (Camps Rota, 1998). Nos résultats (Camps Rota, 1998) ont été trouvés expérimentalement en déterminant la densité optique, ensuite la valeur du rapport de micromélange α (à partir des résultats du paragraphe IV.3.7) et la valeur correspondante du temps de micromélange t_m (à partir des résultats du paragraphe IV.3.9) et enfin, en calculant la valeur de ϕ à partir de l'équation (IV-41).

IV.4. ETUDE DU MELANGE DANS LE REACTEUR A DISQUE TOURNANT

IV.4.1. Introduction - Présentation du Réacteur à Disque Tournant

Le Réacteur à Disque Tournant est constitué d'une cuve équipée d'un disque tournant dont le diamètre est égal à 80 % du diamètre intérieur de la cuve (cf. Figure III-4). Le disque crée dans la cuve une séparation physique entre deux zones de mélange :

- une Zone de Mélange Confinée (ZMC)
- et une Zone Modérément Agitée (ZMA).

La ZMC, située entre le fond du réacteur et le disque tournant, constitue l'endroit du réacteur où les réactifs sont alimentés. Un tube d'alimentation central introduit le réactif A avec le débit Q_a et les quatre tubes d'alimentation latéraux, disposés de façon symétrique à une égale distance r du tube central, introduisent le réactif B avec le débit Q_b . La distance h entre le fond du réacteur et le disque tournant représente un paramètre géométrique que l'on peut faire varier. Ainsi, il est possible de faire varier le temps de séjour moyen à l'intérieur de la ZMC. Le double intérêt de créer une telle ZMC à l'intérieur d'un réacteur agité continu est :

1. de créer une sursaturation hautement reproductible des réactifs dans une petite zone de mélange parfaitement définie
2. de créer des forces de cisaillement localisées au point même où les réactifs sont alimentés, de façon à réaliser un micromélange rapide des réactifs entrant dans la ZMC.

La ZMA, située au-dessus du disque tournant, est prévue pour permettre aux particules de subir un mûrissement en contrôlant le temps de passage et la température dans cette zone.

IV.4.2. Etude du mélange

L'objectif de cette étude est d'observer comment les réactifs frais se rencontrent. Pour ce faire, un prototype de Réacteur à Disque Tournant en plexiglas a été fabriqué afin de pouvoir l'utiliser comme maquette de visualisation. Pour observer les phénomènes de mélange, on réalise des expériences de décoloration de phénolphtaléine en mélangeant des débits identiques ($Q_a = Q_b$) de solutions de H_2SO_4 et de NaOH (pour les différentes concentrations, se référer au paragraphe IV.2.3.). Les expériences sont réalisées en continu et les photographies sont prises lorsque les phénomènes se sont stabilisés.

Les Figures IV-13 et IV-14 sont des photographies réalisées pour une vitesse d'agitation de $N = 20 \text{ s}^{-1}$. Pour une vitesse de rotation de $N = 50 \text{ s}^{-1}$, on observe qualitativement les mêmes résultats mais les panaches de réaction sont sensiblement plus petits.

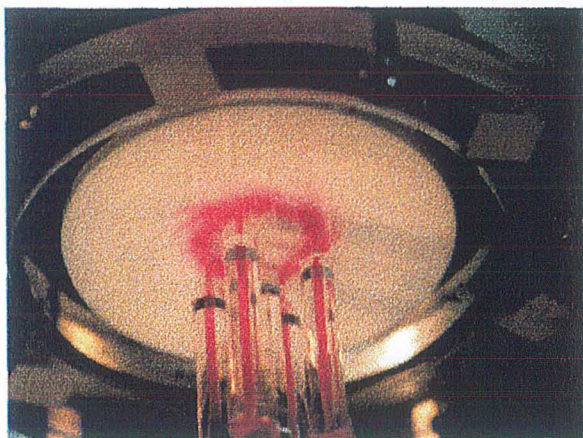


Figure IV-13 : Visualisation de la ZMC avec $r = 17.5$ mm.

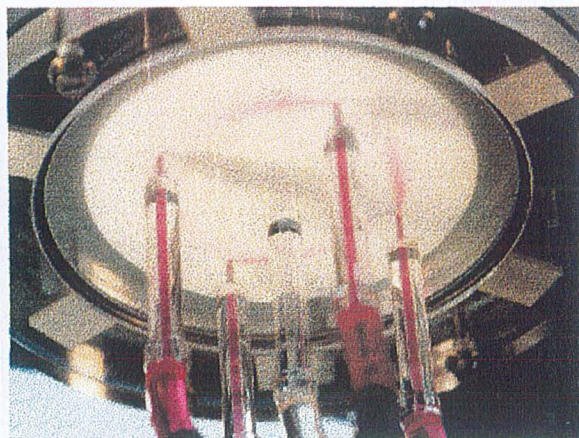


Figure IV-14 : Visualisation de la ZMC avec $r = 40.0$ mm.

On observe que la mise au contact des réactifs se réalise mieux pour $r = 40.0$ mm. Pour $r = 17.5$ mm, on observe un panache rose en forme de couronne, donc relativement grand, ce qui laisse présager une importante distribution de concentration des réactifs. En revanche, pour $r = 40.0$ mm, le panache observé est relativement petit : la mise au contact initiale des réactifs se réalise de façon optimale. Globalement, le mélange se fait de façon très localisée et reproductible.

IV.4.3. Etude du micromélange

IV.4.3.1. Procédure expérimentale

Le Réacteur à Disque Tournant étudié dans le cadre du présent travail a un volume utile de 2.5 L. 10 mL d'acide sulfurique 1N sont injectés au point précis de la ZMC où l'on souhaite étudier le micromélange. Dans la mesure où les quatre tubes d'alimentation latéraux sont symétriques, l'acide est injecté dans un seul des quatre tubes, les trois autres étant bouchés. L'acide sulfurique réagit avec la solution d'iodure-iodate et borate, qui est recirculée à partir de la ZMA du réacteur vers le tube d'alimentation central de la ZMC avec un débit contrôlé.

Afin de déterminer le micromélange seul sans interaction aucune de la part du macromélange, le débit d'alimentation de l'acide doit être le plus faible possible. En effet, comme on l'a vu au paragraphe IV.3.7.4., le débit d'alimentation de l'acide a une influence sur l'indice de ségrégation. Ainsi, pour chaque jeu de conditions opératoires étudié, il est nécessaire de redéterminer le temps critique d'injection t_{crit} .

Deux minutes après la fin de l'injection de l'acide, un échantillon du milieu réactionnel est prélevé à l'aide d'une seringue afin de déterminer la Densité Optique des ions I_3^- par spectrophotométrie à 353 nm.

IV.4.3.2. Montage expérimental et conditions opératoires étudiées.

Le disque tournant est entraîné par un moteur électrique qui a une puissance disponible de 0.55 kW, une vitesse de rotation maximale de 3000 tpm et un couple disponible sur l'axe du moteur de 1.86 Nm. La vitesse de rotation est donnée avec une stabilité de la fréquence de 0.05 %.

La solution d'iodure-iodate et borate est recirculée à partir de la ZMA du réacteur vers le tube d'alimentation central de la ZMC avec un débit contrôlé grâce à un rotamètre et une pompe péristaltique MASTERFLEX. Une seconde pompe péristaltique MASTERFLEX est utilisée afin d'introduire avec précision les 10 mL d'acide sulfurique 1N au point du réacteur où on étudie le micromélange.

Un spectrophotomètre permet d'estimer la quantité de I_3^- formé en mesurant la Densité Optique de l'échantillon. Nous avons utilisé un spectrophotomètre *Jobin Yvon Hitachi Model 100-60 Double Faisceau*. Une paire de cuvettes appairées en quartz de la marque *HELLMA* et du type *100 QS 10 mm* sert à introduire l'échantillon au spectrophotomètre. Une seringue permet de prélever l'échantillon à analyser du réacteur et ensuite de l'injecter dans la cellule de mesure.

Les paramètres opératoires étudiés sont la vitesse d'agitation N et le débit de recirculation Q et les valeurs choisies sont les suivantes :

- N (s^{-1}) : 9 ; 12 ; 16 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50
- Q ($mL\ min^{-1}$) : 60 ; 120 ; 240 ; 480

Les paramètres géométriques de la ZMC étudiés sont la hauteur du disque h par rapport au fond du réacteur et la distance r entre le tube d'alimentation central et le tube d'alimentation où le micromélange est étudié. Les valeurs étudiées sont les suivantes :

- r (mm) : 17.5 ; 40.0
- h (mm) : 1.5 ; 2 ; 2.5

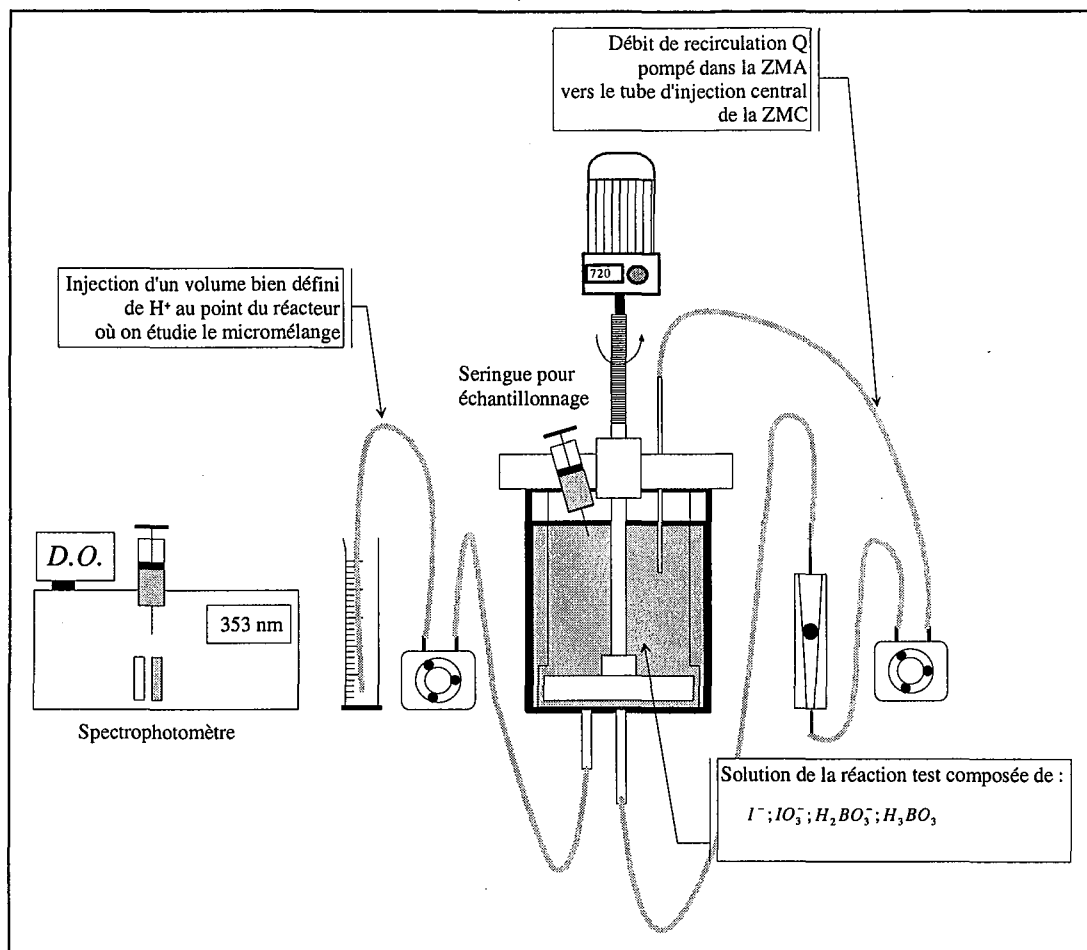


Figure IV-15 : Montage expérimental pour le Réacteur à Disque Tournant.

IV.4.3.3. Expression théorique du temps de micromélange dans la Zone de Mélange Confinée

Pour un $Sc < 4000$, les équations pour le modèle du temps de micromélange sont écrites de la façon suivante (cf. Annexe A1 *) :

$$\text{Pour le régime laminaire} \quad t_m = \frac{1}{\sqrt{A_L \left[\frac{rN}{h} \right]^2 + B_L \left[\frac{Q}{r} \right]^2}} \frac{1}{h^4} \quad (\text{IV-42})$$

$$\text{Pour le régime turbulent} \quad t_m = \frac{1}{\sqrt{A_T (rN)^{11/4} \frac{v^{3/4}}{h^{5/4}} + B_T \left[\frac{Q}{r} \right]^{14/5} \frac{v^{4/5}}{h^4}}} \quad (\text{IV-43})$$

Dans les équations (IV-42) et (IV-43), A_L , B_L , A_T et B_T sont des constantes à déterminer à partir des résultats expérimentaux.

* : L'Annexe A1 fait partie intégrante de ce travail et mérite amplement sa place dans le corps de cette Thèse. Mais, pour ne pas alourdir le texte avec trop d'équations, nous avons préféré développer la partie théorique conduisant aux équations (IV-42) et (IV-43) dans l'Annexe A1. Nous invitons vivement le lecteur à s'y référer.

Le nombre de Reynolds rotationnel (à une distance r de l'axe central) dans le cas d'un disque tournant est défini comme : $Re(r) = \frac{r^2 \omega}{\nu} = \frac{r^2 2\pi N}{\nu}$ (IV-44)

D'après Schlichting (1968), pour l'écoulement d'un fluide autour d'un disque dans un espace confiné, deux régimes d'écoulement doivent être considérés :

- pour $Re(r) < 10^5$, l'écoulement est laminaire
- pour $Re(r) > 2 \cdot 10^5$, l'écoulement est turbulent.

IV.4.3.4. Résultats et Discussion

Dans toutes nos expériences, conduites à 20°C, la viscosité cinématique des solutions aqueuses est égale à $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. L'effet de la viscosité n'a pas été étudié. Ainsi, l'équation (IV-43) peut être écrite de la façon suivante pour les solutions aqueuses pour lesquelles $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{A_T^{aq} (rN)^{11/4} \frac{1}{h^{5/4}} + B_T^{aq} \left[\frac{Q}{r} \right]^{14/5} \frac{1}{h^4}}} \quad (\text{IV-45})$$

Il est intéressant de souligner que, en régime laminaire et d'après l'équation (IV-42), le temps de micromélange est indépendant de la viscosité des réactifs.

Les équations du modèle des temps de micromélange dans la ZMC peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{\Phi}} \quad (\text{IV-46})$$

où Φ est une fonction dépendante du régime d'écoulement.

En opérant une régression optimale des paramètres A_L et B_L pour le régime laminaire (voir équation (IV-42)) et A_T^{aq} and B_T^{aq} pour le régime turbulent (voir équation (IV-45)) on obtient les résultats suivants :

$$\text{- pour } Re(r) < 10^5 : \quad \Phi = 0.0090 \left[\frac{rN}{h} \right]^2 + 0.065 \left[\frac{Q}{r} \right]^2 \frac{1}{h^4} \quad (\text{IV-47})$$

$$\text{- pour } Re(r) > 3 \cdot 10^5 : \quad \Phi = 0.37 (rN)^{11/4} \frac{1}{h^{5/4}} + 490 \left[\frac{Q}{r} \right]^{14/5} \frac{1}{h^4} \quad (\text{IV-48})$$

Dans les équations (IV-47) et (IV-48), les grandeurs physiques sont exprimées en unités SI et par conséquent, les valeurs trouvées pour A_L , B_L , A_T^{aq} et B_T^{aq} ne sont valables que si l'on utilise des unités SI.

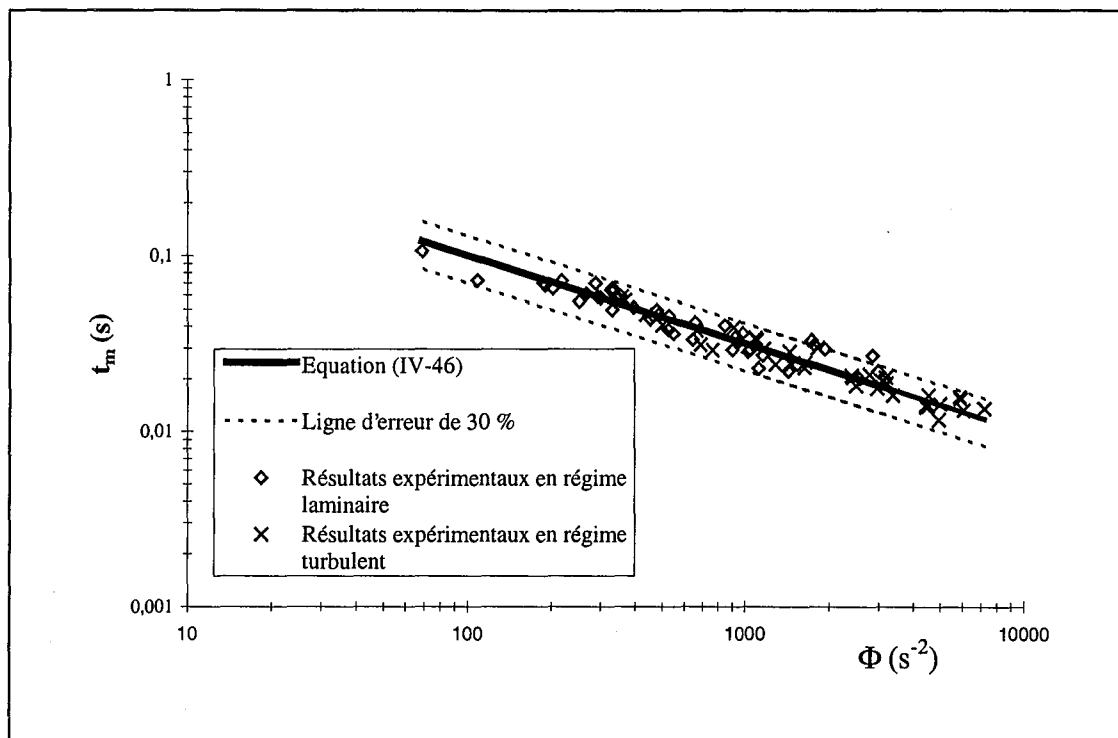


Figure IV-16 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux.

La Figure IV-16 montre l'adéquation entre les résultats expérimentaux et les équations (IV-46), (IV-47) et (IV-48). Il est bon de préciser que les temps de micromélange expérimentaux situés à 40.0 mm du centre de la ZMC sont compris entre 12 et 58 ms, tandis que ceux situés à 17.5 mm du centre sont compris entre 20 and 105 ms.

Dans le cadre du présent travail, le réacteur à disque tournant donne des temps de micromélange variant approximativement de 10 ms à 100 ms. Ainsi, ce nouvel appareil de mélange semble être bien adapté pour réaliser des réactions chimiques rapides.

Les équations (IV-46), (IV-47) et (IV-48) prédisent les valeurs des temps de micromélange à l'intérieur de la ZMC avec une erreur généralement plus faible que 30 %. Ces équations, dans la mesure où elles sont obtenues à partir de considérations hydrodynamiques et d'analyse dimensionnelle, peuvent être utilisées pour des critères d'extrapolation. Par ailleurs, en faisant varier le diamètre du disque, le point d'injection latéral des réactifs et les autres paramètres opératoires (vitesse de rotation, hauteur du disque, débits des réactifs) des valeurs de temps de micromélange inférieurs à 10 ms peuvent être obtenus.

IV.4.4. Conclusions

Dans cette partie, un réacteur d'une nouvelle technologie, le Réacteur à Disque Tournant, est étudié. Ce réacteur est caractérisé par une zone de mélange confinée (ZMC) dans laquelle de très forts cisaillements sont créés dans un très petit volume de manière à réaliser un micromélange rapide des réactifs entrants.

Des expériences, dont l'objectif est de quantifier les temps de micromélange à l'intérieur de la ZMC, sont réalisées en mode semi-fermé. On utilise un système de réactions chimiques développé par Villermaux et coll. (1993) et consistant en un système de réactions parallèles - compétitives basée sur la réaction de Dushman. L'acide est alimenté avec des temps d'injection longs, de telle sorte que le macromélange n'entre pas en jeu.

Un modèle de micromélange à l'intérieur de la ZMC est développé en tenant compte de toutes les caractéristiques du système. Ces caractéristiques sont de deux types : premièrement, des paramètres opératoires, qui sont la vitesse d'agitation et le débit de recirculation et deuxièmement, des paramètres géométriques, qui sont la hauteur du disque et la position des tubes d'injection.

Les équations (IV-46), (IV-47) et (IV-48) prédisent avec une erreur inférieure à 30 % la valeur des temps de micromélange et (étant obtenues à partir de considérations hydrodynamiques et d'analyse dimensionnelle) peuvent être utilisés comme critère d'extrapolation.

Le Réacteur à Disque Tournant étudié dans ce travail donne des valeurs de temps de micromélange variant de 10 à 100 ms. De plus, les équations (IV-46), (IV-47) et (IV-48) permettent de concevoir de nouveaux appareils ainsi que des jeux de paramètres opératoires permettent d'atteindre des valeurs de temps de micromélange inférieures à 10 ms.

En définitive, cette étude montre que le Réacteur à Disque Tournant est un mélangeur rapide dans lequel les temps de micromélange peuvent être ajustés en choisissant une combinaison de paramètres opératoires adéquate. En outre, contrairement aux mélangeurs à jets où il faut nécessairement opérer avec des débits de réactifs élevés afin d'introduire des niveaux de puissance locale dissipée élevés, le Réacteur à Disque Tournant peut être opéré avec de faibles débits de réactifs sans que les temps de micromélange en soient affectés. Finalement, ce nouveau mélangeur, dans la pratique très facile à faire fonctionner, peut être utilisé pour des procédés industriels autres que la précipitation, comme par exemple des procédés de polymérisation.

IV.5. ETUDE DU MELANGE DANS LE REACTEUR A EFFET VORTEX

IV.5.1. Introduction – Présentation du Réacteur à Effet Vortex

Le Réacteur à Effet Vortex est constitué d'une cuve sans chicanes et d'un mobile d'agitation situé au fond de la cuve. La hauteur du niveau du liquide (ou de la surverse pour un réacteur fonctionnant en continu) peut être un paramètre de choix pour un fonctionnement optimal de ce type de réacteur (cf. Figure III-6).

Les réacteurs non chicanés sont caractérisés par une hydrodynamique très particulière. Une dépression de la surface libre du liquide est formée : ce phénomène est appelé vortex. Un vortex est composé de deux zones :

- une zone de vortex forcé, située dans la partie centrale du réacteur
- une zone de vortex libre située autour du vortex d forcé, c'est-à-dire dans la partie annulaire du réacteur.

En raison de l'existence de ces deux zones de mélange, la zone de vortex forcé se comporte comme une zone de mélange confinée, située au centre du réacteur. Le fait d'utiliser cette zone de vortex forcé comme zone de mélange peut présenter un certain nombre d'avantages. En précipitation, un avantage est celui d'utiliser l'effet vortex pour limiter le phénomène d'encroûtement. L'équipement interne de la cuve, composé uniquement du mobile d'agitation, réduit ainsi au minimum les surfaces susceptibles de s'encroûter.

Dans les réacteurs sans chicanes, les effets du diamètre de la turbine, de la largeur de ses pales, de sa position dans la cuve et de la vitesse du mobile d'agitation ont été étudiés par de nombreux auteurs (Van de Vusse, 1955 ; Kafarov et coll., 1971 ; Brennan and Lehrer, 1976). En revanche, l'influence du débit d'alimentation, de la hauteur du réacteur et de la position des tubes d'alimentation sur le temps de mélange de deux réactifs alimentés en continu dans un réacteur sans chicanes n'ont jamais été étudiés.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet des conditions opératoires sur le processus de mélange et sur les temps de mélange dans les réacteurs non chicanés agités par une turbine Rushton.

IV.5.2. Revue bibliographique de travaux significatifs

IV.5.2.1. Le phénomène de vortex (Nagata, 1975)

On a vu dans l'introduction qu'une cuve non chicanée est composée de deux zones de mélange : le Zone de Vortex Forcé (ZVF) et la Zone de Vortex Libre (ZVL) (cf. Figure IV-17). La ZVF est caractérisée par un rayon critique r_c et, à l'intérieur de la zone de rayon inférieur à r_c , le liquide tourne avec une vitesse angulaire constante. La ZVL est la zone de

mélange annulaire située dans la région de rayon supérieur à r_c . Si on appelle v la vitesse de rotation tangentielle du fluide, alors on a (Nagata, 1975) :

$$\text{Zone de Vortex Forcé : } (r \leq r_c) \quad v = \omega r \quad (\text{IV-49})$$

$$\text{Zone de Vortex Libre : } (r \geq r_c) \quad v = \frac{\omega r_c^2}{r} \quad (\text{IV-50})$$

où $\omega = 2\pi N$ est la vitesse de rotation angulaire du mobile d'agitation.

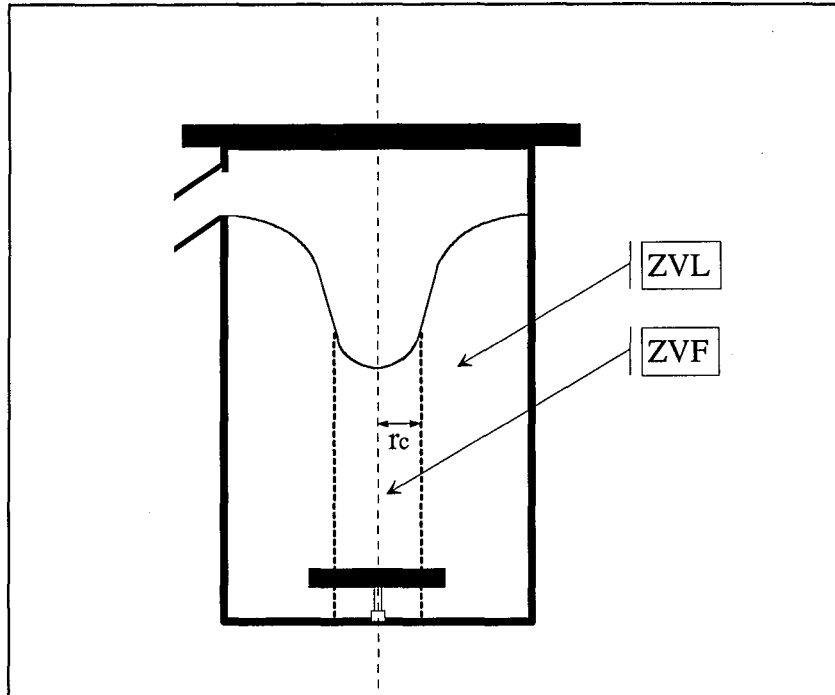


Figure IV-17 : Phénomène du vortex, composé d'une Zone de Vortex Forcé et d'une Zone de Vortex Libre.

IV.5.2.2. Valeurs du rayon critique r_c

Brennan et Lehrer (1976) ont utilisé une méthode photographique pour estimer r_c . Ils ont trouvé que le rapport $R_c = 2r_c/D$ est égal à 0.76 et est indépendant de la géométrie de la turbine (c'est-à-dire indépendant du diamètre de la turbine ainsi que de la largeur des pales). Le Lan et Angelino (1972) ont réalisé une étude très complète afin de corréliser les valeurs de R_c avec les conditions opératoires. Ils ont trouvé que R_c ne dépend que du nombre de Reynolds d'agitation $Re_a = ND^2\rho/\mu$:

$$R_c = \frac{Re_a}{1.37 Re_a + 1850} \quad (\text{IV-51})$$

IV.5.2.3. Vitesse de rotation critique

Pour la conception et mise en œuvre des réacteurs agités sans chicanes, Brennan (1976) précise qu'il est important de connaître la vitesse critique de rotation, N_{crit} . Cette vitesse critique de rotation correspond à l'entraînement d'air dans le réacteur car l'interface air/liquide atteint le mobile d'agitation. Par exemple, pour une vitesse de rotation N telle que $N > N_{crit}$, on a (Brennan, 1976) :

1. Une augmentation du transfert de l'air vers le liquide
2. Des risques de dommage mécanique au niveau du mobile d'agitation
3. La puissance mécanique et les caractéristiques du mélange sont affectés.

Différents chercheurs (cités par Brennan, 1976) rapportent, sur la base de leurs observations expérimentales, que pour une turbine Rushton, fonctionnant en régime turbulent, la vitesse critique de rotation N_{crit} peut être calculée à l'aide des équations (IV-52) et (IV-53) :

$$N_{crit} = \left[\frac{(H-h-w)g}{k_1 D^2} \right]^{0.5} \quad (IV-52)$$

$$k_1 = (\pi R_c)^2 \left[1 - \left(R_c \frac{D}{T} \right)^2 \left[0.75 + \ln \left(\frac{T}{R_c D} \right) \right] \right] \quad (IV-53)$$

IV.5.2.4. Profondeur du vortex

Pour les cuves non chicanées agitées par une turbine Rushton, Brennan (1976) a trouvé que les paramètres suivants affectent la profondeur du vortex :

- Le diamètre de l'agitateur D
- Le rapport w/D
- La hauteur du liquide H .

Brennan (1976) et Le Lan et Angelino (1972) ont trouvé que la position de la turbine (sa hauteur h au-dessus du fond du réacteur) n'a aucun effet sur la profondeur du vortex pour $N < N_{crit}$.

Pour un réacteur non chicané agité par une turbine Rushton, caractérisé par $D/T = 0.3$ et $w/D = 0.2$, Zlokarnik (1971) a corrélié la profondeur du vortex Δh par les paramètres suivants : D , $Fr = N^2 D/g$ (nombre de Froude) et la différence de hauteur $(H-h)$. Sa corrélation est la suivante :

$$\Delta h = 62.0 D Fr \left[0.1 - \left(\frac{D^3 g \rho^2}{\mu^2} \right)^{-0.18} \right] \left(\frac{H-h}{D} \right)^{-0.16} \quad (IV-54)$$

Ainsi, Zlokarnik trouve une influence de la position de la turbine (hauteur h) sur la profondeur du vortex.

IV.5.2.5. Equation de la surface libre du vortex

L'analyse théorique de la formation de vortex est fondée sur les équations de Navier-Stokes en coordonnées cylindriques. Les équations donnant la forme de la surface libre du vortex sont les suivantes (cf. Figure IV-18) :

$$0 \leq r \leq r_c \quad z = z_0 + 2\pi^2 D Fr r^2 \quad (IV-55)$$

$$r \geq r_c \quad z = z_0 + 2\pi^2 D Fr r_c^2 \left[2 - \frac{r_c^2}{r^2} \right] \quad (IV-56)$$

avec $z_0 = H - \Delta h$.

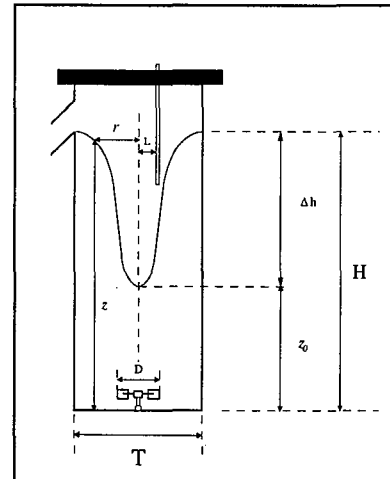


Figure IV-18 : Paramètres géométriques du Réacteur à Effet Vortex.

IV.5.2.6. Temps de mélange

Des données sur des temps de mélange dans des réacteurs non chicanés agités par des turbines sont fournies par Kafarov et coll. (1971) et Brennan et Lehrer (1976). Des corrélations pour des temps de mélange en régime turbulent ont été établies. La plupart des chercheurs ont corrélé leurs données en utilisant des groupes ou des nombres adimensionnels tels que Nt_M , $Re_a = ND^2\rho/\mu$ (nombre de Reynolds) et $Fr = N^2D/g$ (nombre de Froude). Les comparaisons des différentes corrélations sont difficiles en raison des différents équipements et techniques d'investigations utilisés. Par ailleurs, ces auteurs ont étudié des temps de mélange de débits de réactifs alimentés dans la Zone de Vortex Libre du réacteur. Dans les paragraphes suivants, on passe en revue les paramètres affectant les temps de mélange.

Effet de la vitesse d'agitation

- Kafarov et coll. ont trouvé les relations suivantes :
 $Nt_M \propto (N^2D)^{0.12}$ pour $N < N_{crit}$ et $Nt_M \propto (N^2D)^{0.80}$ pour $N > N_{crit}$.
- Brennan et Lehrer rapportent les corrélations :
 $Nt_M \propto (Fr)^{0.1}$ à $(Fr)^{0.3}$ pour $N < N_{crit}$ et $Nt_M \propto (Fr)^{0.7}$ pour $N > N_{crit}$

Les résultats de Brennan et Lehrer sont donc en bon accord avec ceux de Kafarov et coll. : les deux auteurs trouvent une dépendance de Nt_M par rapport à N . Kafarov et coll. rapportent qu'ils ont extrapolé leur réacteur avec succès en se basant sur le groupe N^2D . Les résultats de Van de Vusse (1955) sont en accord avec ceux de Kafarov et coll.

Effet des paramètres géométriques

La position de l'agitateur a, bien entendu, un effet sur la valeur de N_{crit} . La valeur de N_{crit} est également influencée par la géométrie de l'agitateur (diamètre D et largeur des pales w). Le temps de mélange est minimal pour $N = N_{crit}$ (Kafarov et coll., 1971 ; Brennan et Lehrer,

1976). Pour une vitesse d'agitation donnée telle que $N < N_{crit}$, la position de l'agitateur a une influence négligeable sur le temps de mélange ainsi que sur la profondeur du vortex.

IV.5.3. Montage et procédures expérimentales

Dans le présent travail, les réactifs sont alimentés en surface de la Zone de Vortex Forcé, dont la caractéristique est de se comporter comme une Zone de Mélange Confinée. Par ailleurs, et contrairement aux études précédemment citées où seulement l'influence de la vitesse d'agitation sur le temps de mélange a été étudiée, les effets de la vitesse d'agitation, des débits d'alimentation des réactifs, de la position des tubes d'alimentation et de la hauteur du réacteur ont été étudiés.

IV.5.3.1. Géométries étudiées

Les réacteurs sans chicanes étudiés sont présentés dans la Figure IV-19. Le diamètre de ces réacteurs est égal à $T = 0.15$ m et le diamètre de la turbine Rushton est $D = T/3 = 0.05$ m. Les caractéristiques de la turbine Rushton sont présentées dans la Figure III-2. La distance entre la turbine et le fond du réacteur est égale à $h = 0.014$ m. Cette valeur de h résulte d'un compromis entre deux impératifs. La turbine doit être aussi proche que possible du fond du réacteur pour des raisons hydrodynamiques, toutefois, elle ne doit pas être trop proche du fond pour des raisons mécaniques.

IV.5.3.2. Conditions opératoires étudiées

Pour la détermination du temps de mélange global t_M (micro+macro-mélange) de deux réactifs alimentés en continu dans la Zone de Vortex Forcé du réacteur, l'influence de différents paramètres opératoires et géométriques a été étudiée.

Les paramètres géométriques étudiés sont la hauteur H du réacteur et la distance $2L$ entre les tubes d'alimentation (cf. Figure IV-19) :

- **H** : $H = T = 0.15$ m ; $H = 2T = 0.30$ m
- **L** : pour $H = T$ et $H = 2T$: $2L = 2$ cm et 4 cm

Les paramètres opératoires étudiés sont la vitesse d'agitation N et le débit d'alimentation Q des réactifs :

- **N** : pour $H = T$: $N = 7, 9, 10$ et 11 s^{-1} ; pour $H = 2T$: $N = 10, 12$ et 14 s^{-1}
- **Q** : 60, 120 et 240 $mL\ min^{-1}$ (débit pour un tube d'alimentation)

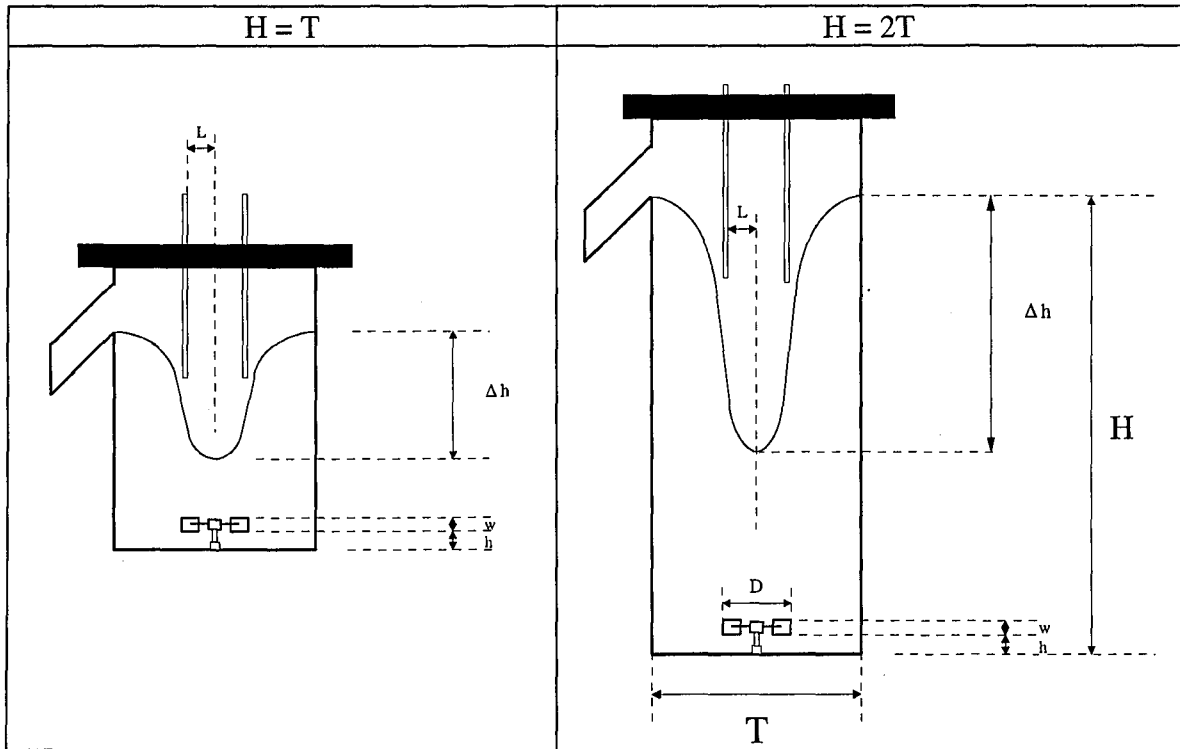


Figure IV-19 : Géométries des réacteurs à effet vortex étudiés dans ce travail.

L'étude du temps de micro-mélange d'un réactif alimenté en surface du vortex est réalisée dans les conditions opératoires suivantes (L est la distance entre l'axe de symétrie du réacteur et le tube d'alimentation) :

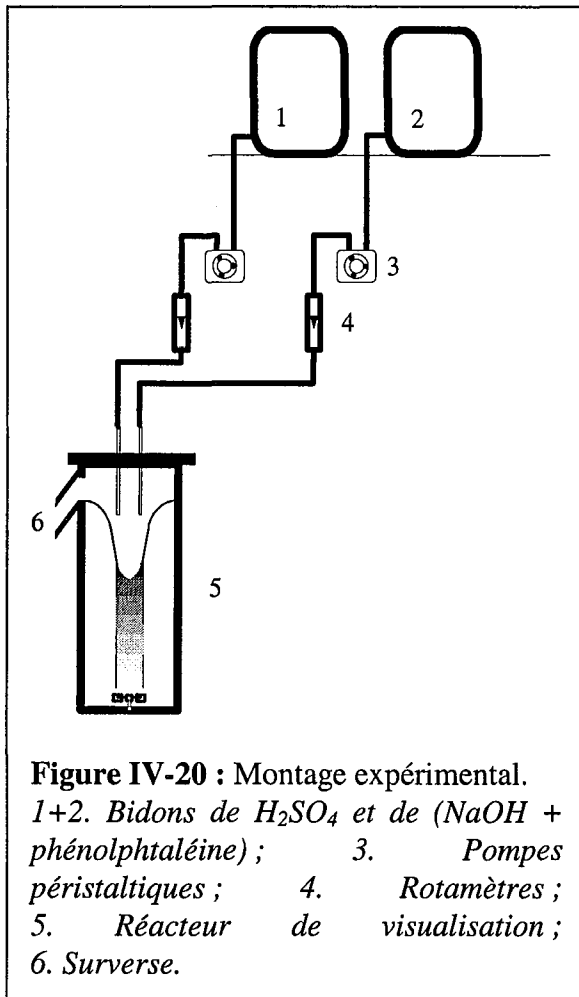
- pour $H = T$: $N = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \text{ s}^{-1}$
et $L = 0, 0.7, 1.2, 1.65, 2, 3$ et 4 cm ;
- pour $H = 2T$: $N = 8, 10, 12$ et 14 s^{-1}
et $L = 0, 1, 1.5, 2$ and 4 cm .

IV.5.3.3. Détermination expérimentale du temps de mélange global

L'objectif de cette étude est triple :

1. observer comment les réactifs frais se rencontrent
2. déterminer l'endroit exact du réacteur où la réaction a lieu
3. déterminer avec précision le volume de mélange V_M .

Pour ce faire, un prototype du Réacteur à Effet Vortex en plexiglas a été fabriqué afin de



pouvoir l'utiliser comme maquette de visualisation. Pour observer les phénomènes de mélange, on réalise des expériences de décoloration de phénolphtaléine en mélangeant des débits identiques ($Q_a = Q_b$) de solutions de H₂SO₄ et de NaOH (pour les différentes concentrations, se référer au paragraphe IV.2.3.). Les expériences sont réalisées en continu et les photographies sont prises lorsque les phénomènes se sont stabilisés.

Les réactifs sont alimentés en continu en surface de la Zone de Vortex Forcé (c'est-à-dire que la position des tubes d'alimentation doit nécessairement vérifier : $2L < 2r_c$). Le volume de mélange V_M est coloré en rouge et est situé à l'intérieur de la ZVF. La Figure IV-20 montre le montage expérimental. La Figure IV-20 montre schématiquement l'allure de la zone de décoloration. Le calcul du temps de mélange global est fait en utilisant le volume de mélange V_M . Il faut également connaître le débit moyen \bar{Q}_{ZVF} qui traverse la Zone de

Vortex Forcé et par conséquent le volume de mélange V_M . Le temps de mélange global se calcule alors à l'aide de l'équation suivante :

$$t_M = \frac{V_M}{\bar{Q}_{ZVF}} \quad (IV-57)$$

IV.5.3.4. Détermination expérimentale du débit moyen traversant la Zone de Vortex Forcé

Le débit moyen \bar{Q}_{ZVF} traversant la ZVF doit être déterminé expérimentalement. A cette fin, deux sondes conductimétriques sont placées dans la ZVF, suivant l'axe de symétrie du réacteur. La distance d_s entre ces deux sondes est connue (cf. Figure IV-21). La petite taille (finesse) de ces deux sondes minimise les effets de leur présence sur l'hydrodynamique locale et donc sur la circulation du fluide. Une solution de KCl saturée est utilisée comme traceur salin. Ce traceur salin est introduit le long de l'axe de symétrie du réacteur ($L = 0$ cm) et approximativement 3 cm au-dessus de la première sonde conductimétrique de telle sorte que les effets dus à l'injection du traceur sur l'écoulement local soient minimisés. Les valeurs de conductivité sont enregistrées toutes les 0.022 s grâce à un PC et un programme d'acquisition TestPoint. La réponse transitoire des sondes de conductivité est schématisée dans la

Figure IV-21. Le temps t_p séparant deux pics est le temps nécessaire pour un agrégat de fluide de passer de la première à la deuxième sonde. Par conséquent, la vitesse moyenne du fluide à l'intérieur de la ZVF est donnée par l'équation :

$$\bar{v}_{ZVF} = \frac{d_s}{t_p} \quad (IV-58)$$

L'aire moyenne de la section de la ZVF est déterminée photographiquement et est notée S_{ZVF} . Ainsi, le débit volumique moyen \bar{Q}_{ZVF} passant à travers la ZVF, donc à travers V_M est :

$$\bar{Q}_{ZVF} = S_{ZVF} \bar{v}_{ZVF} \quad (IV-59)$$

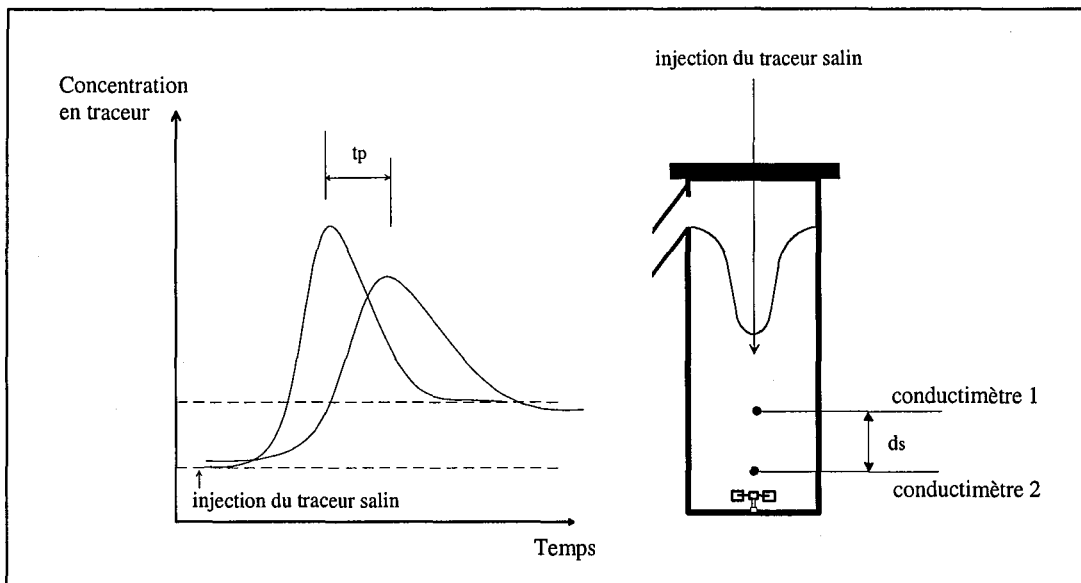


Figure IV-21 : Détermination expérimentale de la vitesse moyenne du fluide dans la ZVF.

IV.5.3.5. Détermination expérimentale du temps de micromélange

La réaction test iodure-iodate de micromélange a été utilisée.

La solution d'iodure-iodate et borate est introduite dans le réacteur et ensuite le moteur d'agitation est mis en route. Une pompe péristaltique MASTERFLEX est utilisée afin d'introduire avec précision les 10 mL d'acide sulfurique 1N au point du réacteur où on étudie le micromélange (cf. Figure IV-22). Afin de déterminer le micromélange seul sans interaction aucune de la part du macromélange, le débit d'alimentation de l'acide doit être le plus faible possible (cf. IV.3.7.4.). Ainsi, pour chaque jeu de conditions opératoires étudié, il est nécessaire de redéterminer le temps critique d'injection t_{crit} .

Deux minutes après la fin de l'injection de l'acide, un échantillon du milieu réactionnel est prélevé à l'aide d'une seringue afin de déterminer la Densité Optique des ions I_3^- par spectrophotométrie à 353 nm. Le spectrophotomètre utilisé est le même que celui utilisé pour l'étude du micromélange dans le Réacteur à Disque Tournant.

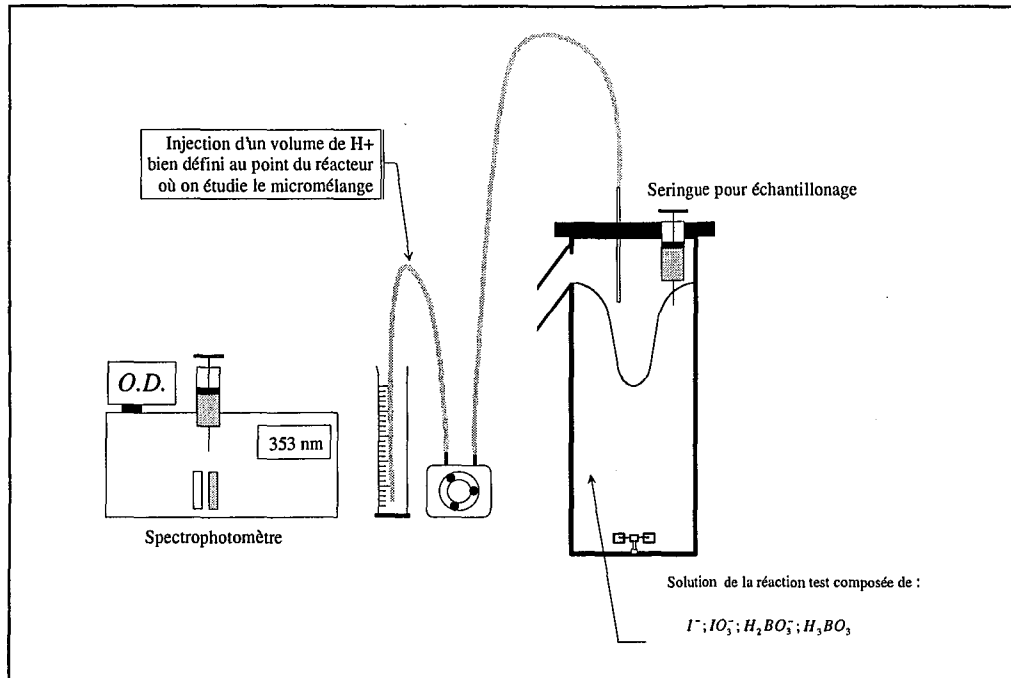


Figure IV-22 : Détermination expérimentale du temps de micromélange d'un réactif alimenté au niveau de la surface libre du vortex.

IV.5.4. Résultats expérimentaux

Le débit volumétrique moyen \bar{Q}_{ZVF} passant à travers la Zone de Vortex Forcé a été déterminé pour les deux hauteurs de réacteur $H=T$ et $H=2T$. Les valeurs de la vitesse de fluide moyenne \bar{v}_{ZVF} passant à travers la Zone de Vortex Forcé sont présentées dans la Figure IV-23. La vitesse de fluide moyenne \bar{v}_{ZVF} passant à travers la ZVF semble être indépendante de la hauteur de réacteur étudié (pour $H=T$ et $H=2T$). Les valeurs des vitesses de fluide moyenne \bar{v}_{ZVF} passant à travers la ZVF sont comprises entre 4 cm/s pour les vitesses de rotation faibles de 5 s^{-1} (pour le REV de hauteur $H=T$) et 14 cm/s pour les vitesses de rotation élevées de 14 s^{-1} (pour le REV de hauteur $H=2T$).

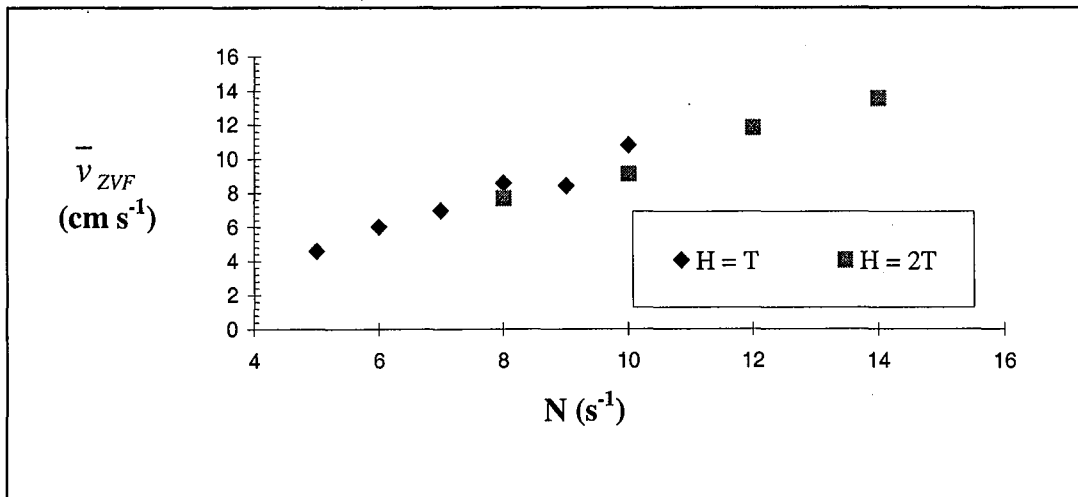


Figure IV-23 : Vitesses moyennes expérimentales du fluide dans la ZVF.

L'aire de la section de la Zone de Vortex Forcé est calculée à partir des rayons critiques observés expérimentalement. La Figure IV-24 compare les valeurs des rayons critiques R_c calculés à partir de l'équation (IV-51) avec les valeurs obtenues expérimentalement. Nos valeurs expérimentales ont été déterminées en mesurant le rayon r_c du cylindre coloré en rouge observé lorsqu'on réalise en continu l'alimentation du réacteur avec de l'acide et de la base + phénolphtaléine.

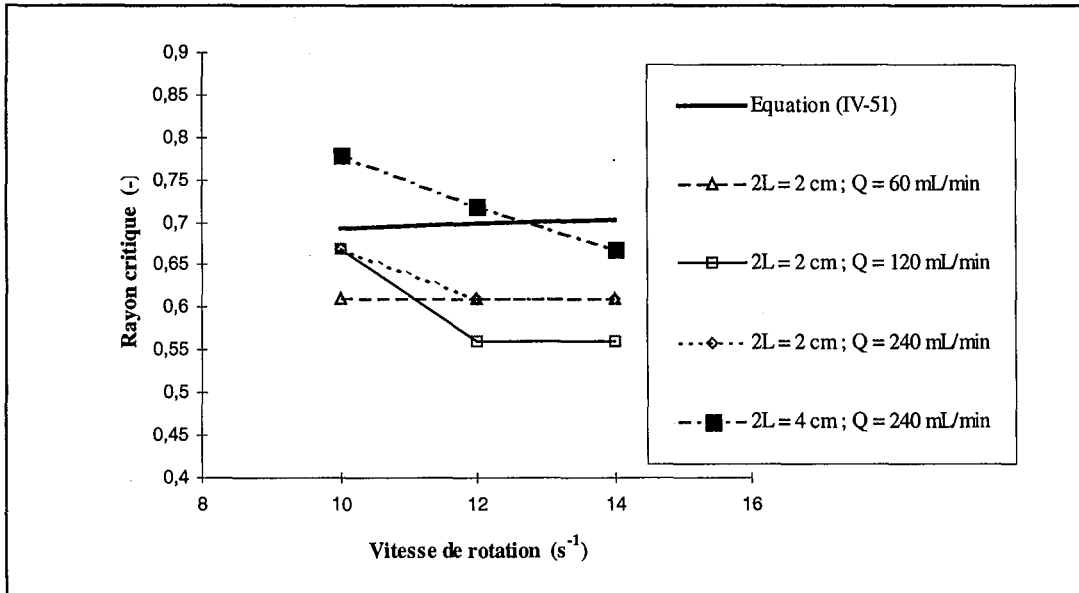


Figure IV-24 : Comparaison des rayons critiques mesurés expérimentalement et calculés à partir de l'équation (IV-51).

La corrélation obtenue pour le débit moyen \bar{Q}_{ZVF} traversant la ZVF est la même pour les deux géométries étudiées ($H=T$ et $H=2T$). Le débit volumique (en m^3/s) moyen \bar{Q}_{ZVF} traversant la

ZVF est une fonction linéaire de la vitesse d'agitation N (en s^{-1}) de la turbine Rushton et est donnée par l'équation :

$$\bar{Q}_{ZVF} = 7.5 \cdot 10^{-6} N \quad (\text{IV-60})$$

Le temps de mélange global est calculé à partir de l'équation (IV-57). Les volumes de mélange V_M sont déterminés à partir des photographies (pour des exemples cf. Figures IV-28 à IV-37).

La Figure IV-25 représente le temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=T$ agité à une vitesse de rotation égale à $10 s^{-1}$. Il apparaît clairement que la distance $2L$ entre les deux tubes d'alimentation a une influence majeure sur le temps de mélange global. En effet, le temps de mélange global t_M vaut approximativement $0.25 s$ pour $2L = 2 cm$ et $0.45 s$ pour $2L = 4 cm$. En revanche, le débit d'alimentation n'a quasiment aucune influence sur le temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=T$.

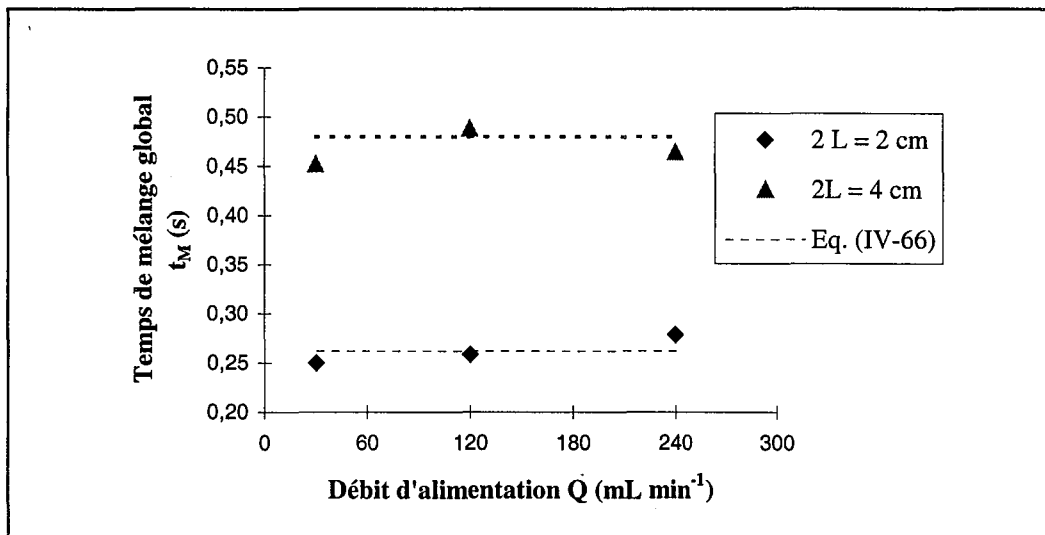


Figure IV-25 : Temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=T$ agité à $10 s^{-1}$.

Les Figures IV-26 et IV-27 représentent le temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=2T$ en fonction de différents débits d'alimentation et de différentes vitesses d'agitation. Pour cette hauteur de réacteur, le débit d'alimentation a une grande influence sur le temps de mélange global. Plus le débit d'alimentation est important, plus le temps de mélange global est grand. Le temps de mélange global diminue avec la vitesse d'agitation, ce qui semble cohérent. Comme pour le réacteur de hauteur $H=T$, la distance $2L$ entre les deux tubes d'alimentation joue un rôle très important sur le mélange global.

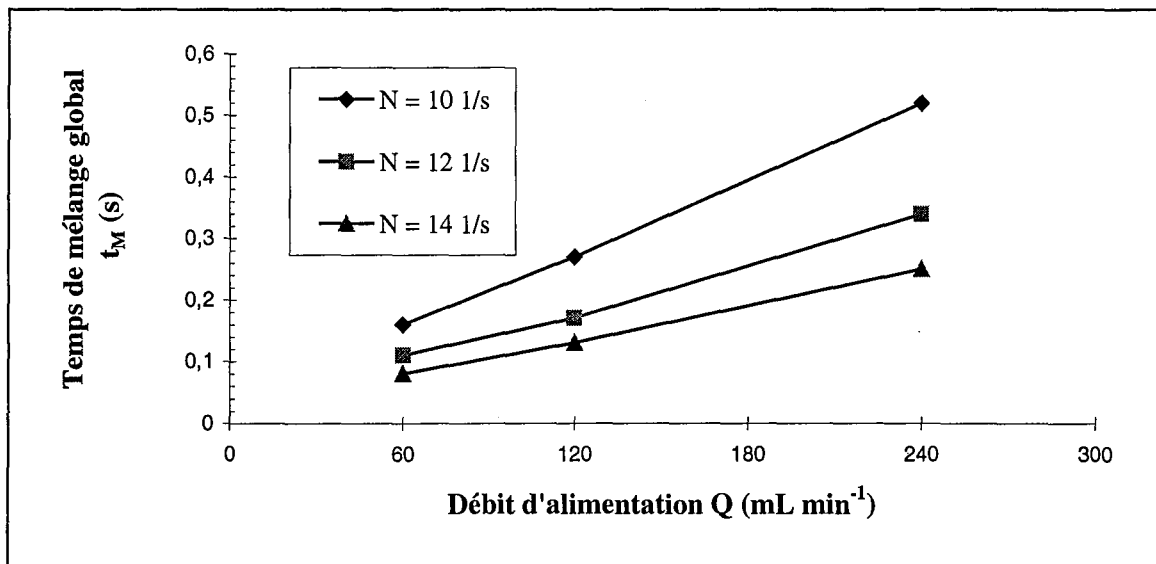


Figure IV-26 : Temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=2T$ et pour $2L=2$ cm en fonction de différents paramètres opératoires.

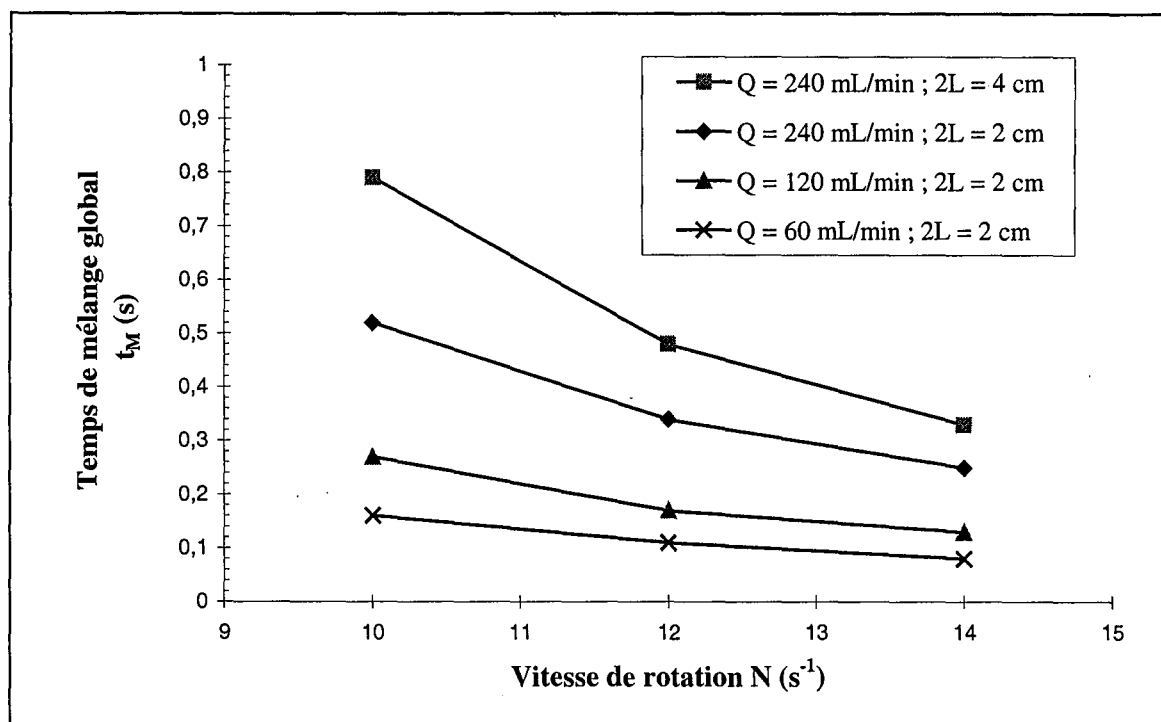


Figure IV-27 : Temps de mélange global t_M pour le réacteur de hauteur $H=2T$ et pour $2L = 2$ cm et $2L = 4$ cm en fonction de différents paramètres opératoires.

Les Figures IV-28 à IV-37 sont des photographies montrant l'influence des différents paramètres opératoires. Sur la Figure IV-32, on n'observe pas de cylindre coloré en rouge car la distance $2L$ entre les tubes d'injection est trop grande pour que les réactions chimiques se produisent dans la ZVF. Ainsi, pour une vitesse d'agitation donnée et des débits de réactifs donnés, il existe



Figure IV-28 : $N = 10 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 120 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

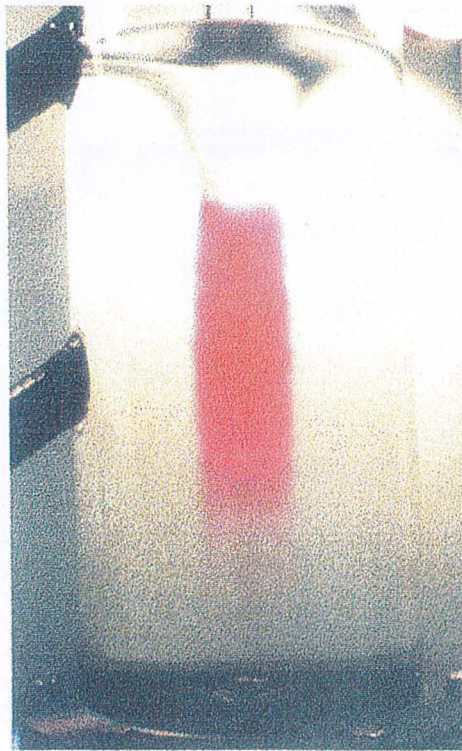


Figure IV-29 : $N = 10 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 240 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

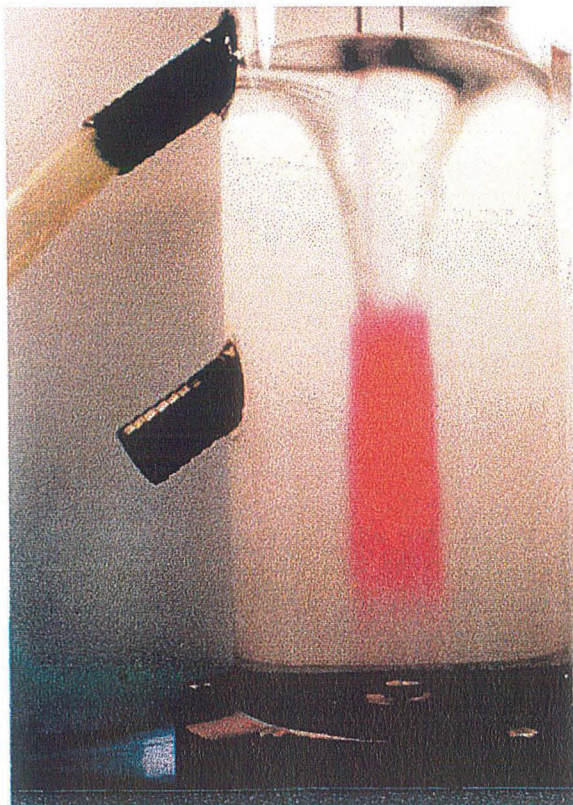


Figure IV-30 : $N = 12 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 240 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

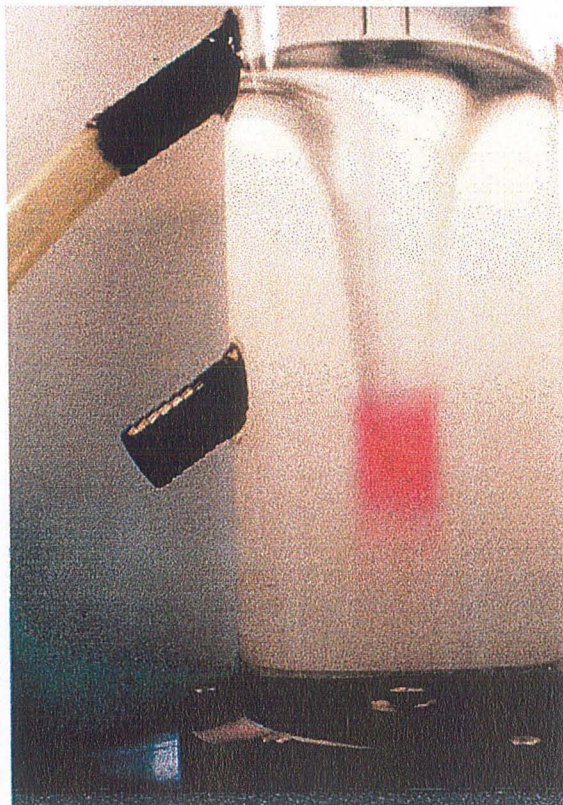


Figure IV-31 : $N = 14 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 120 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.



Figure IV-32 : $N = 14 \text{ s}^{-1}$; $2L = 8 \text{ cm}$;
 $Q = 240 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

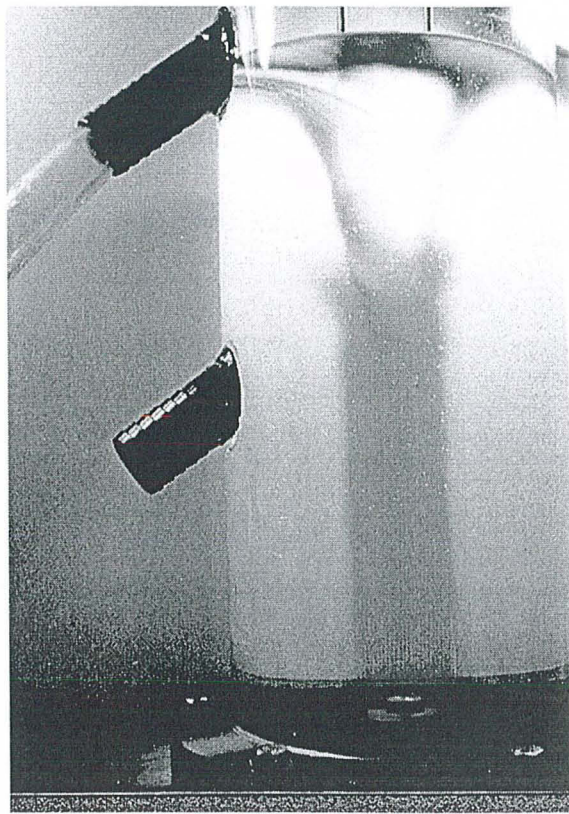


Figure IV-33 : $N = 12 \text{ s}^{-1}$; $2L = 4 \text{ cm}$;
 $Q = 240 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

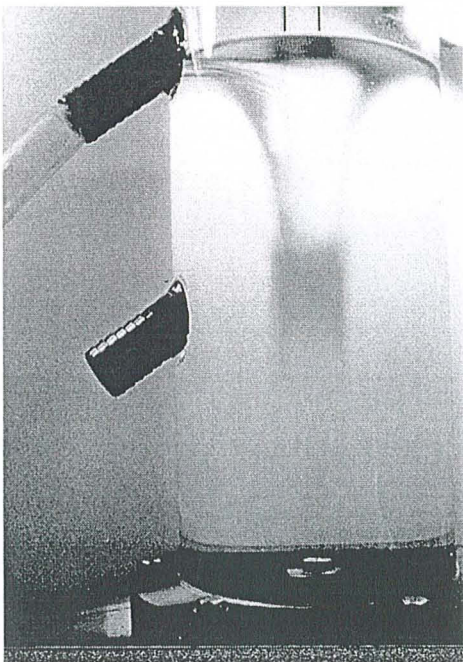


Figure IV-34 : $N = 12 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 60 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

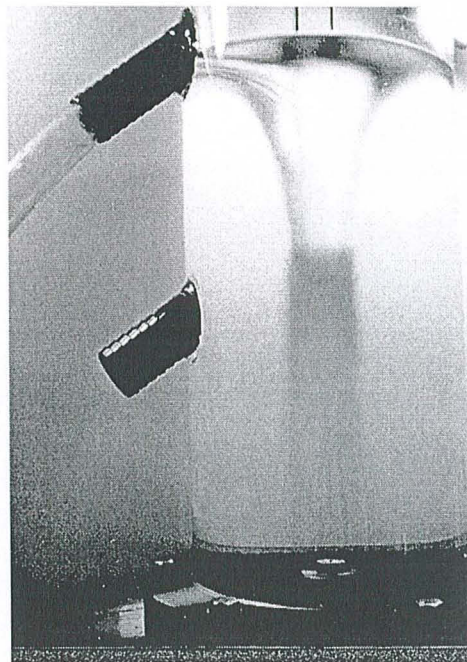


Figure IV-35 : $N = 12 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 120 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

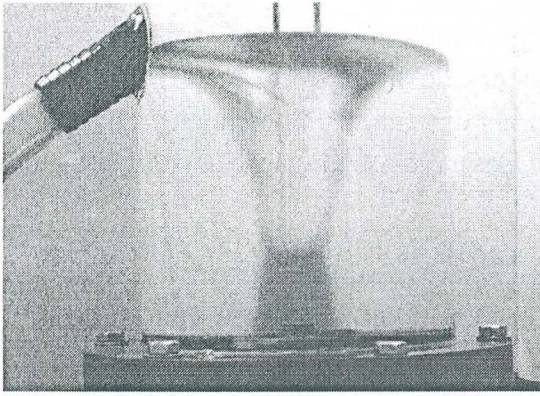


Figure IV-36 : $N = 10 \text{ s}^{-1}$; $2L = 2 \text{ cm}$;
 $Q = 120 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

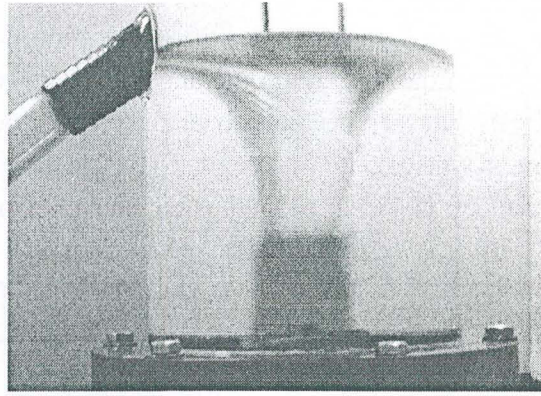


Figure IV-37 : $N = 10 \text{ s}^{-1}$; $2L = 4 \text{ cm}$;
 $Q = 120 \text{ mL min}^{-1}$ par tube.

une distance maximale admissible $2L$ entre les deux tubes d'injection telle que les réactions chimiques se produisent entièrement dans la ZVF.

A partir de toutes les photographies obtenues (des exemples sont données dans les Figures IV-28 à IV-37), on peut déterminer la profondeur du vortex en fonction de la géométrie du réacteur ($H=T$ et $H=2T$), de la vitesse de rotation et des débits d'alimentation. Ces profondeurs de vortex sont en excellent accord avec l'équation (IV-54). Ainsi, la profondeur du vortex n'est pas affectée par l'alimentation des réactifs dans le cadre de notre étude, c'est-à-dire pour des débits totaux d'alimentation inférieurs à $[2Q]_{\text{max}} = 480 \text{ mL/min}$.

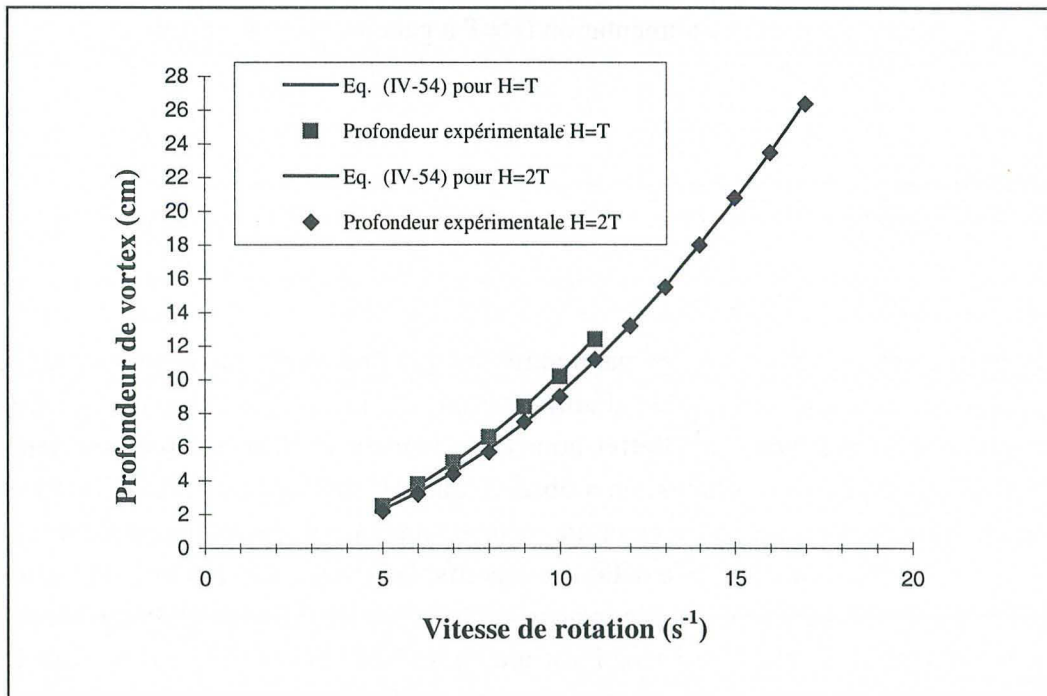


Figure IV-38 : Comparaison entre les profondeurs de vortex expérimentales et les profondeurs de vortex déterminées à l'aide de l'équation (IV-54).

La Figure IV-39 rassemble les temps de micromélange expérimentaux obtenus par la réaction test iodure-iodate de micromélange pour les réacteurs de hauteur $H=T$ et $H=2T$ et pour différentes vitesses d'agitation et différentes positions des tubes d'alimentation. Il apparaît clairement que la vitesse d'agitation et la position des tubes d'alimentation jouent un rôle important sur la valeur des temps de micromélange.

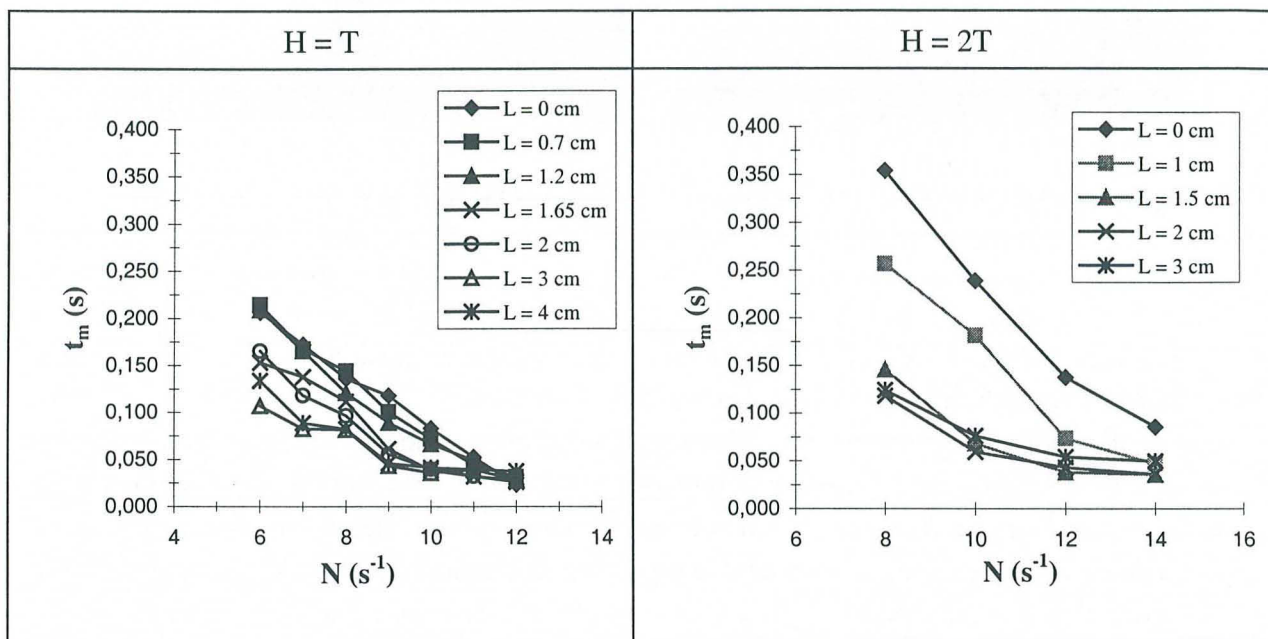


Figure IV-39 : Temps de micromélange expérimentaux en fonction de différentes vitesses d'agitation et positions de tube d'alimentation ($H=T$ à gauche ; $H=2T$ à droite).

IV.5.5. Discussion

IV.5.5.1. Remarques générales

Pour le réacteur de hauteur $H=T$, les paramètres les plus influents sur le temps de mélange global sont la position des tubes d'alimentation et la vitesse d'agitation. Le débit d'alimentation n'a quasiment pas d'effet pour cette hauteur de réacteur (compte tenu de la gamme de débits testés). Par ailleurs, on a observé que des vitesses de rotation inférieures ou égales à $7 s^{-1}$ sont insuffisantes pour créer une zone de mélange stable et bien définie.

Pour le réacteur de hauteur $H=2T$, le débit des réactifs, la vitesse d'agitation et la position des tubes d'alimentation jouent tous un rôle majeur sur le temps de mélange global. Ceci est dû au fait que le volume de la ZVF pour $H=2T$ est plus grand que pour $H=T$. Ainsi, pour le REV avec $H=2T$, suivant le débit des réactifs, la vitesse d'agitation et la position des tubes d'alimentation choisis, le processus de mélange peut être terminé avant que les fluides n'aient atteint la turbine Rushton.

IV.5.5.2. Influence de la vitesse d'agitation.

Les équations (IV-52) et (IV-53) nous permettent de calculer la vitesse d'agitation critique pour les deux hauteurs de réacteur étudiées. Ces vitesses critiques d'agitation sont très importantes car ce sont les vitesses maximales pour lesquelles la ZVF existe sans que le vortex n'atteigne le mobile d'agitation. Dans le cadre de cette étude, on trouve, $k_1 = 3.994$ et :

- pour $H = T$: $N_{\text{crit}} = 11.2 \text{ s}^{-1}$
- pour $H = 2T$: $N_{\text{crit}} = 16.6 \text{ s}^{-1}$

La vitesse minimale de rotation est la vitesse en deçà de laquelle le régime n'est plus turbulent. Cette vitesse est de l'ordre de 5 s^{-1} .

A partir de nos investigations et de nos observations, on recommande les plages de vitesse suivantes si l'on souhaite opérer des réactions chimiques de précipitation dans la ZFV de la cuve sans chicanes :

- pour $H = T$: $7 \text{ s}^{-1} < N \leq 11 \text{ s}^{-1}$
- pour $H = 2T$: $10 \text{ s}^{-1} \leq N \leq 14 \text{ s}^{-1}$

IV.5.5.3. Influence de la position du tube d'alimentation

Il est bien connu que la qualité des produits est très souvent affectée par le processus de mélange des alimentations avec le volume réactionnel de la cuve. Ce processus de mélange est réalisé par l'interaction entre les débits d'alimentation et les recirculations qui existent au sein de la cuve. Ainsi, pour les réactions rapides, le point d'alimentation est essentiel. Villermaux et David (1983) font la distinction entre deux types d'alimentation :

- (1) Si les réactifs A et B sont pré-mélangés, l'effet du micromélange est faible ;
- (2) Si les réactifs A et B sont alimentés séparément, l'effet du micromélange est substantiellement plus important.

Dans cette étude, les réactifs A et B sont alimentés séparément et, pour cette raison, le temps de micromélange des débits d'alimentation arrivant à la surface libre du vortex joue un rôle fondamental sur la qualité du produit formé.

IV.5.5.4. Influence du débit d'alimentation

Le débit d'alimentation n'a quasiment aucun effet sur le temps de mélange global pour le réacteur sans chicanes de hauteur $H=T$. Pour le réacteur de hauteur $H=2T$, le débit d'alimentation joue un rôle important sur le temps de mélange global. Plus les débits d'alimentation sont élevés, plus le temps de mélange sera important.

IV.5.5.5. Influence de la hauteur du réacteur

Pour le réacteur de hauteur $H=T$, la zone de mélange colorée en rouge arrive toujours au niveau de la turbine (cf. Figures IV-36 et IV-37). Les hauts niveaux de turbulence existant à proximité de la turbine terminent le processus de mélange.

Pour le réacteur de hauteur $H=2T$, le processus de mélange peut être terminé avant que les réactifs n'arrivent au niveau de la turbine, comme on peut le voir sur les Figures IV-28 et IV-31 par exemple. Quand le débit des réactifs est plus important, la zone de mélange peut arriver jusqu'au niveau de la turbine et, dans ce cas, le mélange se termine immédiatement au niveau de la turbine (cf. Figure IV-33). Enfin, il apparaît clairement sur les Figures IV-28 à IV-37 que la géométrie de la zone de mélange colorée en rouge est très sensible à la position des tubes d'alimentation.

IV.5.5.6. Corrélations pour le temps de mélange global

Pour un mobile d'agitation donné, le temps de mélange global t_M dépend des propriétés du fluide (μ, ρ), des paramètres opératoires (N, Q) et des paramètres géométriques du réacteur (D, L, T, H). Cette dépendance peut s'exprimer à l'aide de l'équation de Buckingham :

$$t_M = CN^{x1} \mu^{x2} \rho^{x3} g^{x4} Q^{x5} D^{x6} L^{x7} T^{x8} H^{x9} \quad (IV-61)$$

où C est une constante qui dépend de la géométrie du réacteur ainsi que du type de mobile étudiés.

L'analyse dimensionnelle permet d'écrire l'équation ci-dessus sous la forme suivante :

$$Nt_M = C \left(\frac{\rho ND^2}{\mu} \right)^m \left(\frac{N^2 D}{g} \right)^n \left(\frac{Q}{ND^3} \right)^p \left(\frac{L}{D} \right)^{q1} \left(\frac{T}{D} \right)^{q2} \left(\frac{H}{D} \right)^{q3} \quad (IV-62)$$

L'équation (IV-62) permet d'écrire ' Nt_M ' en fonction de six groupes adimensionnels. Le premier est le nombre de Reynolds, caractérisant le régime hydrodynamique dans la cuve, le deuxième est le nombre de Froude, qui prend toute son importance du fait de la déformation de la surface libre en raison du vortex, le troisième étant un nombre de débit. Les quatrième, cinquième et sixième groupes adimensionnels rendent compte de l'effet des paramètres géométriques sur le temps de mélange global.

Le réacteur sans chicanes de hauteur $H=2T$

Une corrélation a été établie pour le temps de mélange global de deux réactifs alimentés en continu dans la ZVF d'un réacteur sans chicanes de hauteur $H=2T$ agité par une turbine Rushton de diamètre $D=T/3$.

Dans ce travail, toutes les expériences ont été réalisées avec des solutions aqueuses à 20 °C et avec une viscosité de 10^{-6} Pa s. Pour cette raison, l'équation (IV-62) peut être transformée en une équation de la forme suivante :

$$Nt_M = C' N^{m+2n-p} Q^p L^{q1} \quad (IV-63)$$

où C' est une constante dimensionnelle dépendant du réacteur et du mobile utilisés dans ce travail.

La Figure IV-40 montre l'adéquation entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues grâce à l'équation (IV-63).

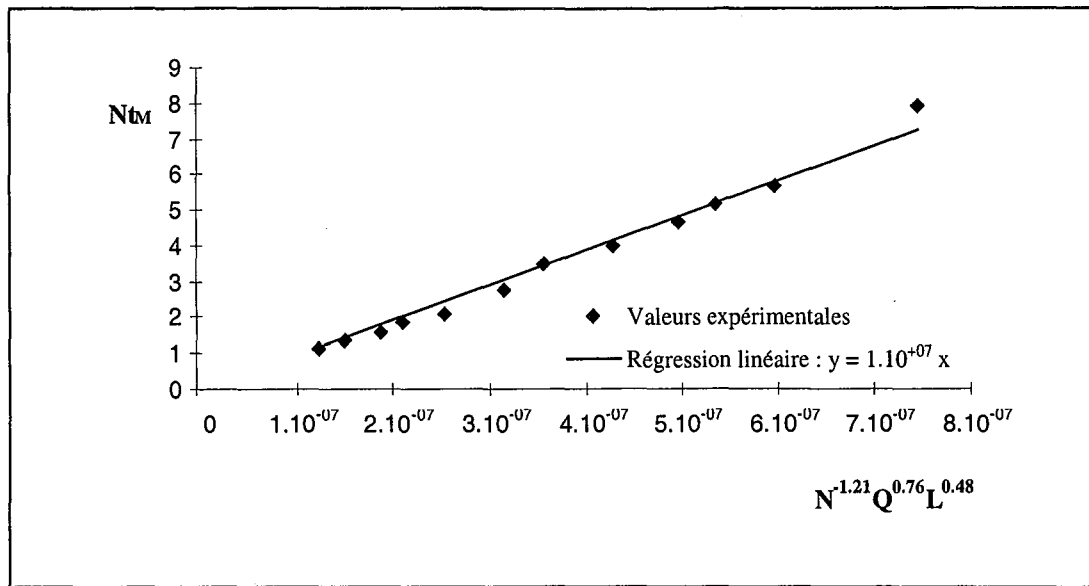


Figure IV-40 : Accord entre les valeurs expérimentales et l'équation (IV-63).

La régression a donné les valeurs suivantes pour les constantes intervenant dans l'éq. (IV-63) : $C' = 1.00 \cdot 10^7$ (unités SI), $p = 0.76$, $m + 2n = -0.45$ et $q_1 = 0.48$.

En première approximation, l'accord de la Figure IV-40 montre que l'équation (IV-63) peut être utilisée avec succès comme critère d'extrapolation. Cependant, d'autres expériences, avec des tailles de réacteur différentes et d'autres viscosités de fluide sont nécessaires pour déterminer avec précision l'ensemble des constantes intervenant dans l'équation (IV-63).

Le réacteur sans chicanes de hauteur $H=T$

On a vu que pour le réacteur de hauteur $H=T$ la zone de mélange colorée en rouge arrive toujours jusqu'au niveau de la turbine Rushton. Ainsi, il est possible d'estimer le volume de mélange V_M grâce à l'équation (IV-54) donnant la profondeur du vortex Δh , l'éq. (IV-51) donnant l'expression du rayon critique R_c et grâce à l'équation d'un tronc de cône circulaire et droit. En effet, la zone de mélange colorée en rouge peut être assimilée à un tronc de cône circulaire et droit de rayons r_c et L et de hauteur $H-\Delta h-h$ (cf. Figure IV-41).

$$V_M = \frac{\pi}{3} (H - \Delta h - h) (r_c^2 + r_c L + L^2) \quad (\text{IV-64})$$

Sachant que $\bar{Q}_{ZVF} = 7.5 \cdot 10^{-6} N$ (éq. (IV-60)) et que

$$t_M = \frac{V_M}{\bar{Q}_{ZVF}} \quad (\text{éq. (IV-57)}), \text{ on obtient :}$$

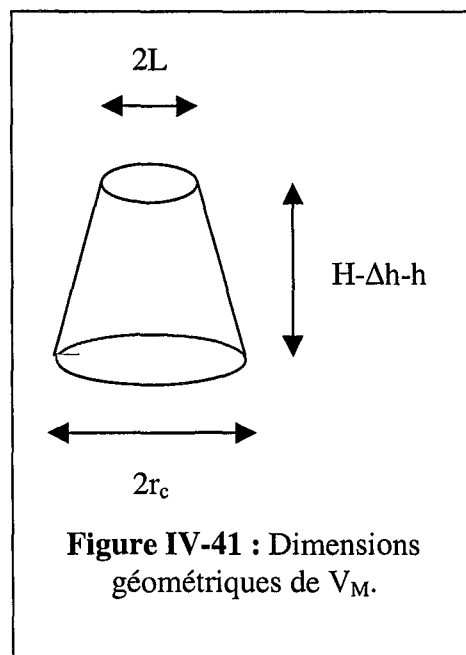


Figure IV-41 : Dimensions géométriques de V_M .

$$t_M = \frac{\pi(H - \Delta h - h)}{0.180ND^3} (r_c^2 + r_c L + L^2) \quad (\text{IV-65})$$

Finalement, on obtient l'expression suivante pour estimer le temps de mélange global de deux réactifs alimentés en continu dans la ZVF d'un réacteur sans chicanes de hauteur $H=T$ agité par une turbine Rushton :

$$Nt_M = 17.45 \frac{(H - \Delta h - h)}{D} \frac{(r_c^2 + r_c L + L^2)}{D^2} \quad (\text{IV-66})$$

IV.5.5.7. Corrélations pour le temps de micromélange

On sait que le temps de micromélange dans les réacteurs agités continus est de la forme suivante :

$$t_m \propto \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (\text{IV-67})$$

où ν est la viscosité cinématique et ε la puissance spécifique locale.

Pour un mobile d'agitation donné, la puissance spécifique locale ε dépend des propriétés du fluide (μ , ρ), des paramètres opératoires (N , Q), des coordonnées géométriques du point où ε est estimé (r , z) et du diamètre de l'agitateur D , introduisant la puissance spécifique dans la cuve. Comme précédemment, cette dépendance peut être exprimée à l'aide de l'équation de Buckingham :

$$\varepsilon = CN^{x1} \mu^{x2} \rho^{x3} g^{x4} Q^{x5} D^{x6} r^{x7} z^{x8} \quad (\text{IV-68})$$

où C est une constante qui dépend de la géométrie du réacteur ainsi que du type de mobile étudiés.

L'analyse dimensionnelle réduit l'équation ci-dessus à l'équation générale suivante donnant l'expression du temps de micromélange :

$$Nt_m = C \left(\frac{\rho ND^2}{\mu} \right)^m \left(\frac{N^2 D}{g} \right)^n \left(\frac{Q}{ND^3} \right)^p \left(\frac{r}{D} \right)^{q1} \left(\frac{z}{D} \right)^{q2} \quad (\text{IV-69})$$

Dans ce travail, les temps de micromélange ont été évalués au niveau de la surface libre du vortex. Ainsi, les coordonnées géométriques (r , z) du point où t_m est estimé sont les suivantes (cf. équations (IV-55) et (IV-56)) :

- $r = L$, où L est la distance entre l'axe central du réacteur et la position du tube d'alimentation de l'acide H^+ en surface du vortex.

- Si $0 \leq r \leq r_c$ $z = H - \Delta h + 2\pi^2 D Fr r^2$ (IV-70)

- Si $r \geq r_c$ $z = H - \Delta h + 2\pi^2 D Fr r_c^2 \left[2 - \frac{r_c^2}{r^2} \right]$ (IV-71)

Une régression des résultats expérimentaux obtenue pour les hauteurs de réacteur $H=T$ et $H=2T$ conduit à la corrélation suivante, qui est en fait une forme modifiée de l'équation (IV-69) :

$$Nt_m = f(L)N^{-0.72}z^{0.60} \quad (IV-72)$$

où $f(L)$ est une fonction de proportionnalité de la seule variable L . Comme on peut le voir sur la Figure IV-42, $f(L)$ dépend légèrement de la hauteur du réacteur et son expression est donnée par l'équation suivante :

$$f(L) = \frac{25 + 0.12L}{1 + 0.66L} \quad (IV-73)$$

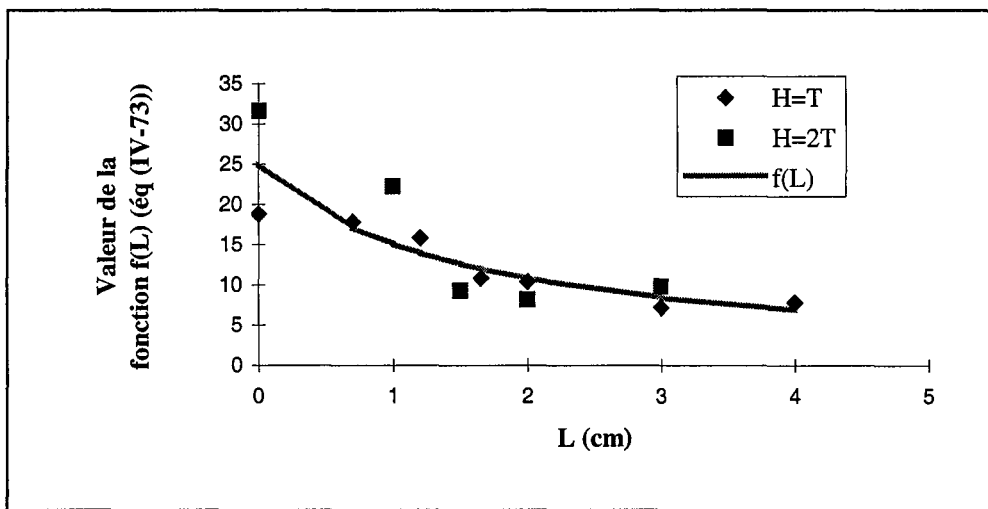


Figure IV-42 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et la fonction de proportionnalité $f(L)$ trouvée par régression.

Finalement, le temps de micromélange d'un réactif alimenté au niveau de la surface libre du vortex peut être corrélé par l'équation suivante (N en s^{-1} , z en cm et L en cm) :

$$Nt_m = N^{-0.72}z^{0.60} \frac{25 + 0.12L}{1 + 0.66L} \quad (IV-74)$$

Il est intéressant de noter que cette équation est valable pour les deux hauteurs de réacteur sans chicanes étudiées ($H=T$ et $H=2T$) et aussi que cette équation est valable pour toute la surface libre (en Zone de Vortex Forcé ainsi qu'en Zone de Vortex Libre).

IV.5.6. Conclusion

Dans cette partie, des réacteurs sans chicanes, dits à *effet vortex*, ont été étudiés. Le temps de mélange global de deux réactifs alimentés en continu dans la Zone de Vortex Forcé et le temps de micromélange d'un réactif alimenté au niveau de la surface libre du vortex ont été déterminés.

La hauteur de réacteur, la position des tubes d'alimentation, le débit d'alimentation et la vitesse de rotation ont une forte influence sur les temps de mélange étudiés.

Le débit moyen \bar{Q}_{ZVF} traversant la ZVF a été évalué grâce à une méthode conductimétrique utilisant deux sondes de conductivité. On a observé que ce débit est le même pour les réacteurs de hauteur $H=T$ et $H=2T$ et que ce débit varie de façon linéaire avec la vitesse de rotation. Une corrélation, valable dans notre cas, c'est-à-dire pour des réacteurs sans chicanes de hauteurs $H=T$ et $H=2T$ agités par une turbine Rushton de diamètre $D=T/3$ a été établie. Les volumes de mélange V_M ont été évalués en fonction des différents paramètres opératoires étudiés. Les temps de mélange globaux ont été déterminés à partir du rapport V_M/\bar{Q}_{ZVF} . Ils sont compris entre 0.1 et 0.8 s alors que les temps de micromélange à la surface libre du vortex sont compris entre 0.025 et 0.225 s pour le réacteur de hauteur $H=T$ et entre 0.025 et 0.350 s pour le réacteur de hauteur $H=2T$.

En raison de son hydrodynamique très particulière, le Réacteur à Effet Vortex et plus particulièrement la Zone de Vortex Forcé nous semble très intéressant pour conduire certaines réactions chimiques. L'exemple qui nous intéresse ici sont les réactions de précipitation, qui sont souvent sujettes à encrassement (c'est-à-dire qu'il y a des dépôts de produits sur les parois, sur les chicanes ou sur l'agitateur) lorsqu'elles sont conduites industriellement. Le Réacteur à Effet Vortex, utilisé dans certaines conditions opératoires, présente des conditions hydrodynamiques optimales pour réduire, voire éviter l'encrassement. La zone de réaction favorable est alors la Zone de Vortex Forcé, présentée en détail dans cette partie.

IV.6. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

L'étude du mélange dans le Réacteur à Disque Tournant et dans le Réacteur à Effet Vortex nous a permis de mieux définir les caractéristiques de fonctionnement de ces appareils de mélange originaux. Le RDT est caractérisé par une zone de mélange confinée séparée du reste du réacteur alors que le REV est caractérisé par une zone de mélange confinée située dans la Zone de Vortex Forcé d'une cuve sans chicanes. Contrairement au RDT, la zone de mélange confinée du REV est soumise à de très importantes re-circulations.

En définitive, ces réacteurs présentent des caractéristiques de mélange très différentes et, dès lors, l'étude comparative d'un système de précipitation rapide, sensible aux effets de mélange, dans ces deux réacteurs peut conduire à des renseignements intéressants.

NOTATIONS

<i>A</i>	Réactif A	
<i>B</i>	Réactif B	
<i>b</i>	Largeur de chicane	m
<i>C₀</i>	Concentration initiale en traceur dans le réacteur	mol L ⁻¹
<i>C_∞</i>	Concentration finale en traceur dans le réacteur	mol L ⁻¹
<i>C_j</i>	Concentration de l'espèce j	mol L ⁻¹
<i>C_{j0}</i>	Concentration initiale de l'espèce j	mol L ⁻¹
<i>D</i>	Diamètre de l'agitateur	m
<i>D_D</i>	Diamètre du disque de la turbine Rushton	m
<i>DO</i>	Densité optique	-
<i>d_p</i>	Distance entre les deux sondes conductimétriques	m
<i>∅</i>	Diffusivité matière	m ² s ⁻¹
<i>E</i>	Fréquence d'incorporation (Engulfment rate coefficient)	s ⁻¹
<i>f(L)</i>	Fonction de proportionnalité (éq. (IV-73))	-
<i>g</i>	Accélération due à la gravité	m s ⁻²
<i>h</i>	Distance entre le fond du réacteur et la turbine Rushton	m
<i>h</i>	Hauteur du disque	m
<i>H</i>	Hauteur de liquide à la surverse	m
<i>K₃</i>	Constante d'équilibre	L mol ⁻¹
<i>k</i>	Constante de réaction de second ordre contrôlée par la diffusion	m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
<i>k₁</i>	Facteur géométrique dans l'expression de N _{crit}	m ²
<i>L</i>	Distance entre l'axe central du réacteur et la position du tube d'alimentation	m
<i>2L</i>	Distance entre les deux tubes d'alimentation	m
<i>(2L)_{max}</i>	Distance maximale entre les deux tubes d'alimentation afin d'alimenter les réactifs dans la ZVF	m
<i>L_S</i>	Macro-échelle de turbulence	m
<i>l</i>	Trajet optique	m
<i>M</i>	Unité de concentration	mol L ⁻¹
<i>N</i>	Unité de concentration	mol de H ⁺ L ⁻¹
<i>N</i>	Vitesse de rotation de la turbine Rushton	s ⁻¹
<i>N_{crit}</i>	Vitesse de rotation critique de la turbine Rushton à partir de laquelle le vortex arrive au niveau de la turbine	s ⁻¹
<i>n_X</i>	Nombre de moles de l'espèce X	mol
<i>n_{X0}</i>	Nombre de moles initiales de l'espèce X	mol
<i>N</i>	Vitesse d'agitation	s ⁻¹
<i>q</i>	Débit d'incorporation d'un agrégat	m ³ s ⁻¹
<i>q</i>	Longueur de la pale de la turbine Rushton	m

Q	Débit de recirculation	$m^3 s^{-1}$
Q_a	Débit d'alimentation du réactif A dans la ZMC	$m^3 s^{-1}$
Q_b	Débit d'alimentation du réactif B dans la ZMC	$m^3 s^{-1}$
Q_{VM}	Débit volumique passant à travers V_M	$m^3 s^{-1}$
\overline{Q}_{ZVF}	Débit moyen \overline{Q}_{ZVF} traversant la Zone de Vortex Forcé	$m^3 s^{-1}$
r	Coordonnée radiale	m
r_c	Rayon critique séparant ZVF et ZVL	m
r_i	Vitesse de la réaction (i), (ii) ou (iii)	$Mol L^{-1} s^{-1}$
R_j	Débit de production net de l'espèce j	$Mol L^{-1} s^{-1}$
S_{ZVF}	Surface de la section de la ZVF	m^2
T	Diamètre interne du réacteur	m
t	Temps	s
t_{crit}	Temps critique d'injection	s
t_{diff}	Temps caractéristique de diffusion	s
t_{inc}	Temps caractéristique d'incorporation	s
t_M	Temps caractéristique de mélange global	s
t_m	Temps caractéristique de micromélange	s
t_r	Temps caractéristique de réaction	s
t_s	Temps nécessaire pour le fluide pour passer de la première à la deuxième sonde conductimétrique	s
u'	Vitesse fluctuante	$m s^{-1}$
V	Volume utile du réacteur	m^3
$V(t)$	Volume d'un agrégat de fluide qui incorpore au temps t	m^3
V_i	Volume de traceur injecté	m^3
V_0	Volume initial d'un agrégat	m^3
V_M	Volume de (macro)mélange	m^3
v	Vitesse de fluide tangentielle dans le réacteur	$m s^{-1}$
\overline{v}_{ZVF}	Vitesse moyenne de fluide à l'intérieur de la ZVF	$m s^{-1}$
w	Largeur d'une pale de la turbine Rushton	m
X_S	Indice de ségrégation	-
z	Coordonnée axiale	m
z_0	Hauteur du liquide au centre du réacteur	m

Lettres grecques

α	Rapport de micromélange	-
ε_S	Coefficient d'extinction	$m^2 mol^{-1}$
ε	Puissance locale dissipée	$W kg^{-1}$
$\overline{\varepsilon}$	Puissance moyenne dissipée	$W kg^{-1}$
$\phi = \varepsilon / \overline{\varepsilon}$	Coefficient de proportionnalité	-
Φ	Fonction apparaissant dans les éq. (IV-46), (IV-47) et (IV-48)	s^{-2}
μ	Viscosité dynamique du fluide	$N s m^{-2}$

ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Densité du fluide	kg m^{-3}
τ	Durée de vie d'un vortex (Eq. (11))	s
ω	Vitesse de rotation angulaire	rad s^{-1}

Nombres adimensionnels

Fr	$N^2 D/g$	Nombre de Froude
N_p	$P/\rho N^3 D^5$	Nombre de puissance du mobile d'agitation
R_c	$2r_c/D$	Rayon critique adimensionnel
Re_a	$ND^2 \rho/\mu$	Nombre de Reynolds d'agitation
$Re(r)$	$r^2 2\pi N/\nu$	Nombre de Reynolds rotationnel
Sc	ν/δ	Nombre de Schmidt
Vi	t_m/t_r	Nombre de Villermaux

Abréviations

tmp	Tours par minute
ZMA	Zone Modérément Agitée
ZMC	Zone de Mélange Confinée
ZVF	Zone de Vortex Forcé
ZVL	Zone de Vortex Libre

Notations

0	Initial
∞	Final

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Audrey A.D. and R.E. Connick, « The Absorption Spectra of I_2 , I_3^- , I , IO_3^- , $S_4O_6^{2-}$ and $S_2O_3^{2-}$. Heat of the Reaction $I_3^- \leftrightarrow I_2 + I^-$ », *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1842, 1951.
- Baldyga J. and J.R. Bourne, « A Fluid Approach to Turbulent Mixing and Chemical Reaction. Part I: Inadequacies of Available Methods. Part II: Micromixing in the Light of Turbulence Theory. Part III: Computational and Experimental Results for the New Micromixing Model », *Chem. Eng. Commun.*, 28, 231-281, 1984.
- Baldyga J. and J.R. Bourne, « Calculation of micromixing in homogeneous stirred tank reactors », *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 33-38, 1988.
- Baldyga J., J.R. Bourne and B. Zimmermann, « Investigation of Mixing in Jet Reactors using Fast, Competitive-Consecutive Reactions », *Chem. Eng. Sci.*, 49 (12), 1937-1946, 1994.
- Brennan, D.J., “Vortex Geometry in Unbaffled Vessels with Impeller Agitation,” *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, Vol. 54, pp. 209-213, 1976.
- Brennan, D.J. and I.H. Lehrer, “Impeller Mixing in Vessels Experimental Studies on the Influence of Some Parameters and Formulation of a General Mixing Time Equation,” *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, Vol. 54, pp. 139-152, 1976.
- Brodkey R.S., « Turbulence in Mixing Operations », *Academic Press*, New York, 1975.
- Camps Rota M., « Etude du micromélange dans des réacteurs chimiques », Travail de Fin d’Etudes d’Ingénieur de l’ ETSEIB (Barcelona), LSGC-Nancy, 1998.
- Costes J. and J.P. Couderc, « Study by laser doppler anemometry of the turbulent flow induced by a Rushton turbine in a stirred Tank. Influence of the size of the mean flow and the turbulence (unit I), the spectral analysis and scales of the turbulence (unit II) », *Chem. Eng. Sci.*, 43 (10), 2751-2772, 1988.
- Custer J.J. and S. Natelson, « Spectrophotometric determination of microquantities of iodine », *Anal. Chem.*, 21 (8), 1005, 1949.
- Cutter L.A., « Flow and turbulence in a stirred tank », *AIChE J.*, 12, 35-45, 1966.
- Danckwerts P.V., « The Effect of Incomplete mixing on Homogeneous Reactors », *Chem. Eng. Sci.*, 8, 93, 1959.
- Falk L., Communication personnelle, 1998.
- Fournier M.C., « Caractérisation de l’efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test », thèse INPL, Nancy, 1994.

- Geisler R.R., Krebs and P. Forschner, « Local turbulent shear stress in stirred vessels and its significance for different mixing tasks », *ICHEME Symposium Series*, 136, 243, 1991.
- Guichardon P, « Caractérisation chimique du phénomène de micromélange par la réaction iodure-iodate », Thèse INPL, Nancy, 1996.
- Harada M., « Micromixing in a continuous flow reactor (coalescence and redispersion models) », *The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Uni.*, 24, 431, 1962.
- Harnby, N., M.F. Edwards and A.W. Nienow, *Mixing in the Process Industries*, Second Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.
- Herbo C. and J. Sigalia, « Principes de l'iodimétrie absorptiométrique », *Analytica Chimica Acta*, 17, 199, 1957.
- Higby, J.W., « Definition and Measurement of the Degree of Mixing in Liquid Mixtures » *Int. Chem. Eng.*, 21 (2), 197-204, 1981.
- Holmes, D.B., R.M. Voncken and J.A. Dekker, « Fluid Flow in Turbine Stirred Baffled Tanks, Part I, Circulation Time », *Chem. Eng. Sci.*, 19, 201-208, 1964.
- Kafarov, V.V., I.M. Ogorodnik and E.K. Laskovenko, "The Time Required for the Passage of a Disturbance Through an Unbaffled Continuous-Flow Stirred Apparatus," *International Chem. Eng.*, Vol. 11, No. 1, pp. 41-44, 1971.
- Laufhütte H.D. and A. Mersmann, « Dissipation of power in stirred vessels », in 5th Europ. Conf. on Mixing, Wurzburg, 331-340, 1985.
- Le Lan, A. and H. Angelino, "Etude du Vortex dans les Cuves Agitées," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp. 1969-1978, 1972.
- Li, K.-T. and H.L. Toor, « Chemical Indicators as Mixing Probes. A Possible Way to Study Micromixing Simply », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 719-723, 1986.
- Nagata, S., *Mixing. Principles and Applications*, Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- Okamoto Y., N. Nishikawa and K. Hashimoto, « Energy dissipation rate distribution in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer », *Int. Chem. Eng.*, 21, 88, 1981.
- Palmer D.A., R. W. Ramette and R.E. Mesmer, « Triiodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution », *J. Solution Chem.* 13 (9), 673, 1984.
- Plasari, E., Communication personnelle, 1999.
- Pohorecki, R. and J. Baldyga, « New Model of Micromixing in Chemical Reactors 2. Application to a Stirred Tank Reactor » *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 398-405, 1983.

Pourbaix, M., « Atlas d'équilibres électrochimiques », Gauthier-Villars, Paris, 1963.

Raghav Rao, K.S.M.S. and J.B. Joshi, « Liquid Phase Mixing in Mechanically Agitated Vessels », *Chem. Eng. Commun.*, 74, 1-25, 1988.

Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*, McGRAW-HILL Series in Mechanical Engineering, Sixth Edition, 1968.

Yu S., « Micromixing and parallel reaction », Thèse au Swis Federal Institute of Technology, Zürich, 1993.

Van de Vusse, J. G., « Mixing by Agitation of Mixible Liquids : Part I, » *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 4, pp. 178-200, 1955.

Villiermaux, J. and R. David, « Recent Advances in the Understanding of Micromixing Phenomena in Stirred Reactors, » *Chem. Eng. Commun.*, Vol.21, pp. 105-122, 1983.

Villiermaux J., L. Falk and M. C. Fournier, « Potentiel use of a New Parallel System to Characterize Micromixing in Stirred Reactors », *AIChE Symposium Series*, 299 (90), 50-54, 1993.

Wu H. and G. Patterson, « Laser Doppler Measurements of turbulent flow Parameters in a stirred mixer », *Chem. Eng. Sci.*, 44 (10), 2207, 1989.

Zlokarnik, *Chemie Ingen. Techn.*, 43, 1028, 1971.

Zwietering T. N., *Chem. Eng. Sci.*, 11, 1, 1959.



Chapitre V

Etude expérimentale de la précipitation continue de la pseudo-boehmite

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la précipitation des particules de pseudo-boehmite dans les différents réacteurs étudiés :

- le Réacteur chicané Standard agité par une Turbine Rushton (RSTR)
- le Réacteur chicané agité par une turbine Rushton avec Alimentation par le Fond (RAF)
- le Réacteur à Disque Tournant (RDT)
- les Réacteurs à Effet Vortex (REV)
- le Réacteur à Jets Lamellaires

L'étude de la précipitation de la pseudo-boehmite dans ces différentes géométries de réacteur ainsi que dans de nombreuses conditions opératoires nous a permis de mettre en évidence les différents leviers déterminant les propriétés des particules de pseudo-boehmite. Ainsi, on a pu dégager les tendances générales d'évolution des propriétés des particules en fonction des paramètres les plus influents.

V.1. GENERALITES

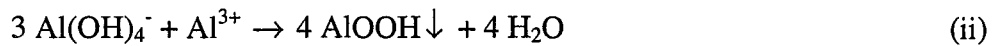
La réaction de précipitation de la pseudo-boehmite est étudiée en continu dans différentes technologies de réacteur. Auparavant, il est nécessaire de préciser le système réactionnel mis en jeu et de définir quelques généralités.

V.1.1. Réactions chimiques mises en jeu

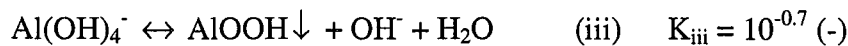
L'équation bilan globale de la réaction de précipitation de la boehmite s'écrit de la façon suivante :



Cette réaction peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :



En première approximation, la réaction (ii) est la combinaison des deux réactions de précipitation suivantes (les produits de solubilité sont calculés à 75 °C) :



En fait la réaction (iii) est une réaction équilibrée alors que la réaction (iv) est une réaction totale. Ainsi la consommation des ions OH^- par la réaction (iv) déplace la réaction (iii) vers la formation de AlOOH et d'ions OH^- , ces ions OH^- étant à nouveau consommés par la réaction (iv).

V.1.2. Définition de la sursaturation

Le produit de solubilité de la réaction (ii) peut être obtenu à partir des produits de solubilité des réactions (iii) et (iv) (en effet, on a (ii) = 3(iii) + (iv)) :

$$K_{\text{ii}} = K_{\text{iii}}^3 K_{\text{iv}} \quad (\text{V-1})$$

Ainsi le produit de solubilité de la réaction de précipitation (ii) vaut : $K_{\text{ii}} = 10^{-35} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$. Le rapport de sursaturation initiale S_0 peut être exprimé à partir de la réaction (ii) (cf. équations (I-16) et (I-17)) :

$$S_0 = \left[\frac{(\text{Al}^{3+})(\text{Al(OH)}_4^-)^3}{K_{\text{ii}}} \right]^{1/4} \quad (\text{V-2})$$

Le rapport de sursaturation initiale S_0 est calculé en supposant le mélange des réactifs instantané. La valeur de S_0 a été précisée pour chaque expérience à titre indicatif afin de donner une idée du niveau de sursaturation ainsi que des concentrations des réactifs.

V.1.3. Courbes de titration

La Figure V-1 représente les courbes de dosage acido-basique des ions Al^{3+} par NaOH ou $(NaOH + NaAl(OH)_4)$. Ces courbes indiquent que les ions OH^- et/ou $Al(OH)_4^-$ sont entièrement consommés par les ions aluminium Al^{3+} . Les deux courbes de dosage de $AlCl_3$ par du NaOH avec et sans NaCl additionnel obtenus par Hsu (1967) donnent des courbes avec des allures sensiblement différentes. Hsu précise que dans la plage du rapport NaOH/Al variant de 2.4 à 2.9, toutes choses égales par ailleurs, plus la concentration en NaCl est élevée, plus le pH est élevé. En outre, la courbe de dosage de $Al_2(SO_4)_3$ par du NaOH obtenue par Hsu et Bates (1964) donne une allure différente que celles obtenues pour le dosage de $AlCl_3$ par du NaOH. Ainsi, la courbe de dosage obtenue est fonction de la nature et de la concentration des sels en présence.

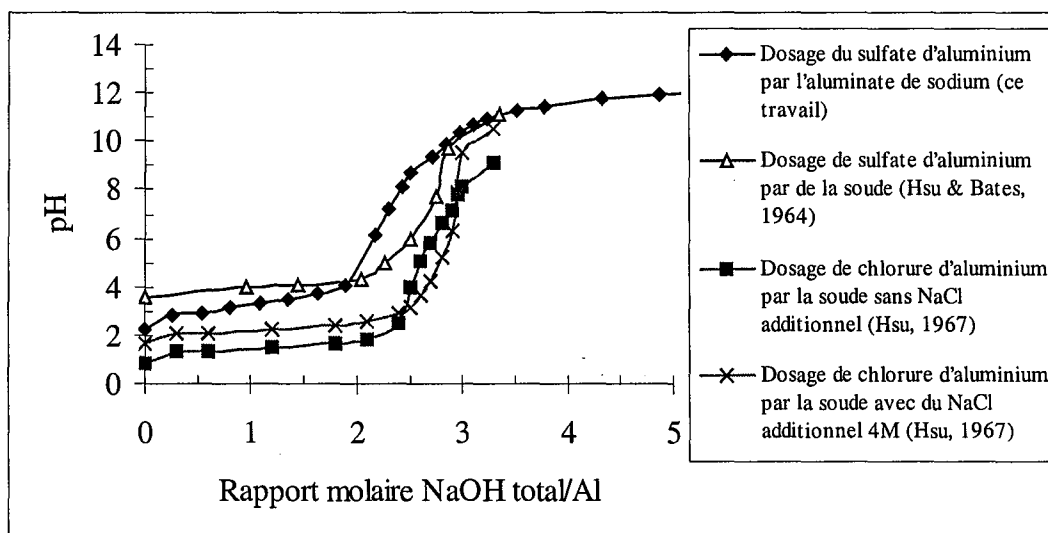


Figure V-1 : Dosage des ions Al^{3+} (solution aqueuse acide) par la soude ou l'aluminate de sodium (solution aqueuse alcaline).

La courbe de dosage réalisée dans le cadre de ce travail et représentée dans la Figure V-1 a été obtenue à partir des solutions aux concentrations suivantes :

- $C_{Al_2(SO_4)_3} = 0.44 \text{ mol/L}$
- $C_{NaAl(OH)_4} = 2.77 \text{ mol/L}$

On a observé lors de ce dosage que le pH d'équilibre est atteint très rapidement. Hsu et Bates (1964) ont fait la même observation. Par ailleurs, Hsu et Bates ont observé que certaines suspensions gardaient leur pH d'équilibre pendant plusieurs mois (jusqu'à un an, la limite d'observation) alors que d'autres gardaient le même pH pendant plusieurs mois mais

qu'ensuite ce pH baissait considérablement, ce phénomène étant alors accompagné d'un changement de structure cristalline de la pseudo-boehmite en bayerite.

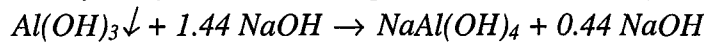
Un des intérêts de ces courbes de dosage est de pouvoir en déduire le rapport et les concentrations des débits de réactifs nécessaires pour réaliser la précipitation à un pH fixé. D'après le Tableau III-3, on a les rapports des débits molaires suivants :

$$\frac{Q_{NaAl(OH)_4}^{mol} + Q_{NaOH}^{mol}}{Q_{Al_2(SO_4)_3}^{mol}} = 5.44 \quad (V-3)$$

Donc, les réactifs sont pompés dans le réacteur avec le rapport molaire suivant :

$$\frac{n_{NaOH}}{n_{Al^{3+}}} = 2.72 \quad (V-4)$$

où "NaOH" représente la totalité de la soude, c'est-à-dire sous la forme d'aluminate de soude NaAl(OH)₄ et d'hydroxyde de sodium NaOH. En effet, il est utile de rappeler que l'aluminate de soude est fabriqué à partir d'une attaque alcaline (à T > 70 °C et pendant un temps suffisamment long) de tri-hydroxyde d'alumine répondant à la réaction globale suivante :



Ainsi, pour chaque mol de NaAl(OH)₄ de la solution d'aluminate de sodium, on a 0.44 mol de NaOH. D'après la Figure V-1, le pH au point de fonctionnement étudié se situe aux environs de 9.

V.1.4. Concentration en solide des suspensions

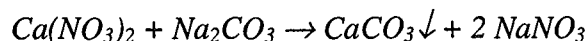
Pour calculer la concentration en particules de pseudo-boehmite AlOOH obtenue dans le précipiteur en régime permanent, on peut utiliser l'équation suivante :

$$C_{AlOOH}^{g/L} = 60 \frac{C_{NaAl(OH)_4}^{mol/L} Q_{NaAl(OH)_4}^V + 2 C_{Al_2(SO_4)_3}^{mol/L} Q_{Al_2(SO_4)_3}^V}{Q_{suspension}^{Vtotal}} \quad (V-5)$$

Ainsi, dans les conditions standards indiquées dans le Tableau III-3, la concentration en particules de AlOOH dans les suspensions est égale à 62.5 g/L.

V.1.5. Problème de la formation d'un gel lors de la précipitation

La différence majeure entre les particules obtenues par précipitation et par cristallisation réside dans la solubilité des particules obtenues. Les particules obtenues par précipitation ont une solubilité très faible par rapport aux particules obtenues par cristallisation. Ceci peut avoir une conséquence très importante sur la nature d'une suspension obtenue par une réaction de précipitation. Une expérience très simple permet d'illustrer ce propos. Si on mélange dans un bécher deux solutions aqueuses de nitrate de calcium et de carbonate de sodium, alors on a la réaction de précipitation suivante :



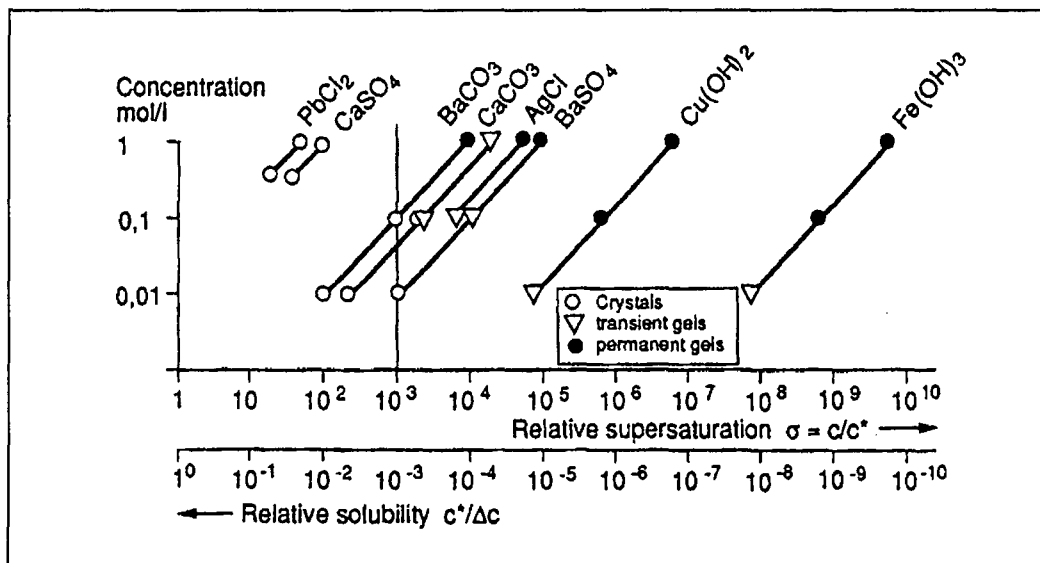


Figure V-2 : Observations pour différents systèmes minéraux obtenus par précipitation (Gösele, 1993).

Au début, on obtient une substance de type gel. Les particules solides n'apparaissent que quelques minutes après. Ce phénomène peut être observé pour de nombreuses précipitations (Gösele, 1993 ; Ring, 1998). La Figure V-2 illustre quelques exemples pour plusieurs systèmes inorganiques. Les cristaux sont formés seulement lorsque la solubilité relative du solide est supérieure à 0.001, ce qui signifie que plus de 1/1000 du solide à former est soluble dans le liquide environnant. Cette quantité de matière dissoute est nécessaire pour les transferts de matière ayant lieu lors de la cristallisation. Pour des solubilités plus faibles la cristallisation n'est pas possible. En revanche, il arrive que l'on précipite en un premier temps des substances de type gel pouvant donner lieu en un deuxième temps à des suspensions liquide-solide avec une viscosité newtonienne.

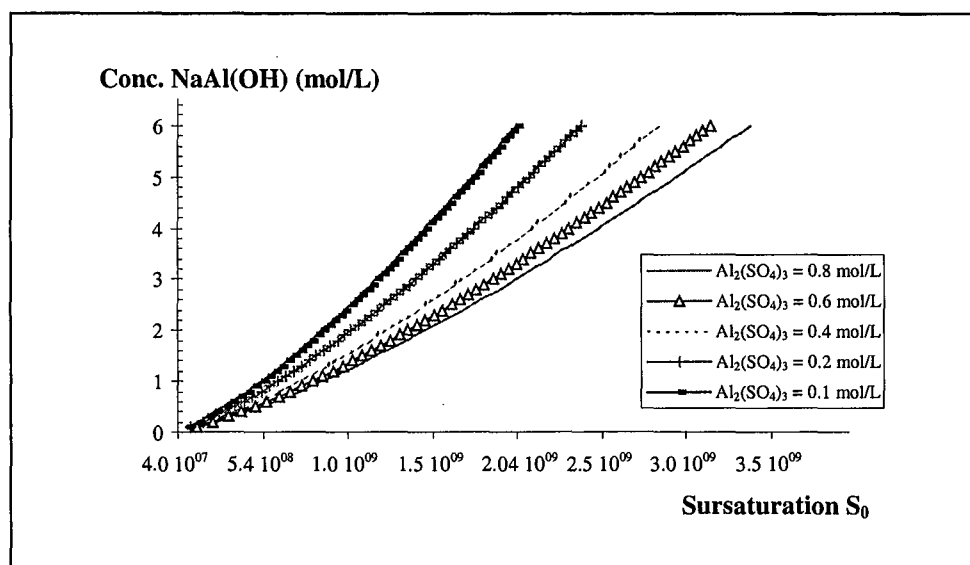


Figure V-3 : Estimation du rapport de sursaturation initial en fonction de la concentration des réactifs.

Pour la précipitation de la pseudo-boehmite, les valeurs obtenues (cf. Figure V-3) sont assez similaires à celles observées par Gösele (1993) pour les particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Dans le cas de la pseudo-boehmite, on a observé expérimentalement qu'un mauvais mélange des réactifs conduit systématiquement à un gel. Dans ces conditions de mauvais mélange, la sursaturation locale peut arriver à des valeurs correspondant à la formation d'un gel. Certaines de nos expériences ont conduit à un gel en raison d'un mauvais mélange des réactifs, mais ces expériences ont été interrompues et n'ont pas été exploitées.

En revanche, lorsque le mélange initial des réactifs est réalisé avec une agitation suffisante (supérieure à une valeur critique dépendant des conditions et des géométries étudiées), alors nous obtenons une suspension de particules de viscosité newtonienne (viscosité de la suspension environ égale à $4 \cdot 10^{-3}$ Pa s).

V.1.6. Filtrabilité des suspensions

Les suspensions sont filtrées sur un ensemble de filtration standard. Le vide est réalisé grâce à une trompe à eau classique qui réalise à grande eau un vide de $\Delta P_f = -0.30$ bar. La résistance spécifique du gâteau de filtration est déterminée à partir des équations (III-32) et (III-33). Dans les tableaux de résultats qui suivent, la filtrabilité des suspensions est estimée de façon qualitative à partir du Tableau V-1 suivant (cf. Chapitre III) :

un produit filtre bien si :	$R_s < 10^{10}$ m/kg	Qualifié par : b
un produit filtre moyennement si :	10^{10} m/kg $< R_s < 10^{12}$ m/kg	Qualifié par : m
un produit est infiltrable si :	$R_s > 10^{12}$ m/kg	Qualifié par : i

Tableau V-1 : Qualification de la filtrabilité d'une suspension.

Un piège classique consiste à penser que les suspensions qui filtrent bien ou de façon acceptable sur un Büchner au laboratoire se comporteront de même à l'échelle industrielle (Price, 1997). Souvent le Büchner de laboratoire est choisi de telle sorte qu'il offre une grande surface de filtration. Ceci conduit à des épaisseurs de gâteaux de filtration minces et donc à des vitesses de filtration élevées. Ainsi, il vaut mieux choisir une surface filtrante pour le système de filtration de laboratoire pas trop grande si l'on souhaite tirer des renseignements sur l'aptitude à la filtration des suspensions. Dans ce travail, le diamètre des filtres est de 47 mm. En utilisant un diamètre de filtre aussi faible, on forme des gâteaux de filtration plus épais (supérieurs à 2 cm d'épaisseur), ce qui permet de mieux différencier la performance de filtration des différentes suspensions.

V.1.7. La mise en suspension des particules

Afin de s'assurer d'une bonne homogénéité du solide dans une suspension, il est nécessaire de déterminer la vitesse minimale d'agitation de mise en suspension des particules. De nombreuses corrélations existent. Cette vitesse, notée communément N_{ms} est la vitesse

d'agitation juste nécessaire pour qu'une particule ne subsiste au fond de la cuve plus de une à deux secondes. Pour les réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton, la plus utilisée est la corrélation de Zwietering (1958) :

$$N_{ms} = S \left[\frac{v_L^{0.1} d_P^{0.2} g^{0.45}}{D^{0.85}} \right] \left(\frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0.45} \left(\frac{\rho_S \beta}{\rho_L (1 - \beta)} \right)^{0.13} \quad (V-6)$$

où S est une constante adimensionnelle qui dépend du type de mobile, de D/T et de H_A/H_L.

L'expression de S pour une turbine Rushton est donnée par Zwietering (1958) :

$$S = 3.24 \left(\frac{D}{T} \right)^{-1.3} \left(\frac{H_A}{H_L} \right)^{0.40} \quad (V-7)$$

β est la teneur volumique en solide et est donnée par l'expression suivante :

$$\beta = \frac{\text{volume de solide}}{\text{volume de (solide + liquide)}} \quad (V-8)$$

On peut à présent estimer la vitesse d'agitation minimale de mise en suspension des particules dans le cas du réacteur chicané agité par une turbine Rushton.

β	=	0.15 % (cas extrême)
ρ _S	=	3010 kg/m ³
ρ _L	=	1000 kg/m ³
ν	=	10 ⁻⁶ m/s ²
g	=	9.81 m/s ²
D	=	0.05 m
T	=	0.15 m

Avec ces valeurs et h = 0.003 m (hauteur de la turbine Rushton du RAF), on trouve : S = 2.82. Remarquons que plus l'agitateur est proche du fond de la cuve, plus S est faible (cf. éq (V-7)), donc plus la vitesse minimale de mise en suspension correspondante sera faible. Suivant la taille des particules, on trouve alors les valeurs suivantes pour N_{ms} :

<i>d_P</i> (μm)	<i>N_{ms}</i> (s ⁻¹)	<i>N_{ms}</i> (min ⁻¹)
5	2.8	166
10	3.2	190
20	3.6	219
30	4.0	237
40	4.2	251

Il ressort clairement de ces résultats que, pour les réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton (RSTR et RAF), l'ensemble des vitesses d'agitation étudiées dans le cadre de ce travail sont largement supérieures à la vitesse minimale de mise en suspension des particules. Pour les Réacteurs à Effet Vortex, les vitesses minimales de mise en suspension sont sensiblement égales à celles déterminées par l'équation (V-6) (Eysseric-Emile, 1994). Par conséquent, pour les réacteurs à effet vortex, toutes les vitesses d'agitation étudiées dans le cadre de ce travail sont supérieures à la vitesse minimale de mise en suspension des particules. Enfin, pour le Réacteur à Disque Tournant, les vitesses d'agitation sont très élevées

($N > 20 \text{ s}^{-1}$) et par conséquent, on peut raisonnablement penser que ces vitesses sont supérieures à la vitesse minimale de mise en suspension des particules.

V.2. EXPERIENCES DE PRECIPITATION REALISEES DANS DES REACTEURS CHICANES AGITES PAR UNE TURBINE RUSHTON

Les réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton (RSTR et RAF) ont été étudiés dans 3 configurations géométriques différentes. Les caractéristiques géométriques de ces configurations sont les suivantes (cf. Chapitre III pour les détails sur les caractéristiques géométriques des réacteurs) :

Configuration A (RSTR)

- Alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée
- Tubes d'alimentation dans le flux de décharge de la turbine
- Les 2 tubes d'alimentation sont diamétralement opposés et disposés symétriquement.

Configuration B (RAF)

- Aucune alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée
- Tubes d'injection en fond de cuve situés à $r = 17.5 \text{ mm}$ du centre
- L'aluminate de sodium est alimenté par 2 tubes diamétralement opposés ; le sulfate d'aluminium est alimenté dans les 2 autres tubes diamétralement opposés.

Configuration C (RAF)

- Alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée
- Tubes d'injection en fond de cuve situés à $r = 17.5 \text{ mm}$ du centre
- L'aluminate de sodium est alimenté par 2 tubes diamétralement opposés ; le sulfate d'aluminium est alimenté dans les 2 autres tubes diamétralement opposés.

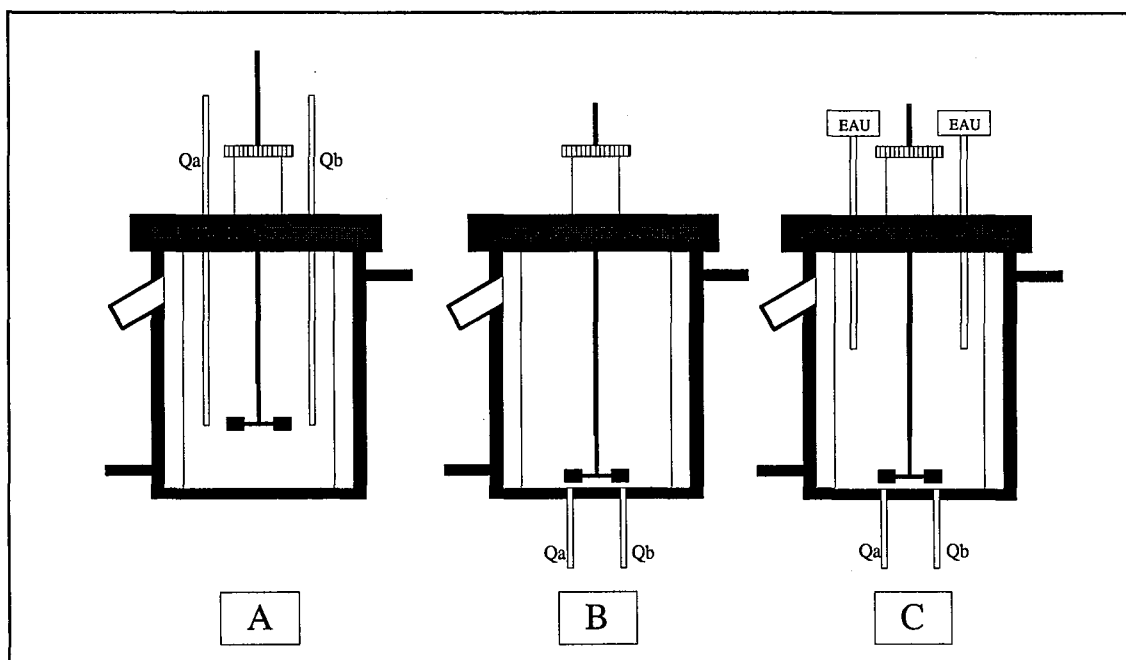


Figure V-4 : Géométries des réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton.

Les conditions opératoires explorées pour ces différentes géométries sont rassemblées dans le Tableau V-2. La qualité du précipité obtenu est résumé dans le Tableau V-3 pour chacune des expériences du Tableau V-2.

Exp. Réf.	Géométrie	N s^{-1}	Ca $mol L^{-1}$	Cb $mol L^{-1}$	S_0 -	Qa mL/min	Qb mL/min	$Qeau$ mL/min	Cs g/L	τ_R min	t_m ms
R4	A	10	0.828	5.8	$2.0 \cdot 10^9$	4x15	30	160	66	10	12
R1	B	16	0.4	1.4	$5.8 \cdot 10^8$	112	122	0	67	10	7
R2	B	10.2	0.4	1.4	$5.8 \cdot 10^8$	112	122	0	67	10	10
R3	B	10.2	0.1	0.4	$2.2 \cdot 10^8$	140	134	0	20	10	10
M 18	C	20	0.72	3.1	$1.2 \cdot 10^9$	60	60	140	61	10	6
M 20	C	16.7	0.4	2	$7.5 \cdot 10^8$	120	85	70	70	10	7
M 21	C	13.3	0.4	2	$7.5 \cdot 10^8$	120	85	70	70	10	8

Tableau V-2 : Expériences réalisées et paramètres opératoires étudiés.

Exp. Réf.	L_{43} μm	C.V. -	Surface Spécifique $m^2 g^{-1}$	Volume Poreux $cm^3 g^{-1}$	Taille de Cristallite Å	Taille Moyenne des Pores Å	Taux de Cris ^{nié} %	Filtrabilité
R4	19	1.20	272	0.49	40	36	67	m
R1	11	1.07	272	0.57	47	42	66	m
R2	21	1.24	255	0.56	43	44	65	m
R3	23	1.28	278	0.67	46	48	54	m
M 18	10	0.80	320	0.58	34	36	68	m
M 20	12	0.93	281	0.59	41	42	65	m
M 21	15	1.12	257	0.57	44	44	66	m

Tableau V-3 : Propriétés des particules obtenues dans les conditions opératoires indiquées dans le Tableau V-2.

Remarques générales sur les expériences de précipitation réalisées dans des réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton (RSTR et RAF)

- Pour une même concentration de la suspension en pseudo-boehmite, les propriétés des particules obtenues semblent être totalement indifférentes à la concentration des réactifs utilisés. En revanche, lorsque la concentration de la suspension en pseudo-boehmite est diminuée de 300 %, le volume poreux total est augmenté de 16% (pour l'expérience R3 et cette tendance a été confirmée pour d'autres expériences présentées ci-après et réalisées dans d'autres géométries de réacteur).
- Le micromélange semble influencer légèrement la taille des cristallites. La tendance générale observée est une diminution de la taille de cristallite lorsque la vitesse d'agitation augmente.
- Pour une concentration en solide d'approximativement 65 g/L, les volumes poreux obtenus dans les conditions de concentrations standards stagnent à $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ et semblent être indifférents à la concentration initiale des réactifs ainsi qu'à la vitesse d'agitation.
- La surface spécifique des particules augmente très clairement avec la vitesse d'agitation.
- La taille moyenne des particules ne semble pas être affectée que par la vitesse d'agitation.
- La filtrabilité est moyenne.

V.3. EXPERIENCES DE PRECIPITATION REALISEES DANS LE REACTEUR A DISQUE TOURNANT

Le Réacteur à Disque Tournant a été étudié dans 4 configurations géométriques différentes. Les caractéristiques géométriques de ces configurations sont les suivantes (cf. Chapitre III pour les détails sur les caractéristiques géométriques des réacteurs) :

Configuration D

- Alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée.
- Tubes d'injection en fond de cuve, situés à $r = 17.5$ mm de l'axe central.
- L'aluminate de sodium est alimenté par le tube central ; le sulfate d'aluminium est alimenté dans les quatre tubes latéraux.
- Hauteur du disque au-dessus du fond du réacteur : $h = 2$ mm.

Configuration E

- Aucune alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée
- Tubes d'injection en fond de cuve, situés à $r = 17.5$ mm de l'axe central.
- L'aluminate de sodium est alimenté par le tube central ; le sulfate d'aluminium est alimenté dans les quatre tubes latéraux..
- Hauteur du disque au-dessus du fond du réacteur : $h = 2$ mm.

Configuration F

- Aucune alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée.
- Tubes d'injection en fond de cuve, situés à $r = 17.5$ mm de l'axe central.
- Le sulfate d'aluminium est alimenté par le tube central ; l'aluminate de sodium est alimenté dans les quatre tubes latéraux.
- Hauteur du disque au-dessus du fond du réacteur : $h = 2$ mm.

Configuration G

- Aucune alimentation d'eau de dilution au sein de la Zone Modérément Mélangée.
- Tubes d'injection en fond de cuve, situés à $r = 40.0$ mm de l'axe central.
- Le sulfate d'aluminium est alimenté par le tube central ; l'aluminate de sodium est alimenté dans les quatre tubes latéraux.
- Hauteur du disque au-dessus du fond du réacteur : $h = 2$ mm.

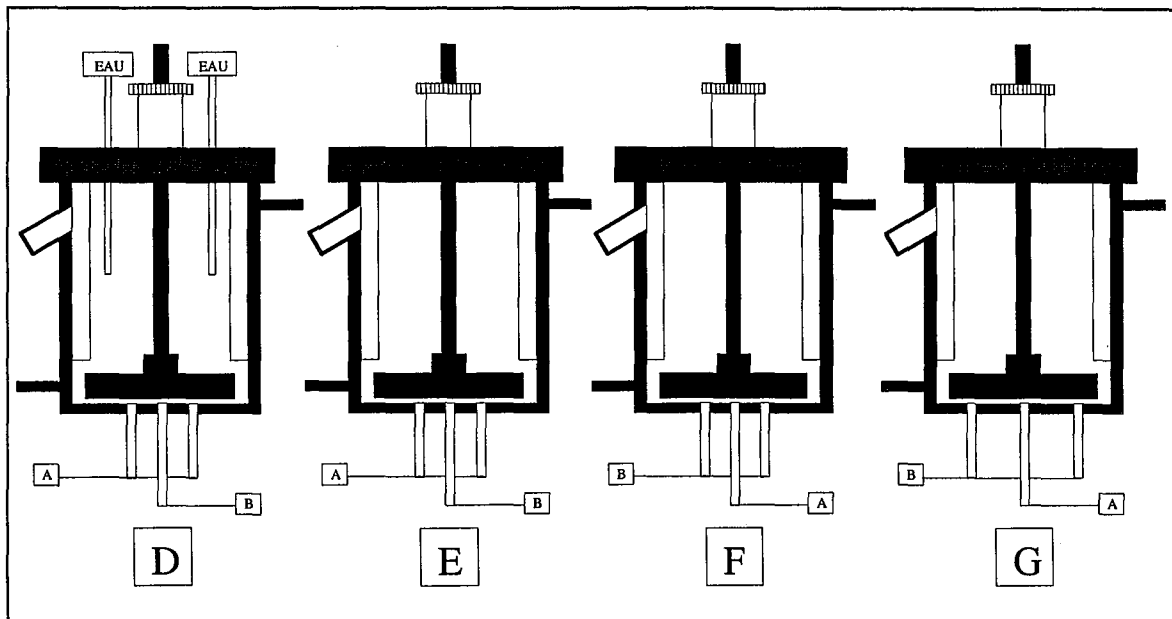


Figure V-5 : Géométries des réacteurs à disque tournant étudiés.

Les conditions opératoires explorées pour ces différentes géométries sont rassemblées dans le Tableau V-4. La qualité du précipité obtenu est résumé dans le Tableau V-5 pour chacune des expériences du Tableau V-4.

Exp. réf.	Géométrie	N s^{-1}	Ca $mol L^{-1}$	Cb $mol L^{-1}$	S_0 -	Qa mL/min	Qb mL/min	$Qeau$ mL/min	Cs g/L	τ_R min	t_m ms
U1	D	20	0.828	5.8	$2.0 \cdot 10^9$	4×15	30	160	57	10	57
U4	D	50	0.3	1.4	$5.4 \cdot 10^8$	4×39	120	230	33	10	22
U2	E	20	0.4	1.4	$5.8 \cdot 10^8$	4×30	120	0	67	10	45
U5	E	50	0.24	0.52	$2.4 \cdot 10^8$	4×46	323	0	30	5	19
U6	E	50	0.20	0.60	$2.6 \cdot 10^8$	4×60	280	0	30	5	19
U7	E	40	0.20	0.60	$2.6 \cdot 10^8$	4×60	280	0	30	5	22
N6	E	20	0.24	0.52	$2.4 \cdot 10^8$	4×46	323	0	30	5	29
N3	F	20	0.19	4.7	$1.2 \cdot 10^9$	230	4×10	0	57	10	43
N4	F	20	0.2	0.7	$2.9 \cdot 10^8$	240	4×60	0	33	5	30
N5	F	20	0.4	1.4	$5.8 \cdot 10^8$	120	4×30	0	67	10	45
F1	G	20	0.2	0.7	$2.9 \cdot 10^8$	240	4×60	0	33	5	23
F2	G	50	0.2	0.7	$2.9 \cdot 10^8$	240	4×60	0	33	5	11
F3	G	20	0.4	1.4	$5.8 \cdot 10^8$	120	4×30	0	66	10	26
F4	G	50	0.4	1.4	$2.2 \cdot 10^8$	120	4×30	0	66	10	12

Tableau V-4 : Expériences réalisées et paramètres opératoires étudiés.

Exp. Réf.	L_{43} μm	C.V. -	Surface Spécifique $m^2 g^{-1}$	Volume Poreux $cm^3 g^{-1}$	Taille de Cristallite Å	Taille Moyenne des Pores Å	Taux de Cris ^{nié} %	Filtrabilité
U1	33	1.8	264	0.50	39	38	61	m
U4	7.2	0.84	250	0.74	43	59	70	m
U2	40	1.8	268	0.70	40	52	72	m
U5	6	0.65	266	0.69	46	52	72	m
U6	6.6	0.73	236	0.74	-	63	-	m
U7	8.9	1.0	210	0.58	48	55	63	m
N6	28	1.6	273	0.79	-	58	-	m
N3	24	1.3	240	0.57	36	43	64	m
N4	17	1.0	308	0.84	39	55	71	m
N5	25	1.7	284	0.73	42	51	70	m
F1	11	0.50	292	0.76	41	52	-	m
F2	4.60	0.55	320	0.65	32	41	75	m
F3	15.5	0.6	265	0.64	39	48	71	m
F4	7.8	0.66	309	0.57	30	37	74	m

Tableau V-5 : Propriétés des particules obtenues dans les conditions opératoires indiquées dans le Tableau V-4.

Remarques générales sur les expériences de précipitation réalisées dans le RDT

- Les propriétés des particules obtenues sont sensibles à la concentration des réactifs utilisés. Ceci est sans doute dû au fait que le disque crée dans le réacteur une zone de mélange confinée où les réactifs sont intimement mélangés sans être dilués par le milieu environnant avant de réagir.

- Le mélange initial des réactifs et en particulier le micromélange semble influencer légèrement la taille des cristallites. La tendance générale observée est une diminution de la taille de cristallite lorsque la vitesse d'agitation augmente (cf. expériences F1, F2, F3 et F4). En revanche, lorsque la concentration initiale des réactifs diminue, la taille des cristallites augmente.
- Les surfaces spécifiques et les volumes poreux obtenus sont très sensibles aux concentrations initiales des réactifs. Une diminution de la concentration initiale des réactifs augmente sensiblement les surfaces spécifiques et les volumes poreux.
- La surface spécifique des particules augmente très clairement avec la vitesse d'agitation.
- Le volume poreux en fonction de la vitesse d'agitation semble passer par un maximum.
- La distribution de taille des particules ne semble être affectée que par la vitesse d'agitation.
- La filtrabilité est moyenne.

V.4. EXPERIENCES DE PRECIPITATION REALISEES DANS DES REACTEURS A EFFET VORTEX

Le Réacteur à Effet Vortex a été étudié dans 2 configurations géométriques différentes. Les caractéristiques géométriques de ces configurations sont les suivantes (cf. Chapitre III pour les détails sur les caractéristiques géométriques des réacteurs) :

Configuration H

- Hauteur du réacteur $H = T$.
- Tubes d'injection situés à $L = 20.0 \text{ mm}$ de l'axe central.
- Pour l'expérience JL1, on a utilisé les Jets Lamellaires comme appareil de pré-mélange avant introduction des réactifs dans le REV (cf. Chapitre III, Figure III-7).

Configuration I

- Hauteur du réacteur $H = 2T$.
- Tubes d'injection situés à $L = 10.0 \text{ mm}$ de l'axe central.
- Pour l'expérience JL2, on a utilisé les Jets Lamellaires comme appareil de pré-mélange avant introduction des réactifs dans le REV (cf. Chapitre III, Figure III-7).

La Figure V-6 représente schématiquement les deux configurations géométriques étudiées du Réacteur à Effet Vortex.

Les conditions opératoires explorées pour ces différentes géométries sont rassemblées dans le Tableau V-6. L'ensemble des propriétés du précipité obtenu est précisé dans le Tableau V-7 pour chacune des expériences du Tableau V-6.

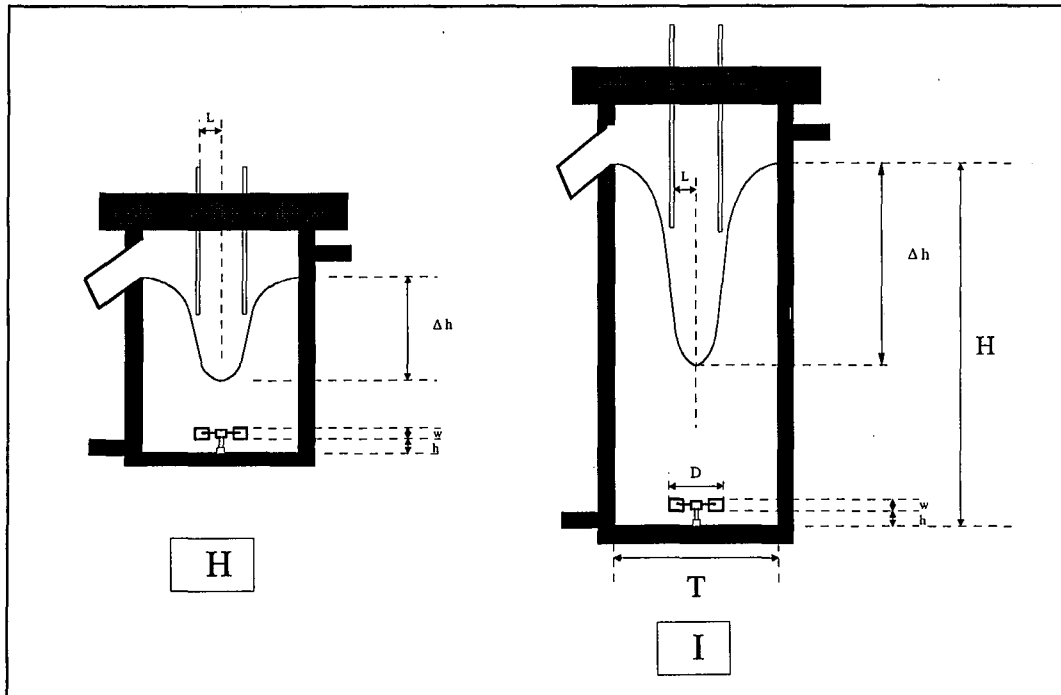


Figure V-6 : Géométries des réacteurs à effet vortex étudiés.

Exp. réf.	Géométrie	N s^{-1}	C_a $mol L^{-1}$	C_b $mol L^{-1}$	S_0 -	Q_a mL/min	Q_b mL/min	Q_{eau} mL/min	C_s g/L	τ_R min	t_m ms
V4	H	8.3	0.8	5.7	$1.96 \cdot 10^9$	60	30	150	66	10	72
V5	H	8.3	0.9	2.7	$1.15 \cdot 10^9$	60	60	120	67	10	72
V5bis	H	5	0.9	2.7	$1.15 \cdot 10^9$	60	60	120	67	10	300
V5ter	H	11	0.9	2.7	$1.15 \cdot 10^9$	60	60	120	67	10	34
V6	H	11	0.4	1.4	$5.76 \cdot 10^8$	120	120	-	67	10	34
V7	H	11	0.2	0.70	$2.88 \cdot 10^8$	240	240	-	33	5	34
V8	H	11	0.4	1.4	$2.76 \cdot 10^8$	240	240	-	66	5	34
JL1	H	10	0.20	0.60	$2.6 \cdot 10^8$	480	480	-	30	2.5	5
VDE1	I	14	0.9	2.8	$2.56 \cdot 10^9$	65	70	130	71	20	57
VDE2	I	14	0.4	1.4	$2.76 \cdot 10^8$	120	120	-	66	20	57
VDE3	I	14	0.4	1.4	$2.76 \cdot 10^8$	240	240	-	34	10	57
VDE4	I	14	0.4	1.4	$2.76 \cdot 10^8$	480	480	-	66	5	57
JL 2	I	14	0.4	1.4	$2.76 \cdot 10^8$	480	480	-	66	5	5

Tableau V-6 : Expériences réalisées et paramètres opératoires étudiés.

Exp. Réf.	L_{43} μm	C.V. -	Surface Spécifique $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volume Poreux $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Taille de Cristallite Å	Taille Moyenne des Pores Å	Taux de Cris. ^{nité} %	Filtrabilité
V4	72	0.78	271	0.51	46	37	68	b
V5	80	0.70	252	0.47	46	37	65	b
V5bis	125	0.87	274	0.46	48	34	66	b
V5ter	42	1.33	257	0.50	44	39	66	b
V6	44	1.20	280	0.57	43	41	70	b
V7	38	1.18	318	0.63	41	40	70	b
V8	48	1.32	248	0.49	40	39	58	b
JL1	-	-	181	0.23	20	25	79	i
VDE1	55	1.35	215	0.43	50	40	64	m
VDE2	60	1.10	234	0.64	52	55	69	m
VDE3	36	0.83	239	0.59	-	49	-	m
VDE4	40	0.8	239	0.36	56	30	67	m
JL 2	-	-	287	0.43	33	30	79	i

Tableau V-7 : Propriétés des particules obtenues dans les conditions opératoires indiquées dans le Tableau V-6.

Remarques générales sur les expériences de précipitation réalisées dans les REV de hauteur H=T et H=2T

- On observe une différence de fonctionnement très nette entre :
 1. le réacteur vortex de hauteur H=T avec une alimentation ségrégée par 2 tubes
 2. le réacteur vortex de hauteur H=T avec alimentation pré-mélangée (JL1)
 3. le réacteur vortex de hauteur H=2T avec une alimentation ségrégée par 2 tubes
 4. le réacteur vortex de hauteur H=2T avec alimentation pré-mélangée (JL2)

Plus précisément, chacune de ces géométries conduit à des propriétés de particules très différentes, sans lien apparent entre elles.
- Les surfaces spécifiques et les volumes poreux obtenus sont très sensibles à la concentration de la suspension en pseudo-boehmite. Une diminution de la concentration de la suspension en pseudo-boehmite augmente sensiblement les surfaces spécifiques et les volumes poreux.
- La surface spécifique et le volume poreux total des particules semblent être indifférents à la vitesse d'agitation (dans le cas du réacteur à effet vortex H = T). Pour le REV avec H=2T, nous n'avons pas étudié l'effet de la vitesse d'agitation.
- La distribution de taille des particules ne semble être affectée que par la vitesse d'agitation.
- Le dispositif des jets lamellaires (JL1 et JL2) donne des suspensions de type gel infiltrables et donc très difficilement lavables. Pour cette raison, les propriétés des poudres précipitées grâce au dispositif des jets lamellaires peuvent être faussées.
- Les résultats présentés dans les Tableaux V-6 et V-7 montrent clairement que l'optimisation du réacteur à effet vortex passe nécessairement par le choix :
 1. de la concentration de la suspension en pseudo-boehmite ainsi que des débits d'alimentation pour les propriétés texturales,
 2. de la vitesse d'agitation pour la distribution de taille des particules.

- La filtration des suspensions issues du REV H=T est bonne et la filtration des suspensions issues du REV H=2T est moyenne. En revanche, les suspensions produites avec le dispositif des Jets Lamellaires peuvent être qualifiées d'infiltrables.

V.5. ETUDE DU MURISSEMENT DE CERTAINES SUSPENSIONS

Dans la pratique industrielle, certains produits nécessitent une étape de mûrissement des suspensions à la sortie du précipiteur avant de passer aux étapes de lavage et de filtration (cf. Chapitre I). Pour cette raison, on a réalisé une étape de mûrissement de certaines suspensions afin de définir l'effet de ce mûrissement sur les propriétés des particules. L'étape de mûrissement des particules est réalisée dans un Réacteur Standard agité par une Turbine Rushton (cf. Chapitre III, Figures III-1 et III-3). Ce RSTR utilisé en mode fermé est muni d'une double enveloppe afin d'assurer une température constante de mûrissement au sein du réacteur. Quelques expériences de mûrissement de suspensions de particules précipitées dans le RDT et dans le REV sont présentées respectivement dans les Tableaux V-8 et V-9. Remarquons que les expériences M10 et M14 sont issues d'une campagne d'essais sur le RDT qui ne figure pas dans les Tableaux V-4 et V-5.

V.5.1. Mûrissement de suspensions élaborées dans le Réacteur à Disque Tournant

Exp	T	Durée	Surface Spécifique (m ² /g)		Volume Poreux Total (cm ³ /g)		Taille des Cristallites (Å)		Taux de Cristallinité (%)	
			N°	°C	H	avant mûris ^{mnt}	après mûris ^{mnt}	avant mûris ^{mnt}	après mûris ^{mnt}	avant mûris ^{mnt}
M10	70	3	283	281	0.70	0.70	41	44	67	76
M14	70	3	281	274	0.70	0.64	42	45	72	74
N4	90	2	308	288	0.84	0.71	39	-	71	-

Tableau V-8 : Propriétés des particules obtenues avant et après mûrissement de trois suspensions issues du RDT opéré dans les conditions opératoires indiquées dans le Tableau V-4.

On observe que le mûrissement a tendance à diminuer la surface spécifique ainsi que le volume poreux des particules issues du RDT. En revanche, la taille de cristallite ainsi que le taux de cristallinité sont sensiblement augmentés.

V.5.2. Mûrissement de suspensions élaborées dans le réacteur à effet vortex

Exp	T	Durée	Surface Spécifique (m ² /g)		Volume Poreux Total (cm ³ /g)		Taille des Cristallites (Å)		Taux de Cristallinité (%)	
			N°	°C	H	avant mûris ^{mnt}	après mûris ^{mnt}	avant mûris ^{mnt}	après mûris ^{mnt}	avant mûris ^{mnt}
V4	70	3	271	307	0.51	0.56	45	-	68	-
V5ter	70	3	257	303	0.50	0.56	44	45	66	69
V6	70	3	280	304	0.57	0.66	43	46	70	70
V7	70	3	318	320	0.63	0.61	41	-	70	-

Tableau V-9 : Propriétés des particules obtenues avant et après mûrissement de quatre suspensions issues du REV opéré dans les conditions opératoires indiquées dans le Tableau V-6.

On observe que le mûrissement a tendance à augmenter la surface spécifique. Le volume poreux des particules augmente également sensiblement. Ces deux tendances sont contraires à celles observée pour le RDT. Enfin, la taille des cristallites ainsi que le taux de cristallinité augmentent très légèrement mais moins que pour les particules fabriquées avec le RDT.

V.6.DISCUSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.6.1. Reproductibilité des expériences et incertitude sur les grandeurs mesurées

Les particules sont analysées quelques jours après séchage, en fonction de la disponibilité des appareils de mesure. Après séchage, il n'y a plus de liquide, donc le mûrissement est fortement ralenti. De plus la température ambiante est trop faible pour avoir un phénomène de mûrissement (Le Goff, 1998). Ainsi, les poudres séchées de pseudo-boehmite devraient très bien se conserver plusieurs semaines sans que leurs propriétés ne soient affectées.

Les incertitudes de mesure sur les différents appareils sont précisées ci-après.

VI.6.1.1. Reproductibilité des mesures BET

L'erreur a été estimée à moins de 1 % par Schaer (1997) sur des particules de silice. Schaer précise que cette erreur est principalement due à la pesée des échantillons.

VI.6.1.2. Evaluation des erreurs sur l'analyse par DRX

Giot (1997) a mis en évidence une erreur relative d'environ 5 % sur la méthode d'intégration par DRX de ses particules de dioxyde de titane sur l'appareil de DRX SIEMENS Kristalloflex D500 utilisé dans le cadre de ce travail. Giot précise que cette valeur prend en compte la qualité de la préparation de l'échantillon et l'erreur de comptage due à l'appareillage.

VI.6.1.3. Fiabilité de l'analyse de la distribution de taille des particules

La comparaison entre les images obtenues par MET et par analyse au MALVERN indique une très bonne cohérence entre les observations visuelles et les résultats obtenus par diffraction laser. Les valeurs données par l'analyse au granulomètre (utilisé avec les paramètres de présentation $1.65 + 0.001i$ et un indice de réfraction relatif de 1.33 pour les particules de pseudo-boehmite) sont qualifiées de très fiables (Lasne, 1998).

VI.6.1.4. Reproductibilité des expériences

Afin d'étudier la reproductibilité des expériences de précipitation en continu, certaines expériences ont été répétées trois fois dans les mêmes conditions opératoires et dans les mêmes configurations géométriques des réacteurs (pour le RDT et pour le REV). Le traitement des valeurs obtenues pour les propriétés des particules a donné des erreurs relatives pour la surface spécifique, le volume poreux total, la taille moyenne des agglomérats et la taille de cristallite ne dépassant pas respectivement 2 %, 7 %, 10 % et 5 %.

V.6.2. Remarques préliminaires

Les surfaces spécifiques des particules de pseudo-boehmite trouvées dans le cadre de ce travail varient entre 210 et 320 m²/g pour un pH de précipitation valant 9±0.3. Ces résultats sont en bon accord avec ceux décrits dans la littérature. Vogel et al. (1984) ont trouvé une surface spécifique BET de 288 m²/g en précipitant des solutions de nitrate d'aluminium et d'hydroxyde d'ammonium à un pH de précipitation de 9. Une précipitation réalisée à un pH de 9 à partir de solutions de sulfate d'aluminium suivie par un séchage à 393 K pendant 6 heures donne des surfaces spécifiques de l'ordre de 300 m²/g (Lippens et Steggerda, 1970). Ono et Ohguchi (1983) ont observé une surface spécifique BET de 318 m²/g pour des particules de pseudo-boehmite précipitées à partir de solutions d'aluminate de sodium et de nitrate d'aluminium à un pH de 8 et à une température de 373K.

Les tailles de pores moyens, les tailles de cristallites et les volumes poreux obtenus dans le cadre de ce travail sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature pour les aluminés précipités en milieu alcalin. Ono et Ohguchi (1983) ont déterminé un rayon de pore moyen de 30 Å, des tailles de cristallite de 32 Å et un volume poreux total de 0.54 cm³/g à un pH de précipitation égal à 8. Vogel et al. (1984) ont déterminé un rayon de pore moyen de 25 Å et un volume poreux total de 0.32 cm³/g à un pH de précipitation égal à 9.

Ainsi, les valeurs indiquées dans les Tableaux V-3, V-5 et V-7 sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature. Cependant, il est important de remarquer à ce niveau qu'aucun des auteurs cités n'a spécifié les conditions opératoires (type de réacteur, intensité de mélange, type d'écoulement, ...) dans lesquelles ils ont obtenu leurs particules. Ainsi, leurs valeurs doivent être interprétées avec la plus grande prudence. En effet, les résultats indiqués dans les Tableaux V-3, V-5 et V-7 montrent bien l'influence déterminante des conditions opératoires sur les propriétés des particules.

Bien que le pH soit un paramètre très fréquemment cité pour avoir une influence sur la précipitation des aluminés, il n'y a pas de corrélation simple entre la valeur du pH et la nature du produit obtenu (en particulier la bayerite ou la pseudo-boehmite) (Hsu, 1967). Par conséquent, la valeur du pH doit être considérée avec prudence. En général, pour une concentration en sel donnée, plus le rapport NaOH/Al est élevé, plus la valeur du pH est élevée. Pour un rapport NaOH/Al donné, plus la concentration en sel est élevée plus la valeur du pH correspondant est faible (Hsu, 1967). Toutes les autres conditions étant les mêmes par ailleurs, plus le pH est élevé, plus la probabilité de former de la bayerite est grande. Cette tendance est toutefois masquée par deux conditions opératoires importantes : (1) la concentration en sels et (2) l'ordre dans lequel sont mélangés les réactifs. Par exemple, pour une précipitation réalisée en mode fermé, la nature du produit est considérablement affectée par l'ordre dans lequel les réactifs sont mélangés (Hsu, 1967). Le même résultat a été observé pour les précipitations réalisées en continu dans le réacteur à disque tournant. En effet, la comparaison des expériences N4 et N6 ainsi que N5 et U2 montre clairement qu'en alimentant le sulfate d'aluminium dans le tube central (et l'aluminate de sodium dans les tubes latéraux), on obtient des particules avec des surfaces spécifiques bien plus importantes

que pour une alimentation de l'aluminate de sodium dans le tube central (et du sulfate d'aluminium dans les tubes latéraux). En résumé, on obtient des surfaces spécifiques et des volumes poreux totaux plus importants en alimentant le sulfate d'aluminium dans le tube central (configurations géométriques F et G). Pour cette raison, les précipitations réalisées dans le RDT avec $r=40.0$ mm ont été opérées en alimentant le sulfate d'aluminium dans le tube central et l'aluminate de sodium dans les quatre tubes latéraux.

V.6.3. Evolution des propriétés des particules soumises à un mûrissement

Le taux de cristallinité évolue peu au cours du mûrissement en raison (Le Goff, 1998) :

- de défauts cristallins dans la structure
- de domaines cristallins trop petits pour être détectés par DRX
- d'absence d'amorphe car on ne voit que des fibres en MET
- d'absence de bayerite car on n'en voit pas, ni en DRX, ni en MET.

Le mûrissement a un effet plus ou moins marqué sur l'évolution de la surface spécifique et sur le volume poreux total des particules (cf. Tableaux V-8 et V-9).

Dans le Chapitre VI, on détaille l'influence des conditions opératoires sur le procédé de mûrissement des particules de pseudo-boehmite. Des résultats qualitatifs et quantitatifs sur l'évolution des propriétés des particules en fonction du temps de mûrissement, du pH, de la température, de la force ionique et de l'intensité de mélange y sont présentés.

Une des conclusions du Chapitre VI, et qui est essentielle dans l'étude de l'influence des paramètres de procédé sur la précipitation de la pseudo-boehmite, est que le temps de passage n'a quasiment aucune influence sur les propriétés des particules sortant du réacteur. En effet, à $\text{pH}=9$ et $T=75$ °C, les phénomènes de mûrissement sont lents et des temps de passage de 5, 10 ou 20 minutes ne changeront en rien les propriétés des particules de pseudo-boehmite.

V.6.4. Paramètres déterminant la qualité des particules de pseudo-boehmite

L'ensemble des expériences de précipitation des particules de pseudo-boehmite réalisées nous a permis de détecter les paramètres opératoires les plus influents. Ces paramètres sont les suivants :

- La concentration initiale des réactifs
- La vitesse d'agitation (i.e. l'intensité du mélange)
- La géométrie du réacteur au point d'alimentation

Les particules de pseudo-boehmite sont des agglomérats (de taille moyenne, déterminée par diffraction laser, comprise entre 5 et 125 μm) composés de cristallites (de taille moyenne, déterminée par diffraction des rayons X, comprise entre 30 et 60 Å, cf. Annexe A6). Les conditions opératoires et la géométrie du réacteur influencent fortement la taille des

agglomérats et la taille des cristallites. On verra par la suite de quelle façon et dans quelle mesure.

La dilution de la suspension et le temps de passage du réacteur n'ont aucune influence sur les propriétés des particules de pseudo-boehmite. Une très faible influence de la concentration initiale des réactifs sur la taille des cristallites est observée. Ce phénomène est amplifié lorsque la mise au contact intime des réactifs se fait dans une Zone de Mélange Confinée non soumise à une recirculation de la suspension. La taille moyenne des pores et le volume poreux total (il s'agit de volume mésoporeux, aucune microporosité n'ayant été détectée, cf. Annexe A5) semblent être corrélés avec la taille des cristallites. De plus, ces corrélations sont fonction de la géométrie du réacteur. En revanche, si la tendance générale d'une augmentation de la surface spécifique avec une diminution de la taille de cristallite est respectée, l'agglomération (plus précisément, la structure des agglomérats) semble également influencer sur la valeur de la surface spécifique (cf. Annexe A6). La surface spécifique des particules augmente lorsque la concentration des réactifs diminue et lorsque le temps de micromélange diminue. Le volume poreux diminue également lorsque la concentration initiale des réactifs diminue. En revanche, l'évolution du volume poreux en fonction du temps de micromélange est difficile à établir. Le RDT se montre particulièrement apte à élaborer des particules de grande surface et de grande porosité et caractérisés par une morphologie assez régulière de type sphéroïdal. La taille moyenne, le coefficient de variation et la morphologie des particules sont fonction de la géométrie du réacteur, de la vitesse d'agitation et de la concentration initiale des réactifs. Ces tendances générales sont détaillées dans les paragraphes suivants.

V.6.5. Influence de la concentration initiale des réactifs

On sait que les précipitations conduisant à des particules de taille submicronique sont issues de nucléations primaires homogènes (Plasari et coll., 1997). Les théories classiques de la nucléation primaire homogène montrent que, pour des solutions sursaturées, des nucléi de taille critique L^* sont formés avec une cinétique de nucléation r_N donnée par les équations suivantes (cf. Chapitre I) :

$$r_N = r_{N,max} \exp\left[-\frac{B}{(\ln S)^2}\right] \quad (V-9)$$

$$L^* = \frac{A}{\ln S} \quad (V-10)$$

avec :

$$A = \frac{4\gamma_{SL}M}{\rho_s RT} \quad (V-11)$$

$$B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M_s}{\rho_s RT}\right)^2 \frac{\gamma_{SL}^3}{k_B T} \quad (V-12)$$

Les équations (V-9) et (V-10) prédisent une dépendance de la cinétique de formation et de la taille des nucléi envers le rapport de sursaturation. Pour toutes les expériences réalisées dans

le cadre de ce travail, le rapport de sursaturation initial S_0 (en supposant le mélange des deux réactifs instantané) a varié de $2.25 \cdot 10^8$ à $2.00 \cdot 10^9$, alors que la température a été maintenue à peu près constante ($T = 70 \pm 4^\circ\text{C}$). Ainsi, pour les valeurs de sursaturations initiales S_0 étudiées dans le cadre de ce travail, on a $19 < \ln(S_0) < 22$ et par conséquent, seule une très faible influence des concentrations initiales sur la taille des cristallites est prévue (on assimile ici la taille de cristallite à la taille critique de nucléation). La tendance générale observée est une très faible augmentation de la taille de cristallite lorsque la concentration initiale des réactifs diminue.

Cette tendance est toutefois à nuancer car elle est fonction de la géométrie du réacteur aux points d'alimentation des réactifs.

- Dans le cas du RDT, toutes choses égales par ailleurs, la concentration initiale des réactifs a une très faible influence sur la taille des cristallites. On se trouve alors dans les conditions de mélange suivantes :

- introduction et mise au contact des réactifs dans une zone de mélange confinée,
- pas de dilution des réactifs par le milieu environnant

Dans ces conditions, les niveaux de concentrations influencent très légèrement la taille des cristallites (cf. N3, N4 et N5 ; F1 et F3 ; F2 et F4).

- En revanche, toutes choses égales par ailleurs, lorsque les réactifs sont introduits dans une zone de mélange soumise à une forte recirculation de la suspension (par exemple la zone de vortex forcé dans le REV) alors la concentration initiale n'a aucune influence sur la taille des cristallites (cf. V4 et V5 ; V5ter et V6 ; V7 et V8 ; VDE1 et VDE2), vraisemblablement en raison de l'effet de dilution.

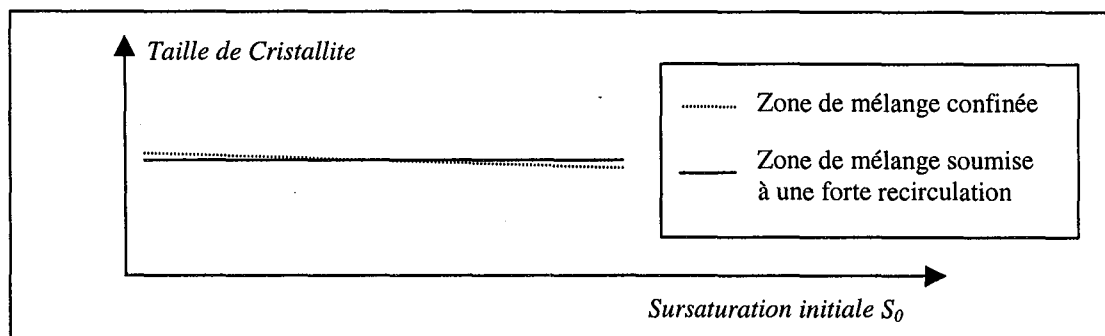


Figure V-7 : Influence de la concentration des réactifs sur la taille des cristallites.

Par ailleurs, la concentration initiale des réactifs joue également un rôle important sur les propriétés texturales des particules. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs et en particulier pour des intensités de mélange identiques, une diminution de la concentration des réactifs conduit à des volumes poreux considérablement plus élevés (cf. expériences N3 et N4 ; U1 et U4 ; R2 et R3 ; V6 et V7 ; VDE1 et VDE2 ; F1 et F3 ; F2 et F4) ainsi qu'à une surface spécifique plus élevée. Ces observations restent pour le moment encore inexplorées.

Les valeurs des grandeurs physico-chimiques apparaissant dans les équations (V-11) et (V-12) sont indiquées dans le tableau suivant :

T	348	K
R	8.314	J/K mol
γ_{SL}	0.419	J/m ² (à 75°C, Eble, 1999)
ρ	3014	kg/m ³
M	0.060	kg/mol
k_B	$1.38 \cdot 10^{-23}$	J/K

Remarquons que $\gamma_{SL} \propto T$ (cf. équation (I-31)) et que par conséquent les paramètres A et B des équations (V-11) et (V-12) ne sont que très peu sensibles à la température. On peut donc calculer les paramètres A et B à 25 °C, ces grandeurs ont à peu près la même valeur à 70 °C.

On trouve :

A	=	$1.169 \cdot 10^{-8}$	m
B	=	12688	

La valeur trouvée pour A semble crédible car d'après l'équation (V-9) la taille de nucléi L^* correspondant à une sursaturation de 10^8 vaut $L^* = 6.3 \text{ \AA}$. Cette valeur est à comparer avec les tailles de cristallite obtenues par diffraction des rayons X qui sont de l'ordre de 20 à 60 Å.

En revanche, la valeur trouvée pour B semble aberrante car en général, la valeur de B est comprise entre 5 et 200 (cf. Chapitre I).

V.6.6. Influence de la dilution des suspensions

Toutes choses égales par ailleurs, lorsque la concentration en particules est diminuée par dilution des réactifs, on observe très nettement : une augmentation de la surface spécifique et une augmentation du volume poreux (cf. V6 et V7 ; R2 et R3 ; N4 et N5).

En revanche, une dilution de la suspension en introduisant de l'eau en dehors de la zone de mélange initiale n'affecte en rien les propriétés des particules (cf. M21 et R2 ; U4 et U6).

En conclusion, pour que la dilution ait un effet sur la texture des particules, il faut nécessairement diluer les réactifs.

V.6.7. Influence de la vitesse d'agitation sur la taille des agglomérats

L'influence de la vitesse d'agitation sur la taille des agglomérats apparaît très clairement dans les Tableaux V-2 à V-7. Les Figures V-8 et V-9 montrent l'évolution de la taille moyenne en masse pour le REV avec $H=T$, et le RAF en fonction de la vitesse d'agitation N.

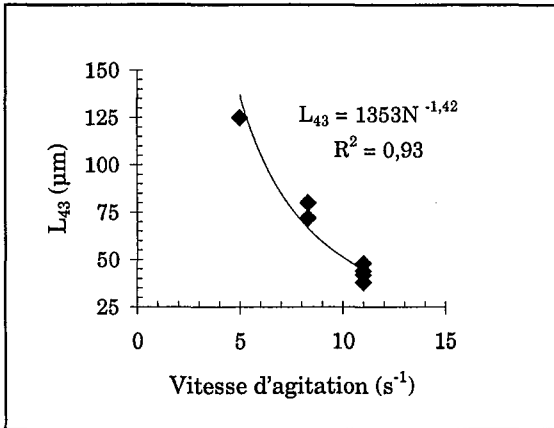


Figure V-8 : L_{43} en fonction de la vitesse d'agitation N pour le REV avec $H = T$.

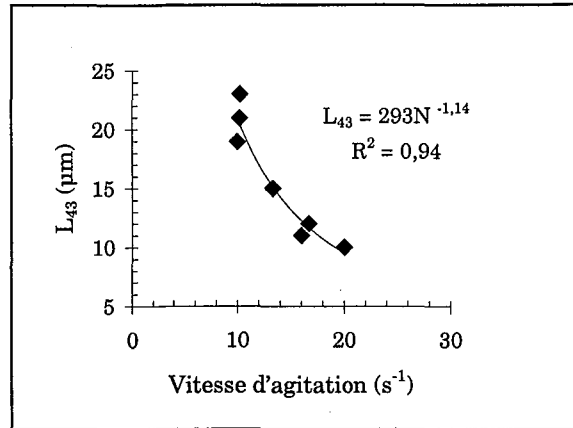


Figure V-9 : L_{43} en fonction de la vitesse d'agitation N pour les réacteurs chicanés agités par une turbine Rushton (RSTR et RAF).

Il est bien connu que les particules en solution peuvent s'agglomérer suite à l'effet créé par deux processus bien distincts : un processus péricinétique (le mouvement Brownien) et un processus orthocinétique (les effets hydrodynamiques provoqués par des forces mécaniques). Toutefois, les agglomérats ne croissent pas à l'infini car le mécanisme d'agglomération coexiste avec le mécanisme de désagglomération des particules. L'expérience montre que, dans une suspension agitée, un équilibre s'établit au bout d'un certain temps et les agglomérats acquièrent alors une taille constante. Cette taille est souvent fonction des conditions hydrodynamiques existant dans le réacteur et donc de la vitesse d'agitation (et, dans certains cas, aussi des débits d'alimentation).

Tomi et Bagster (1978) ont établi que la taille maximale des agglomérats était dépendante de la vitesse d'agitation suivant une loi puissance :

$$(d_p)_{\max} \propto N^{-3\gamma} \quad (\text{V-13})$$

γ a une valeur nulle ou proche de 0 pour des agglomérats beaucoup plus petits que l'échelle de Kolmogorov λ_K défini par (cf. équation (I-35)) :

$$\lambda_K = \left[\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad (\text{V-14})$$

Typiquement λ_K a une valeur de 25 μm dans les réacteurs agités. A partir de cette seule valeur, il est difficile d'estimer la zone de transition entre agglomération péricinétique et orthocinétique. Pour une échelle de 25 μm , on peut estimer que seules les particules d'un ordre de grandeur plus petit ne sont plus sensibles aux microturbulences (Seyssiecq et coll., 1998). Ainsi, seules les particules de taille inférieure à 2 μm ne sont plus sensibles aux vitesses d'agitation mais seulement au mouvement Brownien.

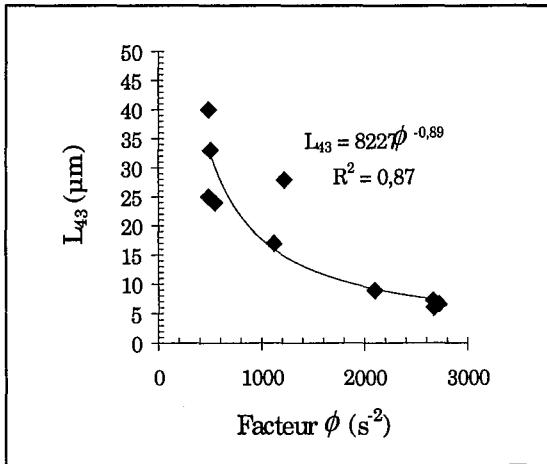


Figure V-10 : L_{43} en fonction du facteur ϕ pour le RDT avec $r = 17.5$ mm.

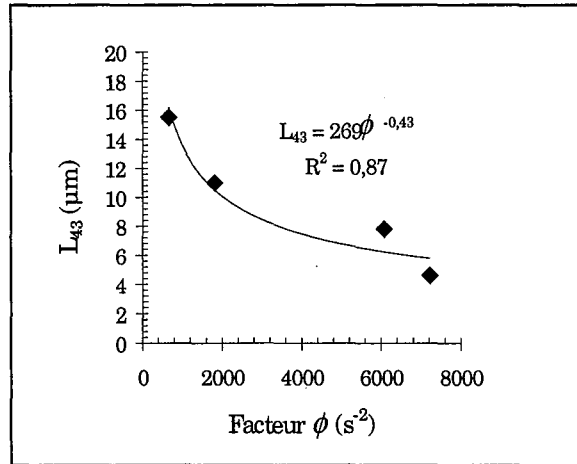


Figure V-11 : L_{43} en fonction du facteur ϕ pour le RDT avec $r = 40.0$ mm.

Pour les agrégats de taille supérieure à 2 μm , la valeur de γ dépend du régime hydrodynamique : $\gamma = 1$ correspond au régime inertiel, $\gamma = 0$ correspond au régime visqueux et $\gamma \approx 0.5$ correspond à un régime de transition. Dans ce travail, les DTP sont obtenues par granulométrie laser et la valeur moyenne obtenue est L_{43} , taille moyenne en masse. Ainsi, seules les valeurs de L_{43} sont analysées. Les valeurs de L_{43} sont données dans les Tableaux V-3, V-5 et V-7.

Les Figures V-10 et V-11 montrent la taille moyenne des agrégats en fonction du facteur ϕ qui est proportionnel à la puissance spécifique locale ϵ pour le RDT (cf. Chapitre IV) avec respectivement $r = 17.5$ mm et $r = 40.0$ mm. Une régression des résultats expérimentaux (présentés dans les Figures V-8 à V-11) donne les corrélations suivantes :

- Pour le RDT avec $r = 40.0$ mm : $L_{43} \propto \phi^{-0.43} \propto \epsilon^{-0.43}$
- Pour le RAF : $L_{43} \propto N^{-1.14} \propto \epsilon^{-0.38}$
- Pour le REV avec $H=T$: $L_{43} \propto N^{-1.42} \propto \epsilon^{-0.47}$
- Pour le RDT avec $r = 17.5$ mm : $L_{43} \propto \phi^{-0.89} \propto \epsilon^{-0.89}$

Ainsi, pour les configurations suivantes :

- le RDT avec $r = 40.0$ mm
- le RAF
- le REV avec $H=T$

on trouve la loi suivante :

$$L_{43} \propto N^{-3\gamma} \propto \phi^{-\gamma} \propto \epsilon^{-\gamma} \quad (V-15)$$

avec une valeur de γ comprise dans la plage suivante : $0.38 < \gamma < 0.47$. Par conséquent, pour ces trois réacteurs, c'est le régime hydrodynamique de transition qui détermine la taille moyenne en masse des agglomérats. En revanche, la taille moyenne en masse des agglomérats formés dans le RDT avec $r = 17.5$ mm relève du régime inertiel.

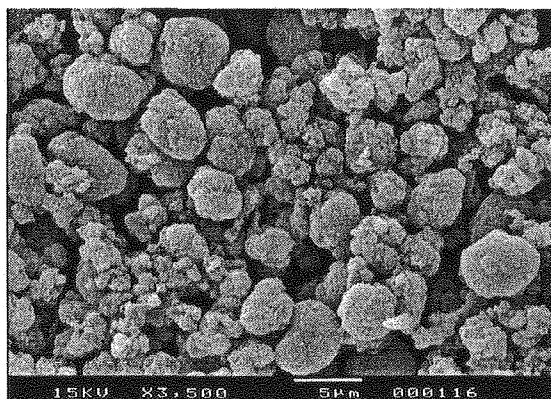


Figure V-12 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience F4.

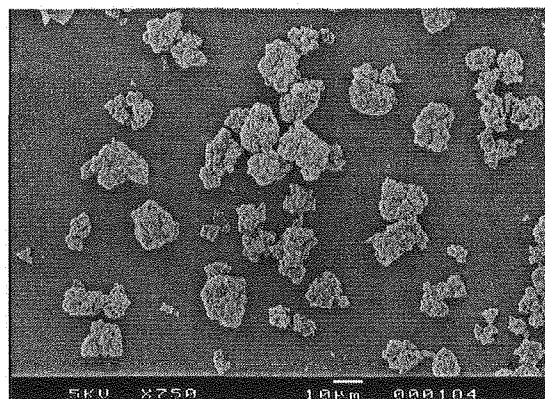


Figure V-13 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience R2.

Un autre paramètre important décrivant une caractéristique finale du produit est le Coefficient de Variation (CV). Comme on peut le voir dans les Tableaux V-3, V-5 et V-7, les facteurs qui influencent le CV le plus significativement sont la géométrie du réacteur, la concentration initiale des réactifs et la vitesse de rotation. En particulier, le RDT (avec $r = 17.5$ mm et $r = 40.0$ mm) donne des particules avec une morphologie régulière (de type sphéroïdale) caractérisée par un CV relativement faible (cf. Figures V-12 et V-15 et Tableau V-5). Une augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une diminution du CV (cf. Figures V-15 et V-20). Ces tendances sont les mêmes pour le RAF, le RDT avec $r = 17.5$ mm et le RDT avec $r = 40.0$ mm. En revanche, pour le REV avec $H=T$, le CV augmente lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ceci est peut-être dû à la brisure des agrégats lorsque ceux-ci arrivent dans la zone où se trouve la turbine Rushton. Enfin, une augmentation de la concentration initiale des réactifs augmente le CV dans une certaine mesure, difficile à quantifier.

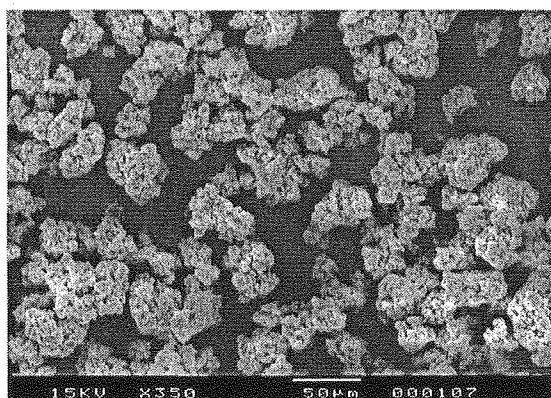


Figure V-14 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience V5t.

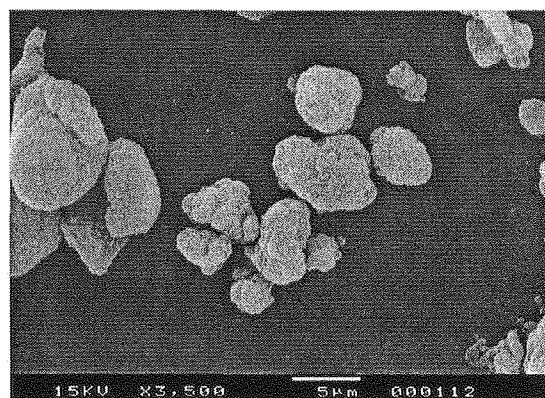


Figure V-15 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience U6.

En conclusion, la taille et la morphologie des agglomérats sont entièrement déterminées par les conditions hydrodynamiques du réacteur.

V.6.8. Influence de la géométrie du réacteur

La recirculation de la suspension dans la zone de mélange des réactifs frais peut jouer un rôle important sur la texture et la morphologie des agglomérats comme le montrent les Figures V-16 et V-17, ainsi que les photographies réalisées aux MEB (Figures V-12 à V-15).

Les Figures V-16 et V-17 représentent respectivement les graphes du volume poreux total et de la taille moyenne des pores en fonction de la taille de cristallite. Il apparaît clairement que pour une taille de cristallite donnée, les valeurs les plus élevées pour le volume poreux et pour la taille moyenne des pores sont obtenues pour le RDT avec $r = 40.0$ mm alors que pour le REV avec $H=T$ on trouve les valeurs les plus faibles. Des valeurs intermédiaires de volume poreux et de taille moyenne des pores sont obtenues avec le RAF. Ces données indiquent que la recirculation de la suspension à travers la zone de nucléation du réacteur où arrivent les réactifs frais a un effet considérable sur la texture des particules. Les zones de nucléation du RDT, du RAF et du REV sont soumises respectivement à très peu de rétro-mélange, un rétro-mélange modéré et un rétro-mélange important.

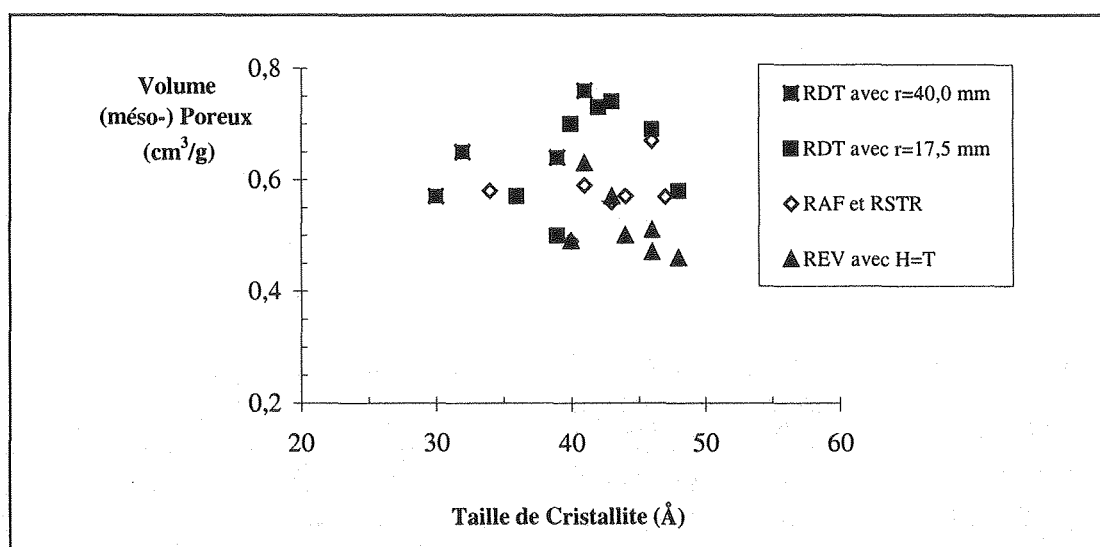


Figure V-16 : Comparaison du volume poreux total en fonction de la taille de cristallite pour trois géométries de réacteur différentes.

Ainsi, lorsque la zone de réaction est soumise à un rétro-mélange important, il y a une recirculation importante de la suspension dans cette zone de réaction où les réactifs frais arrivent. Des particules de la suspension entrent alors en contact avec des zones où existent de très fortes sursaturations. Ceci cause la croissance de la taille de cristallites des particules qui

traversent ces zones de fortes sursaturations. Ceci a également pour effet d'affecter la texture des agrégats. En résumé, en augmentant la recirculation de la suspension à travers la zone de nucléation, on diminue la taille moyenne des pores et le volume poreux des particules pour une taille de cristallite donnée.

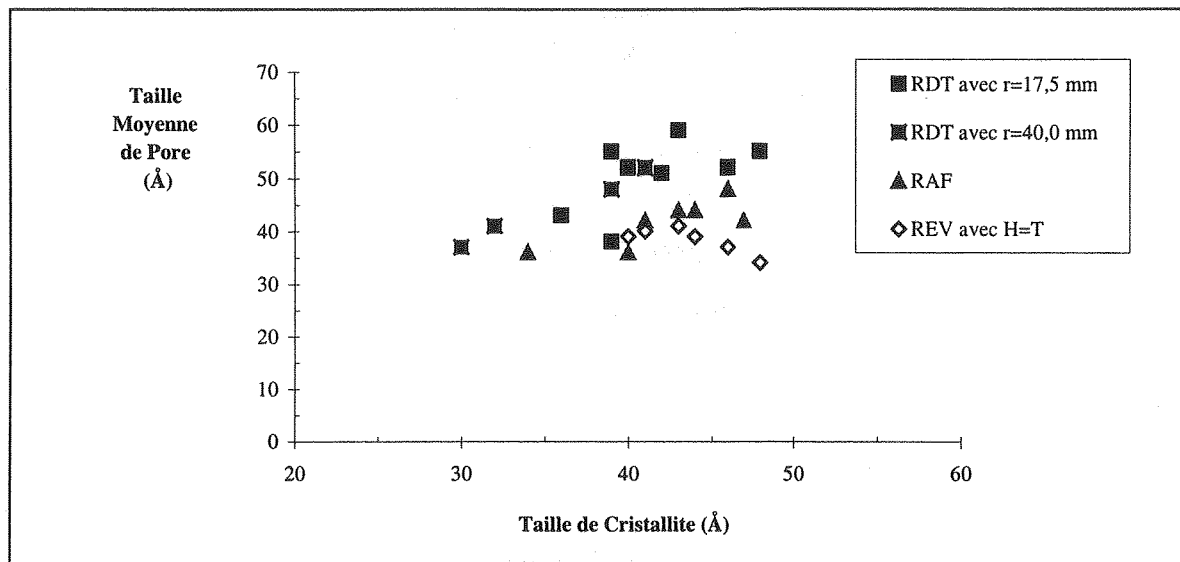


Figure V-17 : Comparaison du volume poreux total en fonction de la taille de cristallite pour trois géométries de réacteur différentes.

V.6.9. Influence de l'intensité du mélange au point d'alimentation

Toutes choses égales par ailleurs (c'est-à-dire : approximativement la même concentration des réactifs, la même concentration en solide, la même géométrie de réacteur et les mêmes points d'alimentation), la surface spécifique augmente avec la vitesse d'agitation et donc avec un meilleur micromélange pour le RDT et le RAF (cf. Figure V-18 et Tableaux V-2, V-3, V-4 et V-5).

Pour le REV avec H=T, cet effet d'augmentation de la surface spécifique lorsque le temps de micromélange au point d'alimentation diminue n'est pas clairement mis en évidence (cf. Figure V-19). Le mode de mise au contact des réactifs joue donc un rôle prépondérant.

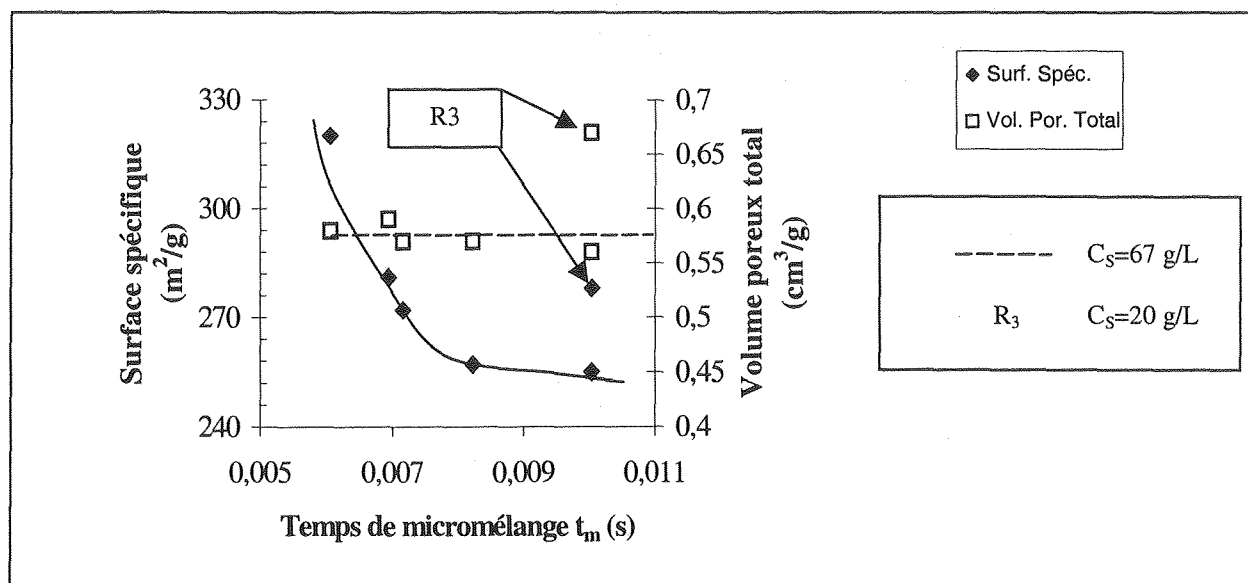


Figure V-18 : Surface spécifique et volume poreux total en fonction du temps de micromélange pour le RAF.

En effet, dans le REV, les réactifs se mélangent progressivement dans un volume assez grand avec une recirculation importante de la suspension, sans être soumis à un cisaillement important. Par conséquent, dans le REV, la nucléation est peu influencée par le micromélange au point d'alimentation des réactifs. Ceci se traduit par des tailles de cristallites légèrement plus importantes par rapport aux tailles de cristallite des particules élaborées dans le RAF et le RDT (cf. Tableaux V-3, V-5 et V-7). Cette tendance est très marquée pour le REV avec $H=2T$. Par ailleurs, la tendance (déjà discutée au paragraphe V.6.5) d'une augmentation de la

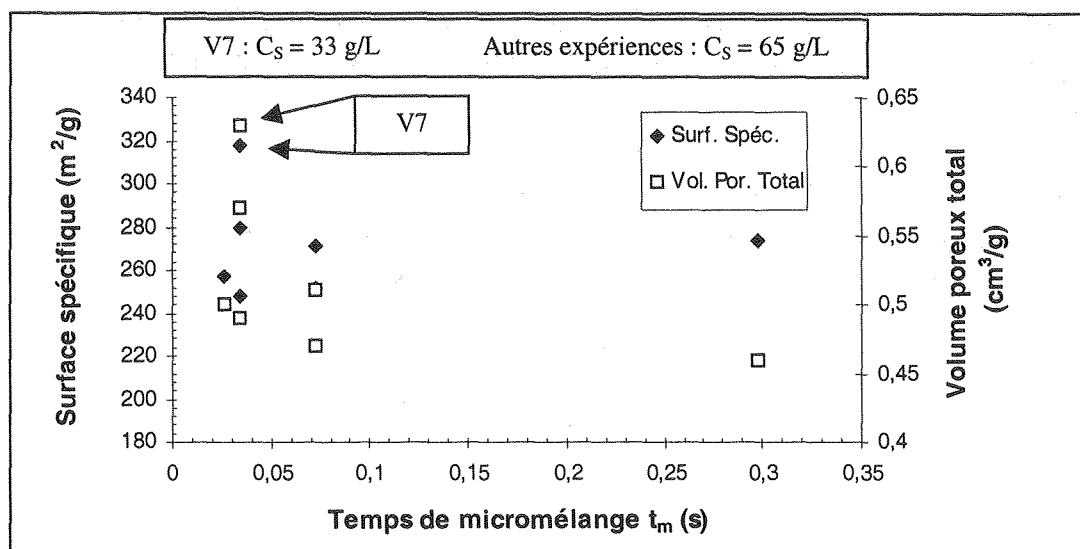


Figure V-19 : Surface spécifique et volume poreux total en fonction du temps de micromélange pour le REV.

surface spécifique et du volume poreux des particules lorsque la concentration des réactifs et de la suspension en solide diminuent est clairement mise en évidence par les Figures V-18 et V-19.

En conclusion, des puissances dissipées plus fortes et des concentrations de réactifs plus faibles conduisent à des produits ayant une surface spécifique et un volume poreux plus grands. Nous n'avons pas de justification théorique pour cette conclusion. Mais nous proposons l'explication suivante. L'augmentation de la puissance dissipée conduit à des temps de micromélange plus faibles et à des sursaturations locales plus élevées. Donc on génère plus de particules primaires (ou cristallites) avec des tailles plus petites. Par ailleurs, les concentrations des réactifs plus faibles conduisent à des suspensions plus diluées. Ceci permet aux cristallites de s'agglomérer de telle sorte que la structure des agglomérats formés génère une surface et une porosité plus développées (cf. Figure A6-4 de l'Annexe A6).

V.6.10. Influence de la géométrie du réacteur au point d'alimentation

D'après l'équation (V-9), il y a une dépendance forte de la cinétique de formation des nucléi envers le rapport de sursaturation. Etant donné les concentrations importantes des réactifs, le mécanisme de nucléation est très rapide et par suite très localisé. Par conséquent, la nucléation se produit dans un volume très faible du réacteur, proche des points d'alimentation.

Pour le Réacteur à Disque Tournant, des tendances générales différentes ont été observées entre $r = 17.5$ mm et $r = 40.0$ mm. Les Figures IV-13 et IV-14 montrent une différence importante entre l'allure des panaches de réaction obtenus pour $r = 17.5$ mm et $r = 40.0$ mm. La Figure IV-13 obtenue pour $r = 17.5$ mm montre une large distribution de concentration. On peut interpréter ce phénomène comme étant une dilution des réactifs par le milieu environnant avant que la réaction ne soit terminée. Par conséquent, les réactifs réagissent avec une concentration légèrement inférieure à celle de l'alimentation. De plus, les particules obtenues (cf. Figure V-20) ont une distribution de taille très large : on peut donc penser que la distribution de la concentration des réactifs a une influence sur la distribution de la taille des agglomérats. La Figure IV-14 obtenue pour $r = 40.0$ mm montre un panache de concentration très localisé. Il s'ensuit que la réaction a lieu de façon très localisée. Les particules obtenues (cf. Figure V-21) ont une distribution de taille très étroite : ceci confirme que la distribution de la concentration des réactifs a une influence sur la distribution de la taille des agglomérats.

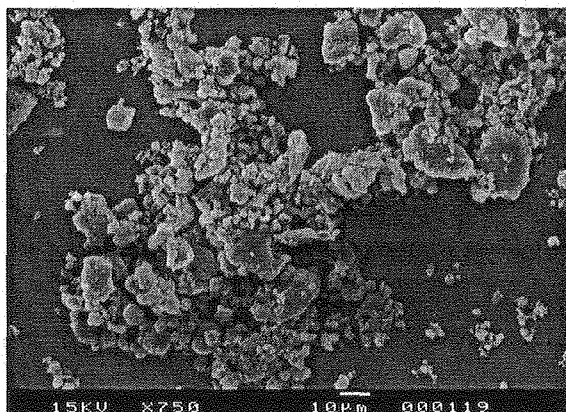


Figure V-20 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience N5.

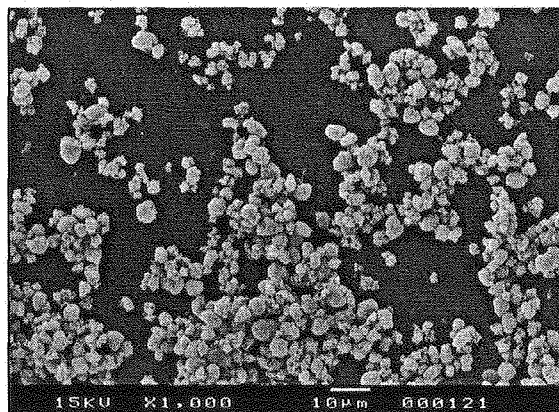


Figure V-21 : Image de MEB de particules obtenues lors de l'expérience F2.

Dans les réacteurs agités par une turbine Rushton (RSTR, RAF et REV) les réactifs sont introduits dans le milieu environnant du réacteur et sont donc dilués par la suspension avant de réagir. Ceci a des conséquences sur les propriétés des particules produites. En effet, pour des temps de micromélange au point d'alimentation et des concentrations de réactifs à peu près identiques, le volume poreux passe de $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ dans le RAF à $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ dans le RDT. De même, les surfaces spécifiques BET sont respectivement augmentées de $255\text{-}280 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le RAF à $290\text{-}320 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le RDT. (cf. expériences R1, R2, R3, R4 et N4, N5, F1, F2, F4).

Ainsi, la zone de mélange confinée créée par le disque génère une distribution de sursaturation très resserrée, ce qui permet de mieux maîtriser les phénomènes de nucléation, croissance et aggrégation des particules.

Dans les réacteurs à effet vortex, on sait que la sursaturation est localisée dans la Zone de Vortex Forcé du REV mais le volume de cette zone peut être important. De plus, ce volume est soumis à un niveau de turbulence relativement faible et à une très forte recirculation de la suspension. Par conséquent, il est plus difficile de maîtriser la sursaturation dans le REV que dans le RDT. Par conséquent, les facteurs jouant le plus grand rôle sur les phénomènes de nucléation, croissance et agglomération des particules sont la concentration des réactifs et la dilution des suspensions.

V.6.11. Problèmes d'encrassement des réacteurs de précipitation

L'encrassement est un phénomène très fréquent en précipitation et est, en général, très marqué pour les particules minérales. L'encrassement consiste en un dépôt de cristaux sur les parois

du réacteur. La cause principale de ce phénomène est la très forte sursaturation générée en certains endroits du réacteur. Ces endroits sont alors sujets à encrassement.

L'encrassement est généralement plus fréquent à l'échelle industrielle qu'au laboratoire et, pour cette raison, est plus difficile à identifier durant des essais réalisés à petite échelle. Ceci est dû au fait que dans l'industrie les niveaux de sursaturation sont très élevés afin d'augmenter la productivité (Price, 1997). Dans le présent travail, les essais ont été réalisés à de très fortes concentrations en réactifs, générant des niveaux de sursaturation comparables à ceux pratiqués dans l'industrie. Par ailleurs, il est important de souligner le fait que les particules de pseudo-boehmite ont une très forte tendance à poser des problèmes d'encrassement. Par conséquent, les observations faites ci-dessous peuvent d'être d'un grand intérêt qualitatif.

Aux niveaux de sursaturation très élevés, la Zone de Mélange Confinée du RDT est sujette à un encrassement important. Cependant, ce problème peut être résolu en apportant quelques améliorations techniques. Par exemple, lorsque le disque tournant en acier inox est remplacé par un disque en Téflon, on observe beaucoup moins d'encrassement, probablement en raison de la nature du matériau, le Téflon présentant une surface moins rugueuse que l'acier inox. Par ailleurs, des débits d'alimentation ainsi que des vitesses de rotation du disque plus élevés et des concentrations de réactifs plus faibles diminuent également considérablement l'encrassement.

Très peu d'encrassement a été observé avec le RAF. Seules quelques traces de cristaux ont été observées sous la turbine. Aucune trace d'encrassement n'a été observée avec les REV, même aux niveaux de sursaturation les plus élevés. On peut affirmer que le rôle joué par la Zone de Vortex Forcé est déterminant pour éviter l'entartrage. Ainsi, en nous basant sur les résultats d'Eysseric-Emile (1994) et sur les nôtres, nous recommandons l'utilisation du Réacteur à Effet Vortex lorsque les problèmes d'encrassement sont insurmontables.

V.6.12. Filtrabilité des suspensions

Afin de disposer de quelques données fiables, des mesures de résistance spécifique de gâteaux de filtration ont été réalisées à l'aide d'un montage de filtration de laboratoire classique (Gösele, 1993). Une erreur courante est de supposer qu'une suspension qui filtre bien au laboratoire sur un Büchner filtrera également bien à l'échelle industrielle (Price, 1997). Ceci est dû au fait que le Büchner de laboratoire fournit une grande surface de filtration, donnant ainsi des gâteaux de filtration de faible épaisseur, ce qui se traduit alors par des temps de filtration très courts. Pour cette raison, Price (1997) recommande d'utiliser une faible surface de filtration afin de permettre la création d'un gâteau de filtration épais, ce qui aura pour conséquence d'augmenter les différences de performance de différentes suspensions. Ces recommandations ont été adoptées dans ce travail et un filtre de diamètre de 47 mm a été utilisé. De plus, une grande quantité de suspension a été filtrée afin d'obtenir un gâteau suffisamment épais. La pression de filtration adoptée était toujours la même et valait 0.60

bars. Les valeurs moyennes de résistances spécifiques des gâteaux de filtration sont indiquées ci-après.

Les valeurs de la résistance spécifique R_s dans le cas du RDT sont de l'ordre de 10^{12} m/kg. Ceci signifie que la filtration des suspensions produites avec le RDT n'est pas bonne. En effet, lorsque la résistance spécifique des gâteaux de filtration est plus grande que 10^{12} m/kg, la filtration est trop lente pour la plupart des procédés industriels (Gösele, 1993). Une raison possible pour expliquer cette mauvaise filtrabilité est la faible taille des particules.

La résistance spécifique obtenue pour les suspensions obtenues avec le RAF est de l'ordre de 10^{11} m/kg. Ceci signifie que l'aptitude à la filtration est moyenne. Ainsi, la résistance spécifique des particules produites avec le RDT est d'un ordre de grandeur plus important que la résistance spécifique des particules produites avec le RAF, alors que les tailles des particules produites par ces deux réacteurs sont voisines. Ainsi, cette grande différence de filtrabilité est très surprenante et difficile à expliquer. Cette observation met en évidence le fait que la filtration est un procédé bien plus complexe qu'on ne le pense généralement de prime abord. Un nombre considérable de paramètres peut affecter la manière dont les gâteaux de filtration se forment (Tarleton et Willmer, 1997). Nous pensons que, dans notre cas, la morphologie des particules est le paramètre le plus important qui affecte la filtrabilité. En effet, la morphologie des particules produites par le RDT est régulière (on obtient des sphéroïdes, cf. Figure V-12), ce qui donne un gâteau de filtration compact et de faible porosité, conduisant à une résistance spécifique élevée.

Les résistances spécifiques obtenues avec le REV pour $H=T$ sont de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} m/kg, ce qui signifie que la filtration se passe très bien. Cette bonne filtrabilité des suspensions fabriquées avec le REV pour $H=T$ s'explique par la grande taille des particules ainsi que par leur morphologie (qui est moins régulière que pour les autres réacteurs, ce qui peut donner des gâteaux de filtration d'une plus grande porosité, cf. Figure V-14). Le REV avec $H=2T$ conduit à des résistances spécifiques d'un ordre de grandeur plus importantes. Ce résultat reste encore inexpliqué.

V.7. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, la précipitation en continu de la pseudo-boehmite a été étudiée dans différentes conditions opératoires ainsi que dans plusieurs configurations géométriques très différentes. Les propriétés des particules de pseudo-boehmite obtenues dans les différentes conditions géométriques ont été comparées et des lois de tendance ont été établies.

Les expériences de précipitation ont été réalisées en continu à un pH et à une température fixés. Les expériences réalisées montrent clairement une influence importante des conditions de mélange (vitesse de rotation et débit d'alimentation), de la concentration des réactifs, de la concentration en solide de la suspension et de la géométrie du réacteur sur les propriétés des

particules obtenues. Les résultats présentés dans ce chapitre peuvent permettre d'orienter le choix d'une technologie pour un autre système de précipitation.

La Zone de Mélange Confinée du RDT permet de générer une distribution de sursaturation très resserrée, ce qui permet de mieux maîtriser les phénomènes de nucléation, croissance et agrégation des particules. Ainsi, les surfaces spécifiques et les volumes poreux les plus élevés ont été obtenus avec le RDT.

Le REV se montre particulièrement intéressant pour son aptitude à ne pas entartrer. La Zone de Vortex Forcé joue donc bien son rôle de zone de mélange confinée sans contact avec les parois et l'agitateur. En revanche, des dépôts de cristaux ont été observés sur les parois et sur le mobile d'agitation du RDT et du RAF. Cependant, dans le cas du RDT, quelques améliorations techniques et un jeu de paramètres opératoires optimisé, nous ont permis de diminuer l'encrassement de façon considérable.

Enfin, en ce qui concerne la filtrabilité des suspensions, on a observé une très bonne filtrabilité des suspensions obtenues avec le REV. La filtrabilité des suspensions obtenues avec le RDT et le RAF était moins bonne. Les suspensions produites avec le dispositif des Jets Lamellaires étaient, en revanche, infiltrables.

En conclusion, les réacteurs présentés dans ce chapitre sont d'un intérêt potentiel considérable pour conduire la précipitation de particules dont on souhaite contrôler les propriétés. En réglant bien les conditions opératoires on peut, grâce aux réacteurs innovants étudiés dans ce travail, concevoir des procédés de précipitation sûrs et propres avec une bonne maîtrise de la qualité des produits.

NOTATIONS

Ca	Concentration molaire en $Al_2(SO_4)_3$	$mol L^{-1}$
Cb	Concentration molaire en $NaAl(OH)_4$	$mol L^{-1}$
C_{mol}^i	Concentration molaire de l'espèce i	$mol L^{-1}$
Cs	Concentration en solide (ici $AlOOH$) de la suspension	$g L^{-1}$
d_p	Taille d'une particule solide	m
D	Diamètre de l'agitateur	m
g	Accélération de la pesanteur	$m s^{-2}$
H_A	Position agitateur par rapport au fond de cuve	m
H_L	Hauteur de liquide (à la surverse)	m
L_{43}	Taille moyenne en masse des agglomérats	μm
M	Masse molaire de la pseudo-boehmite précipitée	$Kg mol^{-1}$
n_i^{mol}	Nombre de moles de l'espèce i	mol
N	Vitesse de rotation du mobile d'agitation	s^{-1}
N_{ms}	Vitesse d'agitation minimale de mise en suspension des particules	s^{-1}
ΔP_f	Différence de pression de filtration	Pa
Q_a	Débit volumique de $Al_2(SO_4)_3$	$mL min^{-1}$
Q_b	Débit volumique de $NaAl(OH)_4$	$mL min^{-1}$
Q_w	Débit volumique d'eau	$mL min^{-1}$
Q_{mol}^i	Débit molaire de l'espèce i	$mL min^{-1}$
Q_{mol}^{Vi}	Débit volumique de l'espèce i	$mL min^{-1}$
$Q_{suspension}^{total}$	Débit volumique total de la suspension	$mL min^{-1}$
r	Distance entre l'alimentation latérale et centrale du RDT	mm
R_s	Résistance spécifique du gâteau de filtration	m/kg
S	constante adimensionnelle pour le calcul de N_{ms}	-
T	Diamètre de la cuve	m

Lettres grecques

β	Teneur volumique en solide	-
ε	Puissance locale dissipée	$W kg^{-1}$
γ_{SL}	Tension superficielle d'une particule	$J m^{-2}$
γ	Exposant apparaissant dans les éq. (V-13) et (V-15)	-
ϕ	Fonction définie au Chapitre IV et proportionnelle à la puissance spécifique locale dissipée	s^{-2}
ν_L	Viscosité cinématique de liquide	$m s^{-2}$
ρ_L	Densité du liquide	$kg m^{-3}$
ρ_S	Densité des particules solides	$kg m^{-3}$
τ_R	Temps de passage dans le réacteur	min

Abréviations

<i>BET</i>	Brunauer Emmet et Teller
<i>CV</i>	Coefficient de Variation
<i>DRX</i>	Diffraction aux Rayons X
<i>DTP</i>	Distribution de Taille des Particules
<i>MEB</i>	Microscope Electronique à Balayage
<i>MET</i>	Microscope Electronique à Transmission
<i>RAF</i>	Réacteur chicané agité par une turbine Rushton avec Alimentation par le Fond
<i>RDT</i>	Réacteur à Disque Tournant
<i>REV</i>	Réacteur à Effet Vortex
<i>RSTR</i>	Réacteur chicané Standard agité par une Turbine Rushton
<i>ZMC</i>	Zone de Mélange Confinée
<i>b</i>	Filtration qualifiée de bonne
<i>m</i>	Filtration qualifiée de moyenne
<i>i</i>	Filtration qualifiée d'infiltrable

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Eble, A., ‘Nucleation Kinetics of Boehmite’, *SUPARTEC Progress Report*, Oct. 1999.
- Eysseric-Emile, C., ‘Modélisation d’un Précipitateur à Effet Vortex’, *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1994.
- Giro, T., ‘Etude de la transformation de la structure anatase de TiO₂ en TiO₂ II (phase haute pression/haute température) par broyage à haute énergie’, *DEA INPL - Ecole des Mines de Nancy*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1997.
- Gösele, W., ‘Precipitation to Obtain Easily Separated Solids’, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, No. 2, pp. 295-303, 1993.
- Hsu, P.H., ‘Effects of Salts on the Formation of Bayerite versus Pseudoboehmite’, *Soil Sci.*, Vol. 103, pp. 101-110, 1967.
- Hsu, P.H. and T.F. Bates, ‘Formation of X-Ray Amorphous and Crystalline Aluminium Hydroxides’, *Contribution N° 62-50 from the College of Mineral Industries*, Pennsylvania State University, pp. 759-768, 1964.
- Lasne, C., communication personnelle, 1998.
- Le Goff, P.-Y., Communication personnelle, 1998.
- Lippens, B.C. and J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Linsen, B.G., Ed., Academic Press, London and New York, pp. 171-211, 1970.
- Ono, T. and Y. Ohguchi, ‘Control of the Pore Structure of Porous Alumina’, *Preparation of Catalysts III*, Poncelet G., Grange P., Jacobs P.A. (Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 631-641, 1983.
- Plasari E., Ph. Grisoni and J. Villiermaux, ‘Influence of Process Parameters on the Precipitation of Organic Particles by Drowning-Out’, *Trans IChemE*, Vol. 75, Part A, pp. 237-243, February 1997.
- Price, C.J., ‘Crystallization – Take Some Solid Steps to Improve Crystallization’, *Chem. Eng. Progress*, September 1997, pp. 34-43, 1997.
- Ring, T.A., Communication personnelle, 1998.
- Schaer, E., ‘Conception d’un Procédé pour la Production de Microparticules Filtrables et Redispersables’, *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1997.
- Seysiecq, I., S. Veessler, R. Boistelle and J.M. Laméran, ‘Agglomeration of Gibbsite Al(OH)₃ crystals in Bayer Liquors. Influence of the Process Parameters’, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 53, N° 12, pp. 2177-2185, 1998.

Tarleton, E.S. and S.A. Willmer, “The Effects of Scale and Process Parameters in Cake Filtration,” *Trans. I.Chem.E.*, Vol. 75, Part A, pp. 497-507, July 1997.

Tomi, D.T. and D.F. Bagster, “The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels Part I- Theoretical Considerations on the Effects of Agitation”, *Trans IChemE*, Vol. 56, pp. 1-8, 1978.

Vogel, R., G. Marcelin and W.L. Kehl, “The Preparation of Controlled Pore Volume”, *Appl. Catal.*, Vol. 12, pp. 237-248, 1984.

Zwietering, T.N., “Suspending of Solid Particles in Liquids by Agitators”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 8, pp. 244-253, 1958.



Chapitre VI

Etude du mûrissement des particules d'alumine amorphe

Les gels d'alumine fraîchement précipités en mélangeant des solutions d'aluminate de sodium NaAl(OH)_4 et de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à 25 °C et à pH = 4 sont amorphes. Lorsque ces particules sont transférées instantanément dans des solutions mères à un pH supérieur ou égal à 7 et à une température supérieure à 65 °C, un processus de mûrissement a lieu. Il s'agit d'un processus lent conduisant à des changements microscopiques de la phase solide. Dans ce chapitre, l'influence des conditions de mûrissement (température, pH, puissance moyenne d'agitation et concentration de la suspension de particules) sur l'évolution des propriétés des particules est étudiée. Les caractéristiques des particules étudiées sont : la distribution de taille des particules, la taille des cristallites, la cristallinité, la surface spécifique, le volume poreux total et la teneur en eau.

Figure 17

Evolution du mûrissement des particules d'alumine amorphe

Le mûrissement des particules d'alumine amorphe est étudié par la mesure de la surface spécifique (SS) en fonction du temps. La SS est définie par la surface totale des particules divisée par leur masse. Elle est exprimée en m²/g. La SS diminue au cours du mûrissement, ce qui indique une agglomération des particules et une diminution de la surface totale. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Temps (min)	SS (m ² /g)
0	150
15	140
30	130
45	120
60	110
75	100
90	90
105	80
120	70
135	60
150	50

VI.1. INTRODUCTION

Excepté sous les formes cristallines, les hydroxydes d'alumine apparaissent aussi sous les formes gel et amorphe (cf. Chapitre II). La composition et les propriétés de ces gels dépendent largement de leur méthode de préparation. Les gels sont des produits d'une importance technique et commerciale considérable (Misra, 1986).

La solubilité des hydroxydes d'aluminium est très faible dans la plage de pH compris entre 4 et 11 (cf. Chapitre II et, en particulier la Figure II-3). En revanche, les hydroxydes d'aluminium se dissolvent aisément à chaud (75 °C) dans les bases et les acides forts. En raison de la pente très marquée des courbes de solubilité (cf. Figure II-3), une faible variation de pH vers une valeur comprise dans la plage variant de 4 à 9 peut créer une sursaturation considérable et par conséquent entraîner une précipitation rapide et volumineuse d'hydroxyde d'aluminium. Par conséquent, le précipité est généralement de taille colloïdale et de faible ordre cristallin. De plus, les hydroxydes d'aluminium étant hydrophiles, ils forment facilement des gels.

Les gels d'hydroxydes d'aluminium formés par la neutralisation soit d'un acide, soit d'une base, contiennent un excès considérable d'eau et des quantités variables d'ions. Même après un séchage prolongé à 100-110 °C, la composition en eau des gels peut être aussi élevée que 5 moles d'eau par mol de Al_2O_3 (Wefers et Misra, 1987). Différents facteurs déterminent les propriétés (teneur en eau, taille de cristallite, surface spécifique, etc.) des gels d'alumine : la température, la valeur finale du pH, la composition ionique de la suspension, la concentration des suspensions et le temps de mûrissement.

En raison de leur importance technique considérable, la préparation et la composition des gels d'alumine ont été largement étudiées. Une revue très détaillée est donnée par Wefers et Misra (1987). Ils concluent que les différentes méthodes de préparation conduisent à trois catégories de produits de type gel. Les phases solides prédominantes de ces gels peuvent être :

1. Sous forme amorphe, i.e., indifférent aux Rayons X ;
2. Sous forme de particules de pseudo-boehmite ;
3. Sous formes d'hydroxydes finement cristallisés (i.e. bayerite, gibbsite ou nordstrandite).

La pseudo-boehmite est considérée comme un oxy-hydroxyde faiblement cristallisé, similaire à la boehmite, avec une teneur en eau de 1.5 à 2.5 mol d' H_2O par mol de Al_2O_3 (Cocke et coll., 1984). Le diffractogramme de la pseudo-boehmite montre des bandes élargies qui correspondent aux pics de diffraction de la boehmite cristallisée (Wefers et Misra, 1987 et cf. Figure II-4).

A l'exception des matériaux précipités à un pH supérieur à 7 et à une température élevée ($T > 60$ °C), les produits initiaux sont toujours insensibles aux Rayons X, i.e. amorphes. Suivant les conditions opératoires adoptées, des transformations de ces produits amorphes en produits cristallisés peuvent se produire. Cette transformation est appelée mûrissement. La première phase qui apparaît dans la séquence de mûrissement est similaire à de la boehmite mal ou faiblement cristallisée. Elle est appelée pseudo-boehmite.

Il est essentiel que les conditions de mûrissement soient optimisées de telle sorte que la transformation complète dans la phase cristalline requise soit obtenue en un minimum de

temps. Afin de déterminer ces conditions optimales, il est important que tous les facteurs contrôlant le mécanisme de mûrissement soient identifiés et optimisés. Diverses études (Calvet et coll., 1953 ; Lippens, 1961 ; Marboe et Bentur, 1961) ont montré que la transformation d'alumine amorphe en pseudo-boehmite était fortement dépendante du milieu de mûrissement. Ces rapports ont principalement mis l'accent sur la morphologie et les propriétés des particules, comme la taille moyenne, la surface spécifique, la composition cristalline et le comportement de déshydratation. En revanche, les conditions et les mécanismes de leur formation n'ont jamais été détaillées et les vitesses de transformation n'ont jamais été quantifiées. L'objectif de ce chapitre est d'étudier et de comprendre l'influence de ces facteurs que sont le temps, le pH, la température, la puissance mécanique dissipée et la concentration des suspensions sur la nature du produit final, ainsi que de déterminer la vitesse à laquelle ces transformations se produisent.

VI.2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DE TRAVAUX SIGNIFICATIFS

VI.2.1. Teneur en eau de la pseudo-boehmite

On a vu que la pseudo-boehmite est une alumine faiblement cristallisée avec des bandes de diffraction coïncidant avec celles de la boehmite cristallisée. La pseudo-boehmite diffère de la boehmite à différents égards. Son plus faible degré de cristallinité se traduit par des bandes de diffraction RX élargies. De plus, la bande 020 (la dimension cristallographique b) est déplacée de 6.1 Å pour la boehmite cristallisée à 6.6-6.7 Å pour la pseudo-boehmite (Lippens, 1961). Cet accroissement dans la direction b est lié à une augmentation de la teneur en eau par rapport à la formule stœchiométrique brute $\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{H}_2\text{O}$ pour la boehmite. Papée et coll. (1958) ont postulé que cet excès d'eau n'est pas simplement adsorbé sur la surface des cristallites mais est localisé à l'intérieur de la structure moléculaire de la boehmite, comme eau moléculaire, accroissant ainsi la bande de diffraction dans la dimension b des cristallites.

Lippens (1961) a également trouvé jusqu'à 30.7 % en poids d'eau dans la pseudo-boehmite, au lieu des 15 % (en poids) correspondant à la formule stœchiométrique brute $\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{H}_2\text{O}$ pour la boehmite. Il a trouvé une relation linéaire entre la dimension b et la fraction molaire d'eau excédentaire. Il adhère ainsi à la thèse de Papée et coll. (1958) qui placent toute l'eau excédentaire entre les couches cristallographiques de la boehmite. Baker et Pearson (1974) contestent le modèle d'intercalation de Papée et coll. (1958) et de Lippens (1961). Pour Baker et Pearson, toute l'eau excédentaire est coordonnée aux atomes d'aluminium sur les surfaces des cristaux de boehmite. Wefers et Misra (1987) ont fait une revue de toutes les données disponibles sur la pseudo-boehmite et ont postulé une série de réactions conduisant à une structure similaire à celles proposées par Papée et coll. et Lippens, i.e. $(\text{AlOOH})_2:\text{HOH}:(\text{HOOAl})_2$. Ils formulent clairement que l'excès d'eau n'est pas de l'eau surfacique mais bel et bien de l'eau intercalé dans la structure cristallographique de la boehmite.

Des données dues à Anderson (cité par Baker et Pearson, 1974) montrent que lorsque la taille des cristallites devient plus petite, la teneur en eau croît considérablement, phénomène qui s'accompagne d'un accroissement de la surface spécifique. Les particules de pseudo-boehmite préparées commercialement par les procédés industriels ou en laboratoire ont des tailles de cristallites inférieures à 50 Å et des teneur en eau de l'ordre de 20 à 30 % massique (Baker et Pearson, 1974).

VI.2.2. Taille de cristallite des particules de pseudo-boehmite

La structure de la pseudo-boehmite peut évoluer d'un ordre amorphe à un ordre pseudo-cristallin, voire cristallin. Les structures indifférentes aux Rayons X présentent en général un ordre cristallin insuffisant pour pouvoir être détecté par des Rayons X de longueur d'onde 0.1-0.2 nm.

Les diffractogrammes RX de la boehmite pseudo-cristallisée (i.e. la pseudo-boehmite) montrent des bandes de diffraction très élargies. La taille des cristallites de pseudo-boehmite a été déterminée dans ce travail à partir des pics 120 en utilisant la célèbre formule de Scherrer. Il est vrai que la mesure de la largeur du pic à mi-hauteur est le résultat de deux contributions : les défauts dans la structure cristalline et la taille de cristallite. Cependant, la mesure de la largeur du pic à mi-hauteur et l'application de la formule de Scherrer sont très utiles pour déterminer des valeurs relatives de la taille de cristallite (Klug et Alexander, 1974). La valeur de la taille de cristallite dépend du pic utilisé pour faire le calcul. Les valeurs indiquées sont donc relatives et doivent être interprétées en tenant compte du pic analysé. Johnson et Mooi (1968) ont arbitrairement choisi le pic 310 pour déterminer les tailles de cristallites. Ono et Oghuchi (1983) caractérisent les tailles de cristallites de la pseudo-boehmite grâce au pic 020. Misra (1986), compare les tailles de cristallite obtenues à partir des plans 020 et 120 de la pseudo-boehmite obtenue en sortie de précipiteurs industriels (cf. Tableau VI-1). Il rapporte que les tailles de cristallite calculées grâce au pic 020 sont approximativement égales à 65 % de la valeur des tailles de cristallites calculées à partir du pic 120.

Taille de cristallite (DRX) (Å)	Catapal SB ® Pseudo-boehmite	Catapal NG ® Pseudo-boehmite	Dispal M ® Pseudo-boehmite
Plan 020	34	65	60
Plan 120	48	100	90

Tableau VI-1 : Tailles de cristallites typiques pour la pseudo-boehmite (Misra, 1986).

VI.2.3. Effet des contre-ions sur le mûrissement des particules de pseudo-boehmite

Les anions adsorbés sur la surface du solide retardent le mécanisme de mûrissement. Wefers et Misra (1987) rapportent les résultats de différents auteurs sur l'interaction entre les anions et les gels d'hydroxyde. Les gels précipités en présence d'ions nitrates, sulfate et carbonate se

comportent comme des “matériaux polymères positivement chargés”. Alors que l’interaction avec les nitrates apparaît comme étant d’ordre purement électrostatique, les ions sulfates et carbonate se coordonnent avec les ions aluminium. Les ions carbonates ont l’effet retardant le plus fort sur le mûrissement des gels d’alumine. Le lavage des anions acides accélère le mécanisme de mûrissement. Les gels d’alumine amorphes précipités à partir de solutions de sulfate d’aluminium et d’aluminate de sodium à un pH inférieur à 6, retiennent fortement les ions sulfates. Lorsque la précipitation, à partir de ces mêmes solutions est effectuée à pH=9, ces gels sont pseudo-cristallins et retiennent beaucoup moins les ions sulfates (Calvet et coll., 1958). De façon similaire, Hellgardt et Chadwick (1998) ont comparé les propriétés d’alumine précipitées à partir de solutions de nitrate d’aluminium et ils ont trouvé que la surface spécifique, la taille moyenne de pore, et la densité sont plus élevées lorsque la teneur en nitrate est diminuée. Ainsi, les résultats de Calvet et coll. et de Hellgardt et Chadwick semblent indiquer que la taille des cristallites augmente lorsque la teneur en ions (nitrates, ...) diminue.

VI.2.4. Considérations théoriques

Le mûrissement est un mécanisme par lequel les propriétés physiques de la phase solide peuvent changer sous l’effet des processus suivants (Nyvlt et coll., 1985) :

1. La recristallisation des particules primaires telles que des aiguilles, des dendrites ou des feuillets, etc. en des formes plus compactes sous l’effet de la diffusion surfacique ou du transport de matière dans la phase liquide ;
2. La transformation de cristaux métastables en des polymorphes plus stables thermodynamiquement par dissolution et recristallisation ;
3. L’agrégation de particules primaires et leur cémentation entre elles ;
4. La croissance cristalline des grosses particules au détriment des petites (mûrissement dit d’Ostwald).

Ces quatre processus sont peu connus et, pour cette raison, aucune théorie générale sur le mûrissement englobant ces quatre mécanismes n’a été développée.

Le mûrissement est un phénomène très important pour les substances très faiblement solubles. Un mécanisme de mûrissement très classique est la lente transformation de la phase précipitée amorphe en une phase cristallisée ou pseudo-cristallisée (Nyvlt et coll., 1985). Par exemple, pour des précipités d’oxydes métalliques, les transformations chimiques qui se produisent durant le mûrissement se traduisent par une diminution de la teneur en eau du précipité. L’eau initialement contenue dans le précipité non mûri pouvant être de l’eau *non-structurale* (i.e. de l’eau adsorbée ou située entre les interstices de la surface du précipité) ou de l’eau *structurale* (i.e. de l’eau liée chimiquement aux molécules composant le précipité). En général, une quantité importante d’eau non-structurale est contenue dans les hydroxydes métalliques fraîchement précipités. Cette eau est ensuite relarguée durant le mûrissement suite à une réorganisation de la structure et de la croissance cristalline des particules. Nyvlt et coll. (1985) rapportent que les particules de $Mg(OH)_2$ et $Cr(OH)_3$ suivent ce type de mécanisme de mûrissement.

La distribution de taille de particules maintenues en suspension dans une solution mère peut changer suite à la dépendance de la solubilité des particules en fonction de leur taille, conformément à la loi de Gibbs-Thomson :

$$\ln \left[\frac{a(r)}{a_{eq}} \right] = \frac{2\phi_s}{3\phi_v} \frac{\sigma V_m}{RT} \frac{1}{r} \quad (\text{VI-1})$$

où r est la taille caractéristique du cristal et a l'activité du soluté. L'activité a du soluté est défini par l'équation (VI-2) :

$$a = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_{\pm}^{v_{\pm}} c^v \quad (\text{VI-2})$$

D'après l'équation (VI-1), la solubilité d'une particule augmente lorsque la taille de cette particule diminue. Ainsi, la solution peut être sous-saturée par rapport aux petites particules durant la précipitation et sursaturée par rapport aux grosses particules. Dans ces conditions, il y a un transfert de matière des petits cristaux qui se redissolvent vers les plus gros, qui croissent au détriment des plus petits. La distribution de taille des particules est ainsi déplacée vers les grosses particules au fur et à mesure que le temps passe. Ce mécanisme est généralement appelé "mûrissement d'Ostwald". La vitesse de ce mécanisme de mûrissement est entièrement déterminée par la distribution de taille des particules, leur cinétique de croissance, le mécanisme contrôlant le processus de croissance et les propriétés de transport de la solution.

Pour une croissance contrôlée par la diffusion, la vitesse maximale de mûrissement est donnée par Kahlweit (1975) :

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = \frac{8DV_m^2}{9} \frac{\sigma c_{eq}}{vRT} \quad (\text{VI-3})$$

L'équation (VI-3) est également valable pour une réaction de surface du premier ordre (on remplace alors D par k_1 dans l'éq. (VI-3)). Pour une réaction de surface du deuxième ordre, la vitesse maximale de mûrissement est donnée par Kahlweit (1975) :

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = \frac{16k_2V_m^3}{9} \left[\frac{\sigma c_{eq}}{vRT} \right]^2 \quad (\text{VI-4})$$

A partir des deux équations (VI-3) et (VI-4), on trouve que la taille de cristallite moyenne subissant un mûrissement d'Ostwald doit obéir à une équation de la forme suivante :

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = A \quad (\text{VI-5})$$

où A est une constante de vitesse de croissance volumique, dont l'expression est fournie par les équations (VI-3) et (VI-4). Ces équations ne permettent pas de prédire la véritable vitesse de croissance mais seulement la vitesse maximale. Dans la mesure où les hypothèses initiales conduisant aux équations (VI-3) et (VI-4) ne sont la plupart du temps pas satisfaites, la dépendance de \bar{r} par rapport au temps peut être considérablement plus faible (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur) que ceux calculées par les équations (VI-3) et (VI-4) (Nyvlt et coll., 1985). Une forme plus générale de l'équation (VI-5) est proposée par Hanitzsch et Kahlweit (1969) et Mullin et coll. (1989) :

$$\frac{d\bar{r}^n}{dt} = B \quad (\text{VI-6})$$

où B est une constante de vitesse de croissance volumique et n un coefficient qui dépend du mécanisme de mûrissement.

Gruy et Cournil (1996) ont utilisé l'équation (VI-5) pour modéliser le mûrissement de leurs particules lorsque la diffusion de matière est l'étape contrôlant le mûrissement. Dans leur cas, l'intégration de l'équation (VI-5) a été écrite sous la forme :

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = A(t - t_0) \quad (\text{VI-7})$$

où \bar{r}_0 est une taille moyenne caractéristique au temps initial t_0 . L'équation (VI-7) corrèle bien leurs résultats expérimentaux. D'une façon analogue, l'intégration de l'équation (VI-6) donne :

$$\bar{r}^n - \bar{r}_0^n = B(t - t_0) \quad (\text{VI-8})$$

Il peut être intéressant d'écrire les équations (VI-7) et (VI-8) sous les formes suivantes :

$$\bar{r} = \bar{r}_0 \left[1 + \frac{A}{\bar{r}_0^3} (t - t_0) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VI-9})$$

$$\bar{r} = \bar{r}_0 \left[1 + \frac{B}{\bar{r}_0^n} (t - t_0) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (\text{VI-10})$$

L'équation (VI-10) modélise l'évolution de la taille moyenne caractéristique d'une particule solide en fonction du temps et des trois paramètres : \bar{r}_0 , B et n. L'équation (VI-9) est un cas particulier de l'équation (VI-10) dans laquelle $A = B$ et $n = 3$. Dans ce travail, une régression non-linéaire est utilisée pour déterminer les trois paramètres de l'équation (VI-10) à partir des résultats expérimentaux.

VI.3. PARTIE EXPERIMENTALE

VI.3.1. Réactifs utilisés dans ce travail

Le gel d'alumine amorphe est obtenu par précipitation des solutions aqueuses d'aluminate de sodium $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ et de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à $\text{pH} = 4$ et à une température de 25°C . Une dilution adaptée des réactifs initiaux permet d'obtenir des suspensions initiales d'alumine amorphe de concentrations souhaitées.

VI.3.2. Précipitation

Le gel d'alumine amorphe est précipité dans un réacteur de 2.5 L caractérisé par une configuration standard, i.e. $H=T_R$, $D_R=T_R/3$, $h=H/3$ (cf. Figure III-8). Les solutions aqueuses d'aluminate de sodium $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ et de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sont alimentées en continu dans le flux de décharge de la turbine Rushton. La vitesse de rotation de la turbine est de 600 tours par minute, ce qui correspond à une puissance mécanique moyenne dissipée de $\bar{\epsilon} = 0.7 \text{ W/kg}$. Le pH, mesuré au sein du précipiteur, est réglé par des corrections manuelles

des débits d'alimentation grâce aux variateurs des pompes péristaltiques. Un temps de passage du réacteur de 10 minutes a été adopté. Dès que le régime permanent est atteint, la suspension de gel d'alumine est récupérée à la surverse du précipiteur.

VI.3.3. Procédure d'échantillonnage

Les gels d'alumine préparés par neutralisation de solutions concentrées de sels d'aluminium à une température inférieure à 290 K sont amorphes. La vitesse de mûrissement à cette température est très faible (Wefers et Misra, 1987). Par conséquent, les échantillons prélevés durant le mûrissement sont immédiatement dilués dans de l'eau froide déminéralisée avant de réaliser les étapes de lavage et de filtration. Les procédures de dilution, de lavage et de filtration sont exactement les mêmes pour toutes les expériences.

VI.3.4. Expériences de mûrissement

Les expériences de mûrissement ont été réalisées dans le réacteur agité par une turbine Rushton de configuration standard déjà présenté ci-dessus. La température du réacteur est maintenue constante grâce à la double enveloppe du réacteur et du bain thermostaté. Les températures étudiées sont : 65 °C, 75 °C et 85 °C. La vitesse de rotation de la turbine Rushton est de 600 tours par minute pour toutes les expériences. Afin d'étudier l'influence de la puissance mécanique moyenne, une expérience a été réalisée avec une vitesse d'agitation de 1200 tours par minute, ce qui correspond à une puissance mécanique moyenne dissipée de 5.5 W/kg. Deux concentrations de la suspension d'alumine ont été étudiées : 20 g/L et 50 g/L (g AlOOH / L). Le mûrissement commence au moment où la suspension de gel d'alumine amorphe est transvasée instantanément dans la solution mère dont le pH et la température sont fixés. La solution mère est composée d'eau déminéralisée à un pH fixé grâce à un ajout de soude commerciale. La suspension de 20 g/L en particules de boehmite est préparée en transvasant instantanément 830 mL de gel d'alumine amorphe de concentration 60 g/L dans 1670 mL de solution mère. De façon similaire, 1040 mL de gel d'alumine amorphe de concentration 120 g/L et 1460 mL de solution mère donnent la suspension d'alumine de 50 g/L. La concentration en sulfate de sodium Na₂SO₄ des suspensions d'alumine à 20 g/L et 50 g/L ainsi préparées sont respectivement 22.7 g/L et 56.7 g/L.

VI.3.5. Techniques utilisées

VI.3.5.1. Procédure de lavage, de filtration et de séchage

Au cours du temps, 30 mL de suspension est échantillonné du réacteur de mûrissement grâce à une seringue. Ces 30 mL sont introduit instantanément dans 250 mL d'eau froide déminéralisée. Cette suspension est alors immédiatement lavée et filtrée grâce à un montage de filtration sous vide standard. Les membranes filtrantes utilisées sont de la marque

AcetatePlus® de MSI et ont des ouvertures de 0.22 µm. Tous les échantillons ainsi récupérés sont séchés sous vide à 40 °C pendant environ 72 heures.

VI.3.5.2. Distribution de tailles des particules

Les particules produites par le précipiteur continu sont des agglomérats composés de cristallites. Dans cette étude, il est très intéressant d'étudier la variation de la taille des agglomérats et des cristallites au cours du temps. Les Distributions de Taille des Particules (i.e. des agglomérats) ont été obtenues grâce au granulomètre laser Malvern Mastersizer S. La taille des cristallites ne peut être mesurée par granulométrie laser. En revanche, cette information peut être obtenue par diffraction des rayons X.

VI.3.5.3. Diffraction des Rayons X

La taille des cristallites est obtenue à partir de la raie 120 du diffractogramme RX de la pseudo-boehmite par application de la formule de Scherrer (cf. Chapitre III) :

$$\Lambda = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{VI-11})$$

Voici un exemple de calcul classique de taille de cristallite. Le pic 120 de la pseudo-boehmite est situé à 32.4° (pour un diffractogramme obtenu avec un monochromateur au cobalt). Pour une largeur à mi-hauteur de 2.79 ° et un élargissement instrumental de 0.26°, on obtient la valeur de la taille de cristallite Λ suivante :

$$\Lambda = \frac{0.9 \times 1.7889 \times 57.3}{2.53 \times \cos \left[\frac{32.4}{2 \times 57.3} \right]} = 38 \text{ \AA} \quad (\text{VI-12})$$

Le facteur 57.3 est utilisé pour transformer 2θ et β de degrés en radians.

VI.3.5.4. Adsorption d'azote

Les surfaces spécifiques et le volume poreux des particules ont été déterminés grâce aux courbes d'adsorption-désorption obtenues avec le Sorptomatic 1900 de Carlo Erba Instruments. Le volume (méso-)poreux total est calculé grâce à l'équation (Villieras, 1999) :

$$V_p = V_{0.98} \times \frac{28}{22\,414 \times 0.808} \quad (\text{VI-13})$$

Le volume micro-poreux est obtenu en traçant des t-plot (cf. Chapitre III) à l'aide de l'équation de Harkins et Jura (1944) :

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \log \left(\frac{P}{P_0} \right)}} \quad (\text{VI-14})$$

VI.3.5.5. Analyse thermogravimétrique

La teneur en eau des particules d'alumine a été obtenue grâce à un thermogravimètre Setaram B70.

VI.3.5.6. Mesures de pH

Le pH est mesuré grâce à une électrode Xérolyt Ingold de METTLER TOLLEDO (électrode capable de mesurer le pH, avec correction de température, jusqu'à 120 °C).

VI.4. RESULTATS

L'évolution des propriétés des particules (DTP, taille de cristallite, cristallinité, surface spécifique, volume poreux total et teneur en eau) en fonction du temps de mûrissement est montrée dans les Figures VI-1 à VI-11. Des régressions non-linéaires de l'équation (VI-10) avec les tailles de cristallite obtenues expérimentalement donnent lieu aux observations suivantes :

1. Il y a un mauvais accord entre modèle et expérience pour les temps de mûrissement de 1 minute ;
2. La valeur du paramètre n de l'équation (VI-10) est trouvée égale à $n = 3 \pm 0.1$ pour toutes les expériences.

En raison de la première observation, les régressions non-linéaires des tailles de cristallites obtenues expérimentalement en fonction du temps de mûrissement sont faites uniquement à partir des temps de mûrissement supérieurs à 5 minutes. La seconde observation nous indique que le mécanisme de mûrissement impliqué ici est celui d'Ostwald (cf. équations (VI-5) et (VI-9)). Ainsi, on utilisera l'équation (VI-9) pour corrélérer les tailles de cristallite obtenues expérimentalement. Les Tableaux VI-2 à VI-5 donnent les paramètres trouvés à partir des régressions de l'équation (VI-9) avec les résultats expérimentaux.

VI.4.1. Distribution de taille des particules

Les distributions de taille des particules (en fait, des agglomérats) et leur évolution avec le temps sont présentées dans la Figure VI-1. Les distributions ne changent pas avec le temps de mûrissement. Ainsi, le mûrissement n'a aucune influence sur la distribution de taille des particules.

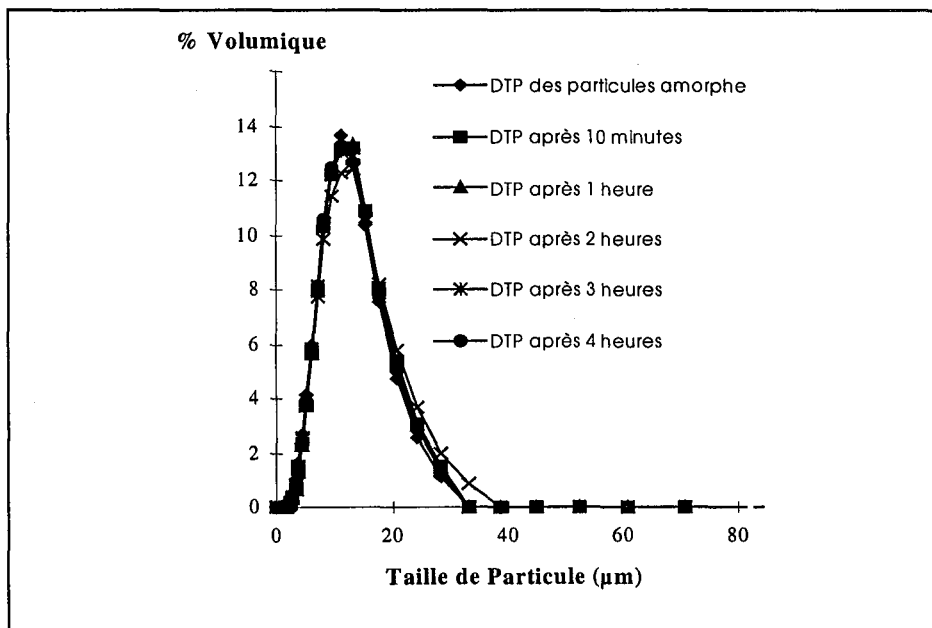


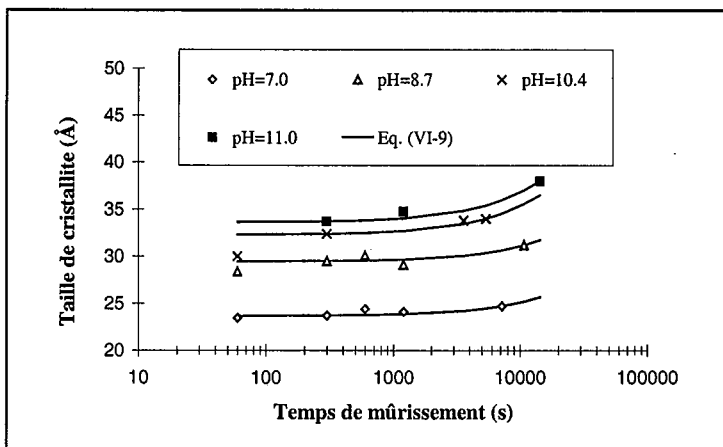
Figure VI-1 : Evolution de la DTP en fonction du temps de mûrissement (Concentration en alumine = 20 g/L, pH=11.0 et température = 65°C).

VI.4.2. Taille des cristallites et cristallinité

L'objectif de ce paragraphe est de présenter l'influence des conditions de mûrissement sur la taille des cristallites et sur la cristallinité des particules d'alumine. Les conditions opératoires de mûrissement étudiées sont les suivantes : pH, puissance mécanique moyenne consommée, température et concentration des suspensions.

VI.4.2.1. Influence du pH

La Figure VI-2 représente la taille de cristallite en fonction du temps pour des particules de pseudo-boehmite initialement amorphes ayant subi un mûrissement à quatre valeurs de pH différents. La Figure VI-2 montre que la croissance des cristallites en fonction du temps de mûrissement est très lente et que plus la valeur du pH est importante, plus la taille de cristallite au bout d'un même temps de mûrissement est grande. Par ailleurs, l'accord entre l'équation (VI-9) et les valeurs expérimentales est bon. En particulier, la valeur du paramètre n obtenu à partir de l'équation (VI-10) ne dépend pas de la valeur du pH et a une valeur approximativement égale à 3, ce qui est en accord avec la théorie du mûrissement d'Ostwald. Les paramètres du modèle sont données dans le Tableau VI-2. Le paramètre A est proportionnel à la vitesse de croissance volumique des cristallites. Le Tableau VI-2 montre un accroissement significatif de la vitesse de mûrissement (la vitesse est multipliée par 8) lorsque le pH passe de pH = 7.0 à pH = 11.0. L'accroissement de la vitesse de croissance volumique est très marquée dans la plage de pH de 8.7 à 10.4.



pH de mûrissement	\bar{r}_0 (Å)	A (Å ³ s ⁻¹)
7.0	23.6	0.28
8.7	29.4	0.48
10.4	32.3	1.43
11.0	33.6	1.99

Tableau VI-2 : Constantes de l'équation (VI-9) correspondant aux résultats présentés dans la Figure VI-2.

Figure VI-2 : Taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour quatre pH différents (température = 75 °C et concentration de la suspension en solide = 20 g/L).

VI.4.2.2. Influence de la puissance moyenne d'agitation

La Figure VI-3 représente la taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour des particules de pseudo-boehmite initialement amorphes, mûries dans des solutions mères ayant

sensiblement le même pH. Afin d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur le mûrissement, le réacteur a été agité à 2 vitesses d'agitation différentes. Les valeurs des paramètres obtenus par régression non-linéaire des résultats expérimentaux sont présentées dans le Tableau VI-3.

La puissance mécanique moyenne dissipée dans le réacteur de mûrissement n'a aucune influence sur le procédé de mûrissement. La très faible différence de vitesse de croissance volumique est probablement due à la différence de pH de mûrissement. Par conséquent, il suffit de choisir une vitesse d'agitation supérieure à la vitesse minimale de remise en suspension des particules pour réaliser l'étape de mûrissement. La vitesse de rotation de 600 tours par minute appliquée ici répond à ce critère (cf. équations (V-6) et (V-7)).

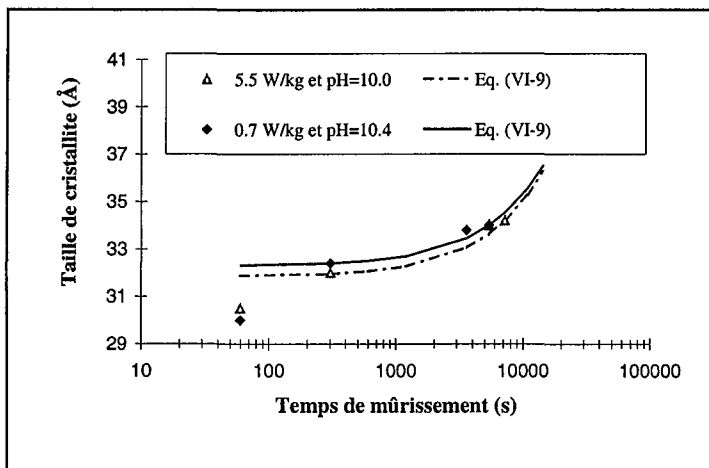


Figure VI-3 : Taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour deux valeurs de puissance moyenne dissipée (température = 75 °C et concentration de la suspension en solide = 20 g/L).

pH	$\bar{\epsilon}$ (W kg ⁻¹)	\bar{r}_0 (Å)	A (Å ³ s ⁻¹)
10.4	0.7	32.3	1.43
10.0	5.5	31.8	1.22

Tableau VI-3 : Constantes de l'éq. (VI-9) correspondant aux résultats présentés dans la Figure VI-3.

pH	T (°C)	\bar{r}_0 (Å)	A (Å ³ s ⁻¹)
11.0	65	32.0	1.00
10.4	75	32.3	1.43
11.0	75	33.6	1.99
9.3	85	32.3	1.23
10.0	85	32.9	2.59

Tableau VI-3 : Constantes de l'éq. (VI-9) correspondant aux résultats présentés dans la Figure VI-4.

VI.4.2.3. Influence de la température

La Figure VI-4 et le Tableau VI-4 montrent clairement l'influence de la température sur la vitesse de mûrissement. Pour des valeurs de pH sensiblement identiques, la vitesse de croissance volumique des cristallites augmente significativement lorsque la température augmente.

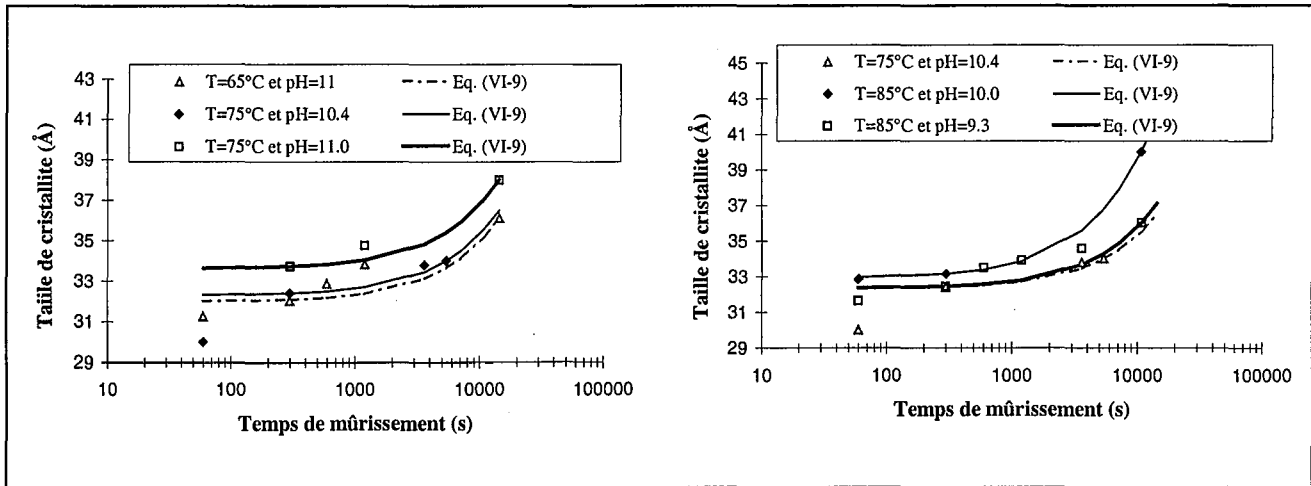


Figure VI-4 : Taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour trois températures et deux valeurs de pH (concentration de la suspension en solide = 20 g/L).

VI.4.2.4. Influence de la concentration des suspensions

Deux concentrations de suspensions en pseudo-boehmite ont été étudiées : 20 g/L et 50 g/L. Elles contiennent respectivement 23 g/L et 57 g/L de sulfate de sodium Na₂SO₄.

La Figure VI-5 représente la taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour les deux concentrations en pseudo-boehmite initialement amorphe.

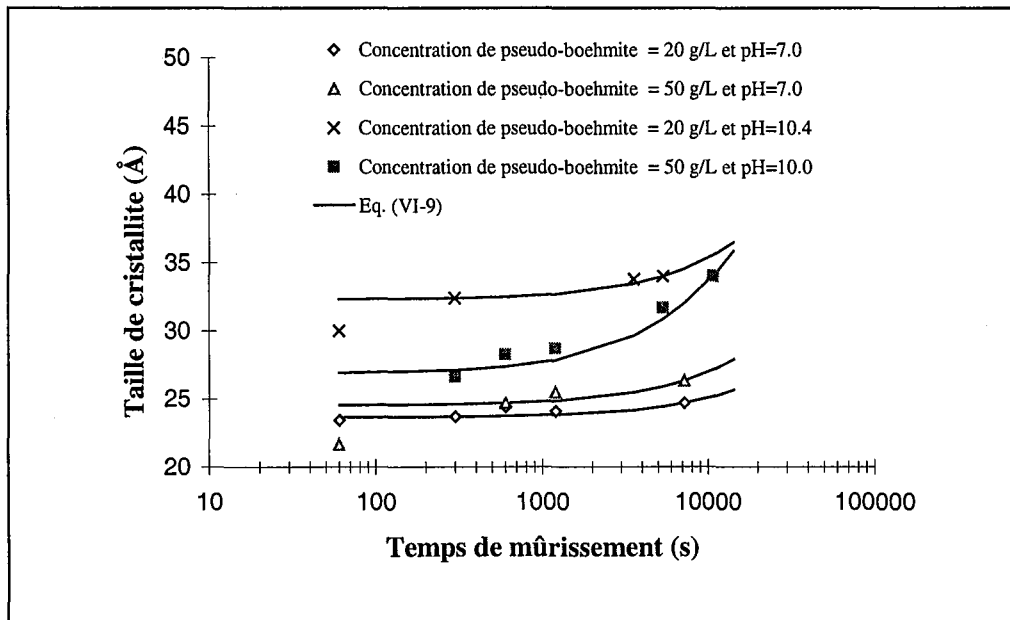


Figure VI-5 : Taille de cristallite en fonction du temps de mûrissement pour deux concentrations de pseudo-boehmite et deux valeurs de pH (température = 75 °C).

Les paramètres de la régression sont donnés dans le Tableau VI-5. On a déjà vu que la vitesse de mûrissement des particules de pseudo-boehmite augmente avec la température et le pH. A présent, on constate que la vitesse de mûrissement augmente également lorsque la concentration de la suspension augmente.

pH	C_{AS} (g L ⁻¹)	\bar{r}_0 (Å)	A (Å ³ s ⁻¹)
7.0	20	23.6	0.28
7.0	50	24.6	1.14
10.4	20	32.3	1.69
10.0	50	26.9	2.08

Tableau VI-4 : Constantes de l'éq. (VI-9) correspondant aux résultats présentés dans la Figure VI-5.

VI.4.2.5. Influence du temps de mûrissement sur la cristallinité

La Figure VI-6 représente un diffractogramme RX de particules de pseudo-boehmite initialement amorphes ayant subi un mûrissement de 4 heures à un pH égale à 11 et une température égale à 75 °C. Il est intéressant de remarquer que les bandes de diffraction élargies coïncident avec celles de la boehmite cristallisée. Par ailleurs, le mûrissement conduit à des particules de pseudo-boehmite très pures : aucune trace d'un autre polymorphe d'alumine (bayerite, nordstrandite ou gibbsite) n'a pu être détectée par DRX.

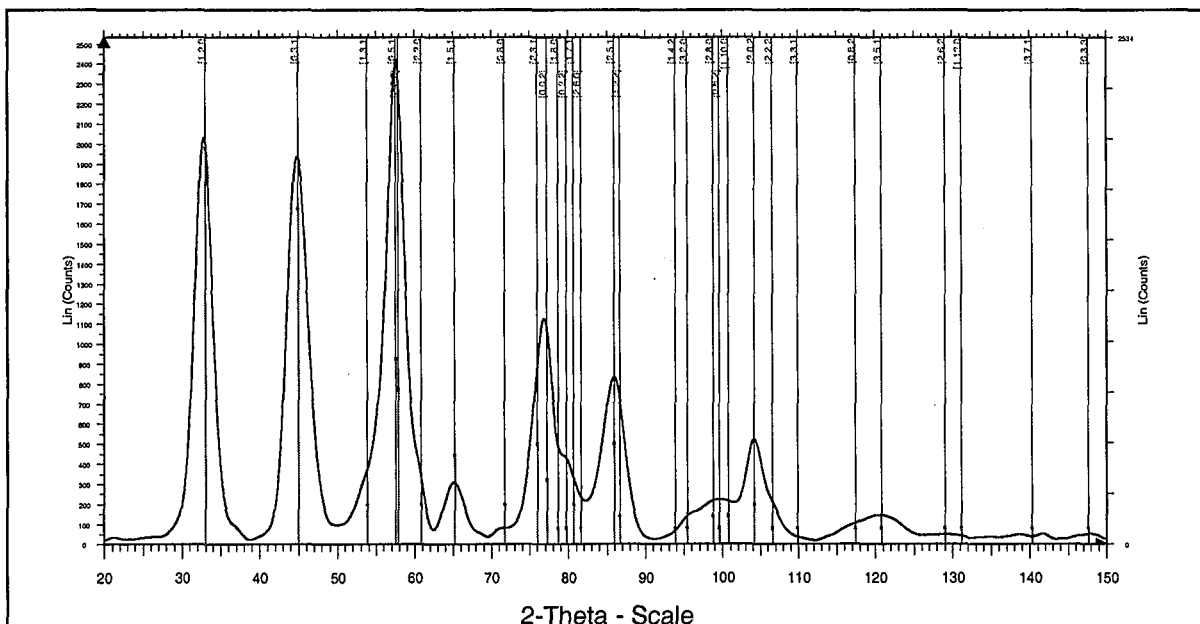


Figure VI-6 : Diffractogramme RX de particules d'alumine amorphe ayant mûri pendant 4 heures (pH = 11 et température = 75°C).

La Figure VI-7 montre que le mûrissement des particules de pseudo-boehmite initialement amorphe donne très rapidement (dès la première minute de mûrissement) les bandes de diffraction RX élargies caractéristiques de la pseudo-boehmite. A ce niveau, une remarque importante s'impose. D'après Baker et Pearson (1974), il doit être possible de préparer des

gels d'alumine amorphe ayant une organisation atomique caractéristique de la gibbsite ou de la bayerite. Cependant, d'après Baker et Pearson, les gels d'alumine qui ne mûrissent pas en ces phases cristallines ne contiennent pas d'ordre atomique préfigurant ceux de la gibbsite ou de la bayerite. Ainsi, on peut conclure, à partir de la Figure VI-7, que les particules de gel d'alumine amorphe contiennent déjà une organisation atomique caractéristique de la boehmite mais à très courte distance, trop courte pour être détectée par les Rayons X (i.e. une distance inférieure à 10 à 20 Å). On dispose de très peu de connaissances au sujet des structures à très courte distance des alumines amorphes.

La Figure VI-8 montre l'évolution du pic 120 en fonction du temps de mûrissement dans des conditions opératoires données. La transition de la ligne de diffraction amorphe vers les bandes de diffraction élargies s'effectue dès la première minute. On observe un rétrécissement des bandes de diffraction ainsi qu'un déplacement vers la droite.

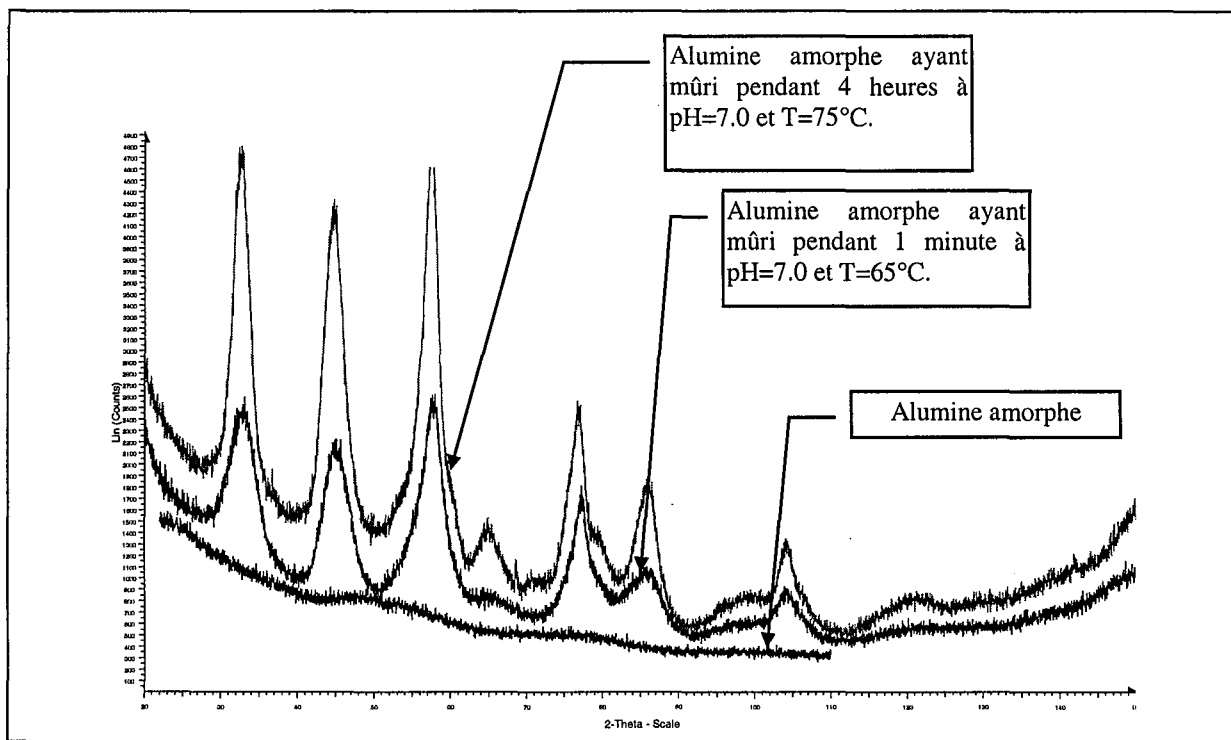


Figure VI-7 : Diffractogramme RX de particules d'alumine.

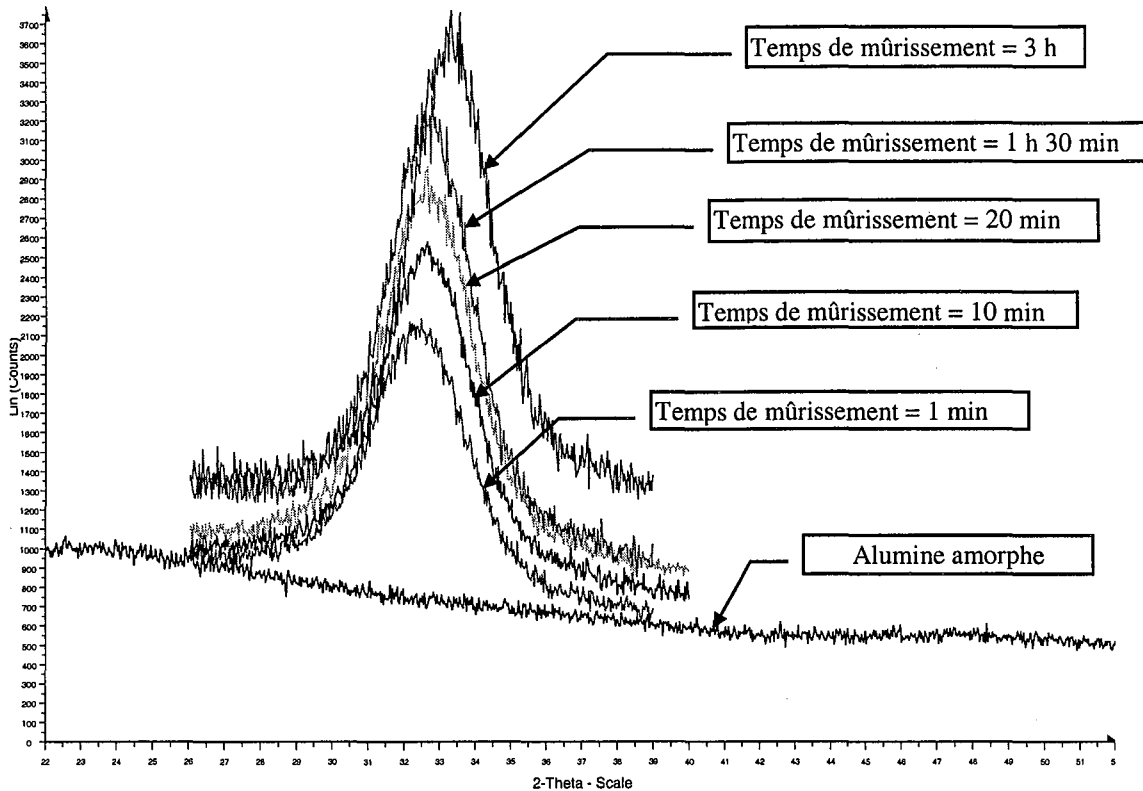


Figure VI-8 : Evolution du pic 120 (DRX) à différents temps de mûrissement (pH=9.3 et température = 85°C).

VI.4.3. Surface spécifique et volume poreux total

La Figure VI-9 montre la surface spécifique en fonction du temps de mûrissement pour trois conditions de mûrissement différentes correspondant toutes à une concentration d'alumine de 20 g/L. De même, le volume poreux total en fonction du temps de mûrissement est représenté dans la Figure VI-10.

Les particules d'alumine amorphe ont une surface spécifique et un volume poreux total très faibles, égaux respectivement à 30 m²/g et 0.08 cm³/g. De plus, 11 % du volume poreux total se trouve dans la zone micro-poreuse (information obtenue grâce au tracé des t-plots, cf. Chapitre III et Annexe A5). Au cours du mûrissement, le volume micro-poreux diminue de façon continue. Au bout de 5 minutes, le volume micro-poreux n'est plus que de 5 % pour atteindre au bout de trois heures des valeurs inférieures à 1 %. Le volume poreux total croît rapidement pour atteindre une valeur d'approximativement 0.20 cm³/g, il reste ensuite à peu près constant.

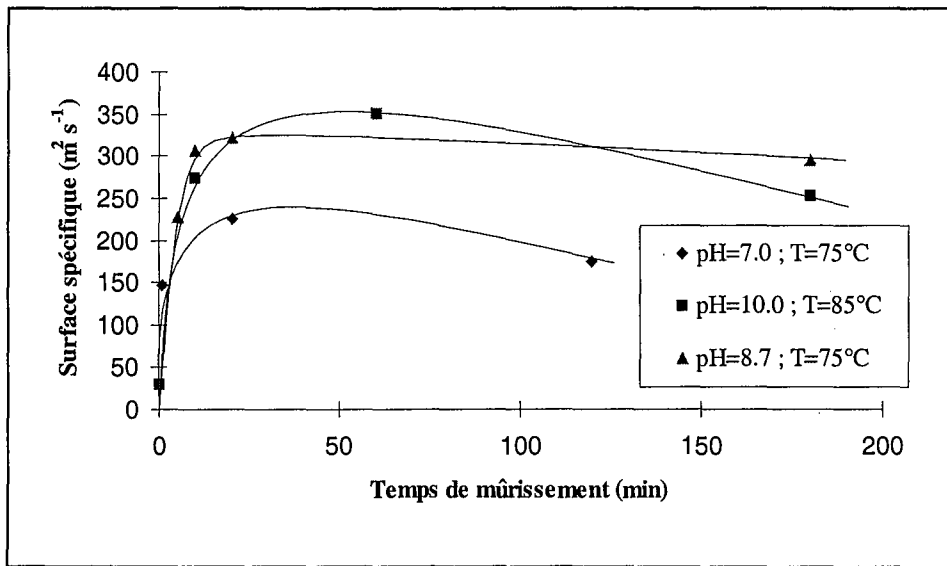


Figure VI-9 : Surface spécifique en fonction du temps de mûrissement (concentration de la suspension en solide = 20 /L).

Un phénomène très intéressant est que la surface spécifique croît d'abord au cours du mûrissement pour atteindre une valeur maximale au bout de 10 à 50 minutes de mûrissement. Les valeurs maximales obtenues sont de 230, 320 et 360 m²/g pour des particules ayant mûri aux pH respectifs de 7, 8.7 et 10. Au bout de 50 minutes de mûrissement, la surface spécifique commence à décroître de façon systématique.

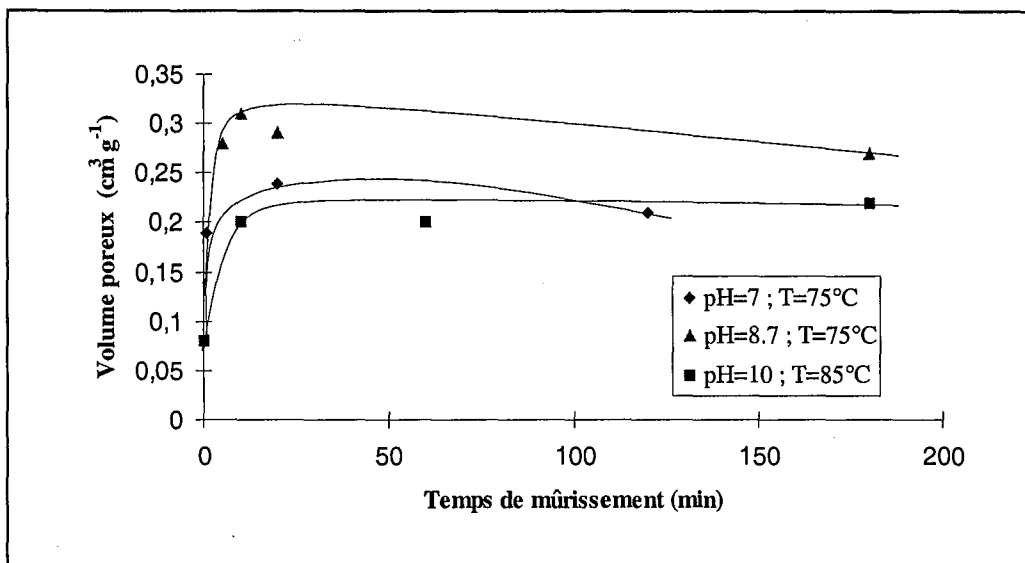
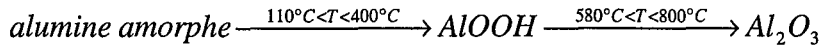


Figure VI-10 : Volume poreux total en fonction du temps de mûrissement (concentration de la suspension en solide = 20 /L).

VI.4.4. Analyse des données thermogravimétriques

Les données thermogravimétriques (cf. Figure VI-11) montrent une différence très nette entre les particules amorphes et les particules ayant mûri. La teneur en eau décroît de façon continue avec le temps de mûrissement jusqu'à atteindre un pallier. Le thermogramme pour les particules amorphes est caractérisé par deux plateaux. Le premier plateau correspond à la déshydratation des particules d'alumine initialement amorphe en des particules de boehmite cristallisée (cette transformation s'effectue lorsque la température passe de 110°C à 400°C). Le second plateau correspond à la déshydratation des particules de boehmite ainsi obtenues en des particules d'oxyde aluminium Al_2O_3 (cette transformation s'effectue lorsque la température passe de 580 °C à 800 °C). La séquence des transformations impliquée ici s'écrit :



Les considérations qui suivent ci-dessous valident ces observations.

Le pourcentage de perte en eau correspondant au premier plateau pour les particules amorphes est égal à $p1 = 31.5 \%$ et pour le deuxième plateau, on a : $p2 = 42.0 \%$. Soient m_{in} , la masse initiale de l'échantillon d'alumine amorphe placé dans le creuset de la thermobalance, m_{p1} , la masse de l'échantillon correspondant à son état lorsqu'on se trouve au premier plateau et m_{p2} , la masse de l'échantillon correspondant à son état au deuxième plateau. On a alors les relations suivantes :

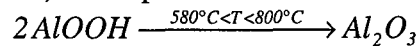
$$m_{p1} = m_{in} (1 - p1) \tag{VI-15}$$

$$m_{p2} = m_{in} (1 - p2) \tag{VI-16}$$

Dans le cas présent, on a :

$$\frac{m_{p2}}{m_{p1}} = \frac{1 - p2}{1 - p1} \approx 85 \% \tag{VI-17}$$

D'autre part, si on suppose que la transformation de phase du premier plateau au second plateau (cf. Figure VI-11) correspond à la réaction :



alors le rapport suivant entre les masses molaires doit être satisfait :

$$\frac{M(Al_2O_3)}{2M(AlOOH)} = \frac{102}{2 \times 60} = 85 \% \tag{VI-18}$$

Ainsi, notre hypothèse selon laquelle sur le premier plateau, on avait des particules de AlOOH et sur le second des particules de Al_2O_3 est cohérente.

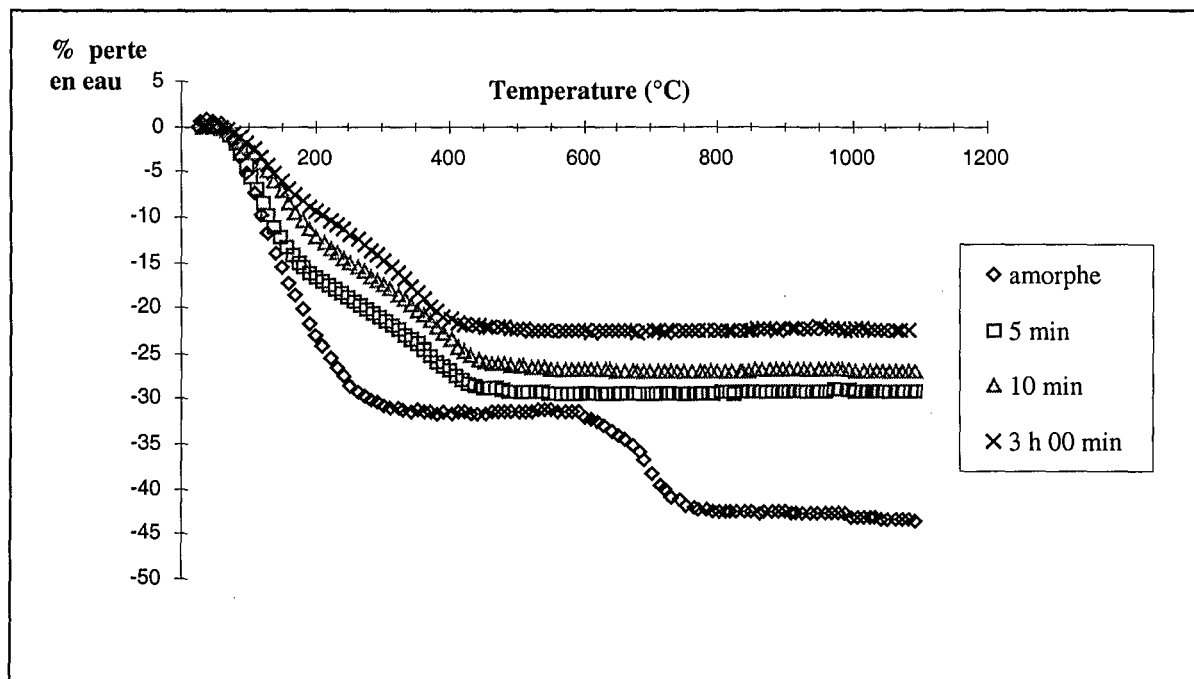


Figure VI-11 : Thermogrammes des particules d'alumine en fonction du temps de mûrissement (pH=10,0, T=85 °C et concentration d'alumine = 20 g/L).

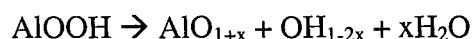
A partir de l'analyse DRX (cf. Figure VI-7), on sait que les particules initialement amorphes sont rapidement transformées (au bout de la première minute) en pseudo-boehmite. Les thermogrammes de ces particules ayant mûri montrent trois régions bien identifiables.

Il est bien connu que les particules de pseudo-boehmite sont en fait de la boehmite faiblement cristallisée avec une très forte teneur en eau (Cocke et coll., 1984). L'eau adsorbée est supposée exister sous deux formes : de l'eau "physisorbée" et de l'eau liée à la surface des cristaux sous la forme de groupes hydroxyles (Fitzgerald et coll., 1997). La première perte en eau associée à la variation de température de 50 à 200 °C correspond au mécanisme de déshydratation qui est relié à l'élimination de l'eau "physisorbée".

La seconde a lieu entre 200 et 600 °C, qui correspond à la déshydratation par condensation des groupes hydroxyles Al-OH. Les groupes hydroxyles liés à la surface des cristaux s'associent et se condensent pour former des molécules d'eau suivant la réaction de déshydratation suivante (Fitzgerald et coll., 1997) :



où \blacksquare représente une lacune d'oxyde. Schématiquement, le processus chimique suivant se produit :



A une température d'approximativement 400 °C, x atteint la valeur de x=0.5.

Dans la dernière région, comprise entre 600 et 1100 °C, plus aucune perte de masse n'est observée. Les particules de Al₂O₃, bien connues pour leurs propriétés réfractaires, restent stables à ces températures élevées.

La teneur en eau des particules d'alumine initialement amorphe décroît constamment avec le temps de mûrissement. Après 5 et 10 minutes et 3 heures de mûrissement à pH = 10, T = 85 °C et pour une concentration d'alumine de 20 g/L, la teneur en eau finale des particules est respectivement de 29.2 %, 26.8 % et 22.4 %. Ceci montre bien que la teneur en eau des particules diminue au fur et à mesure du mûrissement. La teneur en eau des particules d'alumine amorphe est de 42 %. Par conséquent, une diminution considérable de la teneur en eau se produit pendant les 10 premières minutes du mûrissement. Après ces 10 premières minutes, la teneur en eau continue de diminuer mais beaucoup plus lentement.

VI.5. DISCUSSION

VI.5.1. Considérations générales

Le mûrissement d'Ostwald, i.e. la croissance des gros cristaux au détriment des plus petits, est souvent cité comme étant une des causes majeures de la diminution de surface spécifique des particules précipitées. Dans ce travail, cependant, la surface spécifique croît considérablement au début du mûrissement. Ce phénomène est en contradiction avec le mûrissement d'Ostwald car des cristaux plus gros conduisent en général à des surfaces spécifiques plus faibles. Par ailleurs, pour un système subissant un mûrissement d'Ostwald, le paramètre n des équations (VI-6), (VI-8) et (VI-10) devrait avoir une valeur $n = 3$. Or les valeurs trouvées pour le paramètre n sont toutes égales à $n = 3 \pm 0.1$ (valeurs de n obtenues par régression pour des valeurs expérimentales de taille de cristallite obtenues pour des temps de mûrissement supérieurs à 5 minutes). Par conséquent, pour des temps de mûrissement supérieurs à 5 minutes, le mécanisme de mûrissement impliqué ici obéit à un des mécanismes décrits par les équations (VI-3) et (VI-4).

Au cours du mûrissement, la surface spécifique et le volume poreux total passent par une valeur maximale après un temps de mûrissement de 5 à 50 minutes environ, ce qui met en évidence deux étapes dans le processus de mûrissement. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique indique deux étapes dans le processus de déshydratation des particules. En un premier temps, la teneur en eau des particules décroît de façon très importante avec le mûrissement (durant les cinq premières minutes). Ensuite, la teneur en eau des particules continue à décroître au fur et à mesure du mûrissement mais beaucoup plus lentement.

La combinaison de ces deux observations est essentielle pour comprendre le mûrissement des particules d'alumine. La très grande diminution de la teneur en eau (au début du mûrissement) libère de la surface et de la porosité à l'intérieur de la texture des particules. Ensuite, la teneur en eau diminue plus lentement et, conjointement, la taille des cristallites augmente en raison

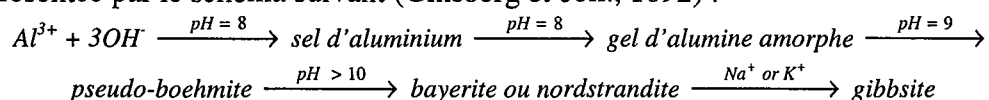
du mûrissement d'Ostwald, ce qui conduit à une décroissance continue et significative de la surface spécifique des particules. Durant ce temps, le volume poreux, moins sensible à la croissance de la taille des cristallites décroît légèrement au cours du temps de mûrissement. La décroissance sensible du volume poreux des particules peut être attribuée à un phénomène de contraction ("shrinkage") dû à la diminution de la teneur en eau (Lippens et Seggerda, 1970). Cette contraction des particules peut également participer à la diminution de la surface spécifique des particules.

En définitive, on peut définir trois processus dans le mécanisme de mûrissement des particules de pseudo-boehmite :

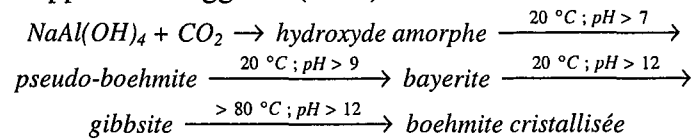
1. La transformation durant les premiers instants du mûrissement d'une phase amorphe en une phase pseudo-cristallisée ayant la composition chimique de la pseudo-boehmite, ce phénomène étant accompagné (et vraisemblablement causé) par une déshydratation considérable des particules. Ce processus se termine au bout de la première minute de mûrissement.
2. De la première à la cinquième minute deux processus dominent le mûrissement des particules de pseudo-boehmite de façon à peu près égales : une déshydratation importante des particules de pseudo-boehmite accompagné d'une croissance des cristallites due à un mûrissement d'Ostwald.
3. A partir de la cinquième minute, la déshydratation des particules de pseudo-boehmite devient moins importante et le processus de mûrissement d'Ostwald domine.

Mullin et coll. (1989) ont également mis en évidence deux étapes dans le mûrissement des particules d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$. Ils ont cependant observé une décroissance continue de la surface spécifique des particules. Par ailleurs, la valeur de leur paramètre n de l'équation (VI-6) est voisine de 3 au bout de 2 heures de mûrissement. Durant les deux premières heures de mûrissement, leurs valeurs du paramètre n étaient beaucoup plus élevées.

D'après ce qui précède, il est clair que le pH de la solution mère a une influence considérable sur le mûrissement. Marboe et Bentur (1961) rapportent que l'alumine précipitée à température ambiante à partir de 25 mL (0.2N) de $Al(NO_3)_3$ + 25 mL (1N) de NH_4OH et mûrie pendant six jours en milieu alcalin à $pH = 10$ montre un diffractogramme RX caractéristique de la bayerite. Cependant, un précipité préparé à température ambiante à partir de 20 mL (1N) de $Al(NO_3)_3$ + 10 mL (1N) de NH_4OH et maintenu pendant six jours dans son milieu de précipitation à $pH = 5$, garde sa structure amorphe. Ainsi, une structure amorphe n'évolue pas en milieu acide (et garde sa structure amorphe). En revanche, lorsque les alumines amorphes sont mises en suspension dans une solution mère à un pH supérieur à 7, une évolution en pseudo-boehmite puis en hydroxyde cristallisé est observée. La vitesse de transformation augmente avec la température et le pH. La séquence de transformation peut être représentée par le schéma suivant (Ginsberg et coll., 1692) :



Une séquence de transformation similaire mais dans des conditions de mûrissement différentes est due à Lippens et Steggerda (1970) :



Dans ce travail, dans lequel le temps de mûrissement n'a jamais dépassé quatre heures, la phase polymorphe finale a toujours été la pseudo-boehmite (cf. Figure VI-6). Ce phénomène a été expliqué par Hsu (1967) qui a observé que les concentrations en sel élevées retarde, voire inhibe la transformation de la pseudo-boehmite en bayerite. Or, pour les suspensions préparées dans le cadre de ce travail, à chaque gramme d'alumine correspond 1.14 g de Na₂SO₄ dans la suspension. Par conséquent, la teneur en sels de nos suspensions est très élevée. Les travaux de Marboe et Bentur (1961) corroborent cette explication. Ils précisent en effet que la transformation de la pseudo-boehmite en bayerite est retardée ou même empêchée en présence d'ions sulfates. Ainsi, nos résultats sont en bon accord avec les conclusions de Hsu et de Marboe et Bentur.

Avant le processus de mûrissement, les particules d'alumine sont amorphes, ce qui signifie que la taille des cristallites peut être considérée comme étant à peu près égale à zéro. La taille de cristallite après une minute de mûrissement est supérieure à 20 Å dès lors que le pH de mûrissement est supérieur à pH = 7. La dépendance de la taille de cristallite après une minute de mûrissement par rapport au pH est très nette : plus le pH est important, plus la taille de cristallite après une minute de mûrissement est importante. La taille de cristallite après une minute de mûrissement pour les suspensions à 20 g/L d'alumine vaut approximativement 20 Å à pH = 7 et 30 Å à pH = 11. Pour les suspensions à 50 g/L d'alumine, la taille de cristallite après une minute de mûrissement vaut un peu moins de 30 Å pour les pH élevés.

Après la première minute de mûrissement, la taille des cristallites croît lentement. La vitesse de croissance des cristallites dépend des conditions de mûrissement. Nos expériences ont mis en évidence les quelques observations suivantes. Pour les températures de mûrissement en dessous de 75 °C, une augmentation de pH de une unité (pour les pH > 7) semble avoir plus d'influence sur la vitesse de mûrissement qu'une augmentation de 10 °C de la température de mûrissement. Pour les températures de mûrissement supérieures à 75 °C, une augmentation de température de 10 °C aura une influence plus grande sur la vitesse de mûrissement qu'une augmentation de pH de pH = 10 à pH = 11. La vitesse d'agitation du mobile d'agitation et par conséquent la puissance spécifique consommée n'a aucune influence sur la vitesse de mûrissement. Un facteur qui influence la vitesse de mûrissement de façon très importante est la force ionique de la suspension. En effet une augmentation de la concentration en ions sulfates de 23 g/L à 57 g/L augmente la vitesse de mûrissement (le paramètre de croissance volumique A) d'approximativement 50 %.

VI.5.2. Modélisation du mécanisme de mûrissement

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le mûrissement d'Ostwald, un traitement théorique des valeurs obtenues pour le paramètre de croissance volumique A des cristallites est nécessaire. D'après les équations (VI-3) et (VI-4), les expressions littérales du paramètre A sont données par :

- pour une croissance contrôlée par la diffusion :

$$A = \frac{8DV_m^2}{9} \frac{\sigma c_{eq}}{\nu RT} \quad (VI-19)$$

- pour une croissance contrôlée par une réaction de surface du premier ordre :

$$A = \frac{8k_1V_m^2}{9} \frac{\sigma c_{eq}}{\nu RT} \quad (VI-20)$$

- pour une réaction de surface du deuxième ordre :

$$A = \frac{16k_2V_m^3}{9} \left[\frac{\sigma c_{eq}}{\nu RT} \right]^2 \quad (VI-21)$$

La constante cinétique A dépend de la température. Des calculs préliminaires nous ont montré que cette dépendance peut être bien décrite par une relation d'Arrhenius de la forme :

$$A \propto \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (VI-22)$$

où E est l'énergie d'activation globale incorporant la contribution des énergies d'activation de tous les paramètres physico-chimiques. En particulier, D, k₁ et k₂ sont proportionnels à :

$$D \propto \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \quad (VI-23)$$

$$k_2 \propto \exp\left[-\frac{E_{k1}}{RT}\right] \quad (VI-24)$$

$$k_2 \propto \exp\left[-\frac{E_{k2}}{RT}\right] \quad (VI-25)$$

Par ailleurs, la solubilité de la pseudo-boehmite est très sensible à la température. En effet, dans la mesure où le pH est supérieur à 7 pour toutes nos expériences, les ions aluminium en solution Al³⁺ existent sous leur forme alcaline, i.e. Al(OH)₄⁻. On a alors l'équilibre suivant pour des températures supérieures à 65 °C :



La constante d'équilibre de cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\gamma_{\pm} \left(Al(OH)_4^- \right) \left(H^+ \right) = K_b \quad (VI-26)$$

Ainsi, a-t-on :

$$\left(Al(OH)_4^-\right) = c_{eq} = \frac{K_b}{\gamma_{\pm}(H^+)} \quad (VI-27)$$

où γ_{\pm} est la coefficient d'activité moyen.

La dépendance du produit de solubilité K_b envers la température est donnée par l'expression suivante :

$$K_b = K_{b0} \exp\left[-\frac{E_{K_b}}{RT}\right] \quad (VI-28)$$

avec $K_{b0} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ et $E_{K_b} = 64 \, 750 \text{ J mol}^{-1}$ (valeurs obtenues à partir des équations (II-1) à (II-4) et des données thermodynamiques du Chapitre II).

D'où

$$c_{eq} \propto \frac{1}{\gamma_{\pm}[H^+]^4} \exp\left[-\frac{E_{K_b}}{RT}\right] \quad (VI-29)$$

La constante cinétique A dépend également du rapport σ/RT . De nombreux auteurs ont proposé des corrélations pour la détermination de la tension interfaciale (Söhnel et Garside, 1992 ; cf. Chapitre I). A partir de toutes ces corrélations, nous pouvons écrire que :

$$\frac{\sigma}{RT} \propto \ln\left(\frac{C_s}{C_{eq}}\right) \quad (VI-30)$$

où $C_s = \rho_s/M_s$ (mol/m^3). Malgré la dépendance de la solubilité C_{eq} envers la température, l'effet de la variation de la température sur le rapport σ/RT est beaucoup plus faible que l'effet de la variation de la température sur les autres paramètres (k_1 , k_2 , C_{eq} , D) en raison de l'effet d'atténuation du logarithme népérien (éq. (VI-30)). Ainsi, l'énergie d'activation globale donnée par l'équation (VI-22) peut être exprimée comme une somme d'énergies d'activation, en fonction du mécanisme impliqué (cf. équations (VI-19), (VI-20), (VI-21)) :

$$E = E_D + E_{K_b} \quad \text{ou} \quad E = E_{k_1} + E_{K_b} \quad \text{ou} \quad E = E_{k_2} + E_{K_b}^2$$

Généralement, les valeurs de l'énergie d'activation pour la diffusion et pour la réaction chimique sont dans les plages suivantes :

$$5 \, 000 \text{ J/mol} < E_D < 30 \, 000 \text{ J/mol}$$

$$40 \, 000 \text{ J/mol} < E_k < 100 \, 000 \text{ J/mol}$$

Connaissant la valeur de E_{K_b} (donnée ci-dessus) et après avoir obtenu la valeur de E à partir des données expérimentales, il est très aisé de déterminer laquelle des trois équations (VI-19), (VI-20) ou (VI-21) détermine la constante cinétique globale A et, par conséquent, le mécanisme de mûrissement impliqué dans notre cas.

La température est le principal paramètre de procédé contrôlant la constante cinétique A . Néanmoins, deux autres paramètres de procédé, le pH et la force ionique de la solution, influencent la constante cinétique A . Le coefficient de diffusion moléculaire dépend de la concentration de la solution, alors que les constantes de vitesses de réaction k_1 et k_2 ainsi que la solubilité C_{eq} dépendent de la force ionique. A partir de considérations théoriques, nous

n'avons pas pu trouver une équation adéquate corrélant les effets des ces paramètres. Empiriquement, à partir des données expérimentales, il semble que $A \propto \sqrt{I}$ soit une bonne approximation dans le domaine de nos expériences. Par ailleurs, l'équation (VI-30) montre que A est très sensible au pH ($A \propto [H^+]^{-1}$ ou $A \propto [H^+]^{-2}$) mais nos expériences ne confirment pas ces corrélations ; en fait, nous trouvons une influence beaucoup plus modérée. La dépendance de la tension superficielle envers le pH (Eble, 1999) peut expliquer ce fait expérimental. Ainsi, nous utilisons la relation $A \propto [H^+]^q$ (avec q qui doit être déterminé à partir des données expérimentales) pour caractériser l'influence globale du pH sur la constante cinétique A.

A partir du traitement mathématique des données expérimentales, la corrélation suivante est trouvée :

$$A = 10^z \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (\text{VI-31})$$

avec $z = 8.0 + 0.6\sqrt{I} + 0.25pH$ et $E = 72\,300 \text{ J mol}^{-1}$.

La Figure (VI-12) montre un bon accord entre l'équation (VI-31) et les données expérimentales. En définitive, on peut conclure que la valeur de l'énergie d'activation globale montre clairement que le troisième processus dans le mécanisme de mûrissement des particules de pseudo-boehmite, est un processus de mûrissement d'Ostwald, contrôlé par le mécanisme de diffusion. En effet, la différence $E - E_{k_b} = 7\,550 \text{ J mol}^{-1}$ est située dans la plage typique des énergies d'activation caractéristiques des processus de diffusion. Par ailleurs, à partir de l'expression du facteur z, nous trouvons que $q = 0.25$, ce qui prouve que la tension interfaciale est sensible par rapport à la concentration en ions H^+ . En tenant compte des équations (VI-19), (VI-29), (VI-30) et (VI-31), on peut, en première approximation, corréler le dépendance de la tension interfaciale envers le pH par $\sigma \propto [H^+]^{0.75}$.

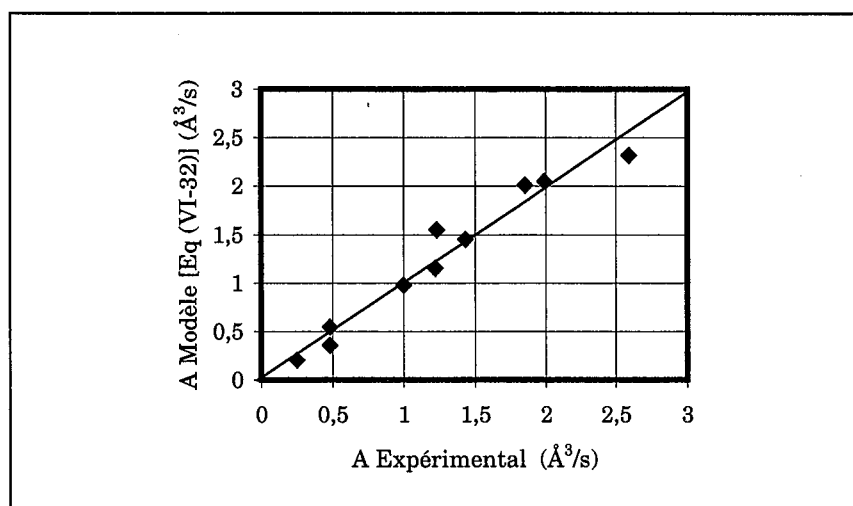


Figure VI-12 : Accord entre les valeurs de A obtenues par le modèle et par l'expérience.

VI.6. CONCLUSIONS

Les expériences réalisées dans le cadre de ce chapitre ont montré que lorsque des particules d'alumine amorphe sont transférées instantanément dans une solution mère à un pH ($\text{pH} > 7$) et à une température ($T > 65^\circ\text{C}$) donnés, un processus de mûrissement s'opère.

Ce processus de mûrissement s'effectue en suivant les mécanismes suivants :

1. La transformation durant les premiers instants du mûrissement d'une phase amorphe en une phase pseudo-cristallisée ayant la composition chimique de la pseudo-boehmite ;
2. Une déshydratation importante des particules de pseudo-boehmite accompagné d'une croissance des cristallites due à un mûrissement d'Ostwald.
3. La croissance des cristallites (initialement trop petits ou trop peu nombreux pour être détectés par les Rayons X) par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald, avec une vitesse dépendant du pH, de la température et de la force ionique de la suspension (concentration en ions sulfates), mais pas de la puissance mécanique d'agitation.

Il ressort de la présente étude que les effets conjugués du pH, de la température et de la force ionique doivent être étudiés pour déterminer les conditions optimales de transformation de particules d'alumine amorphe en pseudo-boehmite.

La force ionique et par conséquent la concentration de la suspension en sulfates semble être un facteur de choix pour accélérer la vitesse de croissance des cristallites ainsi que pour éviter la transformation de la pseudo-boehmite en un autre polymorphe comme par exemple la bayerite.

Des mesures expérimentales de surface spécifique, de volume poreux, de volume microporeux et de teneur en eau des particules en fonction du temps de mûrissement ont été présentées. Un fait remarquable est que la surface spécifique (ainsi que le volume poreux) passe par une valeur maximale durant les 5 à 10 premières minutes du mûrissement. On observe en même temps une diminution significative de la teneur en eau de l'alumine. Ensuite, le mûrissement passe par une deuxième phase durant laquelle le mûrissement d'Ostwald et la diminution de la teneur en eau influencent de façon approximativement égale l'évolution des caractéristiques des particules. Enfin, le mûrissement passe par une troisième et dernière phase durant laquelle la décroissance de la surface spécifique avec le temps de mûrissement devient significative alors que le volume poreux ne décroît que très lentement. On observe en même temps que la diminution de la teneur en eau devient très faible. Cette phase est qualifiée de mûrissement d'Ostwald et est contrôlée par la diffusion.

Le paramètre de croissance volumique A a été déterminé et varie entre 0.25 et $2.59 \text{ \AA}^3 \text{ s}^{-1}$, suivant les conditions de mûrissement. Une corrélation entre le paramètre de croissance volumique A et l'influence du pH, de la température et de la force ionique a été établie. Cette corrélation est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

NOTATIONS

$a(r), a_{eq}$	Activité du soluté en équilibre avec des cristaux de taille r et ∞ , respectivement	-
b	Largeur à mi-hauteur du pic 111 du silicium	degrés
c_1 à c_7	Constantes dans les équations (VI-29) à (VI-31)	-
A, B, K	Constantes de vitesse de mûrissement dans les éq. (VI-5) à (VI-10)	$\text{Å}^3 \text{s}^{-1}$
C	Largeur à mi-hauteur du pic 021 de la pseudo-boehmite	degrés
C_{AS}	Concentration des suspensions en solide	g L^{-1}
$c = c(r)$	Concentration du soluté à l'équilibre avec des cristaux de taille r	mol m^{-3}
c_{eq}	Concentration du soluté à l'équilibre (solubilité)	mol m^{-3}
E_D	Energie d'activation de diffusion	J/mol
E_k	Energie d'activation de réaction chimique	J/mol
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_0	Constante d'Arrhenius pour la loi de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_R	Diamètre de la turbine Rushton	m
H	Hauteur du niveau du liquide à la surverse	m
h	Hauteur de la turbine Rushton au-dessus du fond du réacteur	m
Kb	Constantes d'équilibre dans les équations (24) et (25)	-
k_1	Constante cinétique d'une réaction de surface du premier ordre	s^{-1}
k_2	Constante cinétique d'une réaction de surface du deuxième ordre	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_S	Masse molaire des particules	g mol^{-1}
m_{in}	La masse initiale de l'échantillon d'alumine amorphe placé dans le creuset de la thermobalance (cf. Figure VI-11)	kg
m_1	La masse de l'échantillon correspondant à son état lorsqu'on se trouve au premier plateau (cf. Figure VI-11)	kg
m_2	La masse de l'échantillon correspondant à son état lorsqu'on se trouve au deuxième plateau (cf. Figure VI-11)	kg
n	Constante dépendant du mécanisme de mûrissement dans les équations (VI-6) à (VI-10)	-
P/P_0	Pression relative pour les adsorptions d'azote	-
$p1$	Pourcentage de perte en eau correspondant au premier plateau pour les particules amorphes de la Figure VI-11	%
$p2$	Pourcentage de perte en eau correspondant au deuxième plateau pour les particules amorphes de la Figure VI-11	%
q	Constante dépendant du mécanisme de mûrissement.	-
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
\bar{r}	Taille caractéristique moyenne de cristallite	Å
t	Épaisseur statistique de molécules de N_2 adsorbées à la surface des particules à la pression relative P/P_0 utilisée dans les t-plots	Å
T	Température absolue	K
T_R	Diamètre du réacteur	m

$V_{0.98}$	Volume total de molécules de N ₂ adsorbées (par g d'échantillon analysé) obtenu à la pression d'adsorption relative $P/P_0 = 0.98$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
V_m	Volume molaire	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_p^{total}	Volume (méso-)poreux total	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
z	Facteur apparaissant dans l'équation (VI-31)	-

Lettres grecques

β	Largeur de diffraction pure	radians
γ_{\pm}	Coefficient d'activité ionique moyen	-
\bar{e}	Puissance mécanique moyenne consommée	W kg^{-1}
θ	Angle de diffraction de la DRX	degrés
λ	Longueur d'onde du Rayon X	Å
Λ	Taille de cristallite	Å
ν_+, ν_-	Nombre total, respectivement d'anions et de cations	-
ν	Nombre total d'ions ($= \nu_+ + \nu_-$)	-
ρ_s	Masse volumique des particules	kg m^{-3}
σ	Tension superficielle	J m^{-2}
ϕ_s	Facteur de forme surfacique	-
ϕ_v	Facteur de forme volumique	-

Abbreviations

<i>DTP</i>	Distribution de taille des particules
<i>DRX</i>	Diffraction aux Rayons X

Notation

■	Lacune d'oxyde
---	----------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Baker, B. and R.M. Pearson, "Pseudo-boehmite Water Content and Structure," *J. Catal.*, Vol. 33, pp. 265-278, 1974.
- Calvet, E., P. Boivinet, M. Noel, H. Thibon, A. Maillard and R. Tertian, "Contribution à l'Etude des Gels d'Alumine," *Bull. Soc. Chim. France*, pp. 99-108, 1953.
- Cocke, D.L., E.D. Johnson and R.P. Merrill, "Planar Models for Alumina-Based Catalysts," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 26, pp. 163-231, 1984.
- Eble, A., "Interaction of Kinetics Governing the Precipitation of Nanoparticles", *Proceedings of the 14th International Symposium on Industrial Crystallization*, Cambridge, I.Chem.E., 1999.
- Fitzgerald, J.J., G. Piedra, S.F. Dec, M. Seger and G.E. Maciel, "Dehydration Studies of a High-Surface-Area Alumina (Pseudo-Boehmite) Using Solid State ¹H and ²⁷Al NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, 119, pp. 7832-7842, 1997.
- Ginsberg, H., W. Huttig and H.Z. Stiehl, *Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 318, pp. 238-256, 1962.
- Gruy, F. and M. Cournil, "A New Approach to Ostwald Ripening : Behaviour at Early Stages and Influence of the Grain Connectivity," 13th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, Proceedings, p. 803, 1996.
- Hanitzch, E. and M. Kahlweit., "Ageing of Precipitates," Industrial Crystallization Symposium, Institution of Chemical Engineers, London, p. 130, 1969.
- Harkins, W.D. and G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 595-597, 1944.
- Hellgardt, K. and D. Chadwick, "Effect of pH of Precipitation on the Preparation of High Surface Aluminas from Nitrate Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 405-411, 1998.
- Hsu, P.H., "Effects of Salts on the Formation of Bayerite versus Pseudoboehmite," *Soil Sci.*, Vol. 103, pp. 101-110, 1967.
- Johnson, M.F.L. and J. Mooi, "The Origin and Type of Pores in Alumina Catalysts," *J. Catal.*, Vol. 10, pp. 342-354, 1968.
- Jungers, J.C., J.C. Balacéanu, F.Coussebant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. Leprince, G.E. Limido, "Cinétique Chimique Appliquée", Société des Editions Technip, 1958.

Kahlweit, M., "Ostwald Ripening of Precipitates," *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 5, pp. 1-35, 1975.

Klug, H.P. and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, New York, John Wiley and Sons, 2nd Ed., 1974.

Lippens, B.C., *Structure and Texture of Aluminas*, PhD Thesis, Uitgeverij Waltman-Delft, 1961.

Lippens, B.C. and J.J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Ed. B.G. Linsen, Acad. Press, London-N.-Y., 1970.

Marboe, E.C. and S. Bentur, "A New Interpretation of the Aging of Aluminum Hydroxide Gel," *Silicates Ind.*, Vol. 26, pp. 389-399, 1961.

Misra, C., *Industrial Alumina Chemicals*, Alcoa Technical Center, ACS Monograph 184, 1986.

Mullin, J.W., J.D. Murphy, O. Söhnel and G. Spoor, "Aging of Precipitated Magnesium Hydroxide," *Ind Chem. Eng. Res.*, Vol. 28, pp. 1725-1730, 1989.

Nyvt, J., O. Söhnel, M. Matuchova and M. Broul, *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Chemical Engineering Monographs 19, Elsevier, Amsterdam, 1985.

Ono, T. and Y. Oghuchi, "Control of the Pore Structure of Porous Alumina," *Preparation of Catalysts III*, Poncelet G., Grange P., Jacobs P.A. (Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 631-641, 1983.

Papée, P., R. Tertian et R. Biais, "Recherches sur la Constitution des Gels et Hydrates Cristallisés d'Alumine," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Vol. 10, pp. 1301-1310, 1958.

Söhnel, O. and J. Garside, *Precipitation : Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992.

Villieras, F., Personal communication, 1999.

Wefers, K. and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Technical Paper N° 19, Aluminum Company of America, Alcoa Center, PA, 1987.



Chapitre VII

Simulation des écoulements, du mélange et de la précipitation

Pour les opérations industrielles de précipitation, le contrôle du niveau local de la sursaturation est primordial pour produire de façon reproductible des particules avec des propriétés spéciales (cf. Chapitres I et V). La géométrie du réacteur, la concentration des réactifs et l'efficacité du mélange sont des facteurs d'une grande importance pour déterminer la distribution de la sursaturation dans le réacteur. Leur rôle provient de la compétition entre les cinétiques de réaction, de nucléation et de croissance d'un côté et de la manière de mélanger les réactifs et de l'efficacité de ce mélange de l'autre. Au cours de ces 5 dernières années, l'application de la CFD aux problèmes d'écoulements complexes a généré un intérêt croissant mais il y a très peu de publications sur l'application de la CFD à la précipitation (Van Leeuwen et coll., 1995 ; Seckler et coll., 1996 ; Wei and Garside, 1997 ; Baldyga and Orciuch, 1997 ; Al-Rashed and Jones, 1999).

Dans ce chapitre des simulations numériques ont été réalisées sur le Réacteur à Disque Tournant. Les effets de l'influence de la concentration des réactifs, de la vitesse d'agitation et de la position des tubes d'alimentation ont été étudiés et comparés aux résultats expérimentaux. Ceci doit permettre de faire des extrapolations et d'adapter rapidement les conditions opératoires afin d'obtenir des produits avec des propriétés spéciales.

Chapitre VII

Simulation des écoulements, du mélange et de la précipitation

Les écoulements de fluides visqueux sont régis par les équations de Navier-Stokes. La simulation numérique de ces écoulements est un défi majeur en raison de la complexité des phénomènes physiques impliqués, notamment la turbulence et la précipitation. Les méthodes de simulation sont classées en deux grandes catégories : les méthodes de différences finies (FD), les méthodes de volumes finis (FV) et les méthodes de éléments finis (FE). Les méthodes de volumes finis sont particulièrement adaptées pour la simulation des écoulements en présence de interfaces et de surfaces mobiles, telles que les gouttelettes de pluie ou les cristaux de glace. Les méthodes de différences finies sont souvent utilisées pour les écoulements en géométries simples, tandis que les méthodes de éléments finis sont plus adaptées pour les géométries complexes. La simulation des écoulements turbulents est un défi majeur en raison de la large gamme d'échelles de longueur caractéristiques. Les méthodes de simulation sont classées en deux grandes catégories : les méthodes de moyennes temporelles (RANS) et les méthodes de simulation directe (DNS). Les méthodes de moyennes temporelles sont plus adaptées pour les écoulements turbulents à grande échelle, tandis que les méthodes de simulation directe sont plus adaptées pour les écoulements turbulents à petite échelle. La simulation des écoulements en présence de précipitation est un défi majeur en raison de la complexité des phénomènes physiques impliqués, notamment la turbulence et la précipitation. Les méthodes de simulation sont classées en deux grandes catégories : les méthodes de différences finies (FD) et les méthodes de volumes finis (FV). Les méthodes de volumes finis sont particulièrement adaptées pour la simulation des écoulements en présence de interfaces et de surfaces mobiles, telles que les gouttelettes de pluie ou les cristaux de glace. Les méthodes de différences finies sont souvent utilisées pour les écoulements en géométries simples, tandis que les méthodes de éléments finis sont plus adaptées pour les géométries complexes. La simulation des écoulements turbulents est un défi majeur en raison de la large gamme d'échelles de longueur caractéristiques. Les méthodes de simulation sont classées en deux grandes catégories : les méthodes de moyennes temporelles (RANS) et les méthodes de simulation directe (DNS). Les méthodes de moyennes temporelles sont plus adaptées pour les écoulements turbulents à grande échelle, tandis que les méthodes de simulation directe sont plus adaptées pour les écoulements turbulents à petite échelle. La simulation des écoulements en présence de précipitation est un défi majeur en raison de la complexité des phénomènes physiques impliqués, notamment la turbulence et la précipitation.

VII.1. MODELISATION MATHÉMATIQUE DE LA PRÉCIPITATION

VII.1.1. Principe de la modélisation

Afin de modéliser un procédé de précipitation, il faut faire un bilan en tout point du réacteur sur les extensités suivantes :

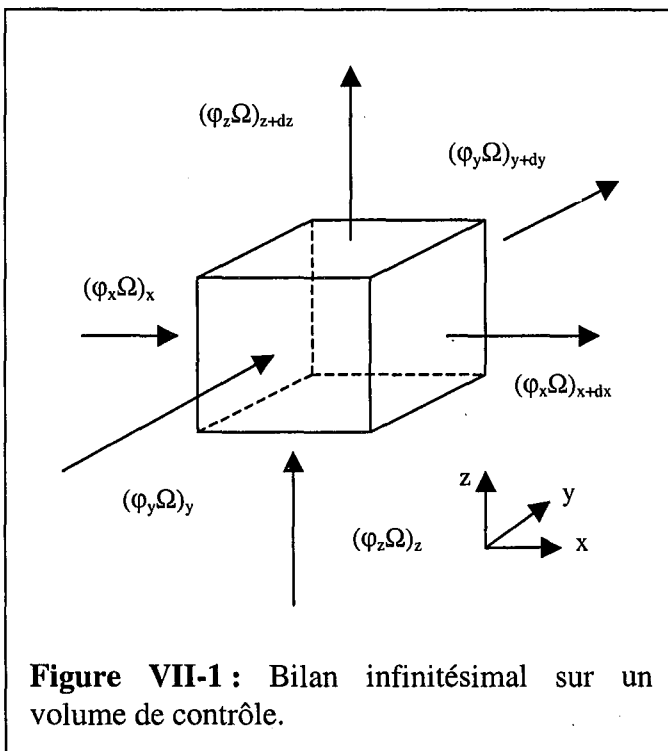
- Masse
- Quantité de mouvement
- Espèces chimiques en solution
- Quantité de chaleur (éventuellement)
- Moments de la distribution de taille des particules

Afin de faire un bilan sur chacune des extensités précédentes, il faut affecter un maillage à la géométrie du réacteur. Ce maillage doit être le plus judicieux possible de telle sorte que le résultat soit indépendant de la taille des cellules du maillage. Ensuite, il faut résoudre les bilans en chacun des points du maillage.

VII.1.2. Equations de bilan

Les équations de bilan peuvent s'écrire d'une façon très générale. Dans l'équation bilan générale apparaissent toujours les quatre termes suivants :

1. Un terme d'accumulation
2. Un terme convectif
3. Un terme diffusif
4. Un terme source



Définissons une extensité spécifique ϕ (i.e. par unité de masse) et un flux d'extensité $\bar{\phi}$ (i.e. par unité de surface et de temps). Le flux d'extensité se décompose en deux termes : le flux d'extensité diffusif et le flux d'extensité convectif. Ceux-ci s'écrivent :

Convectif :

$$\bar{\phi} = \rho \phi \bar{u} \quad (\text{VII-1})$$

Diffusif :

$$\bar{\phi} = -\lambda \text{grad}V \quad (\text{VII-2})$$

avec : V : potentiel

λ : conductivité

que l'on peut encore noter :

$$\bar{\phi} = -\Gamma \text{grad}\phi \quad (\text{VII-3})$$

avec : C : capacité d'extensité

Γ : diffusivité spécifique

$$d\phi = CdV$$

L'équation de bilan générale sur un volume de contrôle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho \bar{u} \phi) - \text{div}(\Gamma \overrightarrow{\text{grad}} \phi) = S_\phi \quad (\text{VII-4})$$

avec S_ϕ terme source de ϕ par unité de volume.

Le Tableau VII-1 résume les grandeurs intervenant dans l'équation de bilan générale appliqué aux conservations de matière, de chaleur et de quantité de mouvement.

Equation	Extensité ϕ	Potentiel V	Flux ϕ	Conductivité λ	Capacité C	Source S_ϕ
Transfert de matière (constituant k)	n_k (mol) m_k (kg)	C_k (mol/m ³) ρ_k (kg/m ³)	ϕ_k^* (mol m ⁻² s ⁻¹) ϕ_k (kg m ⁻² s ⁻¹)	D_k (m ² /s)	$1/\rho$ (m ³ /kg)	Réaction chimique
Transfert de chaleur	Enthalpie H (Joules)	Température T (K)	ϕ (W/m ²)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Réaction chimique, Chgt. de phase, ...
Transfert de quantité de mouvement	μ (kg m s ⁻¹)	Vitesse u (m/s)	Contrainte de frottement τ (N/m ²)	μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	1	Gradient de pression, ...

Tableau VII-1 : Grandeurs intervenant dans les équations de transfert de matière, de chaleur et de quantité de mouvement.

VII.2. RAPPELS SUR LA TURBULENCE

VII.2.1. Décomposition de Reynolds

Dans un écoulement turbulent, les propriétés du fluide et les variables caractéristiques de l'écoulement varient avec le temps. On peut alors pratiquer sur les propriétés du fluide ainsi que sur les variables caractéristiques de l'écoulement une décomposition de Reynolds, c'est-à-dire une somme entre une composante moyenne et une composante fluctuante. Par exemple, si on mesure la vitesse instantanée u en fonction du temps en un point donné, on constate que la valeur de u est aléatoire bien que l'on puisse définir pour un intervalle de temps Δt suffisamment long une vitesse moyenne :

$$\bar{u} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u dt \quad (\text{VII-5})$$

Ainsi, la valeur instantanée de la variable u du vecteur vitesse peut être décomposée en une valeur moyenne et une composante fluctuante sous la forme :

$$u = \bar{u} + u' \quad (\text{VII-6})$$

où u' est la composante de vitesse fluctuante aléatoire de l'ordre de 10 % de \bar{u} avec par définition : $\overline{u'} = 0$.

On définit de la même manière n'importe quelle propriété de l'écoulement (température, masse volumique, concentration, ...).

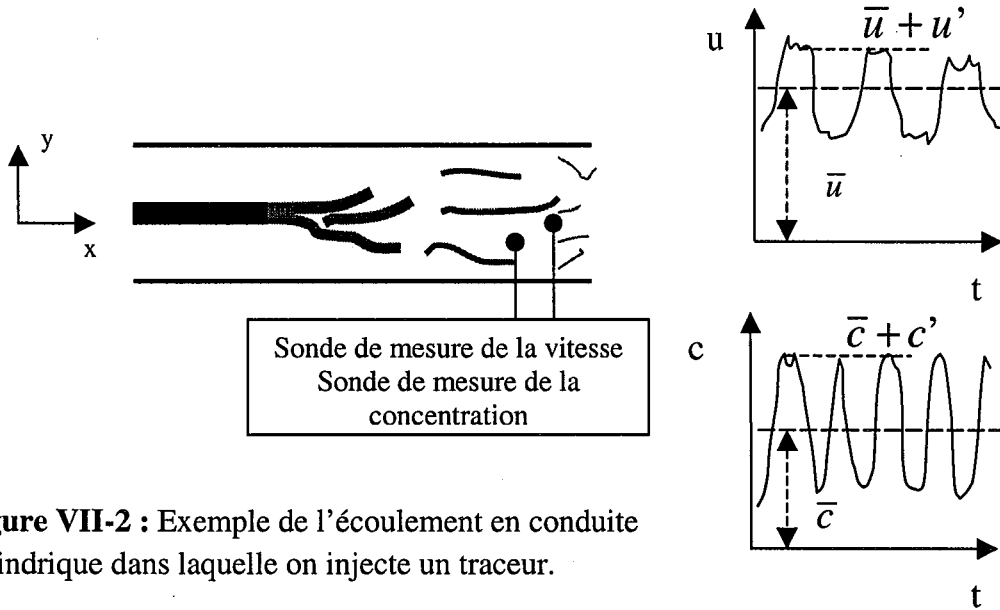


Figure VII-2 : Exemple de l'écoulement en conduite cylindrique dans laquelle on injecte un traceur.

VII.2.2. Parcours de mélange

En régime laminaire, ce sont les molécules qui se déplacent ; en régime turbulent, ce sont des paquets de molécules ou agrégats de taille plus ou moins importante, animés d'un mouvement tourbillonnaire, qui s'érodent au contact du fluide avoisinant, s'amenuisent, disparaissent puis se reforment (Midoux, 1985). On définit alors le parcours de mélange l_m comme la distance que peut parcourir un tel agrégat avant de perdre son individualité. Prandtl définit le parcours de mélange l_m par :

$$u' = l_m \frac{d\bar{u}}{dy} \quad (\text{VII-7})$$

c'est-à-dire que la vitesse fluctuante suivant x est de l'ordre de grandeur de la différence des vitesses moyennes des couches séparées par la distance l_m .

Prandtl suppose que la turbulence est isotrope, c'est-à-dire que les moyennes quadratiques des vitesses fluctuantes sont égales dans toutes les directions :

$$\tilde{u}' = \tilde{v}' = \sqrt{u'^2} = \sqrt{v'^2} = \tilde{u}'_t \quad (\text{VII-8})$$

\tilde{u}'_t est appelée vitesse quadratique moyenne fluctuante turbulente.

A partir de là, on est amené à définir un coefficient de viscosité turbulente par (Midoux, 1985) :

$$\mu_t = \rho l_m \tilde{u}'_t \quad (\text{VII-9})$$

VII.2.3. Isotropie locale de Kolmogorov

Si localement la turbulence est isotrope, alors on a : $\tilde{u}' = \tilde{v}' = \tilde{w}' = \tilde{u}'_i$.

L'énergie cinétique turbulente transportée en moyenne par unité de masse du fluide est alors donnée par :

$$k = \frac{1}{2} (\tilde{u}'^2 + \tilde{v}'^2 + \tilde{w}'^2) = \frac{3}{2} \tilde{u}'_i^2 \quad (\text{VII-10})$$

La puissance mécanique dissipée en moyenne par unité de masse du fluide est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\tilde{u}'^2 + \tilde{v}'^2 + \tilde{w}'^2) = -\frac{3}{2} \frac{d}{dt} \tilde{u}'_i^2 \quad (\text{VII-11})$$

Soit l la dimension d'un agrégat. On définit alors un nombre de Reynolds d'agrégat par :

$$Re_l = \frac{l \tilde{u}'_i}{\nu} \quad (\text{VII-12})$$

- Si Re_l est grand, les forces d'inertie prédominent. Les tourbillons correspondants apparaissent alors comme des transporteurs d'énergie, la puissance mécanique dissipée à ce niveau étant relativement faible, cette puissance est essentiellement transmise.
- Pour $1 < Re_l < 10$ environ, les forces de viscosité prennent de l'importance. Les agrégats correspondants, qui représentent la structure fine de la turbulence, apparaissent comme des dissipateurs de l'énergie cinétique en chaleur. Ce sont les gros agrégats, véhicules d'énergie, qui ré-énergétisent en continu, par transfert de quantité de mouvement ces petits agrégats.
- $Re_l = 1$ est considéré par Kolmogorov comme la taille limite des plus petits agrégats observables. l est alors identique à l_K , appelée échelle de Kolmogorov de la turbulence.

Par l'analyse dimensionnelle, Kolmogorov définit (Midoux, 1985) :

$$\text{Une échelle de longueur : } l_K = \left[\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad (\text{VII-13})$$

$$\text{Une échelle de vitesse : } \tilde{u}'_K = [\nu \varepsilon]^{1/4} \quad (\text{VII-14})$$

$$\text{Une échelle d'énergie : } \varepsilon = \frac{\tilde{u}'_K^3}{l_K} \quad (\text{VII-15})$$

Par exemple, dans un réacteur agité où on dissipe 1 kW/m^3 avec $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, on a :

$$\varepsilon = 1 \text{ W/kg} \quad l_K = 31 \text{ } \mu\text{m} \quad \tilde{u}'_K = 0.031 \text{ m/s}$$

VII.2.4. Le modèle k - ε

Pour un régime turbulent et afin de simuler des écoulements industriels, les équations de Navier-Stokes pour les composantes de vitesse moyenne doivent souvent être résolues en trois dimensions. Par ailleurs, des équations permettant de calculer les contraintes supplémentaires dues aux fluctuations doivent être ajoutées au système. Ces équations sont

couramment appelées “équations de fermeture”. Avec la mise en œuvre d’ordinateurs de plus en plus rapides, la résolution en trois dimensions d’écoulements turbulents est devenue possible et réalisable dans la dernière décennie du XX^{ème} siècle ...

Les équations de fermeture les plus utilisées dans la littérature, ainsi que dans les codes commerciaux tels que FLUENT, sont basés sur l’analyse de l’écoulement turbulent dans un tube cylindrique. Le modèle le plus classique est le modèle $k-\varepsilon$. Le modèle $k-\varepsilon$ est un modèle de viscosité turbulente introduit au début des années soixante-dix, alors que les gros calculateurs scientifiques n’existaient pas, par Spalding et ses collaborateurs (Launder et Spalding, 1972). Pour un fluide incompressible et newtonien, les équations à résoudre pour les vecteur vitesse moyenne \vec{V} sont (Saadtjian, 1993) :

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (\text{VII-16})$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} \right] = -\nabla P + \nabla \cdot \mu_e \nabla \vec{V} \quad (\text{VII-17})$$

$$\rho \left[\frac{\partial k}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla k \right] = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (\text{VII-18})$$

$$\rho \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \varepsilon \right] = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P^* - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (\text{VII-19})$$

avec les définitions suivantes pour la viscosité turbulente, μ_t et le terme de production de k , noté P_k :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{VII-20})$$

$$\begin{aligned} \frac{P_k}{2\mu_t} = & \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{VII-21})$$

où $\vec{V} = (u, v, w)$ est le vecteur vitesse moyenne, P la pression, ρ la masse volumique du fluide, $\mu_e = \mu + \mu_t$ la viscosité totale, k l’énergie cinétique turbulente et ε la dissipation d’énergie cinétique turbulente. Dans ce modèle empirique, les constantes (obtenues expérimentalement) employées de façon classique dans les codes et dans le code FLUENT en particulier sont :

$$C_\mu = 0.09 \quad \sigma_k = 1.00 \quad \sigma_\varepsilon = 1.30 \quad C_{\varepsilon 1} = 1.44 \quad C_{\varepsilon 2} = 1.92$$

Ce système est à résoudre dans tout le domaine sauf au voisinage des parois puisque, dans cette zone, l’écoulement est laminaire. En général, l’interpolation entre la paroi (où la vitesse est nulle) et la frontière où le régime hydrodynamique devient turbulent s’effectue à l’aide d’une loi de paroi logarithmique. La relation de Reichardt, valable dans la sous-couche laminaire ainsi que dans la zone logarithmique est (Saadtjian, 1993) :

$$\frac{u_w}{u_*} = 2.5 \ln(1 + 0.4y^+) + 7.8 \left(1 - \exp\left(-\frac{y^+}{11}\right) - \frac{y^+}{11} \exp(-0.33y^+) \right) \quad (\text{VII-22})$$

où u_w est la vitesse moyenne à la frontière et u_* la vitesse de frottement à la paroi :

$$y^+ = \frac{yu_*}{\nu} \quad (\text{VII-23})$$

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_P}{\rho}} \quad (\text{VII-24})$$

Les difficultés les plus importantes rencontrées pour converger vers une solution proviennent du très fort couplage entre k et ε et de la forte non-linéarité des termes source. Par ailleurs, les fluctuations de vitesse ne correspondent pas toujours à la réalité (Saadtjian, 1993).

VII.2.5. Règles de calcul

Lorsque l'on réalise une décomposition de Reynolds à une grandeur physique, on réalise souvent une moyennation temporelle en appliquant l'équation (VII-5). Il faut alors tenir compte des règles de calcul suivantes :

$$\overline{u'} = 0 \quad (\text{VII-25})$$

$$\overline{u + v} = \overline{u} + \overline{v} \quad (\text{VII-26})$$

$$\overline{u v} = \overline{u v} \quad (\text{VII-27})$$

$$\frac{\partial \overline{u}}{\partial t} = \frac{\partial \overline{u}}{\partial t} \quad (\text{VII-28})$$

Ces règles conduisent aux conséquences importantes suivantes :

$$\overline{u} = \overline{\overline{u} + u'} = \overline{\overline{u}} + \overline{u'} = \overline{u} \quad (\text{VII-29})$$

$$\overline{u v'} = \overline{u v'} = 0 \quad (\text{VII-30})$$

$$uv = \overline{u v} + \overline{u' v'} \text{ avec } \overline{u' v'} \neq 0 \quad (\text{VII-31})$$

VII.3. MISE EN EQUATION DE LA PRECIPITATION

La notation tensorielle est à présent adoptée pour plus de lisibilité (Rodi, 1984 ; Saadtjian, 1993).

VII.3.1. Hypothèses adoptées pour la modélisation

Afin de simplifier les problèmes, un certain nombre d'hypothèses doivent être effectuées. Ces hypothèses simplificatrices sont présentées et justifiées, si nécessaire dans ce paragraphe.

1. Le modèle k - ε est utilisé pour simuler l'hydrodynamique du réacteur. On a choisi ce modèle de turbulence car il est facilement utilisable et a été de très loin le plus souvent appliqué pour simuler les écoulements pour des problèmes de simulations de précipitations (Van Leeuwen et coll., 1995 ; Seckler et coll., 1996 ; Wei et Garside, 1997 ; Baldyga et Orciuch, 1997).
2. La turbulence est supposée isotrope (utilisation du modèle k - ε).

3. Les termes fluctuants dans la nucléation, la croissance et les réactions chimiques (r_N' , σ' et R_r') sont négligés.
4. La présence des particules n'affecte pas l'hydrodynamique. Cette hypothèse se justifie par le fait que les particules sont de petite taille (inférieures à 40 μm , or il est généralement accepté que les particules inférieures à 50 μm sont traceurs du fluide). De plus, la concentration en particules n'est pas très élevée (au maximum 60 g/L, ce qui donne un concentration de 6 % massique et de 2 % volumique car le volume massique des particules de pseudo-boehmite est de 3014 kg/m^3).
5. On ne tient compte que de la nucléation primaire homogène. Ceci se justifie par les très hauts niveaux de sursaturation.
6. La vitesse de croissance est supposée être dépendante de la taille des particules car, comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre ainsi que dans l'Annexe A7, la croissance cristalline a lieu en régime diffusionnel.
7. L'agglomération et la brisure des particules sont négligées. En réalité, les particules de pseudo-boehmite ont une très grande tendance à agglomérer. Donc, ne pas tenir compte de l'agglomération fausse les résultats. En revanche, au Chapitre V, on a vu qu'on pouvait prévoir avec une bonne précision la taille moyenne des agglomérats ainsi que le coefficient de variation en fonction de la géométrie du réacteur et des conditions opératoires.

VII.3.2. Equation de continuité

L'équation dite de continuité est en fait l'équation de conservation de la masse globale du fluide. En régime permanent, pour un fluide incompressible, sans terme source, on obtient (Cette équation est la même que l'équation (VII-16)) :

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{(VII-32)}$$

VII.3.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement

L'équation de la conservation de quantité de mouvement écrite avec les composantes moyennes et fluctuantes donne en régime permanent (Rodi, 1984, Seckler, 1995) :

$$\frac{\partial \overline{\rho u_i u_j}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\rho u_i' u_j'}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_j} + \rho g_j \quad \text{(VII-33)}$$

Le terme $\frac{\partial \overline{\rho u_i' u_j'}}{\partial x_i}$ dans l'équation (VII-33) concerne les "tenseurs de Reynolds", $-\overline{\rho u_i' u_j'}$, qui, dans le code FLUENT sont remplacés par des grandeurs moyennées dans le temps grâce au modèle $k-\varepsilon$.

VII.3.4. Equation de conservation des espèces chimiques en solution

La loi de conservation de la masse est appliquée à toutes les espèces chimiques (réactifs) r dans la phase liquide afin de décrire les concentrations locales (Bird et al., 1960 ; Rodi, 1984 ; Seckler, 1995).

$$\frac{\partial \overline{\rho u_i X_r}}{\partial x_i} + \frac{\partial (\overline{\rho u_i' X_r'})}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_r \frac{\partial \overline{X_r}}{\partial x_i} \right) + \overline{R_r} + \overline{R_r'} \quad (\text{VII-34})$$

où X_r est la fraction massique de l'espèce chimique r dans la phase fluide et R_r le terme de réaction chimique (i.e. le terme source). R_r est exprimé en $[\text{kg}/\text{m}^3 \text{ s}]$.

Le terme $\overline{\rho u_i' X_r'}$ dans l'équation (VII-34) représente le transport turbulent de la masse. Afin de calculer cette quantité, une approche semi-empirique est adoptée (Bird et al., 1960) et est fondée sur une analogie avec la loi de Fick pour la diffusion :

$$\overline{\rho u_i' X_r'} = - \frac{\mu_t}{Sc_{\pi}} \frac{\partial \overline{X_r}}{\partial x_i} \quad (\text{VII-35})$$

$$Sc_{\pi} = \frac{\mu_t}{D_{\pi} \rho} \quad (\text{VII-36})$$

La viscosité turbulente μ_t est calculée grâce au modèle de turbulence $k-\varepsilon$ et le nombre de Schmidt turbulent correspondant pour l'espèce chimique k (Sc_{kt}) est supposée être égale à 0.7 pour toutes les espèces chimiques.

Le terme de réaction chimique R_r est entièrement déterminé par la cinétique de précipitation (i.e. la cinétique de nucléation R_N et la cinétique de croissance G). Le terme de réaction chimique sera explicité dans un paragraphe suivant.

Le terme $\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_r \frac{\partial \overline{X_r}}{\partial x_i} \right)$ dans l'équation (VII-34), qui représente le transport par diffusion moléculaire est négligé, car ce terme est généralement beaucoup plus petit que le terme de transport turbulent (Seckler, 1995).

Le terme $\overline{R_r'}$ représentant la contribution turbulente du flux de consommation ou de production par réaction chimique est simplement négligé.

On obtient finalement l'équation simplifiée (VII-37) pour la conservation des espèces chimiques en solution :

$$\frac{\partial \overline{\rho u_i X_r}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{Sc_{\pi}} \frac{\partial \overline{X_r}}{\partial x_i} \right) = \overline{R_r} \quad (\text{VII-37})$$

VII.3.5. Moments de la distribution de taille des particules

En précipitation, la distribution de taille des particules peut être exprimée en terme de densité de population, n , qui est une variable fonction du temps, de l'espace et de la taille de particule. Par définition, la densité de population est le nombre de particules avec une taille

caractéristique dans l'intervalle de taille L et $L+dL$ à la position (x, y, z) , au temps t , par taille de particule et par unité de volume du réacteur. L'équation de conservation des particules, également appelée bilan de population, peut être écrite à l'aide de la densité de population n grâce à l'équation suivante (Randolf et Larson, 1988) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial u_i n}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial L}(Gn) = r_N \delta(L - L^*) \quad (\text{VII-38})$$

où δ est le symbole de Kronecker.

Localement, la distribution de taille des particules peut être caractérisée par les équations des moments (Randolf et Larson, 1988). Le moment d'ordre p est défini par l'équation suivante :

$$m_p = \int_0^{\infty} n L^p dL \quad (\text{VII-39})$$

Soit p l'ordre du moment et L^* la taille des nucléi générés par la nucléation. On suppose que la vitesse de croissance dépend de la taille L des particules suivant une loi du type $G = \alpha\sigma/L$ (voir ci-après et cf. Annexe A7). Les quatre premiers moments de la DTP s'écrivent (cf. Annexe A8) :

$$p = 0 \quad \frac{\partial u_i m_0}{\partial x_i} = r_N \quad (\text{VII-40})$$

$$p = 1 \quad \frac{\partial u_i m_1}{\partial x_i} = \alpha\sigma m_{-1} + r_N L^* \quad (\text{VII-41})$$

$$p = 2 \quad \frac{\partial u_i m_2}{\partial x_i} = 2\alpha\sigma m_0 + r_N (L^*)^2 \quad (\text{VII-42})$$

$$p = 3 \quad \frac{\partial u_i m_3}{\partial x_i} = 3\alpha\sigma m_1 + r_N (L^*)^3 \quad (\text{VII-43})$$

Les moments de la distribution sont directement reliés aux propriétés de la distribution. Les quatre premiers moments représentent ainsi :

- La concentration en nombre par unité de volume de suspension $N = m_0$
- La longueur totale des particules par unité de volume de suspension $L = m_1$
- La surface totale des particules par unité de volume de suspension $A = k_A m_2$
- La fraction massique des particules $X_p = \frac{\rho_c}{\rho} \phi_V m_3$

Dans la mesure où le troisième moment m_3 et la fraction massique en particules X_p sont directement liés, l'équation du troisième moment constitue l'équation de la conservation de la masse pour le solide.

La taille moyenne en volume L_{moy} de la distribution de taille des particules peut être calculé à partir de la distribution des moments (Wei et Garside, 1997) :

$$L_{\text{moy}} = [m_3 / m_0]^{1/3} \quad (\text{VII-44})$$

Les dérivées par rapport à x_i dans les équations (VII-40) à (VII-43) représentent le transport par convection des moments. Le terme r_N (vitesse de nucléation) dans l'équation (VII-40) traduit les changements locaux de m_0 , c'est-à-dire du nombre de particules en suspension générés par la nucléation. Les termes avec le facteur $\alpha\sigma$ dans les équations (VII-42) et (VII-44) expriment les changements locaux dus à la croissance cristalline.

Les conditions aux limites pour les équations (VII-40) à (VII-43) sont un flux des moments égal à zéro à travers toutes les parois du réacteur.

Une décomposition de Reynolds des moments (m_0, m_1, m_2, m_3) et des cinétiques de nucléation et de croissance (r_N et $G = \alpha\sigma/L$) appliquée aux équations (VII-40) à (VII-43) suivie d'une moyennation temporelle (application de l'équation (VII-5)) donne les équations suivantes :

$$p = 0 \quad \frac{\partial \overline{u_i m_0}}{\partial x_i} - \frac{\partial (-\overline{u_i' m_0'})}{\partial x_i} = \overline{r_N} + \overline{r_N'}, \quad (\text{VII-45})$$

$$p = 1 \quad \frac{\partial \overline{u_i m_1}}{\partial x_i} - \frac{\partial (-\overline{u_i' m_1'})}{\partial x_i} = \alpha(\overline{\sigma m_{-1}} + \overline{\sigma' m_{-1}'}) + (\overline{r_N} + \overline{r_N'})L^* \quad (\text{VII-46})$$

$$p = 2 \quad \frac{\partial \overline{u_i m_2}}{\partial x_i} - \frac{\partial (-\overline{u_i' m_2'})}{\partial x_i} = 2\alpha(\overline{\sigma m_0} + \overline{\sigma' m_0'}) + (\overline{r_N} + \overline{r_N'})(L^*)^2 \quad (\text{VII-47})$$

$$p = 3 \quad \frac{\partial \overline{u_i m_3}}{\partial x_i} - \frac{\partial (-\overline{u_i' m_3'})}{\partial x_i} = 3\alpha(\overline{\sigma m_1} + \overline{\sigma' m_1'}) + (\overline{r_N} + \overline{r_N'})(L^*)^3 \quad (\text{VII-48})$$

Les règles de calcul appliquées ici sont explicitées par les équations (VII-25) à (VII-31).

Les termes $\frac{\partial (-\overline{u_i' m_p'})}{\partial x_i}$ dans les équations (VII-45) à (VII-48) représentent le transport convectif du moment d'ordre p m_p le long de l'axe x_i dû aux fluctuations turbulentes.

Les termes $\overline{r_N'}$ et $\overline{\sigma'}$ représentent les contributions turbulentes aux termes sources des moments m_p . Ces termes ne sont pas connus en général et pour cette raison se pose le "problème de fermeture". Par analogie avec l'hypothèse de Boussinesq (et également par analogie avec l'approche utilisée pour la conservation des espèces chimiques), on peut écrire :

$$-\overline{u_i' m_p'} = \frac{v_i}{Sc_{pt}} \frac{\partial \overline{m_p}}{\partial x_i} \quad (\text{VII-49})$$

A ce stade de la modélisation, on fait quatre hypothèses simplificatrices importantes :

1. Les particules ont la même vitesse locale que la phase fluide.
2. Les particules ont un nombre de Schmidt turbulent égal à celui des espèces dissoutes ($Sc_{pt} = 0.7$ pour $p = 0, 1, 2$ et 3).
3. Les termes $\overline{r_N'}$, $\overline{r_N'}(L^*)^p$ sont nuls (cf. éq. (VII-25)).
4. Les termes $\overline{\sigma' m_{p-2}'}$ sont simplement négligés.
5. Le moment m_1 peut être approché en supposant que les cristallites de pseudo-boehmite ne croissent pas beaucoup. La taille caractéristique des particules, comprise entre L^* et la

taille maximale de la distribution, peut alors être approchée par la valeur moyenne L_{moy} , suivant l'expression suivante :

$$m_{-1} = \int_0^{\infty} \frac{n(L)}{L} dL \approx \frac{1}{L_{moy}} \int_0^{\infty} n(L) dL \quad (VII-50)$$

$$= \frac{m_0}{L_{moy}} = \frac{m_0^{4/3}}{m_3^{1/3}}$$

On obtient finalement les équations simplifiées (VII-51) à (VII-54) pour les moments de la DTP :

$$p = 0 \quad \frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_0}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_i}{Sc_{0i}} \frac{\partial \bar{m}_0}{\partial x_i} \right) = \bar{r}_N \quad (VII-51)$$

$$p = 1 \quad \frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_1}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_i}{Sc_{1i}} \frac{\partial \bar{m}_1}{\partial x_i} \right) = \alpha \sigma \frac{\bar{m}_0^{4/3}}{m_3^{1/3}} + \bar{r}_N L^* \quad (VII-52)$$

$$p = 2 \quad \frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_2}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_i}{Sc_{2i}} \frac{\partial \bar{m}_2}{\partial x_i} \right) = 2\alpha \sigma \bar{m}_0 + \bar{r}_N (L^*)^2 \quad (VII-53)$$

$$p = 3 \quad \frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_3}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_i}{Sc_{3i}} \frac{\partial \bar{m}_3}{\partial x_i} \right) = 3\alpha \sigma \bar{m}_1 + \bar{r}_N (L^*)^3 \quad (VII-54)$$

Les équations de transport des espèces chimiques (VII-37) et des moments (VII-51) à (VII-54) ont des formes et des dimensionnalités totalement similaires et peuvent par conséquent être résolues numériquement de façon identique.

VII.4. SIMULATION NUMERIQUE

VII.4.1. Choix du maillage

Seule la Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant a été simulée car tous les phénomènes de mélange et de précipitation qui nous intéressent ici ont lieu dans cette zone du RDT. De par la géométrie cylindrique du RDT et à cause des quatre alimentations latérales disposées de façon symétrique autour du tube d'alimentation central, on peut réduire la géométrie à un quart de la géométrie complète. Cette géométrie réduite est alors caractérisée par deux plans de symétrie cyclique et un tube d'alimentation latéral disposé exactement au centre des deux plans de symétrie cyclique (cf. Figure VII-3).

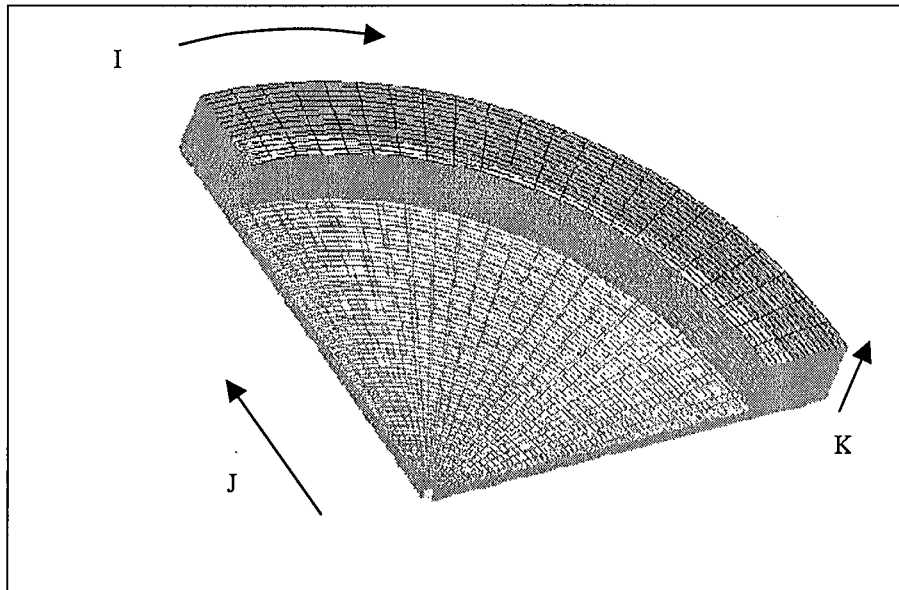


Figure VII-3 : Maillage affecté à la Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant.

Le maillage 3D est constitué de $24 \times 77 \times 62$ cellules de la façon suivante :

- Suivant la direction I : 24 mailles, c'est-à-dire 1 maille par écart angulaire de 0.0714 radians, ce qui correspond à un quart de cercle.
- Suivant la direction J : 77 mailles, c'est-à-dire 1 maille par millimètre, ce qui correspond à un rayon de réacteur de 75.0 mm.
- Suivant la direction K : 62 mailles, c'est-à-dire 1 maille par 0.20 millimètres, ce qui correspond à une hauteur du disque de 2.0 mm au-dessus du fond du réacteur et à une épaisseur du disque de 10.0 mm.

Remarquons que les parois et l'axe de symétrie nécessitent à chaque fois une maille. Pour construire le maillage, on a défini les types de cellules suivantes :

- WALL1 : toutes les parois fixes
- WALL2 : le disque tournant
- INLET1 : l'alimentation centrale
- INLET2 : l'alimentation latérale
- SYMMETRIC : l'axe central de symétrie
- CYCLIC : les plans de symétrie cyclique
- LIVE CELLS : toutes les autres cellules.

La hauteur du disque est un paramètre géométrique qui n'a pas été étudié. Pour toutes les simulations, on a gardé $h = 2.0$ mm. Deux positions des tubes d'alimentation latéraux ont été étudiées (cf. Figures VII-4 et VII-5).

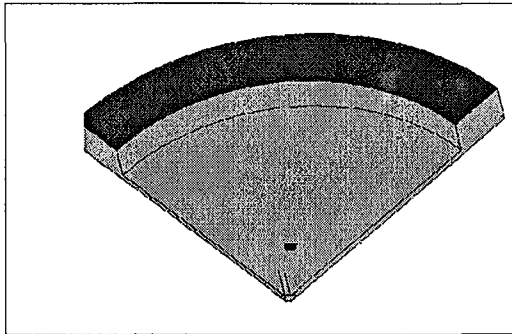


Figure VII-4 : Position de l'alimentation latérale : I : 12 → 13 ; J : 18 → 19 ; K : 1 → 1.

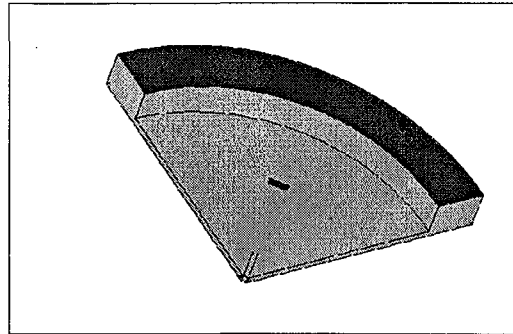


Figure VII-5 : Position de l'alimentation latérale : I : 12 → 13 ; J : 41 → 42 ; K : 1 → 1.

VII.4.2. Conditions hydrodynamiques étudiées

Pour les paramètres géométriques, on a étudié une seule hauteur de disque ($h = 2 \text{ mm}$) et deux positions des tubes latéraux d'alimentation ($r = 17.5 \text{ mm}$ et $r = 40.0 \text{ mm}$).

En ce qui concerne les paramètres opératoires, on a étudié une seule combinaison de débits de réactifs ($Q_A=Q_B= 240 \text{ mL/min}$) et deux vitesses d'agitation ($N = 20 \text{ s}^{-1}$ et $N = 50 \text{ s}^{-1}$).

Les influences de la hauteur du disque et des débits d'alimentation n'ont pas été étudiées afin de nous concentrer d'avantage sur l'étude de paramètres les plus influents : position des tubes d'alimentation, vitesse de rotation et concentrations des réactifs. Par ailleurs, avec le PC utilisé pour effectuer nos simulations (un PENTIUM II – 350 Mhz avec 128 Mo de RAM), les temps nécessaires pour arriver à une convergence sont très longs (au moins 3 nuits).

VII.4.3. Critère de paroi

Afin de s'assurer de la validité de la taille du maillage choisie dans la ZMC (1 maille tous les 0.2 mm), il faut que le critère de paroi y^+ ne soit pas plus petit que 12 (Kruis et Falk, 1996). Si on trouve $y^+ < 12$, alors il faut augmenter la taille du maillage près de la paroi. L'expression du critère de paroi y^+ est donné par (Kruis et Falk, 1996) :

$$y^+ = 0.207 \frac{k^2}{\nu \varepsilon} \quad (\text{VII-55})$$

Les valeurs de k et de ε sont donnés par la simulation ; il faut donc d'abord faire le maillage,

faire converger les simulations et ensuite vérifier si le critère de paroi est respecté et, le cas échéant, adapter le maillage. Les Figures VII-6 et VII-7 montrent la valeur du critère de paroi à 0.20 mm au-dessus du fond du réacteur.

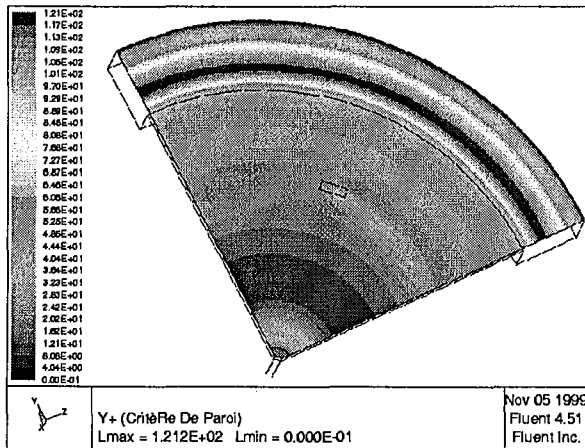


Figure VII- 6 : Critère de paroi pour le plan $K = 2$ pour $N = 20 \text{ s}^{-1}$.

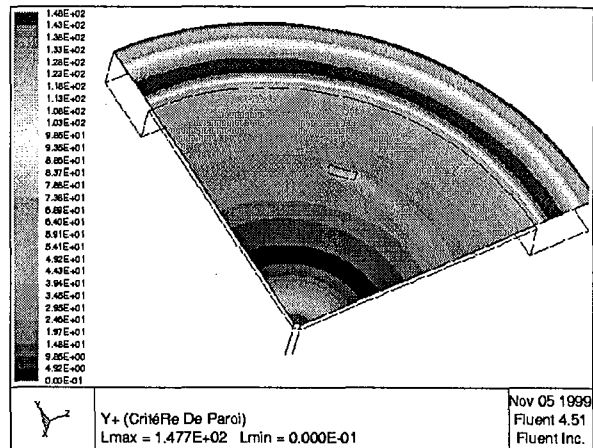


Figure VII- 7 : Critère de paroi pour le plan $K = 2$ pour $N = 50 \text{ s}^{-1}$.

Les Figures VII-6 et VII-7 montrent que les valeurs du critère de paroi sont supérieures à 12 dans quasiment tous les points du plan situé à 0.20 mm au-dessus du fond du réacteur. En conclusion, nous avons fait un choix judicieux car nous avons choisi un maximum de cellules (afin de décrire les phénomènes aussi finement que possible) tout en respectant le critère de paroi y^+ .

VII.4.4. Résolution numérique des équations

La résolution numérique des équations de transport peut se faire à l'aide des codes de calculs classiques de mécanique des fluides. Dans le cadre de ce travail, on a utilisé le code FLUENT 4.51. A partir d'un maillage structuré simple, FLUENT 4.51 peut donner l'hydrodynamique du réacteur en tout point du maillage. Pour ce faire, on peut utiliser, de façon très classique, le modèle $k-\varepsilon$.

Ensuite, il faut résoudre les équations de transport des espèces chimiques (pour les réactifs en phase liquide) ainsi que les équations de transport des moments (pour les particules générées en phase solide).

FLUENT 4.51 peut résoudre les équations de transport de n'importe quel scalaire de la même manière qu'il peut résoudre les équations de transport pour l'enthalpie ou pour les espèces chimiques concernées par une réaction chimique caractérisée par une cinétique suivant une loi d'activation d'Arrhenius. Pour un scalaire arbitraire, noté ϕ_m , FLUENT 4.51 peut résoudre l'équation (VII-56) :

$$\frac{\partial \rho \phi_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho u_i \phi_m - \Gamma_k \frac{\partial \phi_m}{\partial x_i} \right) = S_{\phi_m} \quad m = 1, \dots, n \quad (\text{VII-56})$$

où Γ_m et S_{ϕ_m} sont respectivement des coefficients de diffusion et des termes sources fournis par l'utilisateur pour chacune des n équations scalaires.

En régime permanent, $\frac{\partial \rho \phi_m}{\partial t} = 0$ et FLUENT résout alors :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho u_i \phi_m - \Gamma_k \frac{\partial \phi_m}{\partial x_i} \right) = S_{\phi_m} \quad m = 1, \dots, n \quad (\text{VII-57})$$

VII.4.5. Simulation du mélange : résultats et discussion

Dès lors que l'hydrodynamique a convergé, FLUENT peut simuler des écoulements réactifs. On peut simuler, par exemple, une réaction acide-base instantanée afin de simuler le panache de réaction (Hannon et coll., 1998).

Avec une constante de réaction du 2^{ème} ordre $K_r = 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (qui est en fait une constante d'Arrhenius pré-exponentielle dans le "finite rate reaction model" de FLUENT), nous obtenons les Figures VII-8 et VII-9. Ces figures sont à comparer avec les Figures IV-13 et IV-14 du Chapitre IV. La comparaison nous montre un excellent accord entre la simulation et la visualisation expérimentale du mélange.

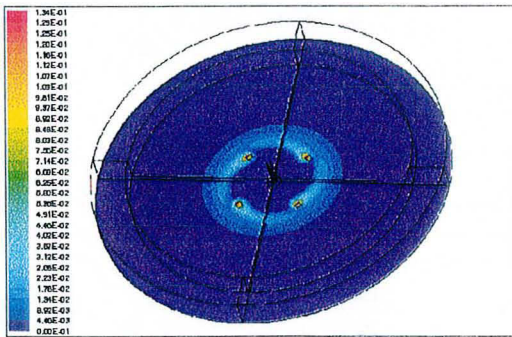


Figure VII-8 : Panache de réaction simulé ($r = 17.5 \text{ mm}$; $N = 20 \text{ s}^{-1}$).

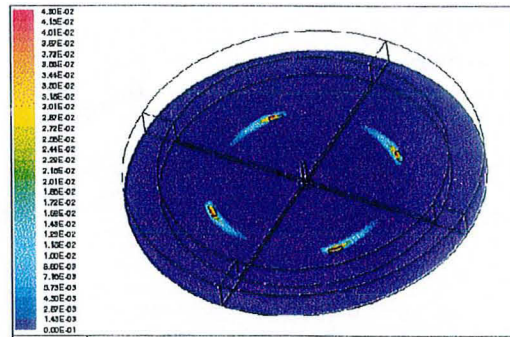


Figure VII-9 : Panache de réaction simulé ($r = 40.0 \text{ mm}$; $N = 20 \text{ s}^{-1}$).

Les valeurs de turbulence k et ε obtenues par simulation peuvent être utilisées pour calculer le temps de micromélange en tout point du maillage grâce à l'équation suivante (Kruis et Falk, 1996) :

$$t_m = 2 \frac{k}{\varepsilon} \quad (\text{VII-58})$$

L'influence de la position de tube d'injection latéral sur le temps de micromélange est à présent étudié plus en détail. Nous avons déjà vu au Chapitre IV que le nombre de Reynolds rotationnel est défini par :

$$Re(r) = \frac{r^2 \omega}{\nu} = \frac{r^2 2\pi N}{\nu} \tag{VII-59}$$

Pour l'écoulement d'un fluide autour d'un disque dans une zone confinée, deux régimes d'écoulement doivent être considérés :

- pour $Re(r) < 10^5$, l'écoulement est laminaire,
- pour $Re(r) > 2 \cdot 10^5$, l'écoulement devient turbulent.

On a vu que les temps de micromélange expérimentaux se modélisent grâce à l'équation :

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{\phi}} \tag{VII-60}$$

avec les expressions de ϕ suivantes pour les conditions opératoires étudiées dans ce chapitre (cf. équations (IV-47) et (IV-48) du Chapitre IV) :

- pour le régime laminaire : $\phi = 2250(rN)^2 + 0.065\left(\frac{1}{r}\right)^2$ (VII-61)

- pour le régime turbulent : $\phi = 875(rN)^{11/4} + 2.3510^{-2}\left(\frac{1}{r}\right)^{14/5}$ (VII-62)

Pour $N = 20 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement est laminaire pour toutes les positions radiales telles que $17.5 \text{ mm} < r < 40.0 \text{ mm}$. En revanche, pour $N = 50 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement est laminaire pour $r < 25.0 \text{ mm}$ et turbulent pour $r > 25.0 \text{ mm}$. La Figure VII-10 compare les temps de micromélange obtenus expérimentalement avec des valeurs moyennes obtenues par simulation.

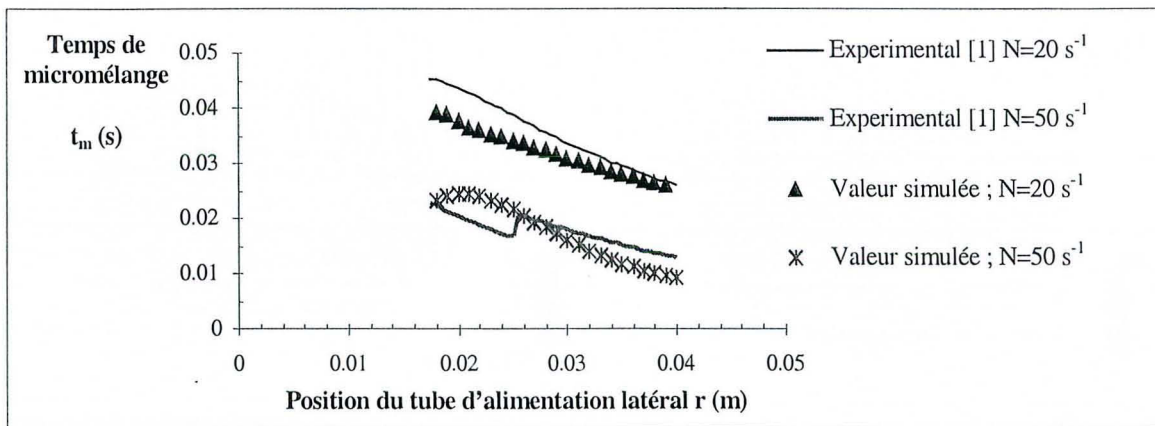


Figure VII-10 : Comparaison entre le modèle expérimental et les valeurs obtenues par simulation.

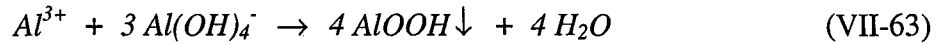
La Figure VII-10 montre qu'il y a un très bon accord entre le modèle expérimental (équation (VII-60)) et les valeurs obtenues par simulation. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Launder et Sharma (1974) qui ont réalisé une étude théorique sur l'application du modèle de turbulence $k-\epsilon$ pour l'écoulement d'un fluide au voisinage d'un disque tournant. Ils ont conclu que le modèle $k-\epsilon$ pouvait prédire avec précision la transfert de quantité de mouvement, de chaleur et de matière au voisinage d'un disque tournant, même en régime laminaire.

Pour $N = 20 \text{ s}^{-1}$, le temps de micromélange décroît continûment lorsque la position latérale r augmente. A cette vitesse de rotation, l'écoulement est laminaire pour toutes les positions

latérales r étudiées. Dans ce cas, seule l'équation (VII-61) est tracée. En revanche, pour $N = 50 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement passe du régime laminaire au régime turbulent lorsque la position latérale augmente et par conséquent, on utilise les équations (VII-61) et (VII-62). La Figure VII-10 montre dans ce cas des valeurs de temps de micromélange simulés qui passent par un maximum lorsque r augmente. Le changement de régime d'écoulement est par conséquent qualitativement bien décrit par les simulations. En conclusion, le choix de la position des tubes d'alimentation latéraux doit se faire avec la plus grande prudence si l'on souhaite optimiser l'efficacité du mélange. La simulation ainsi que le modèle présenté au Chapitre IV sont de bons outils optimiser le positionnement des tubes d'alimentation latéraux.

VII.4.6. Cinétiques de précipitation

La réaction chimique de précipitation peut s'écrire sous la forme suivante (cf. Chapitre V) :



La sursaturation en tout point du réacteur peut s'écrire à l'aide du produit de solubilité de la réaction de précipitation (VII-57). Toutes les concentrations, sauf indication contraire, sont exprimées en mol/L. L'expression de la sursaturation est donnée par l'équation suivante :

$$S = \left[\frac{(Al_3^+)(Al(OH)_4^-)^3}{K_s} \right]^{1/4} \quad (\text{VII-64})$$

Les expressions de la cinétique de nucléation et de la taille des nucléi L^* générées par la nucléation sont données respectivement par les équations suivantes :

$$r_N = r_{N,\max} S^r \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad (\text{VII-65})$$

$$L^* = \frac{A}{\ln S} \quad (\text{VII-66})$$

La cinétique de croissance est donnée par l'équation (VII-61) (cf. Annexe A7) :

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{\alpha}{L} \sigma \quad (\text{VII-67})$$

avec :

$$\alpha = \frac{\phi_s}{3\phi_v} \frac{M_c}{\rho_c} 2D \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} (K_s)^{1/4} \text{ et } \sigma = (S - 1) \quad (\text{VII-68})$$

Les définitions et les valeurs de ϕ_s et de ϕ_v sont précisés dans l'Annexe A6.

La vitesse de production massique de particules de pseudo-boehmite (R_{AlOOH}) est obtenue à partir des cinétiques de nucléation et de croissance et est donnée par l'équation (VII-63) :

$$R_{AlOOH} = \phi_v \rho_c (3\alpha\sigma m_1 + r_N (L^*)^3) \quad (\text{VII-69})$$

De même, la vitesse de production massique d'eau est :

$$R_{H_2O} = \phi_V \rho_c (3\alpha\sigma m_1 + r_N (L^*)^3) \quad (\text{VII-70})$$

Les vitesses de production massique (en fait, de consommation) des réactifs s'écrivent, en tenant compte de la stœchiométrie à partir de l'équation bilan (VII-57) :

$$R_{Al^{3+}} = -\frac{1}{4} \frac{M_{Al^{3+}}}{M_{AlOOH}} \phi_V \rho_c (3\alpha\sigma m_1 + r_N (L^*)^3) \quad (\text{VII-71})$$

$$R_{Al(OH)_4^-} = -\frac{3}{4} \frac{M_{Al(OH)_4^-}}{M_{AlOOH}} \phi_V \rho_c (3\alpha\sigma m_1 + r_N (L^*)^3) \quad (\text{VII-72})$$

VII.4.7. Réalisation d'une simulation de précipitation

La Figure VII-11 montre un diagramme de blocs décrivant le principe d'une simulation de précipitation. En un premier temps, seules les équations décrivant l'hydrodynamique du réacteur sont résolues. Ceci nous permet d'accéder en tout point du maillage aux valeurs des vitesses, pressions et paramètres k et ε du modèle de turbulence $k-\varepsilon$. Une fois qu'on a obtenu la convergence pour l'hydrodynamique, on désactive les équations décrivant l'hydrodynamique du réacteur et on résout les équations de conservation de la masse, de réaction chimique ainsi que les équations des moments de la DTP. Ceci nous permet d'obtenir en tout point du réacteur les valeurs des concentrations (des réactifs et des produits), de la sursaturation et des moments de la DTP.

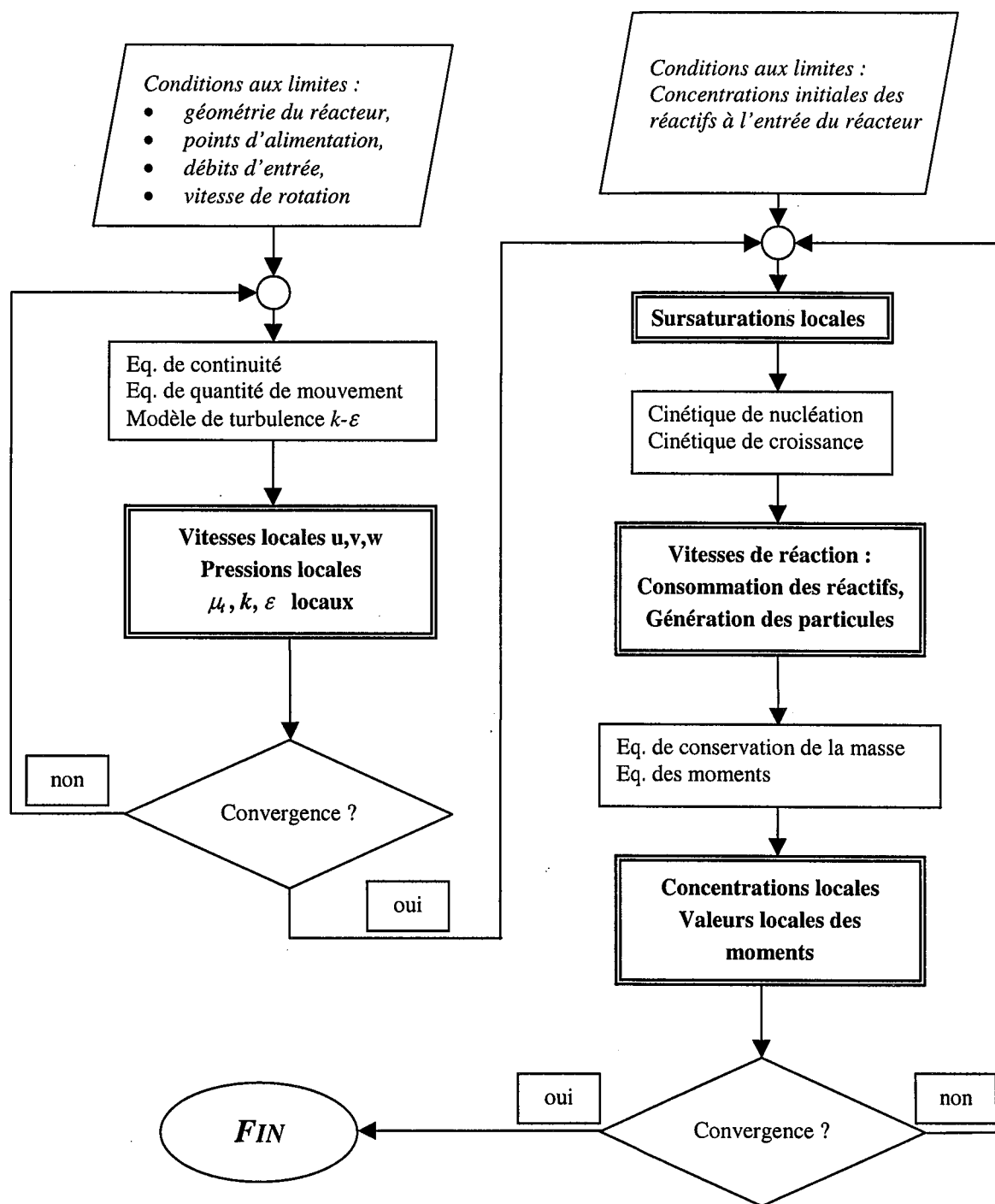


Figure VII-11 : Diagramme de blocs pour la modélisation mathématique de la précipitation.

VII.4.8. Conditions de simulation et simulations de précipitation réalisées

La valeur de la constante de solubilité et des paramètres cinétiques sont donnés dans le Tableau VII-2.

$r_{N,max}$	= 8.42 10 ¹² np m ⁻³ s ⁻¹ (cf. Annexe A7)
A	= 1.169 10 ⁻⁸ m (cf. Chapitre V)
B	= 6842 (cf. Annexe A7)
r	= 14/9 (cf. Annexe A7)
α	= 5.27 10 ⁻²⁰ m ² s ⁻¹ (cf. Annexe A7)
K_S	= 10 ⁻³⁵ mol ⁴ L ⁻⁴ (cf. Chapitre II)

Tableau VII-2 : Solubilité et paramètres cinétiques pour la précipitation de la pseudo-boehmite.

Les valeurs des propriétés physiques sont données dans le Tableau VII-3.

Viscosité de Al ³⁺	$\mu_{Al^{3+}}$	= 4 Pa s (cf. Chapitre III)
Viscosité de Al(OH) ₄ ⁻	$\mu_{Al(OH)_4^-}$	= 15 Pa s (cf. Chapitre III)
Densité du réactif Al ³⁺	$\rho_{Al^{3+}}$	= 1250 kg/m ³ (cf. Chapitre III)
Densité du réactif Al(OH) ₄ ⁻	$\rho_{Al(OH)_4^-}$	= 1450 kg/m ³ (cf. Chapitre III)
Densité de la suspension	ρ_s	≈ 1000 kg/m ³ (cf. Chapitre III)
Densité des cristaux	ρ_c	= 3014 kg/m ³ (cf. Chapitre III)
Nombre de Schmidt turbulent	Sc_t	= 0.70 (Seckler et coll., 1996)
Facteur de forme surfacique	ϕ_S	= 86 (cf. Annexe A6)
Facteur de forme volumique	ϕ_V	= 30 (cf. Annexe A6)

Tableau VII-3 : Valeurs des propriétés physiques.

Le réactif A (Al³⁺) est alimenté dans le tube central et le réactif B (Al(OH)₄⁻) est alimenté dans l'alimentation latérale. Des simulations ont été effectuées avec deux positions des tubes d'alimentation différentes :

- Alimentation latérale située à 40.0 mm du centre
- Alimentation latérale située à 17.5 mm du centre.

Les effets de la concentration initiale des réactifs et de la vitesse d'agitation du disque ont également été étudiés. Les Tableaux VII-4 et VII-5 résument l'ensemble des expériences numériques réalisées. La concentration des suspensions en solide C_s correspondant à ces expériences est précisée dans l'Annexe A3.

Exp. réf.	C_A Mol/L	C_B Mol/L	X_A -	X_B -	Q_A mL/min	Q_B mL/min	N s^{-1}
S1	0.2	0.7	0.005371	0.062353	240	4×60	20
S2	0.2	0.7	0.005371	0.062353	240	4×60	50
S3	0.4	1.4	0.010742	0.124706	240	4×60	20
S4	0.4	1.4	0.010742	0.124706	240	4×60	50
S5	0.8	2.4	0.021484	0.249412	240	4×60	20
S6	0.8	2.4	0.021484	0.249412	240	4×60	50

Tableau VII-4 : Expériences et conditions opératoires étudiées pour la position des tubes d'alimentation à 40.0 mm du centre.

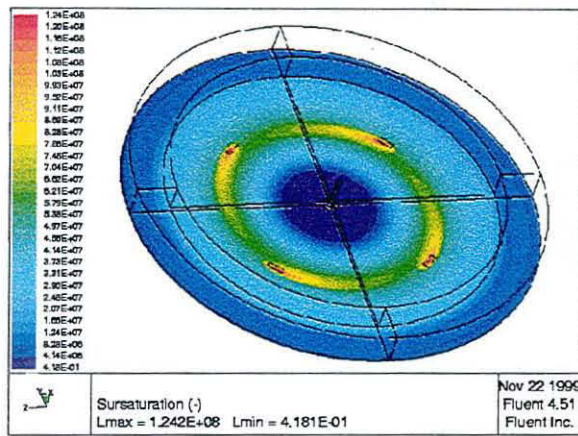
Exp. réf.	C_A Mol/L	C_B Mol/L	X_A -	X_B -	Q_A mL/min	Q_B mL/min	N s^{-1}
S7	0.2	0.7	0.005371	0.062353	240	4×60	20
S8	0.2	0.7	0.005371	0.062353	240	4×60	50
S9	0.8	2.4	0.021484	0.249412	240	4×60	20
S10	0.8	2.4	0.021484	0.249412	240	4×60	50

Tableau VII-5 : Expériences et conditions opératoires étudiées pour la position des tubes d'alimentation à 17.5 mm du centre.

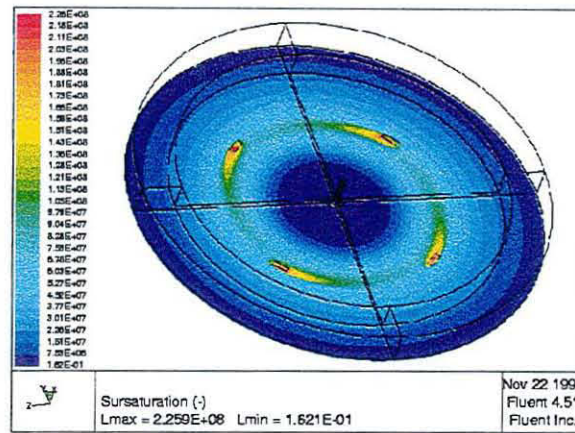
VII.4.9. Résultats et Discussion

Les Figures VII-12 et VII-14 montrent les distributions de sursaturation dans le plan situé à 0.20 mm au-dessus du fond du réacteur pour l'ensemble des expériences effectuées. Les sursaturations maximales dans la ZMC sont situées dans ce plan. Pour une position verticale donnée, plus on se rapproche du disque tournant, plus la valeur de la sursaturation diminue. De même, plus on s'éloigne des tubes d'alimentation latéraux vers la périphérie, plus la sursaturation diminue.

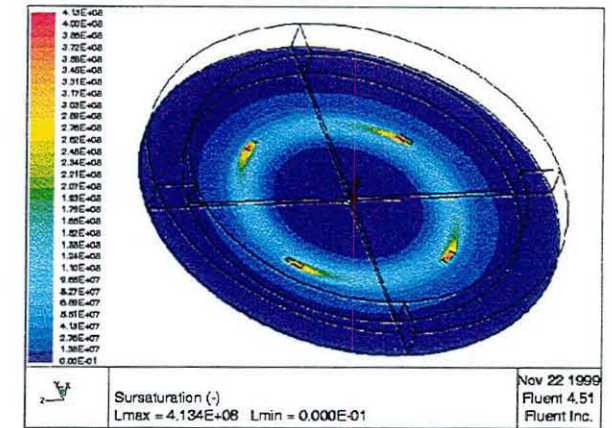
Les Figures VII-13 et VII-15 montrent le moment d'ordre 0 m_0 dans le plan situé à 0.20 mm au-dessus du fond du réacteur pour l'ensemble des expériences effectuées. Cette grandeur représente le nombre de particules par unité de volume de suspension.



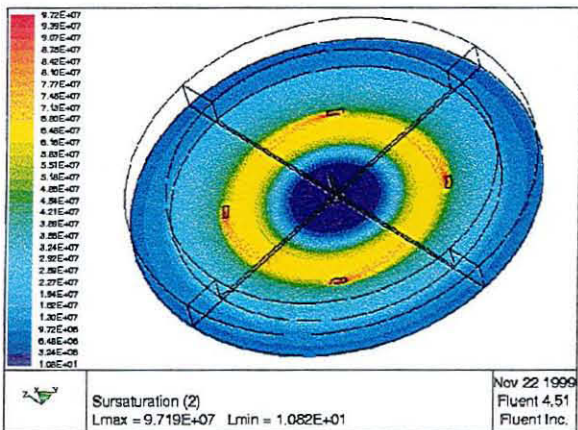
S1 ($N=20 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.2 \text{ mol/L}$ - $C_B=0.7 \text{ mol/L}$)



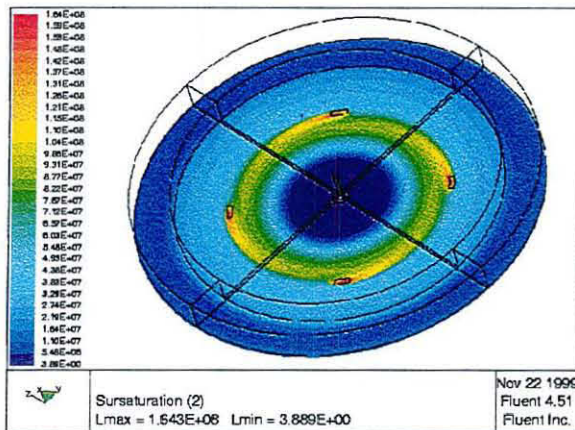
S3 ($N=20 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.4 \text{ mol/L}$ - $C_B=1.4 \text{ mol/L}$)



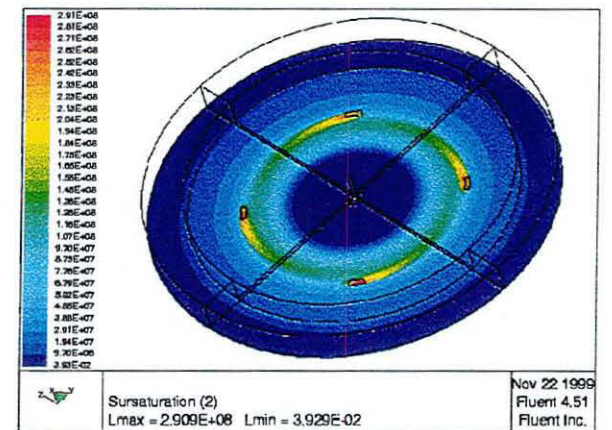
S5 ($N=20 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.8 \text{ mol/L}$ - $C_B=2.8 \text{ mol/L}$)



S2 ($N=50 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.2 \text{ mol/L}$ - $C_B=0.7 \text{ mol/L}$)

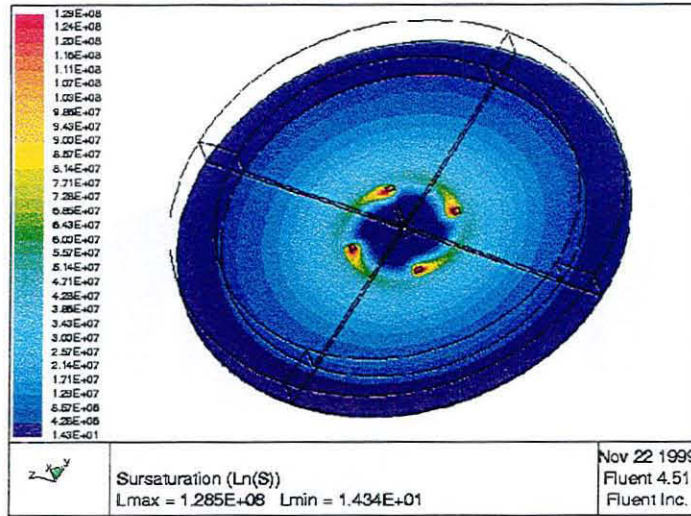


S4 ($N=50 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.4 \text{ mol/L}$ - $C_B=1.4 \text{ mol/L}$)

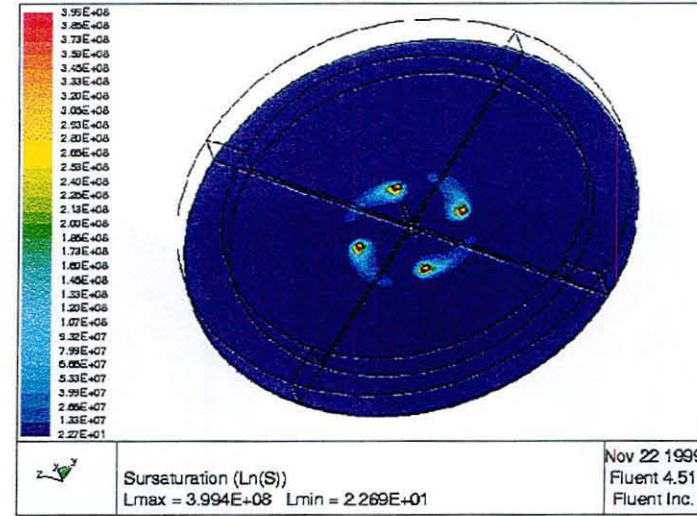


S6 ($N=50 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.8 \text{ mol/L}$ - $C_B=2.8 \text{ mol/L}$)

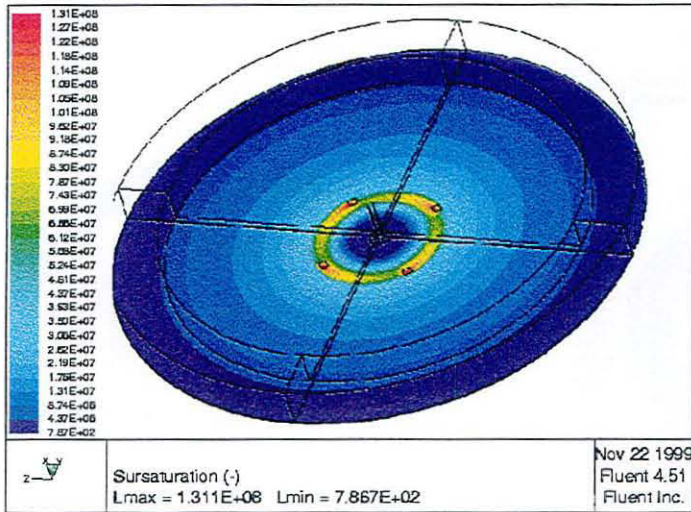
Figure VII-12 : Distribution de la sursaturation pour les expériences dans la ZMC avec $r = 40.0 \text{ mm}$.



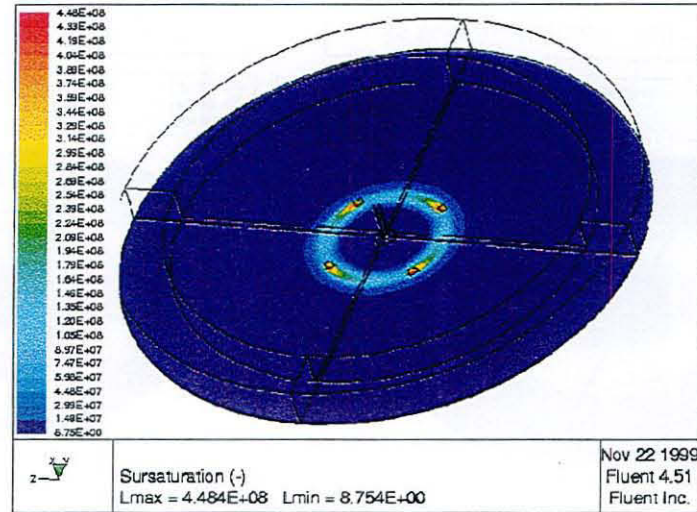
S7 ($N=20 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.2 \text{ mol/L}$ - $C_B=0.7 \text{ mol/L}$)



S9 ($N=20 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.8 \text{ mol/L}$ - $C_B=2.8 \text{ mol/L}$)

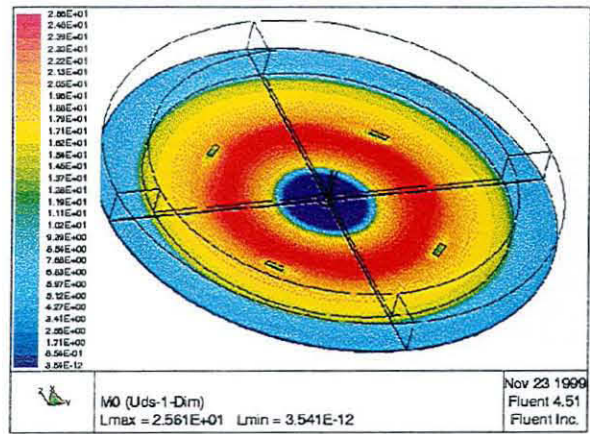


S8 ($N=50 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.2 \text{ mol/L}$ - $C_B=0.7 \text{ mol/L}$)

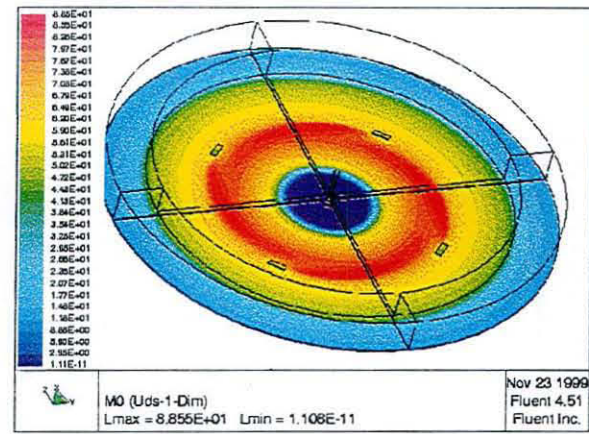


S10 ($N=50 \text{ s}^{-1}$; $C_A=0.8 \text{ mol/L}$ - $C_B=2.8 \text{ mol/L}$)

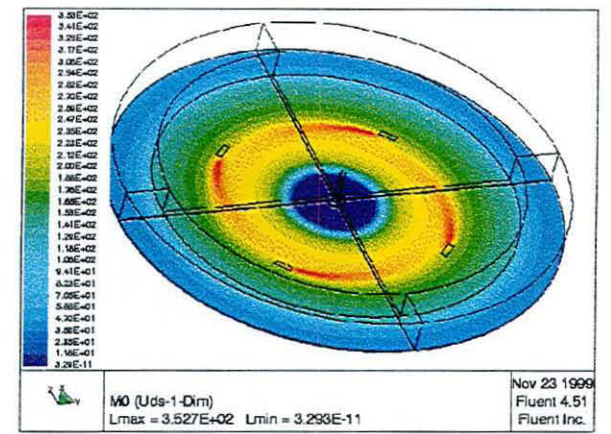
Figure VII-13 : Distribution de la sursaturation pour les expériences dans la ZMC avec $r = 17.5 \text{ mm}$.



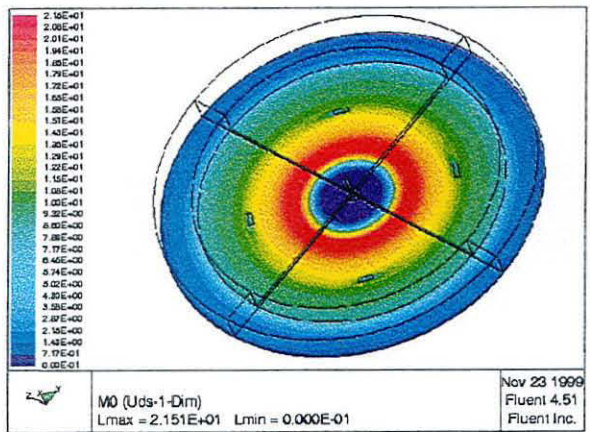
S1 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)



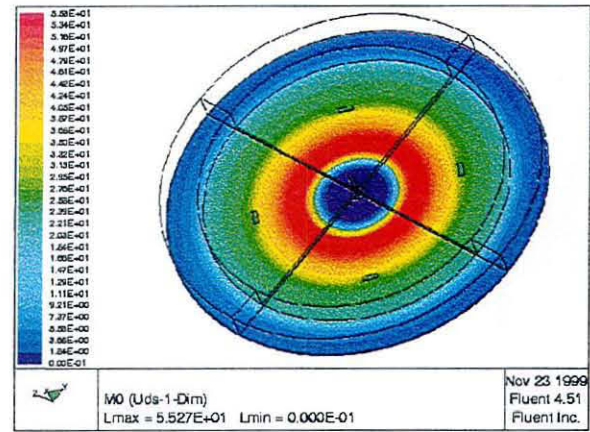
S3 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)



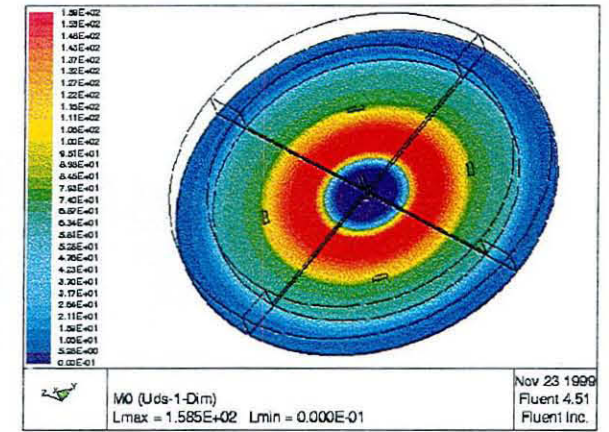
S5 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)



S2 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)



S4 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)



S6 Moment d'ordre 0 – $(10^{-23} \cdot m_0)$ (np/m³)

Figure VII-14 : Moment d'ordre 0 m_0 pour les expériences dans la ZMC avec $r = 40.0$ mm.

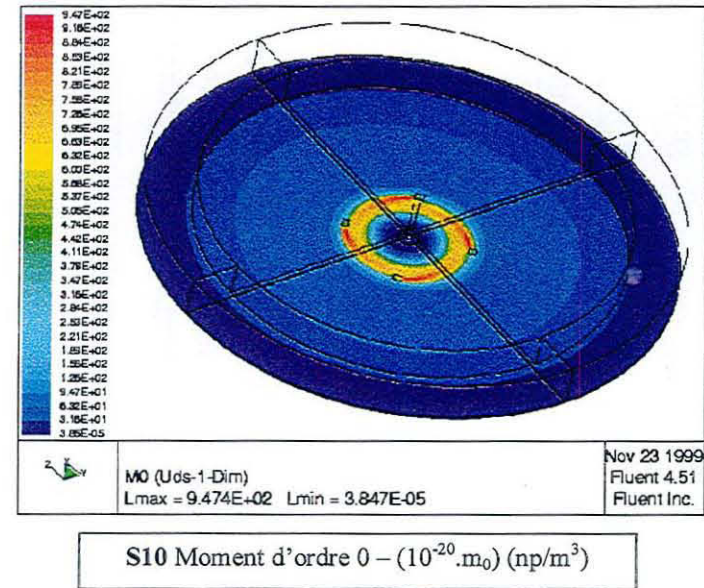
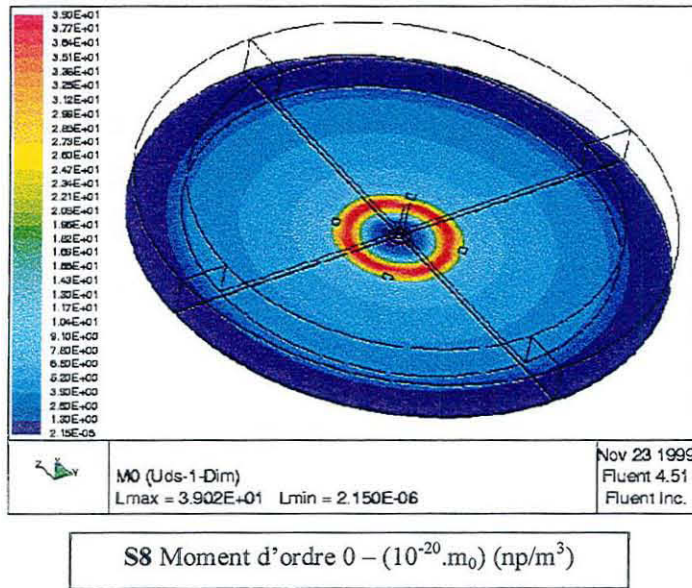
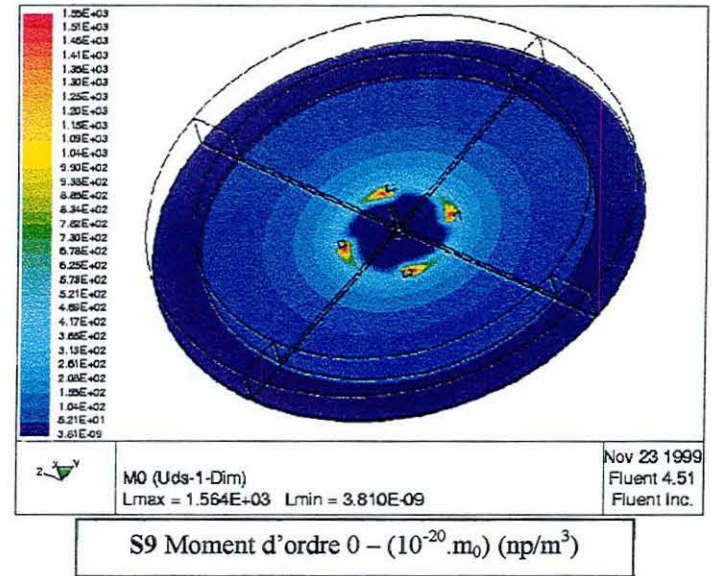
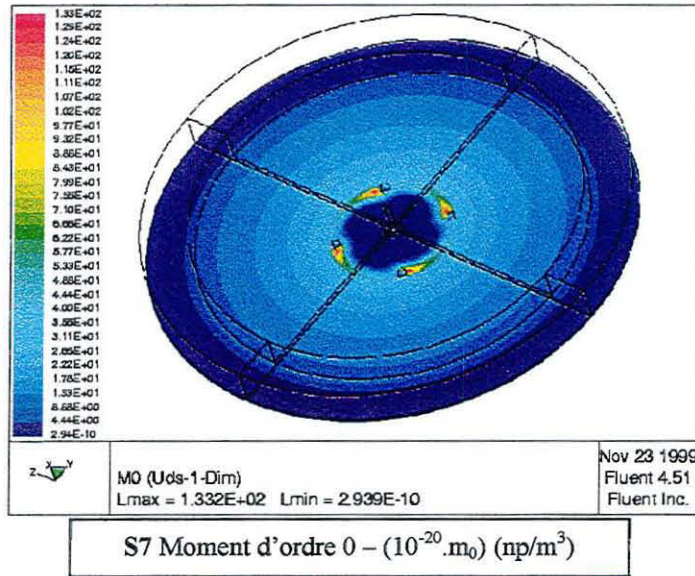


Figure VII-15 : Moment d'ordre 0 m_0 pour les expériences dans la ZMC avec $r = 17.5$ mm.

Le Tableau VII-6 donne le rapport de sursaturation initiale S_0 , qui représente la valeur de la sursaturation en supposant le mélange des réactifs Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ instantané, en fonction de la concentration initiale des réactifs.

$[Al^{3+}]$ (mol/L)	$[Al(OH)_4^-]$ (mol/L)	S_0 (-)
0.20	0.70	$2.88 \cdot 10^8$
0.40	1.40	$5.76 \cdot 10^8$
0.80	2.80	$1.15 \cdot 10^9$

Tableau VII-6 : Valeurs des sursaturations initiales en fonction des concentrations initiales.

La Figure VII-16 représente la valeur maximale de la sursaturation dans la ZMC S_{max} en fonction de la sursaturation initiale S_0 (c'est-à-dire en fonction de la concentration initiale des réactifs). Ces valeurs maximales sont situées juste au-dessus des alimentations latérales.

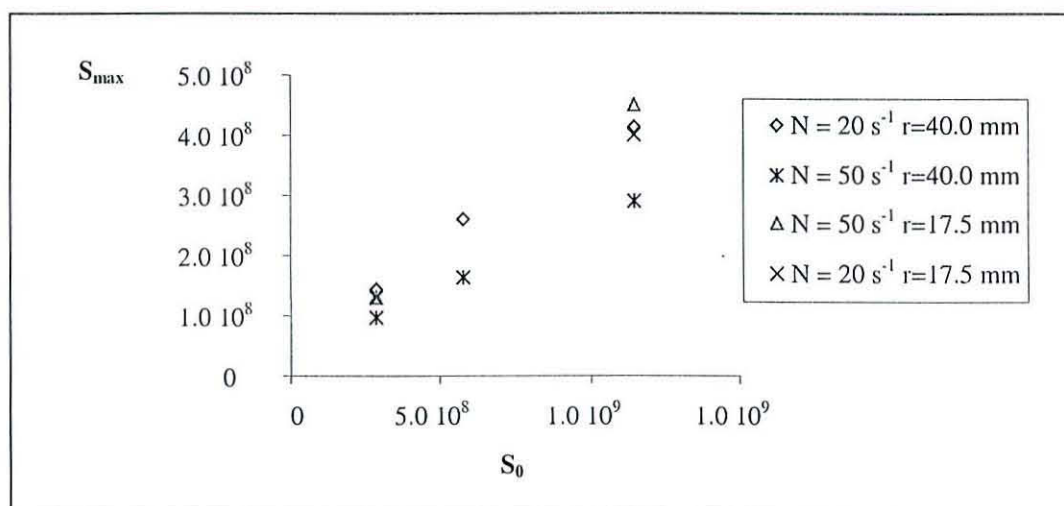


Figure VII-16 : Valeurs des sursaturations maximales en fonction des concentrations initiales et de la vitesse d'agitation pour les deux positions des tubes latéraux d'alimentation (à 17.5 et 40.0 mm du centre).

Pour le RDT avec $r = 40.0$ mm, toutes choses égales par ailleurs, on remarque des sursaturations maximales plus faibles à 50 s⁻¹ qu'à 20 s⁻¹. En revanche, pour le RDT avec $r = 17.5$ mm, la vitesse d'agitation ne semble pas affecter la valeur maximale de la sursaturation dans la ZMC. Par ailleurs, plus la sursaturation initiale augmente (c'est-à-dire plus la concentration initiale des réactifs est importante), plus la valeur maximale de la sursaturation est importante.

Les Figures VII-12 et VII-14 montrent la distribution de la sursaturation dans la ZMC en fonction de la position des tubes d'alimentation, de la vitesse de rotation et de la concentration initiale des réactifs. Ces cartes nous renseignent sur l'endroit exact où se produisent les mécanismes de précipitation.

La taille moyenne des particules est donnée par l'équation (VII-44) : $L_{\text{moy}} = [m_3/m_0]^{1/3}$. Pour le calcul de L_{moy} , on utilise la valeur des moments déterminée en faisant une moyenne de toutes les valeurs sur la surface de la sortie du réacteur. Remarquons que la valeur moyenne du moment d'ordre 3 (m_3) en sortie de réacteur peut également être déterminée expérimentalement à partir de l'équation suivante (cf. Chapitre III, équation (III-15)) :

$$m_3 = \frac{1}{\phi_v} \frac{C_s}{\rho_c} \quad (\text{VII-73})$$

où C_s est la concentration (en kg/m^3) en solide de la suspension (cf. Annexe A3 pour les valeurs de C_s pour les expériences réalisées). Nous trouvons une bonne correspondance entre les moments d'ordre 3 expérimentaux et obtenus par simulation.

Les Figures VII-17 et VII-18 montrent l'influence de la concentration initiale des réactifs et de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne des particules en sortie de réacteur.

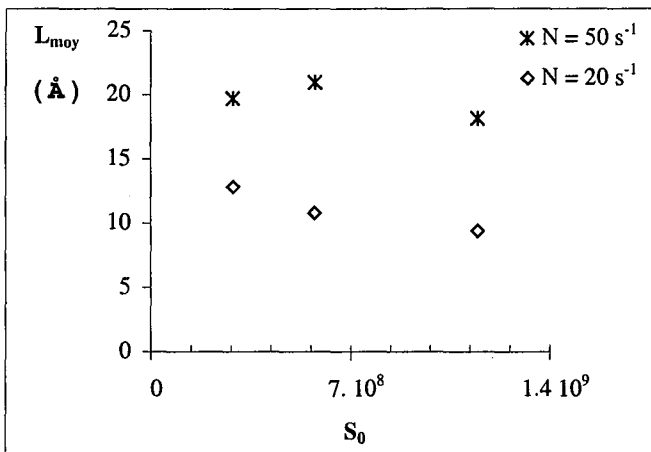


Figure VII-17 : Taille des particules primaires en sortie de réacteur pour le RDT avec des tubes d'alimentation à $r = 40.0$ mm du centre.

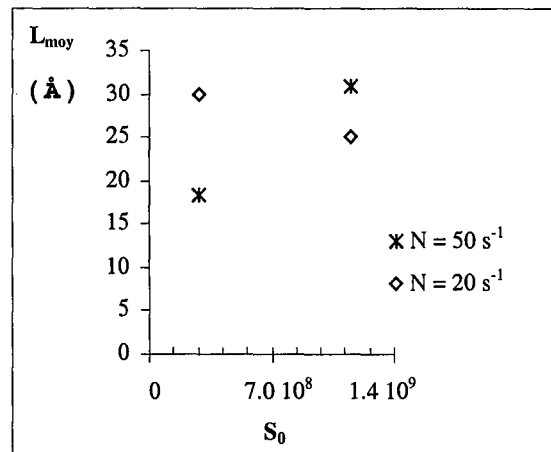


Figure VII-18 : Taille des particules primaires en sortie de réacteur pour le RDT avec des tubes d'alimentation à $r = 17.5$ mm du centre.

La croissance fait passer la taille des nucléi, générées par la précipitation, d'une valeur de 6 à 7 Å (calculée à partir de l'équation (VII-66)) à une valeur située dans la plage allant de 10 à 30 Å. La taille des particules primaires prise en compte dans notre modélisation est la plus petite taille du cristallite (cf. Annexe A6), comparable à la taille mesurée par diffraction des rayons X. Les tailles moyennes des particules primaires obtenues par simulation sont tout à fait comparables aux tailles des cristallites obtenues expérimentalement.

Les valeurs expérimentales des tailles de cristallite (cf. Tableau V-5) sont sensiblement plus grandes que les tailles de cristallite obtenues par simulation. En particulier, il est intéressant de comparer les expériences N4, N5, F1, F2, F3 et F4 des Tableaux V-4 et V-5 avec les simulations S1, S2, S3, S4, S7 et S9, respectivement. Le décalage entre les valeurs expérimentales et simulées peut provenir :

1. soit d'une discordance sur les cinétiques de précipitation utilisées
2. soit d'une erreur d'estimation des tailles de cristallites expérimentales due au choix du pic du diffractogramme utilisé pour calculer la taille de cristallite. En effet, le Tableau VI-1 présenté dans le Chapitre VI montre bien que les tailles de cristallite sont des tailles relatives.

En conclusion, à la lumière de ces arguments, nous devons interpréter nos résultats de simulation de façon qualitative.

L'analyse des tailles moyennes des particules obtenues par simulation montre des tendances générales différentes pour les configurations géométriques avec $r = 17.5$ mm et $r = 40.0$ mm. Expérimentalement, des comportements différents pour ces deux configurations géométriques ont également été observés (cf. Chapitre V, paragraphe V.6.10.).

En particulier, pour le RDT avec des tubes d'alimentation à $r = 40.0$ mm du centre, les tailles moyennes des particules par simulation sont plus faibles à $N = 20$ s⁻¹ qu'à $N = 50$ s⁻¹, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux pour cette géométrie. La Figure VII-12 montre que lorsque la vitesse d'agitation augmente, les sursaturations en un point donné du réacteur diminuent. Le nombre de particules par unité de volume (ainsi que la concentration en solide) est maximal dans les zones de sursaturation maximale et ce nombre de particules augmente lorsque la sursaturation augmente (cf. Figures VII-13 et VII-15). Ainsi, lorsque la vitesse d'agitation augmente, les sursaturations diminuent et le nombre de particules diminue mais les particules ont alors une taille moyenne plus grande. Comment peut-on expliquer cette discordance entre expérience et simulation ? Plus précisément, comment peut-on expliquer que lorsque la vitesse de rotation du disque augmente, les sursaturations locales et maximales diminuent ? Nous pensons que ces diminutions sont dues à un effet de dilution que les simulations donnent lorsque la vitesse d'agitation augmente. En effet, comme le montre la Figure VII-19, le profil des vecteurs vitesse montre une légère recirculation dans la ZMC. Cette recirculation augmente lorsque la vitesse de rotation augmente.

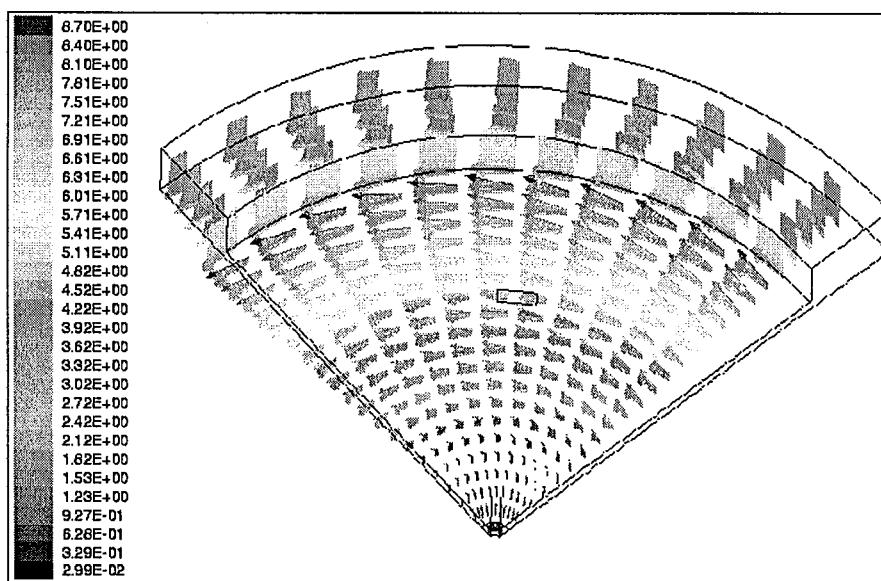


Figure VII-19 : Profil des vecteurs vitesse dans la Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant pour $N = 50$ s⁻¹.

En revanche, nous pensons qu'expérimentalement, nous n'avons pas de recirculation (même très faible) de la suspension dans la ZMC du RDT. En effet, nous pensons que le léger encrassement observé sous le disque et sur le fond du réacteur empêche la recirculation, ce qui signifie qu'expérimentalement, une augmentation de la vitesse de rotation conduit à une augmentation de la sursaturation et donc à des tailles de cristallites plus faibles.

Par ailleurs, pour le RDT avec $r = 40.0$ mm, les simulations confirment bien la tendance trouvée expérimentalement de la décroissance de la taille des cristallites lorsque la concentration des réactifs augmente.

Pour le RDT avec des tubes d'alimentation à $r = 17.5$ mm du centre, nous observons des tendances différentes à $N = 20 \text{ s}^{-1}$ et à $N = 50 \text{ s}^{-1}$. Dans le premier cas, les tailles de cristallite augmentent lorsque la concentration des réactifs augmente, dans le deuxième cas, les tailles de cristallite diminuent lorsque la concentration des réactifs augmente. Ceci est peut être dû à la transition de régime d'écoulement qui se produit dans cette zone du réacteur lorsque l'on passe de $N = 20 \text{ s}^{-1}$ à $N = 50 \text{ s}^{-1}$ (cf. paragraphe VII.4.5).

VII.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE VII

La comparaison de cartes de simulation avec des photographies obtenues à partir d'expériences de décoloration réalisées dans des réacteurs de visualisation montre que les simulations numériques réalisées avec le code FLUENT décrivent bien le processus de mélange dans la Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant. Dans le Chapitre IV, nous avons développé un modèle de micromélange donnant le temps de micromélange en fonction des différents paramètres opératoires (r , h , Q , N). Dans ce chapitre, le modèle $k-\varepsilon$ est utilisé pour déterminer les temps de micromélange. La comparaison entre les résultats obtenus par simulation et ceux obtenus à partir du modèle montre que, pour les mêmes conditions opératoires, les valeurs des temps de micromélange sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, les tendances données par ces deux approches convergent. En conclusion, le modèle $k-\varepsilon$, appliqué avec des dimensions de cellules appropriées, permet de simuler le mélange dans la ZMC du RDT avec succès.

Un modèle mathématique pour la précipitation a été implémenté dans le code FLUENT afin de simuler la précipitation de la pseudo-boehmite. Les processus de nucléation et de croissance ont été modélisés. Ces simulations nous ont permis de simuler la sursaturation locale, la valeur locale des moments et la taille moyenne des particules primaires en sortie de réacteur.

Les simulations effectuées dans ce chapitre nous ont apporté les informations suivantes : la valeur maximale et la distribution de la sursaturation dans la CMZ, ainsi que l'endroit exact du réacteur où cette sursaturation se situe.

Les tailles moyennes des particules primaires obtenues par simulation sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées expérimentalement. Pour le RDT avec $r = 40.0$ mm, les simulations confirment les observations expérimentales de la diminution de la taille des cristallites lorsque la concentration des réactifs augmente. En revanche, les simulations montrent que lorsque la vitesse de rotation augmente, les sursaturations locales et maximales diminuent, ce qui conduit à une augmentation de la taille moyenne des particules lorsque la vitesse de rotation augmente. Expérimentalement, nous avons observé des tendances opposées, à savoir que la taille des cristallites diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Nous pensons que cette discordance provient du léger encrassement de la ZMC introduisant une hydrodynamique différente que celle obtenue par simulation. En effet, les simulations prévoient une légère recirculation de la suspension à l'intérieur de la ZMC, ce qui peut entraîner un effet de dilution et donc une diminution de la sursaturation lorsque la vitesse de rotation augmente. Notre hypothèse est qu'expérimentalement l'encrassement empêche la recirculation. Pour le RDT avec $r = 17.5$ mm, l'interprétation des résultats de simulation est difficile en raison de la transition de régime d'écoulement qui a lieu pour cette géométrie. En conclusion, les simulations effectuées sur un système de précipitation complexe (la pseudo-boehmite) s'avèrent très prometteuses pour mieux comprendre et modéliser les procédés de précipitation dans le Réacteur à Disque Tournant.

NOTATIONS

A	Paramètre de taille critique de nucléi	m
CV	Coefficient de variation	-
C_s	Concentration en solide de la suspension	$g/L \equiv kg\ m^{-3}$
D	Diffusivité matière de l'espèce chimique k	$m^2\ s^{-1}$
D_D	Diamètre du mobile d'agitation	m
G	Cinétique de croissance linéaire	m/s
h	Hauteur du disque au-dessus du fond du réacteur	m
K_r	Constante de réaction du 2 ^{ème} ordre	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
K_S	Constante de solubilité	$mol^4\ L^{-4}$
k	Energie cinétique turbulente	$m^2\ s^{-2}$
k_A	Facteur de surface des particules	-
L	Taille caractéristique d'un cristal en croissance	m
L_S	Macro-échelle de turbulence	m
M_c	Masse molaire des cristaux	$g\ mol^{-1}$
m_p	Moment d'ordre p de la DTP	m^p/m^3 de susp.
N	Unité de concentration	$mol\ de\ H^+\ L^{-1}$
n	Fonction de densité de population	$np\ m^{-1}/m^3$ de susp
np	Nombre de particules	-
n_X	Nombre de moles de l'espèce X	mol
n_{X0}	Nombre de moles initiales de l'espèce X	mol
N	Vitesse d'agitation	s^{-1}
P_k	Terme de production de k	$m^3\ s^{-1}$
q	Débit d'incorporation d'un agrégat	$m^3\ s^{-1}$
Q	Débit de recirculation	$m^3\ s^{-1}$
Q_A	Débit d'alimentation du réactif A dans la ZMC	$m^3\ s^{-1}$
Q_B	Débit d'alimentation du réactif B dans la ZMC	$m^3\ s^{-1}$
Q_{VM}	Débit volumique passant à travers V_M	$m^3\ s^{-1}$
r	Coordonnée radiale	m
r_i	Vitesse de la réaction (i), (ii) ou (iii)	$m\ s^{-1}$
r_N	Cinétique de nucléation	$np\ s^{-1}\ m^{-3}$ de susp.
R_r	Débit massique de production net de l'espèce k	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
$S_{\phi m}$	Terme source arbitraire dans FLUENT 4.51	
T	Diamètre interne du réacteur	m
t	Temps	s
t_m	Temps de micromélange	s
u'	Vitesse fluctuante	$m\ s^{-1}$
\bar{u}	Composante moyenne de la vitesse	$m\ s^{-1}$
u_i	Vitesse dans la direction i	$m\ s^{-1}$
x_i	Coordonnée x_i du vecteur $x_i \equiv \{x_1, x_2, x_3\} \equiv \{x, y, z\}$	m
X_r	Fraction massique de l'espèce chimique r dans la phase fluide	kg/kg de suspension
X_p	Fraction massique des particules précipitées	kg/kg de suspension
y^+	Critère adimensionnel de paroi	-
y	Distance à la paroi	m

Lettres grecques

α	Constante de cinétique de croissance	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ε	Puissance locale dissipée	$\text{W kg}^{-1} \equiv \text{m}^2 \text{s}^{-3}$
ϕ_m	Scalaire arbitraire dans FLUENT 4.51	
ϕ_s	Facteur de forme surfacique	-
ϕ_v	Facteur de forme volumique	-
ϕ	Fonction apparaissant dans les éq. (VII-60), (VII-61) et (VII-62)	s^{-2}
Γ_m	Coefficient de diffusion arbitraire dans FLUENT 4.51	
Γ	Coefficient de diffusion arbitraire	
μ_t	Viscosité dynamique turbulente	$\text{Pa s} \equiv \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ν_t	Viscosité cinématique turbulente	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Masse volumique du fluide	kg m^{-3}
ρ_c	Masse volumique des cristaux	kg m^{-3}
ρ_s		kg m^{-3}
σ	Sursaturation relative (cf. éq (VII-63))	mol L^{-1}
τ_p	Force de contrainte à la paroi	Pa
ω	Vitesse de rotation angulaire	rad s^{-1}

Nombres adimensionnels

$Re(r)$	$= r^2 2\pi N/\nu$	Nombre de Reynolds rotationnel
Sc	$= \nu/D$	Nombre de Schmidt

Abréviations

CFD	Computational Fluid Dynamics
DTP	Distribution de Taille de Particules
ZMC	Zone de Mélange Confinée

Notations

0	Initial
∞	Final
i	Direction de l'espace [1,2,3] \equiv [x,y,z]
K	Kolmogorov
p	Ordre du moment
r	Espèce chimique (réactif)
t	Turbulent

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Al-Rashed, M.H. and A.G. Jones, "CFD Modelling of Gas-Liquid Precipitation", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 54, pp. 4779-4784, 1999.
- Baldyga, J. et W. Orsiuch, "Closure Problem for Precipitation", *Trans IChemE*, Vol. 75, Part A, pp. 160-170, February 1997.
- Bird, R.B., W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley, London, 1960.
- Hannon, J., S. Hearn, L. Marshall and W. Zhou, "Assessment of CFD Approaches to Predicting Fast Chemical Reactions", *Paper 188, AIChE Annual Meeting*, Miami Beach, FL, Nov. 15-20, 1998.
- Kruis, F.E. et L. Falk, "Mixing and Reaction in a Tubular Reactor : a Comparison of Experiments with a Model Based on a Prescribed PDF", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 51, No. 10, pp. 2439-2448, 1996
- Launder, B. et D. Spalding, *Mathematical Models of Turbulence*, Academic Press, 1972.
- Launder, B.E. and B.I. Sharma, "Application of the Energy-Dissipation Model of Turbulence to the Calculation of Flow near a Spinning Disk", *Letters in Heat and Mass Transfer*, Vol. 1, pp. 131-138, 1974.
- Lesieur, M., *La Turbulence*, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- Midoux, N., *Mécanique et Rhéologie des Fluides en Génie Chimique*, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 1985.
- Randolf, A.D. et M.A. Larson, *Theory of Particulate Processes. Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, Academic Press, 2nd Ed., 1988.
- Rodi, W., *Turbulence Models and their Applications in Hydraulics*, I.A.H.R., Delft, The Netherlands, 1984.
- Saadjian E., *Phénomènes de Transport et leurs Résolutions Numériques*, Polytechnica, 1993.
- Seckler, M.M., O.S.L. Bruinsma and G.M. Van Rosmalen, "Influence of Hydrodynamics on Precipitation : a Computational Study", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 135, No. 11, pp. 2595-2600, 1996.
- Van Leeuwen, M.L.V., O.S.L. Bruinsma and G.M. Van Rosmalen, "Influence of Mixing on Product Quality in Precipitation", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 51, pp. 113-131, 1995.
- Wei, H. et J. Garside, "Application of CFD modelling to Precipitation Systems", *Trans IChemE*, Vol. 75, Part A, pp. 219-227, February 1997.



**CONCLUSIONS GENERALES ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

En précipitation, le réacteur standard, dit ‘‘parfaitement agité’’ est classiquement utilisé. Mais cette configuration de réacteur n’est pas adaptée à un bon contrôle du procédé de précipitation et donc à une bonne maîtrise de la qualité du solide élaboré. Pour cette raison, des géométries non classiques de réacteurs chimiques ont été étudiées dans ce travail afin de développer des technologies innovantes permettant une bonne maîtrise des réactions de précipitation. Les objectifs sont de produire de façon continue et reproductible et sans encrassement du réacteur des particules solides avec des propriétés contrôlées.

Les réacteurs chimiques innovants que nous avons étudié du point de vue du mélange sont le Réacteur à Disque Tournant et le Réacteur à Effet Vortex. Nous avons présenté et utilisé une méthode ‘‘clef en main’’ de caractérisation du micromélange, valable pour une large gamme de réacteurs (de laboratoire et industriels). Ceci nous a permis de quantifier le temps de micromélange aux points d’alimentation des réactifs et d’analyser comment varient les temps de micromélange en fonction des différents paramètres opératoires. Nous avons développé des modèles de micromélange, fondés sur l’analyse dimensionnelle et sur des considérations hydrodynamiques. Ces modèles s’avèrent très utiles pour des extrapolations de ces réacteurs de laboratoire à plus grande échelle. Enfin, afin d’observer la mise au contact des réactifs, nous avons réalisé des expériences de visualisation dans des prototypes en plexiglas. Ceci nous a permis de décrire avec précision où les réactifs frais se rencontrent et comment ils se mettent au contact. Ceci nous a également permis d’estimer le volume des zones de réaction et de calculer des temps de mélange. Sur ces bases, et en nous fondant sur l’analyse dimensionnelle, nous avons développé un modèle de temps de mélange pour le Réacteur à Effet Vortex.

Les particules de pseudo-boehmite, dont la précipitation est gouvernée par les processus classiques de nucléation, de croissance, d’agrégation et d’agglomération, ont été étudiées dans le cadre de ce travail. Ce système de précipitation rapide est très sensible aux effets de mélange. Les particules de pseudo-boehmite se présentent sous la forme d’agglomérats composés de cristallites. Distribution de taille et morphologie des particules, cristallinité, taille des cristallites, volume poreux, taille des pores, surface spécifique et filtrabilité, telles sont les propriétés de la pseudo-boehmite qui détermineront sa valeur ajoutée et qui doivent être optimisées en fonction du cahier des charges. Nous avons mis en évidence que ces nombreuses propriétés caractérisant la pseudo-boehmite sont très sensibles aux conditions opératoires de précipitation ainsi qu’à la géométrie du réacteur utilisé.

L’étude de l’influence des paramètres de procédé sur la précipitation en continu de la pseudo-boehmite nous a permis de trouver les différents leviers déterminant les propriétés de la pseudo-boehmite. Nous avons montré que les paramètres les plus influents sont la géométrie

du réacteur (en particulier, le type de mobile d'agitation et la position des points d'alimentation), la concentration des réactifs et la vitesse de rotation du mobile d'agitation. En particulier, l'étude de la précipitation de la pseudo-boehmite, qui donne naissance à des cristallites ayant une très forte tendance à agglomérer, nous a permis d'aboutir aux deux conclusions suivantes. Des puissances dissipées élevées et des concentrations de réactifs faibles conduisent à des produits ayant une surface spécifique et un volume poreux importants. Les technologies de réacteur introduisant une recirculation importante de la suspension chargée en particules dans les zones du réacteur où règnent de fortes sursaturations conduisent à des particules avec des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus faibles que des technologies limitant ou annihilant cette recirculation.

La Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant n'est soumise à aucune recirculation de la suspension et on peut y générer une distribution de sursaturation très resserrée, ce qui permet de mieux maîtriser les phénomènes de nucléation, croissance et agglomération des particules. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux les plus élevés ont été obtenus avec le Réacteur à Disque Tournant.

Le Réacteur à Effet Vortex se montre particulièrement intéressant pour son aptitude à ne pas entartrer. La Zone de Vortex Forcé joue donc bien son rôle de zone de mélange confinée sans contact avec les parois et l'agitateur. Par ailleurs, l'aptitude à la filtration des particules élaborées dans le Réacteur à Effet Vortex s'est avérée excellente.

En définitive, cette étude est transposable à tout autre système de précipitation similaire, moyennant quelques expériences bien choisies. Les résultats présentés dans ce travail peuvent permettre d'orienter le choix d'une technologie pour optimiser une réaction de précipitation. En effet, à partir de l'esprit et de la démarche adoptés dans ce travail, d'autres technologies peuvent être développées.

Une étude bibliographique approfondie de la précipitation de la pseudo-boehmite nous a enseigné que les propriétés des particules de pseudo-boehmite sont très sensibles au mûrissement. Or nous n'avons trouvé aucune influence significative du temps de passage dans nos réacteurs de précipitation (lorsque ceux-ci sont inférieurs à 20 minutes) sur les propriétés des particules.

Nous avons approfondi cette question en réalisant le mûrissement des particules de pseudo-boehmite initialement amorphes dans différentes conditions opératoires. Ceci nous a permis de mettre en évidence le mécanisme de mûrissement des particules de pseudo-boehmite initialement amorphes. Nous avons trouvé que celui-ci passe par trois étapes : la transformation amorphe – pseudo-cristallisé, la perte en eau et enfin, un mécanisme de mûrissement d'Ostwald limité par la diffusion. Nous avons calculé la vitesse de mûrissement correspondant à cette troisième étape et nous avons mis en évidence et estimé l'ampleur de l'influence des principaux paramètres affectant la cinétique de mûrissement.

La puissance de calcul des ordinateurs récents a rendu possible le développement d'outils de simulation. Nous avons utilisé le code commercial Fluent 4.51 pour réaliser les simulations numériques des écoulements dans le Réacteur à Disque Tournant. Ces simulations nous ont permis d'obtenir l'hydrodynamique précise de la Zone de Mélange Confinée du Réacteur à Disque Tournant. Les simulations de l'hydrodynamique et d'une réaction chimique très rapide

de neutralisation ont permis de confirmer les visualisations expérimentales de la mise au contact des réactifs.

Nous avons implémenté des sous-routines Fortran dans le code de Fluent 4.51 afin de simuler les écoulements réactifs de précipitation dans le Réacteur à Disque Tournant. On s'est ainsi donné un outil de conception rapide de nouveaux produits, mais aussi un moyen pour mieux comprendre la précipitation de la pseudo-boehmite dans le Réacteur à Disque Tournant.

Les perspectives de ce travail relèvent du Génie des Procédés et de la précipitation de la pseudo-boehmite.

Nous savons que l'extrapolation à grande échelle des réacteurs de laboratoire est un problème délicat. Les modélisations des temps de mélange réalisées dans ce travail permettent de se donner des critères d'extrapolation pour le Réacteur à Disque Tournant et le Réacteur à Effet Vortex. Il serait intéressant de construire des maquettes de plus grande taille de ces réacteurs et d'étudier le mélange ainsi que la précipitation dans ces réacteurs afin de comparer les résultats. Ceci permettrait de confirmer que les technologies que nous avons étudiées sont industrialisables, c'est-à-dire qu'on pourrait envisager de les développer à grande échelle dans l'industrie.

Par ailleurs, les technologies développées dans ce travail pourraient être utilisées pour d'autres applications que la précipitation des alumines. Par exemple, le Réacteur à Disque Tournant pourrait être utilisé avec succès pour conduire des précipitations par basculement de solvant. En effet, pour ces opérations, les deux débits de réactifs sont souvent très différents. Le débit le plus important serait alors pompé dans le tube d'alimentation central et le débit le plus faible dans les alimentations latérales. Le Réacteur à Disque Tournant peut également s'avérer intéressant pour le mélange de fluides visqueux ou encore, le mélange d'un fluide visqueux et d'un fluide non visqueux. Dans cette optique, le Réacteur à Disque Tournant peut s'avérer très efficace pour des applications telles que la polymérisation ou la formulation.

Le Réacteur à Effet Vortex est, quant à lui, recommandable pour tout système de précipitation pouvant poser des problèmes d'entartrage. Par ailleurs, le dispositif des Jets Lamellaires que nous avons développé (mais qui s'était avéré décevant pour la précipitation de la pseudo-boehmite) pourrait conduire à des résultats très intéressants pour d'autres systèmes que la pseudo-boehmite.

Du point de vue de la modélisation, il serait très utile que des nouveaux codes de calcul à l'usage des chercheurs et des industriels soient mis au point en y introduisant d'une part des modèles physiques de micromélange pour mieux appréhender les phénomènes de mélange et d'autre part des modèles d'agrégation, d'agglomération et de brisure des particules afin de mieux décrire et de mieux comprendre les mécanismes de précipitation.

Dès lors, en déterminant des cinétiques précises de nucléation, de croissance et d'agglomération de la pseudo-boehmite, ces nouveaux codes de calcul devraient permettre de mieux définir des lois d'extrapolation et d'adapter rapidement les conditions opératoires permettant d'obtenir les particules avec les propriétés souhaitées.

ANNEXES

Annexe A1

Expression théorique du temps de micromélange dans la ZMC du RDT

L'objectif de cette annexe est de décrire en détail l'origine des expressions théoriques des équations (IV-42) et (IV-43) donnant les valeurs des temps de micromélange en fonction des paramètres opératoires dans la ZMC du RDT. Pour plus de détails et de justifications des hypothèses, le lecteur pourra se référer à Rousseaux et coll. (1999).

Pour les écoulements turbulents et pour $Sc < 4000$, Baldyga et Bourne (1990) ont proposé :

$$t_m = 17.2 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (A1-1)$$

où ε est la puissance spécifique locale et ν la viscosité cinématique.

D'après Villiermaux (1986), même en l'absence de turbulence, le micromélange s'effectue sous l'effet du champ de vitesse convectif. Pour les liquides newtoniens, un temps caractéristique de micromélange est alors (Villiermaux, 1986) :

$$t_m = \sqrt{\frac{2\nu}{\varepsilon}} \quad (A1-2)$$

Ainsi, en régime laminaire, le temps de micromélange est corrélé avec la puissance locale dissipée ε de la même manière qu'en régime turbulent. Par conséquent, pour le régime turbulent et le régime laminaire, on a :

$$t_m \propto \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (A1-3)$$

Afin de déterminer la valeur de la puissance locale dissipée ε en tout point de la ZMC, il est nécessaire de déterminer la contribution énergétique due à la vitesse de rotation du disque ainsi que la contribution énergétique du débit de recirculation.

La Figure A1-1 montre la géométrie de la Zone de Mélange Confinée qui nous servira de schéma de base pour trouver les expressions mathématiques de la puissance locale dissipée ε .

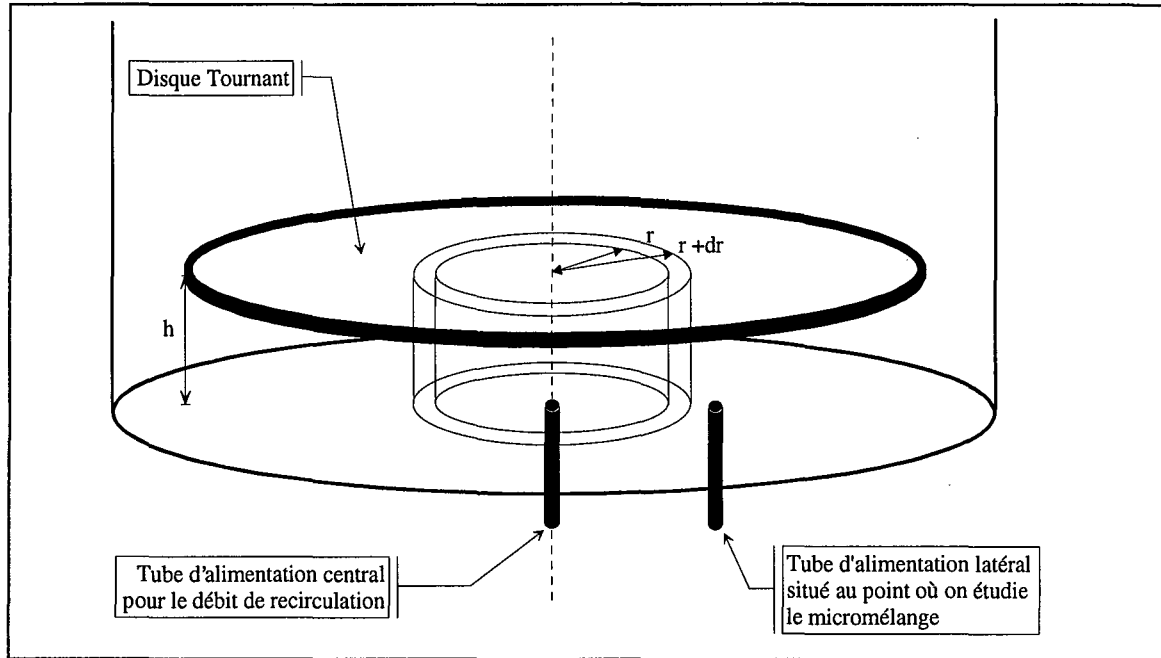


Figure A1-1 : Schéma de la géométrie de la ZMC.

CONTRIBUTION DU DISQUE TOURNANT A LA PUISSANCE LOCALE DISSIPÉE

La loi de Newton, appliquée à une couronne de rayon r et de largeur dr peut s'écrire sous la forme suivante :

$$dF(r) = \tau(r) dS(r) \text{ avec } dS(r) = 2\pi r \times dr \quad (\text{A1-4})$$

où $\tau(r)$ est la contrainte de cisaillement à une distance r de l'axe et $dS(r)$ la surface de la couronne.

La vitesse tangentielle du fluide à une distance r de l'axe est égale à :

$$v(r) = 2\pi N r \quad (\text{A1-5})$$

Ainsi, la puissance élémentaire dP_1 introduite par la rotation d'une couronne de rayon r et de largeur dr peut s'écrire sous la forme suivante :

$$dP_1 = v(r) dF(r) \quad (\text{A1-6})$$

La puissance spécifique locale ε_1 introduite par la rotation du disque à un point d'injection situé à une distance r du centre de la ZMC peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon_1(r) = \frac{dP_1(r)}{dm} = \frac{2\pi r N}{\rho h} \tau(r) \quad (\text{A1-7})$$

où $dm = \rho dV$ avec $dV = h \times 2\pi r \times dr$.

L'expression de la contrainte de cisaillement dépend du régime d'écoulement ; ainsi, deux cas doivent être distingués : le régime turbulent et le régime laminaire.

REGIME LAMINAIRE

La variation de la vitesse tangentielle suivant la hauteur du disque h est linéaire (écoulement de type Couette). Ainsi, la contrainte de cisaillement à une distance r de l'axe est égale à :

$$\tau(r) = \mu \frac{2\pi Nr}{h} \quad (A1-8)$$

Ainsi, l'expression de la puissance spécifique locale introduite par le disque tournant à une distance r du centre de la ZMC a pour expression :

$$\varepsilon_1(r) = \frac{\mu (2\pi r)^2 N^2}{\rho h^2} \quad (A1-9)$$

Sachant que $\nu = \frac{\mu}{\rho}$, on a :

$$\varepsilon_1(r) = \nu \frac{(2\pi r)^2 N^2}{h^2} \quad (A1-10)$$

REGIME TURBULENT

D'après Schlichting (1968, Chapitre XXI), l'expression de la contrainte de cisaillement dans ce cas est proportionnelle aux paramètres apparaissant dans l'équation suivante :

$$\tau(r) \propto \rho (2\pi Nr)^{7/4} \left(\frac{\nu}{h}\right)^{1/4} \quad (A1-11)$$

Finalement, l'expression de la puissance spécifique locale introduite par la rotation du disque à un point d'injection situé à une distance r du centre de la ZMC est la suivante :

$$\varepsilon_1(r) \propto (rN)^{11/4} \frac{\nu^{1/4}}{h^{1/4}} \quad (A1-12)$$

CONTRIBUTION DU DEBIT DE RECIRCULATION A LA PUISSANCE LOCALE DISSIPÉE

La contribution du débit de recirculation à la puissance locale dissipée peut être évaluée grâce à la perte de charge subie par le fluide lorsque celui-ci s'écoule radialement à travers la ZMC. La composante radiale moyenne de la vitesse du fluide s'écrit :

$$\bar{u}(r) = \frac{Q}{2\pi r h} \quad (A1-13)$$

Afin de déterminer la perte de charge, il est pratique de travailler avec le facteur de frottement de Moody, paramètre adimensionnel défini par (Incropera et DeWitt, 1996) :

$$-\frac{dp}{dr} = f \frac{1}{d_H} \frac{\rho \bar{u}^2}{2} \quad (A1-14)$$

où f est le facteur de frottement et d_H le diamètre hydraulique défini par : $d_H = \frac{4 \times 2\pi r h}{2 \times 2\pi r} = 2h$.

La perte de charge élémentaire du fluide s'écoulant latéralement d'un rayon r à un rayon $r+dr$ dans la ZMC peut s'écrire de la façon suivante :

$$-dp = f \frac{\rho \bar{u}^2}{2d_H} dr \quad (A1-15)$$

Ainsi, la puissance élémentaire dP_2 due à la perte de charge du fluide est :

$$dP_2 = Q(-dp) = f \frac{Q\rho \bar{u}^2}{2d_H} dr \quad (A1-16)$$

Similairement à l'équation (A1-7), l'expression de la puissance spécifique locale due à la contribution du débit de recirculation à une distance r du centre de la ZMC s'écrit :

$$\varepsilon_2(r) = \frac{dP_2(r)}{dm} \quad (A1-17)$$

avec $dm = \rho dV$ et $dV = h \times 2\pi r \times dr$.

Finalement, à partir des équations (A1-13), (A1-16) et (A1-17), l'expression de la puissance spécifique locale due à la contribution du débit de recirculation s'écrit :

$$\varepsilon_2(r) = \frac{f}{32\pi^3} \frac{Q^3}{h^4 r^3} \quad (A1-18)$$

L'expression du facteur de frottement dépend du régime d'écoulement ; ainsi, deux cas doivent être étudiés : l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent.

Les expressions pour le facteur de frottement sont :

- pour le régime laminaire (Incropera and DeWitt, 1996) : $f = \frac{96}{Re_{D_H}} = 96 \frac{\nu}{2\bar{u}(r)h}$ (A1-19)

- pour le régime turbulent (Schlichting, 1968) : $f \propto Re^{-1/5} \propto \left[\frac{\nu}{\bar{u}(r)h} \right]^{1/5}$ (A1-20)

Sachant que $Q = 2\pi rh \bar{u}(r)$, les équations (A1-19) et (A1-20) donnent :

- pour le régime laminaire : $f = 96\pi \frac{r\nu}{Q}$ (A1-21)

- pour le régime turbulent : $f \propto \left[\frac{r\nu}{Q} \right]^{1/5}$ (A1-22)

Par suite, les deux équations suivantes sont obtenues :

- Pour le régime laminaire :

$$\varepsilon_2(r) = \frac{3}{\pi^2} \frac{Q^2 \nu}{h^4 r^2} \quad (A1-23)$$

- Pour le régime turbulent :

$$\varepsilon_2(r) \propto \frac{Q^{14} \nu^{1/5}}{h^4 r^{14/5}} \quad (A1-24)$$

EXPRESSIONS GLOBALES DE LA PUISSANCE LOCALE DISSIPÉE

La puissance spécifique locale dissipée comporte une contribution ε_1 de l'énergie mécanique et une contribution ε_2 des frottements associés à l'écoulement radial du fluide s'écoulant dans la ZMC. Par expérience, il semble que ε_1 et ε_2 contribuent au micromélange avec des efficacités différentes, notées respectivement η_1 et η_2 . D'après Villermaux (1986), leurs contributions sont linéairement additives et peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\varepsilon = \eta_1 \varepsilon_1 + \eta_2 \varepsilon_2 \quad (A1-25)$$

L'expression (A1-25) a été utilisée avec succès par Plasari et coll. (1978) et Klein et coll. (1980) pour modéliser les phénomènes de micromélange dans des réacteurs agités continus.

Par conséquent, la puissance spécifique locale dans la ZMC en fonction des différents paramètres opératoires peut s'écrire de la façon suivante :

Pour l'écoulement laminaire

$$\varepsilon_L(r) = A'_L \left[\frac{rN}{h} \right]^2 \nu + B'_L \left[\frac{Q}{r} \right]^2 \frac{\nu}{h^4} \quad (A1-26)$$

Pour l'écoulement turbulent

$$\varepsilon_T(r) = A'_T (rN)^{11/4} \frac{\nu^{1/4}}{h^{5/4}} + B'_T \left[\frac{Q}{r} \right]^{14/5} \frac{\nu^{1/5}}{h^4} \quad (A1-27)$$

où A'_L , B'_L , A'_T et B'_T dans les équations (A1-26) and (A1-27) sont des constantes de proportionnalité intermédiaires.

EXPRESSIONS DES EQUATIONS DU MODELE DU TEMPS DE MICROMELANGE

Dans notre cas, on a $Sc < 4000$ et les équations du modèle du temps de micromélange en fonction des différents paramètres opératoires peut s'écrire à l'aide des équations (A1-1), (A1-26) et (A1-27) :

Pour le régime laminaire

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{A'_L \left[\frac{rN}{h} \right]^2 + B'_L \left[\frac{Q}{r} \right]^2}} \frac{1}{h^4} \quad (A1-28)$$

Pour le régime turbulent

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{A'_T (rN)^{11/4} \frac{\nu^{3/4}}{h^{5/4}} + B'_T \left[\frac{Q}{r} \right]^{14/5} \frac{\nu^{4/5}}{h^4}}} \quad (A1-29)$$

Dans les équations (A1-28) et (A1-29), A_L , B_L , A_T et B_T sont des constantes à déterminer à partir des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE A1

Baldyga, J. and J. R. Bourne, "Comparison of the Engulfment and the Interaction-by-Exchange-with-the-Mean Micromixing Models", *Chem. Eng. J.*, Vol. 45, pp. 25-31 (1990).

Incropera, F.P. and D.P. DeWitt, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", John Wiley and Sons, New York, Fourth Edition (1996).

Klein, J.-P., R. David and J. Villiermaux, "Interpretation of Experimental Liquid Phase Micromixing Phenomena in a Continuous Stirred Reactor with Short Residence Times", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, Vol.19, pp. 373-379 (1980).

Plasari, E., R. David and J. Villiermaux, "Micromixing Phenomena in Continuous Stirred Reactors Using a Michaelis-Menten Reaction in the Liquid Phase", in *Chemical Reaction Engineering-Houston*, ACS Symposium Series 65, Washington D.C., pp. 125-139 (1978).

Rousseaux, J.M., L. Falk, H. Muhr and E. Plasari, "Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-Surface Mixing Device", *AIChE J.*, Vol. 45, N° 10, pp. 2203-2213, Oct. 1999.

Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*, McGRAW-HILL Series in Mechanical Engineering, New York, Sixth Edition (1968).

Villiermaux, J., "Micromixing Phenomena in Stirred Reactors", *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Chapter 27, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, pp. 707-770 (1986).



Annexe A2

*Châssis et montage expérimental du REV
et visualisation de l'écoulement dans la
Zone de Vortex Forcé.*

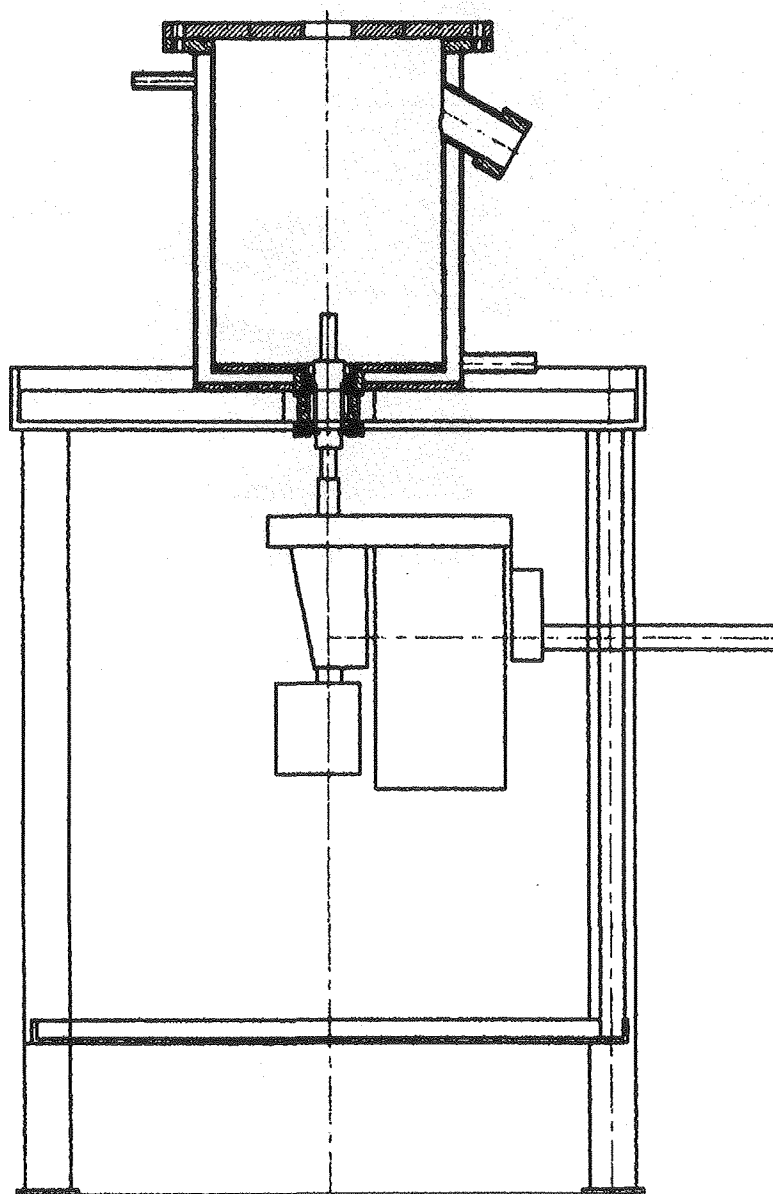


Figure A2-1 : Plan du châssis du Réacteur à Effet Vortex.

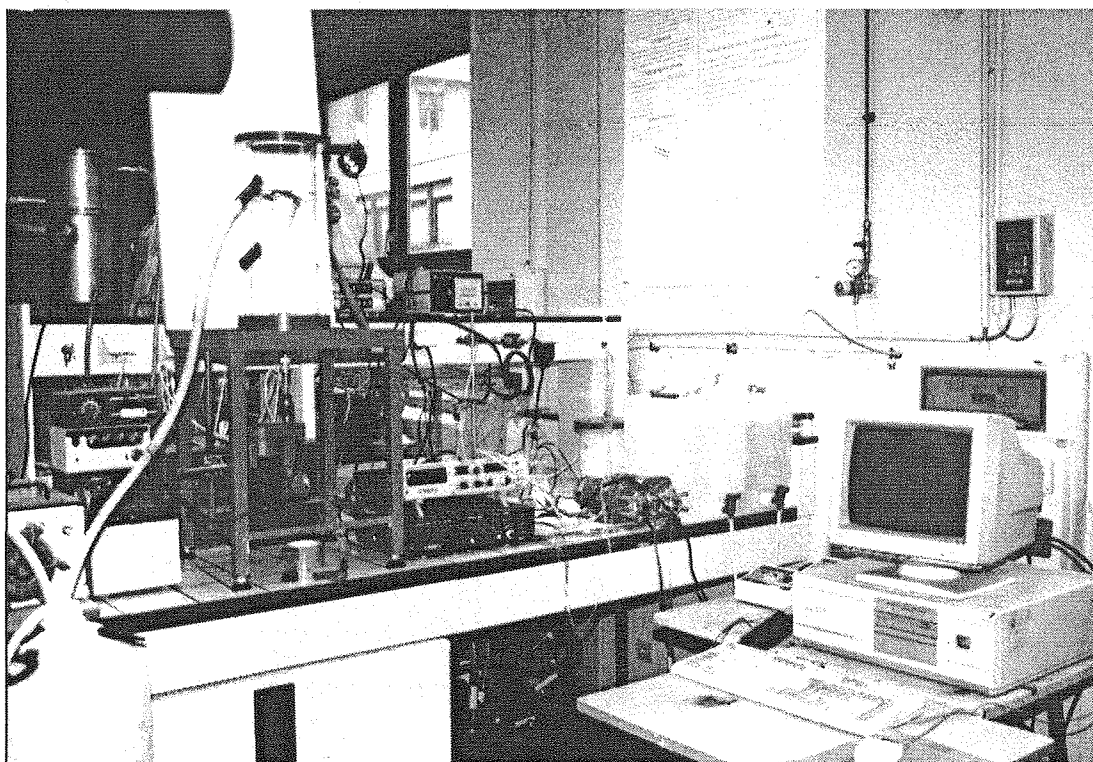


Figure A2-2 : Montage expérimental pour l'étude du Réacteur à Effet Vortex.

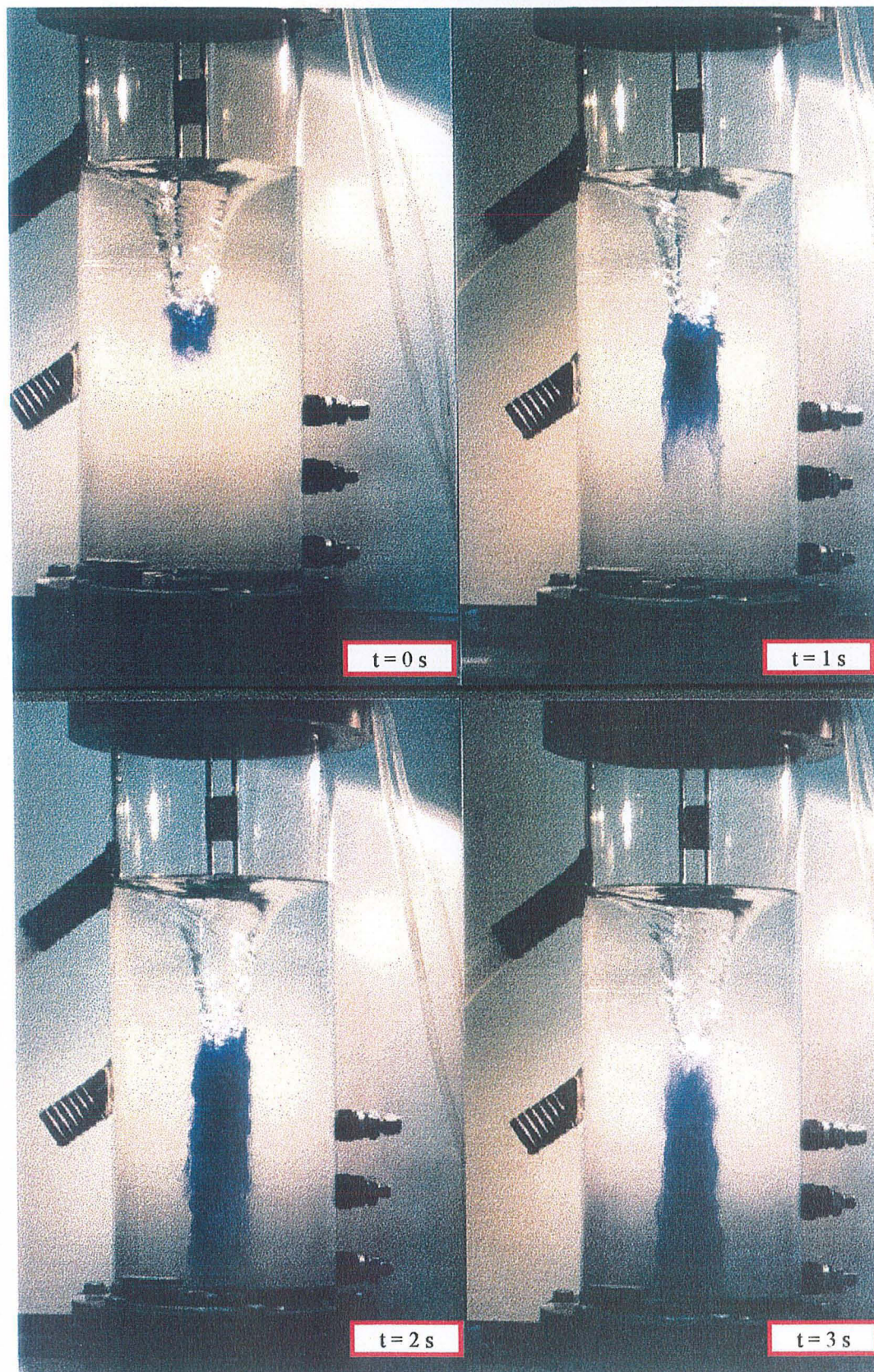


Figure A2-2 : Evolution d'un dirac d'encre bleue injectée dans un REV H=2T alimentée en continu avec de l'eau déminéralisée ($Q = 2 \times 240\text{ mL/min}$; $2L = 2\text{ cm}$; $N = 12\text{ s}^{-1}$).

Annexe A3

Bilan matière sur le réacteur de précipitation

L'objectif de cette annexe est de faire un bilan matière sur le réacteur de précipitation dans le cas général. Introduisons à cette fin les notations suivantes :

■ pour le flux d'alimentation de sulfate d'aluminium :

Ca1 : concentration en alumine ($\text{g Al}_2\text{O}_3 / \text{L}$)
Ca2 : concentration en sulfates ($\text{g SO}_3/\text{L}$)
Qa : débit d'alimentation du sulfate d'aluminium (L/min)

■ pour le flux d'alimentation d'aluminate de sodium :

Cb1 : concentration en alumine ($\text{g Al}_2\text{O}_3 / \text{L}$)
Cb2 : concentration en soude ($\text{g Na}_2\text{O}/\text{L}$)
Qb : débit d'alimentation d'aluminate de sodium (L/min)

■ pour le flux d'alimentation en eau :

Qeau : débit d'alimentation en eau

■ pour le flux de suspension en sortie de précipiteur :

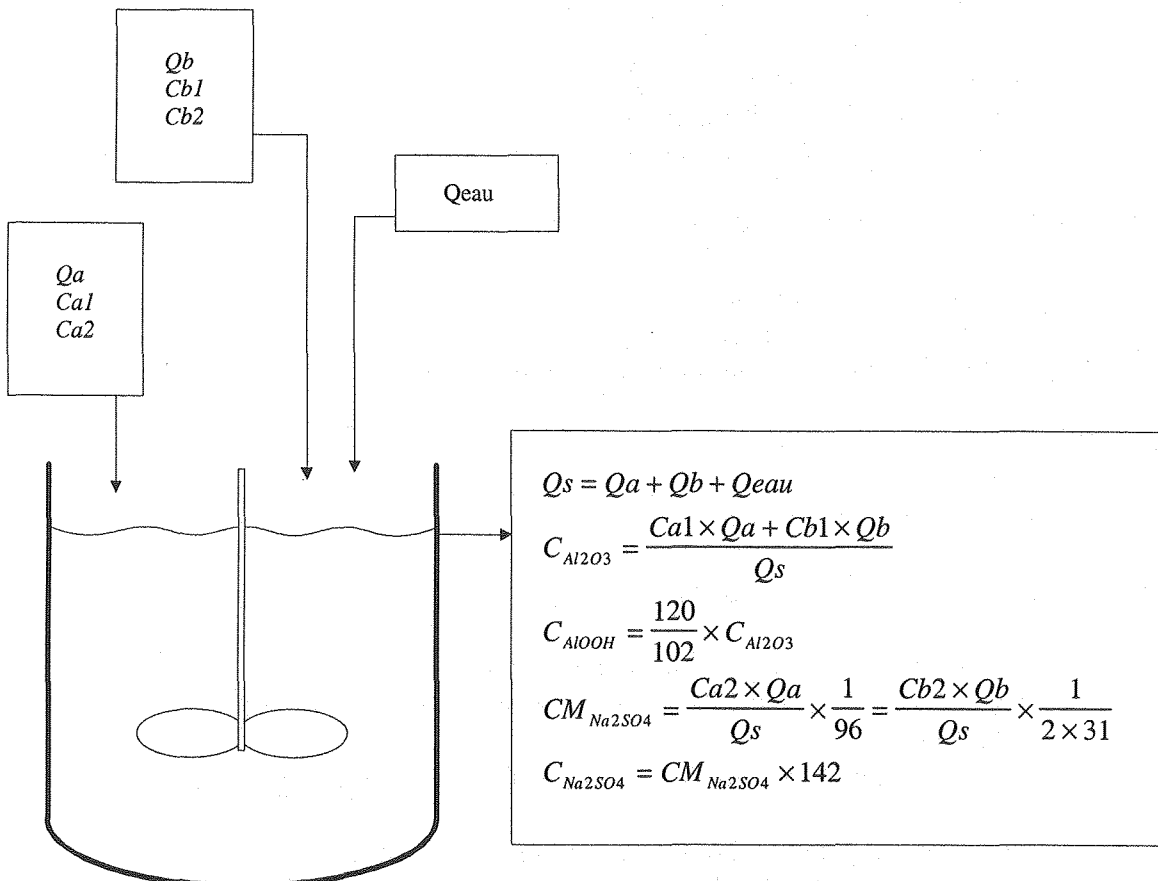
Qs : débit de la de suspension en sortie de précipiteur
Cs : concentration en alumine dans la de suspension en sortie de précipiteur
($\text{g Al}_2\text{O}_3 / \text{L}$)
 C_{AlOOH} : concentration en boehmite dans la de suspension en sortie de précipiteur
($\text{g AlOOH} / \text{L}$)
 $CM_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$: concentration molaire en sulfate de sodium dans la de suspension en sortie de précipiteur ($\text{mol Na}_2\text{SO}_4 / \text{L}$)
 $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$: concentration en sulfate de sodium dans la de suspension en sortie de précipiteur ($\text{g Na}_2\text{SO}_4 / \text{L}$)

Pour les calculs, il est intéressant de préciser les correspondances suivantes :

1 g de sulfates	=	1/96 mol SO_4^{2-}
1 g de Al_2O_3	=	120/102 g de AlOOH
1 g de Na_2O	=	1/31 mol de NaOH
1 g de Na_2SO_4	=	1/142 mol de Na_2SO_4

Les débits et les concentrations des réactifs sont fixées par les contraintes suivantes :

- La contrainte chimique due à la réaction de précipitation (réaction de neutralisation) impose le rapport entre les débits des réactifs : $Qa \times Ca2 \times 1/96 = Qb \times Cb2 \times 1/31 \times 2$.
- La contrainte du taux de production de boehmite (imposé par le cahier des charges) impose les débits des réactifs : $production\ de\ Al_2O_3 / min = Ca1 \times Qa + Cb1 \times Qb$.
- La contrainte de procédé impose la relation entre le volume du réacteur et le débit total des réactifs par l'intermédiaire du temps de passage : $\tau_{réacteur} = \frac{V_{réacteur}}{Qs}$.



Annexe A3 – Bilan matière sur le réacteur de précipitation

Exp. N°	Entrée du réacteur									Sortie du réacteur		
	Sulfate d'aluminium				Aluminate de sodium				eau	p-b	sulf. sod.	susp.
	CaI ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	sulfates	débit	C _{NaAl} (OH) ₄	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	débit	débit	AlOOH	Na ₂ SO ₄	débit
	mol/L	g Al ₂ O ₃ /L	g SO ₃ /L	mL/min	mol/L	g Al ₂ O ₃ /L	g Na ₂ O/L	mL/min	mL/min	g/L	g/L	mL/min
standard	0,784	80	213	57,5	5,686	290	255	30	162,5	62,6	71,3	250
M18	0,7	73,5	195,6	62,6	3,1	158,1	139,0	55,0	140,0	60,7	69,2	257,6
M20	0,4	40,8	108,7	112,7	2,0	102,0	89,7	85,3	70,0	58,4	66,5	268,0
M21	0,4	40,8	108,7	112,7	2,0	102,0	89,7	85,3	70,0	58,4	66,5	268,0
E1	0,7	71,4	190,2	120,0	6,0	306,0	269,1	60,0	330,0	62,1	69,3	510,0
N3	0,2	19,4	51,6	237,3	4,7	239,7	210,8	36,3	0,0	57,2	65,1	273,6
N4	0,2	20,4	54,3	225,4	0,7	35,7	31,4	243,7	0,0	33,4	38,0	469,1
N5	0,4	40,8	108,7	112,7	1,4	71,4	62,8	121,8	0,0	66,7	76,0	234,5
N6	0,2	24,5	65,2	187,8	0,5	26,5	23,3	328,0	0,0	30,3	34,5	515,9
U1	0,8	84,5	225,0	54,4	5,8	295,8	260,1	29,4	190,0	57,1	65,1	273,9
U2	0,4	40,8	108,7	112,7	1,4	71,4	62,8	121,8	0,0	66,7	76,0	234,5
U4	0,3	30,6	81,5	150,3	1,4	71,4	62,8	121,8	230,0	31,2	35,5	502,1
U5	0,2	24,5	65,2	187,8	0,5	26,5	23,3	328,0	0,0	30,3	34,5	515,9
U6	0,2	20,4	54,3	225,4	0,6	30,6	26,9	284,3	0,0	30,7	35,0	509,7
U7	0,2	20,4	54,3	225,4	0,6	30,6	26,9	284,3	0,0	30,7	35,0	509,7
V4	0,8	81,6	217,3	56,4	5,7	290,7	255,6	29,9	150,0	66,2	75,4	236,3
V5	0,9	91,8	244,5	50,1	2,7	137,7	121,1	63,2	120,0	67,1	76,4	233,3
V5b	0,9	91,8	244,5	50,1	2,7	137,7	121,1	63,2	120,0	67,1	76,4	233,3
V5t	0,9	91,8	244,5	50,1	2,7	137,7	121,1	63,2	120,0	67,1	76,4	233,3
V6	0,4	40,8	108,7	112,7	1,4	71,4	62,8	121,8	0,0	66,7	76,0	234,5
V7	0,2	20,4	54,3	225,4	0,7	35,7	31,4	243,7	0,0	33,4	38,0	469,1
V8	0,4	40,8	108,7	240,0	1,4	71,4	62,8	240,0	0,0	66,0	76,1	480,0
R1	0,4	40,8	108,7	112,7	1,4	71,4	62,8	121,8	0,0	66,7	76,0	234,5
R2	0,4	40,8	108,7	112,7	1,4	71,4	62,8	121,8	0,0	66,7	76,0	234,5
R3	0,1	10,2	27,2	140,0	0,4	20,4	17,9	134,0	12,0	17,1	19,5	286,0
R4	0,8	81,6	217,3	56,4	2,8	142,8	125,6	60,9	120,0	65,9	75,1	237,3
VDE1	0,9	91,8	244,5	65,0	2,8	142,8	125,6	70,0	130,0	70,9	82,3	265,0
VDE2	0,4	40,8	108,7	120,0	1,4	71,4	62,8	120,0	0,0	66,0	76,1	240,0
VDE3	0,4	40,8	108,7	240,0	1,4	71,4	62,8	240,0	130,0	51,9	59,9	610,0
VDE4	0,4	40,8	108,7	480,0	1,4	71,4	62,8	480,0	0,0	66,0	76,1	960,0
VDE-JL1	0,2	20,4	54,3	480,0	0,6	30,6	26,9	480,0	0,0	30,0	35,5	960,0
VDE-JL2	0,4	40,8	108,7	480,0	1,4	71,4	62,8	480,0	0,0	66,0	76,1	960,0
F1	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
F2	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
F3	0,4	40,8	108,7	120,0	1,4	71,4	62,8	120,0	0,0	66,0	76,1	240,0
F4	0,4	40,8	108,7	120,0	1,4	71,4	62,8	120,0	0,0	66,0	76,1	240,0
amorphe	0,8	81,6	217,3	120,0	2,8	142,8	120,0	120,0	0,0	132,0	149,1	240,0
S1	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
S2	0,4	40,8	108,7	240,0	1,4	71,4	62,8	240,0	0,0	66,0	76,1	480,0
S3	0,8	81,6	217,3	240,0	2,8	142,8	125,6	240,0	0,0	132,0	152,3	480,0
S4	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
S5	0,4	40,8	108,7	240,0	1,4	71,4	62,8	240,0	0,0	66,0	76,1	480,0
S6	0,8	81,6	217,3	240,0	2,8	142,8	125,6	240,0	0,0	132,0	152,3	480,0
S7	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
S8	0,8	81,6	217,3	240,0	2,8	142,8	125,6	240,0	0,0	132,0	152,3	480,0
S9	0,2	20,4	54,3	240,0	0,7	35,7	31,4	240,0	0,0	33,0	38,1	480,0
S10	0,8	81,6	217,3	240,0	2,8	142,8	125,6	240,0	0,0	132,0	152,3	480,0

Annexe A4

Distribution de la Taille des Particules (Agglomérats) obtenues au Malvern

Les distributions de taille des particules présentées dans l'Annexe A4 sont des distributions différentielles en masse (cf. Tableau III-5). En réalité, il s'agit des distributions de taille des agglomérats de pseudo-boehmite obtenues par diffraction laser grâce au Malvern Mastersizer.

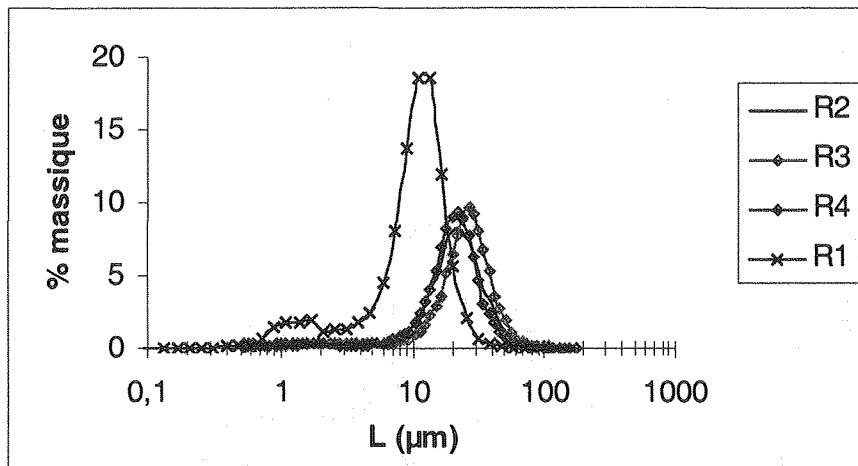


Figure A4-1 : Distributions de taille des particules produites lors des expériences R1, R2, R3 et R4.

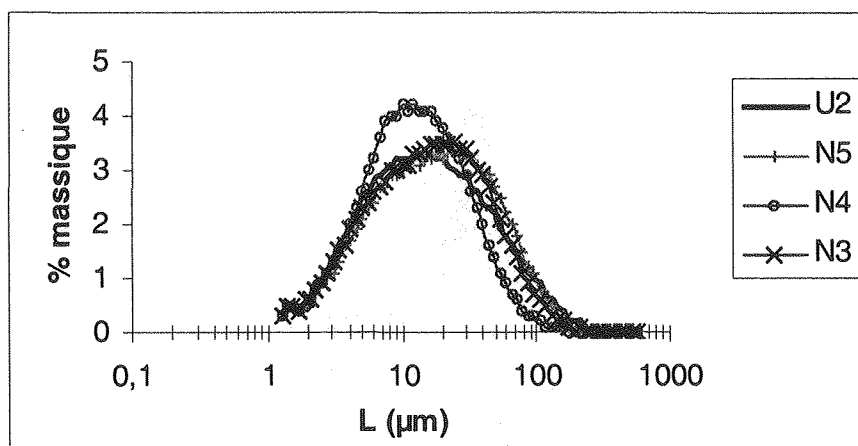


Figure A4-2 : Distributions de taille des particules produites lors des expériences U2, N3, N4 et N5.

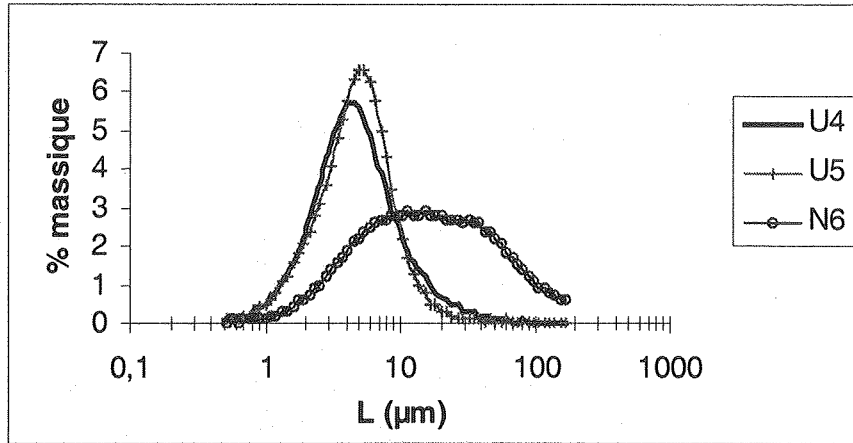


Figure A4-3 : Distributions de taille des particules produites lors des expériences U4, U5, et N6.

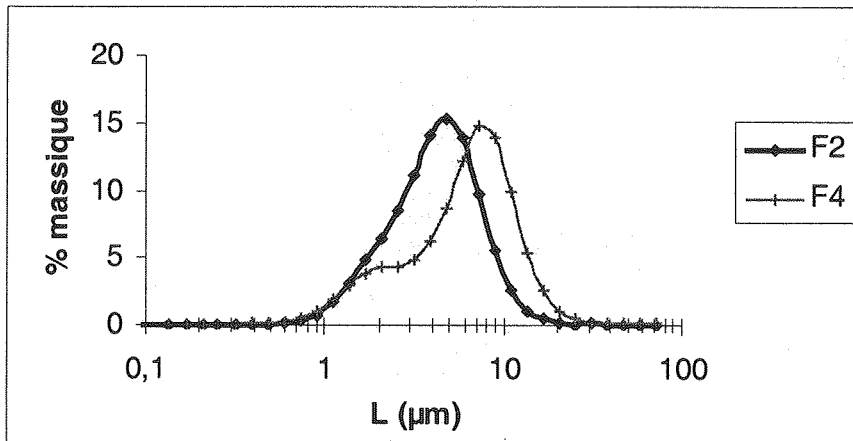


Figure A4-4 : Distributions de taille des particules produites lors des expériences F2 et F4.

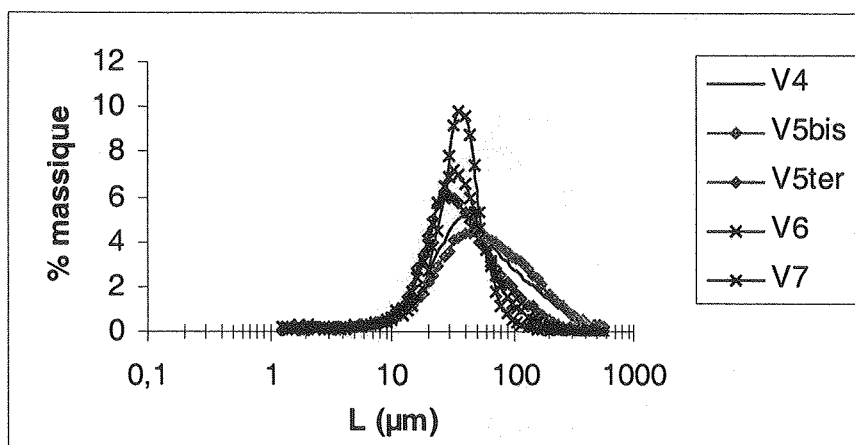


Figure A4-5 : Distributions de taille des particules produites lors des expériences V4, V5bis, V5ter, V6 et V7.

Les Figures A4-6 à A4-13 illustrent la morphologie de quelques échantillons des expériences de précipitation de la pseudo-boehmite.

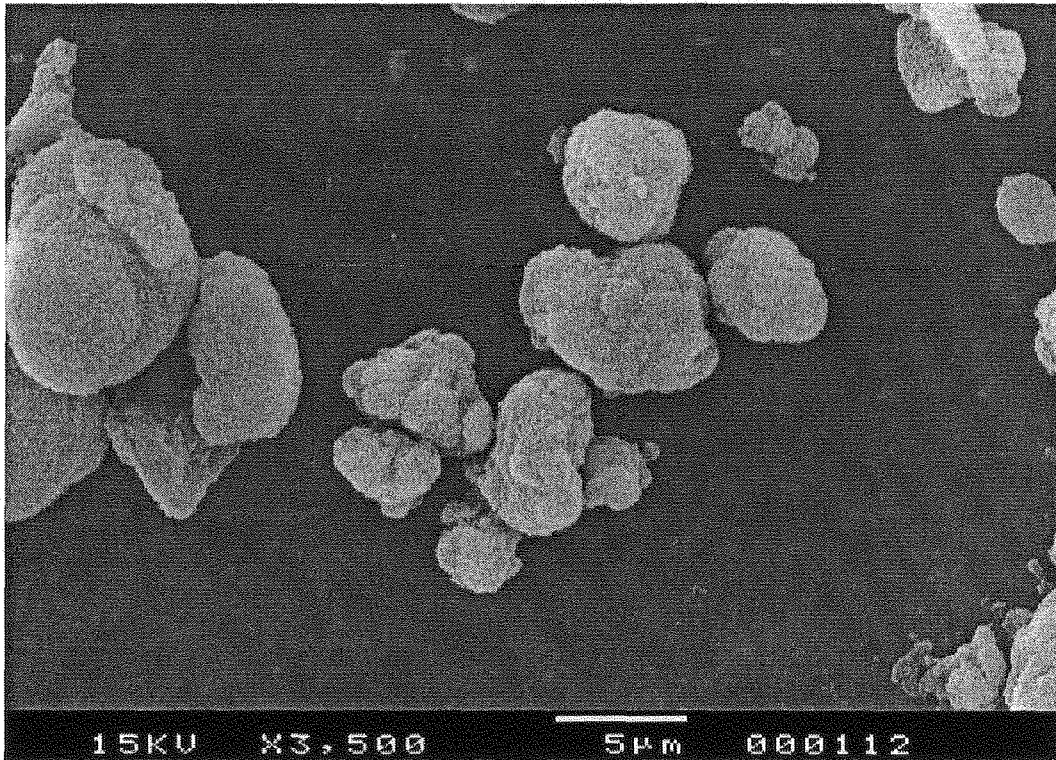


Figure A4-6 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences U5.

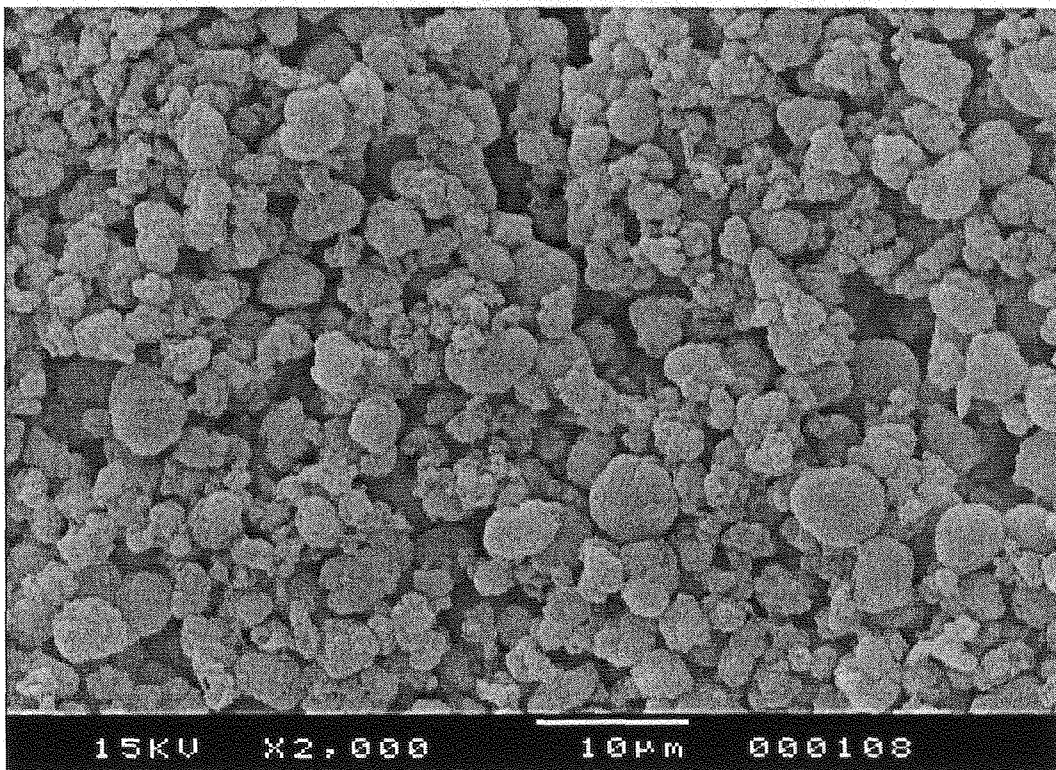


Figure A4-7 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences F2.

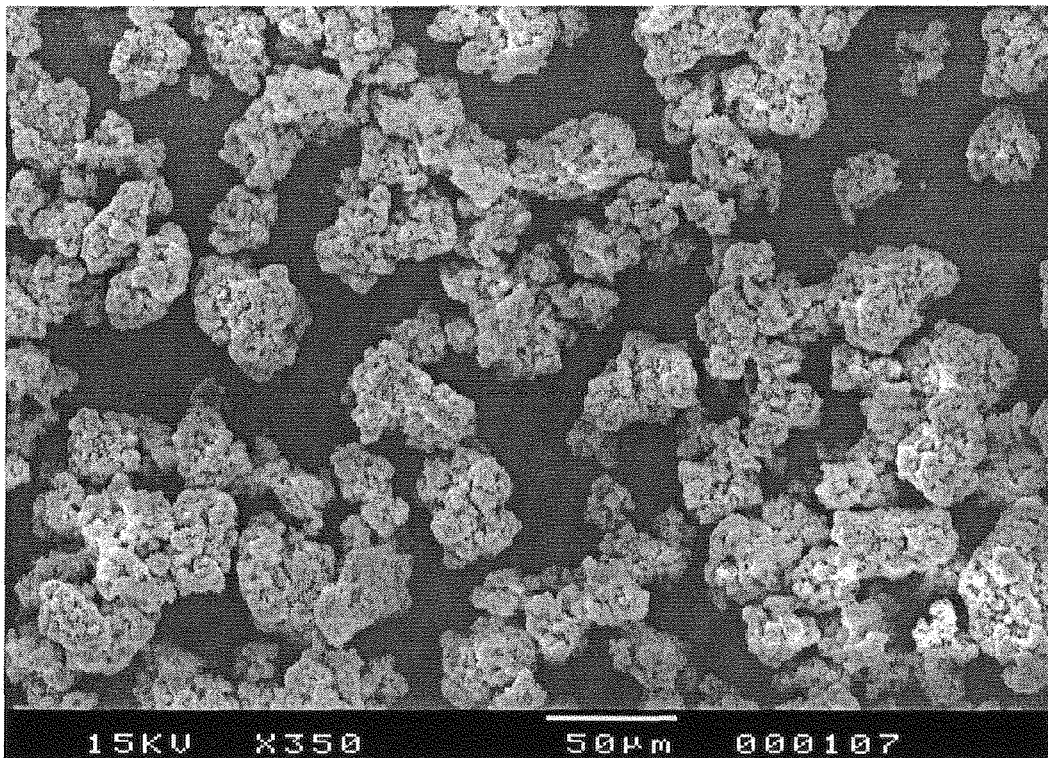


Figure A4-8 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences V5T.

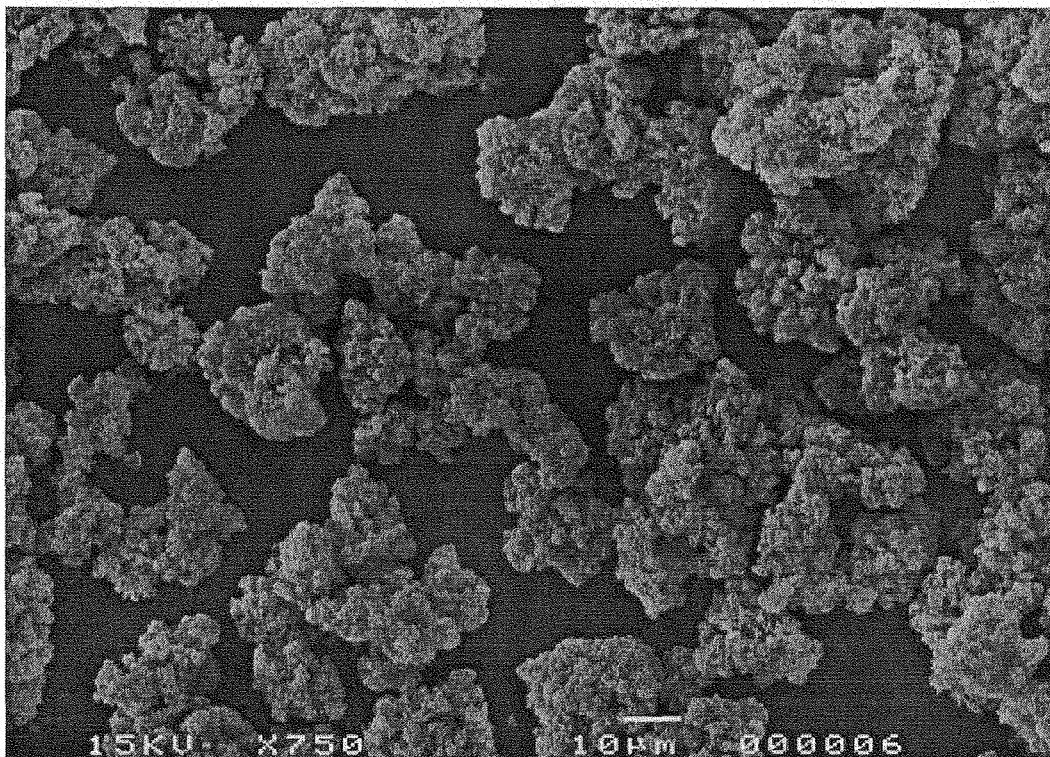


Figure A4-9 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences V6.

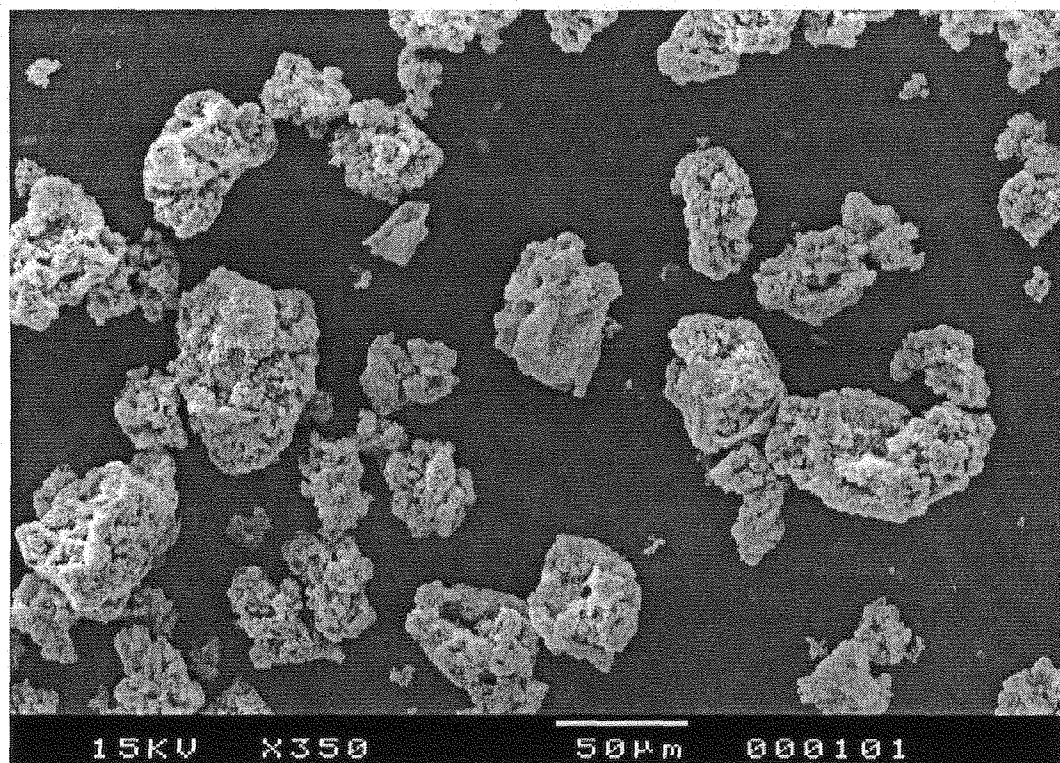


Figure A4-10 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences V6.

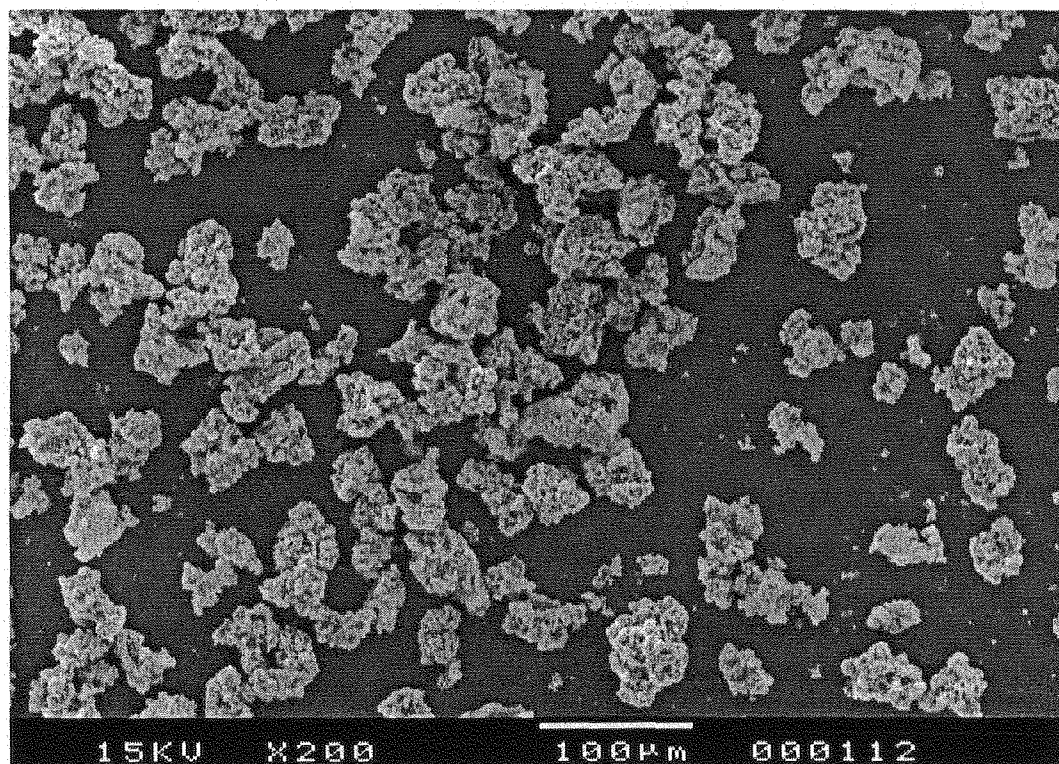


Figure A4-11 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences V7.

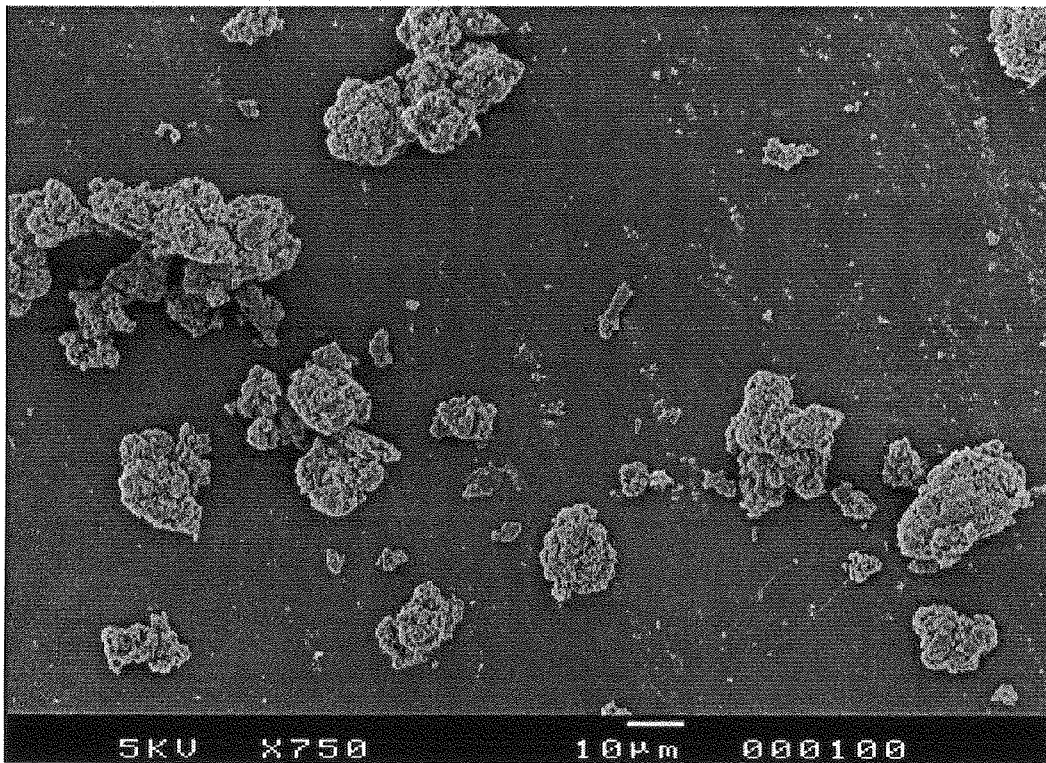


Figure A4-12 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences R1.

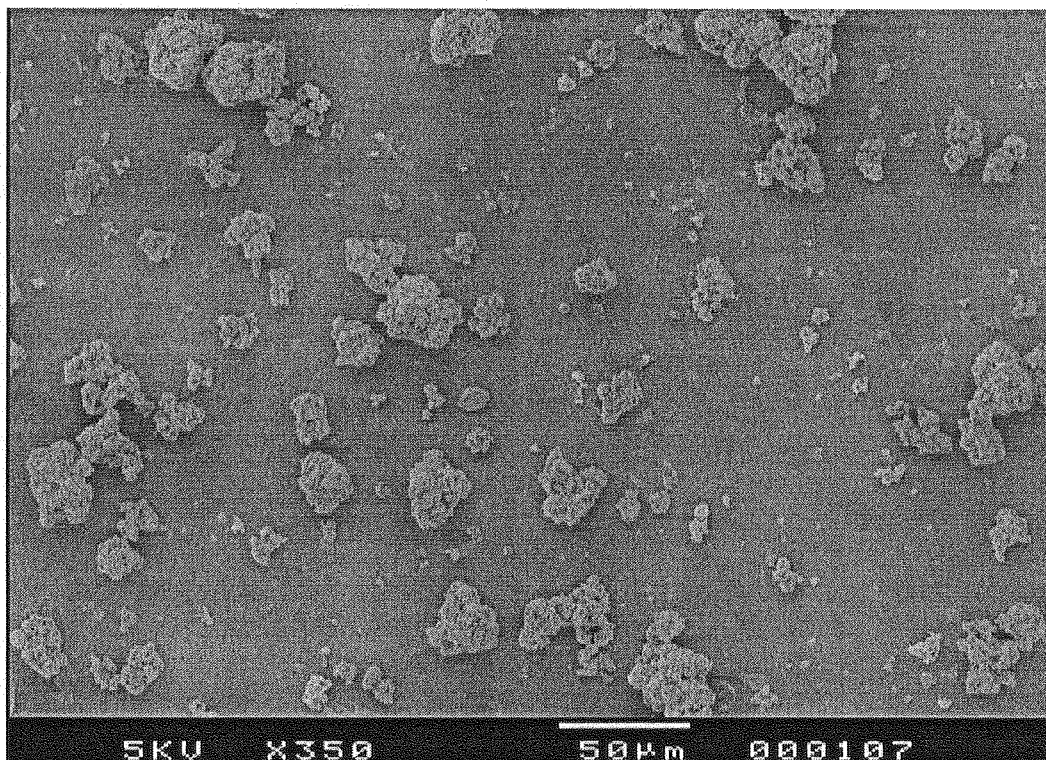


Figure A4-13 : Image MEB de la morphologie des particules élaborées lors de l'expériences R4.

Annexe A5

Détermination du volume micro-poreux grâce aux t-plots

Afin de déterminer le volume micro-poreux total, il est nécessaire de tracer des t-plots à l'aide d'une construction graphique utilisant l'équation de Harkins-Jura (cf. équation (III-27)) et des données que l'on trouve dans les rapports des mesures d'adsorption-désorption à l'azote. La Figure A5-1 représente les t-plots de certaines de nos expériences de précipitation.

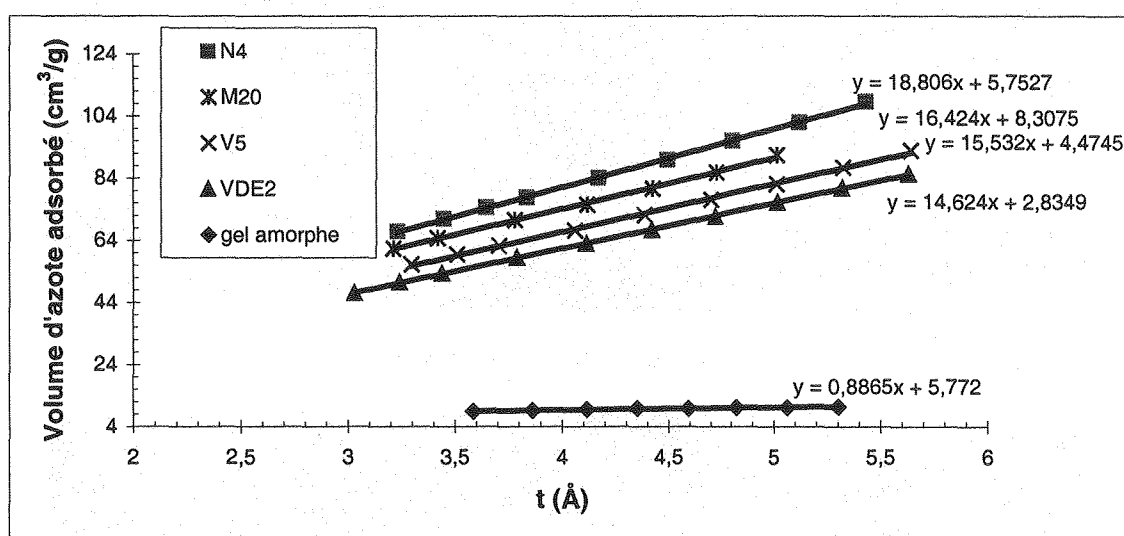


Figure A5-1 : t-plots de quelques expériences de précipitation.

Le Tableau A5-1 récapitule les valeurs des volumes méso- et microporeux des échantillons présentés dans la Figure A5-1. Il apparaît que pour les particules de pseudo-boehmite précipitées à pH = 8.9 et T = 72 °C, la fraction de volume micro-poreux est très faible et, en général inférieur à 2%. En revanche, pour les gels d'alumine amorphe (précipités à pH = 4 et T = 25 °C, toutes choses égales par ailleurs), la fraction de volume micro-poreux devient significative et est de l'ordre de 10 % ; le volume méso-poreux étant très faibles pour ces gels d'alumine amorphe (de même que la surface spécifique).

Expérience N°	Vol. Méso-Poreux (cm³/g)	Vol. Micro-Poreux (cm³/g)	% du Volume Micro-Poreux
N4	0.84	0.0088	1.0
M20	0.59	0.0128	2.2
V5	0.47	0.0057	1.2
VDE2	0.64	0.0042	0.6
Gel d'alumine amorphe	0.081	0.0089	11.0

Tableau A5-1 : Volumes Méso- et Micro - Poreux des échantillons d'alumine présentés dans la Figure A5-1.

Les Figures A5-2 à A5-5 illustrent la texture de quelques échantillons des expériences de précipitation de la pseudo-boehmite.

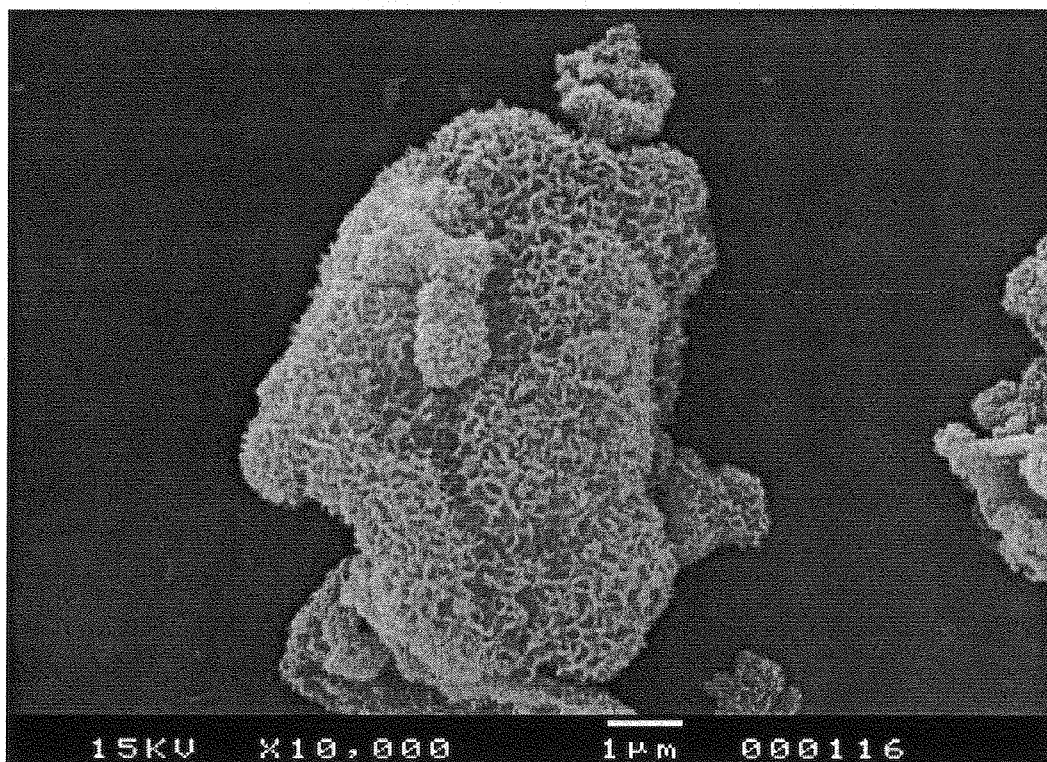


Figure A5-2 : Image MEB de la texture des particules élaborées lors de l'expérience U4.

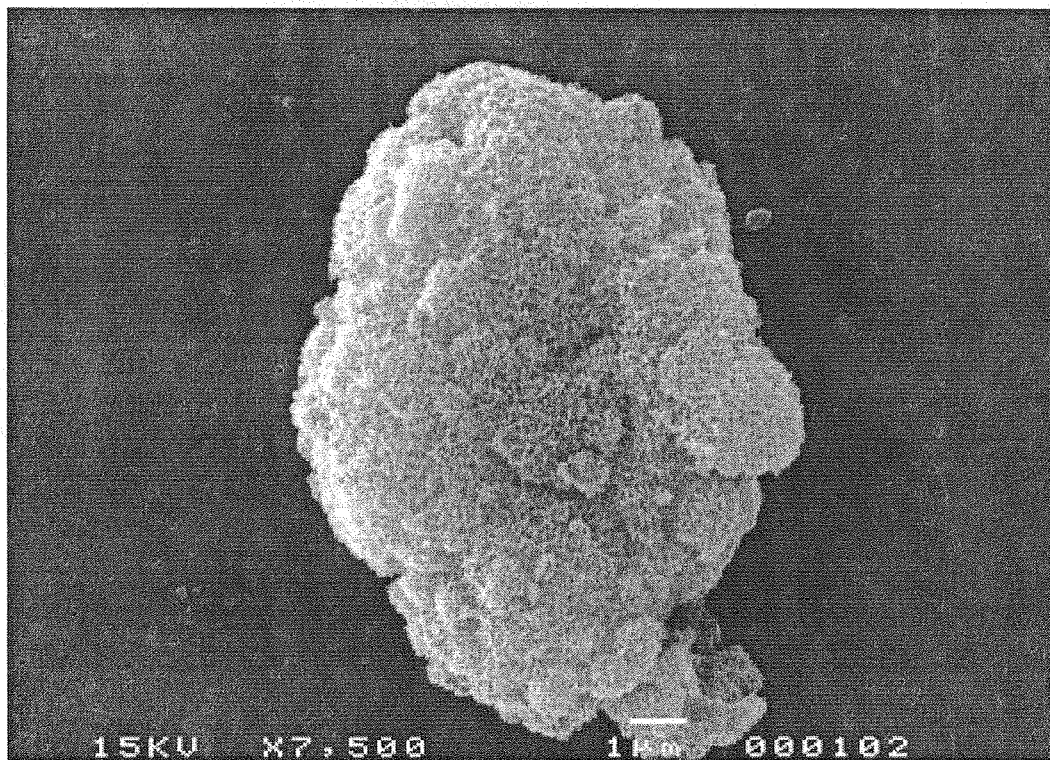


Figure A5-3 : Image MEB de la texture des particules élaborées lors de l'expérience N4.

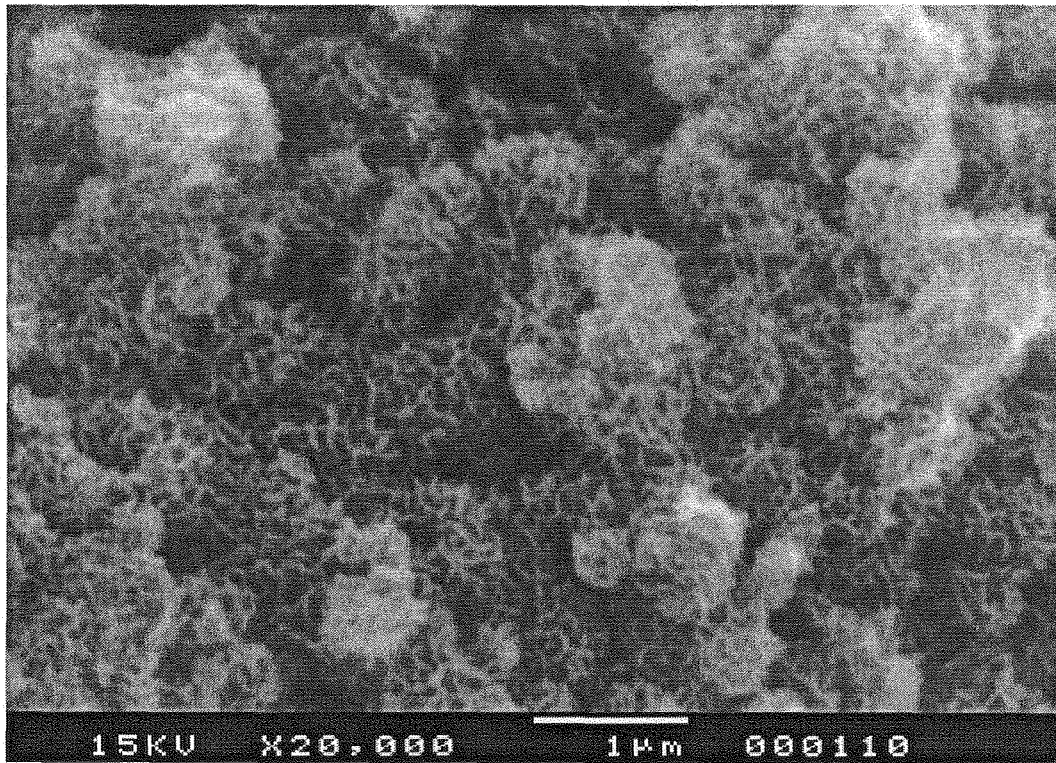


Figure A5-4 : Image MEB de la texture des particules élaborées lors de l'expérience V7.

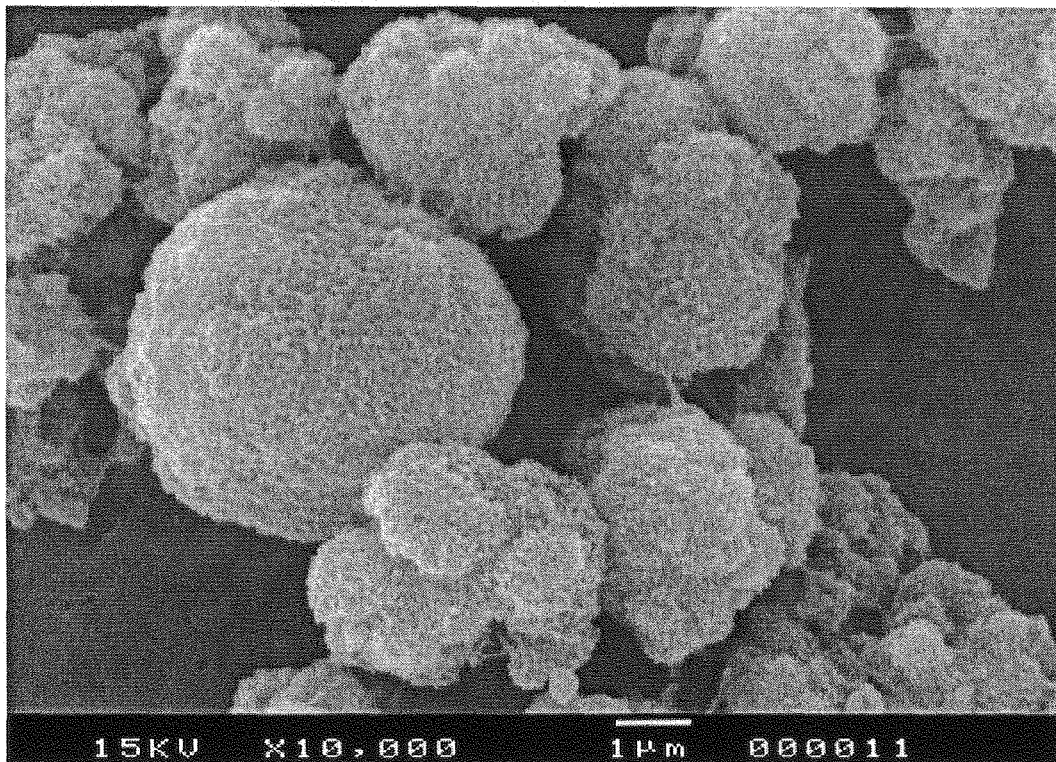


Figure A5-5 : Image MEB de la texture des particules élaborées lors de l'expérience F2.

Annexe A6

Propriétés des Cristallites de Pseudo-Boehmite

La diffraction des rayons X et l'application de la formule de Scherrer (cf. équation (III-33)) révèle une structure sous forme de feuillets de la pseudo-boehmite, les longueurs obtenues étant de 100 et 30 Å (Kolenda et coll., 1999). La Microscopie Electronique à Transmission confirme les longueurs et la forme des cristallites trouvées par diffraction des rayons X (en général, les dimensions trouvées sont de l'ordre de 25 Å × 110 Å) (Kolenda et coll., 1999). A titre d'exemple, la Figure II-8 illustre la forme et la taille des cristallites de boehmite. La Figure A6-1 représente schématiquement une cristallite de pseudo-boehmite, caractérisée par une longueur L , une largeur l et une épaisseur e . L'application de la formule de Scherrer à la largeur à mi-hauteur du pic 120 donne une taille qui est proportionnelle et sensiblement égale à l'épaisseur e de la cristallite de pseudo-boehmite (Le Goff, 1999).

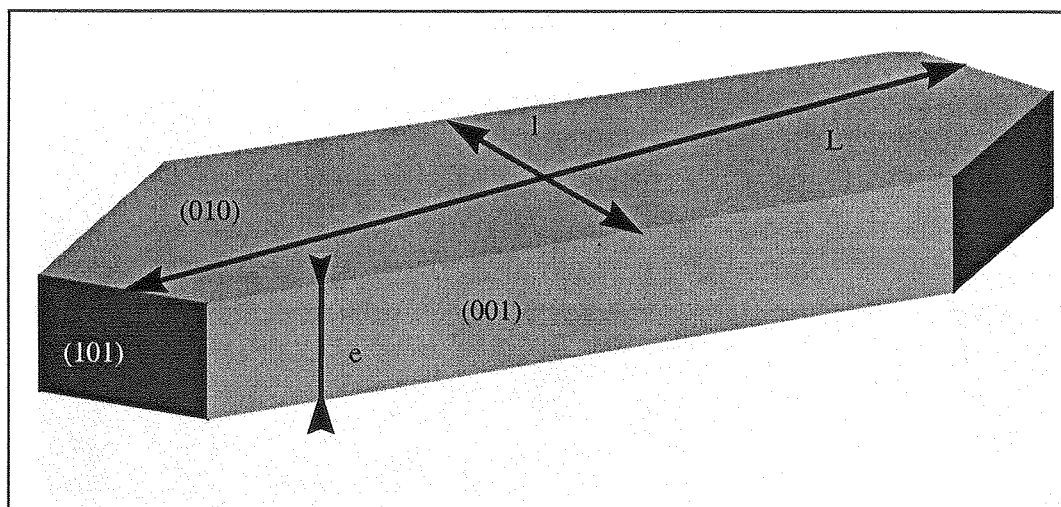


Figure A6-1 : Représentation schématique d'une cristallite de pseudo-boehmite.

D'après le théorème de Wulff, le rapport entre la longueur L , la largeur l et l'épaisseur e caractérisant une cristallite de pseudo-boehmite, reste constant. Les constantes de proportionnalité sont données dans le Tableau A6-1 (Le Goff, 1999).

Rapport des dimensions caractéristiques	L/e	l/e
	10	3

Tableau A6-1 : Valeurs des rapports des dimensions caractéristiques.

La largeur e de la cristallite est estimée par la taille de cristallite Λ déterminée par l'application de la formule de Scherrer à la largeur à mi-hauteur du pic 120 (cf. éq. (III-33)). On a alors $e \approx \Lambda$.

On peut alors définir un facteur de forme surfacique ϕ_S et un facteur de forme volumique ϕ_V pour les cristallites de pseudo-boehmite. On a alors les relations suivantes :

$$S_{\text{cristallite}} = 2 \times [Le + Ll + el] = \phi_S e^2 \approx \phi_S \Lambda^2 \quad (\text{A6-1})$$

$$V_{\text{cristallite}} = Lle = \phi_V e^3 \approx \phi_V \Lambda^3 \quad (\text{A6-2})$$

D'après le Tableau A6-1, les valeurs des facteurs de forme surfacique et volumique sont les suivants :

$$\phi_S = 86$$

$$\phi_V = 30.$$

La Figure A6-2 montre qu'il existe une corrélation entre la taille de cristallite et la surface spécifique ainsi qu'entre la taille de cristallite et le rayon des pores. Nous avons fait la même observation en ce qui concerne le rapport entre la taille de cristallite et le rayon des pores (cf. Fig. V-17).

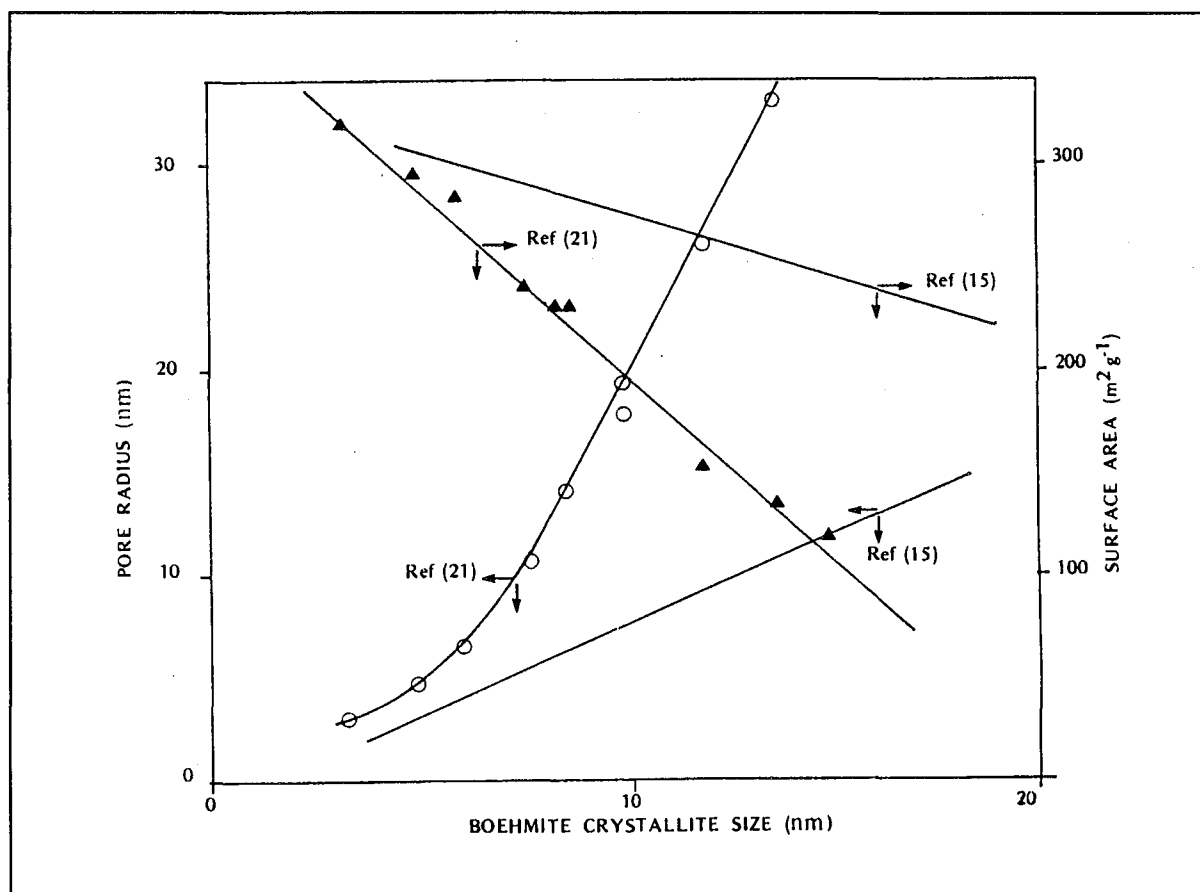


Figure A6-2 : Surface spécifique et rayon des pores en fonction de la taille de cristallite (Trimm et Stanislaus, 1985). [Ref (15) : Johnson et Mooi, 1968 ; Ref (21) : Ono et Ohguchi, 1983].

En revanche, pour nos expériences, nous observons une relation nettement moins bien définie entre la taille de cristallite et la surface spécifique (cf. Figure A6-3). En général, plus la taille de cristallite est faible, plus la surface spécifique augmente car plus la taille d'un petit objet diminue, plus sa surface spécifique augmente. Cette tendance est observable sur la Figure A6-3 mais pas aussi clairement que sur la Figure A6-2. Ceci est peut-être dû au fait que les particules concernées dans la Figure A6-2 ont été calcinées alors que les particules concernées par la Figure A6-3 n'ont subi aucun traitement (thermique ou autre).

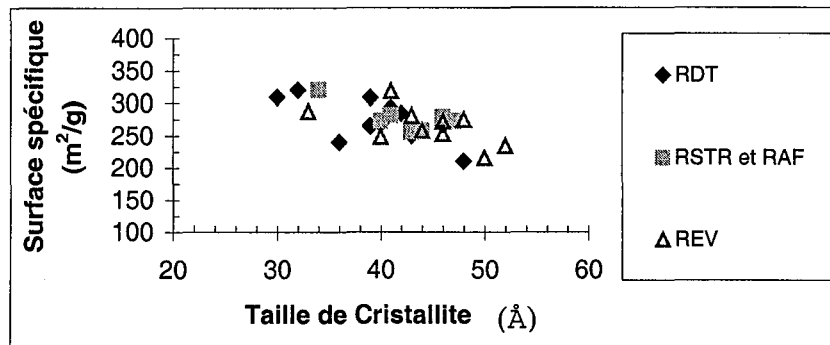


Figure A6-3 : Taille des cristallites vs surface spécifique pour les différentes géométries de réacteurs étudiées.

Pour une taille de cristallite donnée, l'existence de points de contact entre les cristallites peut diminuer la valeur de la surface spécifique (cf. Figure A6-4) (Le Goff, 1999). Ainsi, même si la taille de cristallite diminue, suivant la façon dont les cristallites sont agglomérées, il se peut que la surface spécifique des particules correspondantes n'ayant subi aucun traitement particulier n'augmente pas.

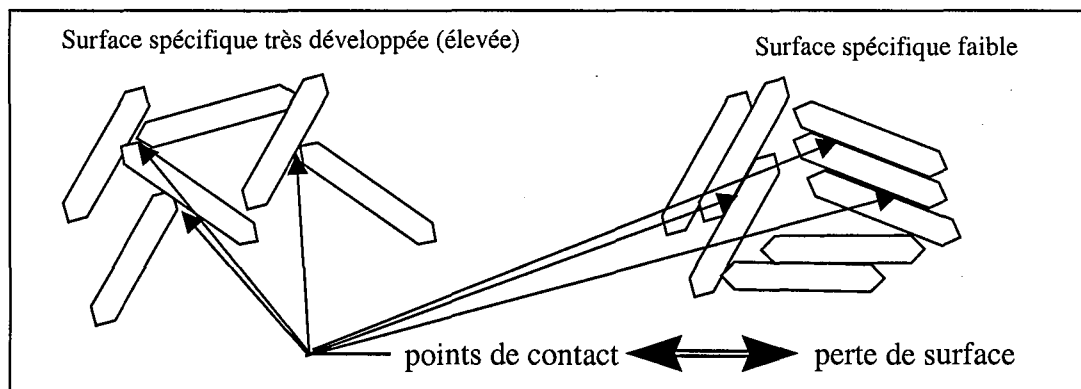


Figure A6-4 : Impact des points de contact sur la surface spécifique

Kolenda, F., Brunard, N., Rouleau, L., Mange F., Barré L., Normand, L., Fauchadour, D., "Microstructural Evolution during the Processing of Alumina Catalyst Carrier", *Proceedings 2nd European Conference of Chemical Engineering*, Montpellier, France, 5-7 October, 1999.

Le Goff, P.-Y., Communication personnelle, 1999.

Trimm, D.L. and A. Stanislaus, "The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Supports : a Review", *Appl. Catal.*, Vol. 21, pp. 215-238, 1986.

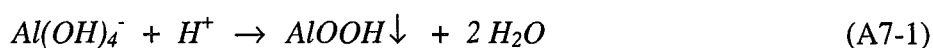
Annexe A7

Cinétiques de nucléation et de croissance de la pseudo-boehmite

Cinétique de nucléation de la pseudo-boehmite

Nous disposons de la cinétique de nucléation déterminée par Axel EBLE dans le cadre du projet européen SUPARTEC.

Cette cinétique a été déterminée à partir de la réaction de précipitation suivante :



avec la définition de sursaturation suivante :

$$S_{Axel} = \left[\frac{(Al(OH)_4^-)(H^+)}{K_s} \right]^{1/2} \quad (A7-2)$$

La cinétique de nucléation est la suivante pour des valeurs de sursaturation $S > 5 \cdot 10^5$:

$$r_{N_{Axel}} = r_{N,max\ Axel} S_{Axel}^{r_{Axel}} \exp \left[- \frac{B_{Axel}}{(\ln S_{Axel})^2} \right] \quad (A7-3)$$

avec :

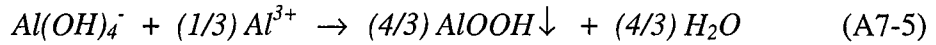
$r_{N,max, Axel}$	$= 8.42 \cdot 10^{12} \text{ np m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
B_{Axel}	$= 3041$
r_{Axel}	$= 7/3$

Tableau A7-1 : Paramètres cinétiques pour la précipitation de la pseudo-boehmite (Axel Eble, 1999).

Ainsi, la cinétique de nucléation de la pseudo-boehmite correspondant à la réaction chimique donnée par la réaction (A7-3) s'écrit (Eble, 1999) :

$$r_N = 8.42 \cdot 10^{12} S^{7/3} \exp \left[- \frac{3041}{(\ln S)^2} \right] \quad (A7-4)$$

En réalité, nous étudions la réaction de précipitation suivante :



avec la définition de sursaturation suivante :

$$S = \left[\frac{(Al(OH)_4^-)(Al^{3+})^{1/3}}{K_s} \right]^{3/4} \quad (A7-6)$$

Ainsi, par identification, on obtient :

$$S_{Axel} = S^{2/3} \quad (A7-7)$$

D'où les paramètres de la cinétique de nucléation, déterminés à partir de ceux d'Axel EBLE :

$$r_N = r_{N,max} S^r \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad (VII-8)$$

$r_{N,max}$	= $r_{N,max, Axel}$	= $8.42 \cdot 10^{12} \text{ np m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
B	= $2.25 \times B_{Axel}$	= 6842
r	= $r_{Axel} \times 2/3$	= 14/9

Tableau A7-2 : Paramètres cinétiques pour la précipitation de la pseudo-boehmite (JM Rousseaux, 1999).

En définitive, la cinétique de nucléation de la pseudo-boehmite correspondant à la réaction chimique donnée par la réaction (A7-4) s'écrit :

$$r_N = 8.42 \cdot 10^{12} S^{14/9} \exp \left[-\frac{6842}{(\ln S)^2} \right] \quad (A7-9)$$

Analysons la validité de cette cinétique par rapport à celle obtenue par Axel EBLE.

Dans le cadre de son travail, Axel Eble a utilisé des sursaturations initiales S_0 (obtenues en supposant le micro-mélange infiniment rapide) dans la plage de valeurs suivante :

$$9.09 \cdot 10^5 < S_{0, Axel} < 2.15 \cdot 10^6$$

Dans le cadre de ce travail, les sursaturations initiales S_0 (obtenues en supposant le micro-mélange infiniment rapide) ont varié dans la plage de valeurs suivante :

$$2.20 \cdot 10^8 < S_0 < 1.96 \cdot 10^9$$

Par exemple, avec $S_{0, Axel} = 10^6 \Leftrightarrow S_0 = 10^9$, on trouve $r_N = 1.014 \cdot 10^{20} \text{ np m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ par les deux équations (A7-4) et (A7-9).

Cinétique de croissance de la pseudo-boehmite

Pour les sursaturations élevées, la vitesse de croissance obéit à une loi du premier ordre.

$$G = k_G (c - c_e) \quad (A7-10)$$

avec :

$$(c - c_e) = \left(\left[\left(Al(OH)_4^- \right) (Al^{3+})^3 \right]^{1/4} - \left[\left(Al(OH)_4^- \right)_{\text{éq}} (Al^{3+})_{\text{éq}}^3 \right]^{1/4} \right) \quad (A7-11)$$

On peut également écrire l'équation (A7-11) sous la forme suivante :

$$(c - c_e) = (K_s)^{1/4} (S - 1) \quad (A7-12)$$

La croissance de la pseudo-boehmite aux sursaturations élevées s'effectue en régime diffusionnel (Axel Eble, 1999). On a alors :

$$\frac{dm}{dt} = k_D a (c - c_e) \quad (A7-13)$$

Or, on a :

$$m = \frac{\rho_c}{M_c} \phi_v L^3 \quad d'où \quad \frac{dm}{dt} = \frac{\rho_c}{M_c} \phi_v L^2 G \quad (A7-14)$$

On a successivement :

$$\frac{1}{a} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\phi_s L^2} \frac{dm}{dt} = k_D (c - c_e) = \frac{3\phi_v}{\phi_s} \frac{\rho_c}{M_c} G \quad (A7-15)$$

D'où :

$$G = \frac{\phi_s}{3\phi_v} \frac{M_c}{\rho_c} k_D (c - c_e) \quad (A7-16)$$

Il n'y a pas de résistance de diffusion à l'intérieur des agglomérats (i.e. pas de résistance de transfert interne : la composition de la solution environnante = composition à l'intérieur de la particule). Le fait d'être aggloméré n'empêche pas la croissance. Les petites particules sont traceur de fluide, donc elles suivent les lignes de courant. On suppose qu'elles se trouvent dans un environnement laminaire. On a donc (en régime laminaire) :

$$Sh = \frac{k_D L_e}{D} = 2 \quad (A7-17)$$

L_e est la taille équivalente de la sphère de même volume que la particule de taille caractéristique L . On a donc :

$$L_e = L \left(\frac{6\phi_v}{\pi} \right)^{1/3} \quad (A7-18)$$

D'où l'expression pour k_D :

$$k_D = \frac{2D}{L} \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} \quad (A7-19)$$

Finalement, par identification des équations (A7-10) et (A7-16) et utilisant l'équation (A7-18), on trouve l'expression pour k_G :

$$k_G = \frac{\alpha}{L} \text{ avec } \alpha = \frac{\phi_s}{3\phi_v} \frac{M_c}{\rho_c} 2D \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} (K_S)^{1/4} \quad (\text{A7-20})$$

Finalement, les équations (A7-10), (A7-12) et (A7-19) nous conduisent à l'expression de la cinétique de croissance de la pseudo-boehmite :

$$G = \frac{\phi_s}{3\phi_v} \frac{M_c}{\rho_c} 2D \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} \frac{1}{L} (K_S)^{1/4} (S-1) \quad (\text{A7-21})$$

On a le tableau de valeurs suivant :

ϕ_s	= 86
ϕ_v	= 30
D	= 10^{-9} m ² /s
M_c	= 0.060 kg/mol
ρ_c	= 3014 kg/m ³ = 3.014 kg/L

On trouve ainsi :

$$G = \frac{\alpha}{L} (S-1) \quad (\text{A7-22})$$

avec :

α	= $5.27 \cdot 10^{-20}$ m ² s ⁻¹
K_S	= 10^{-35} mol ⁴ L ⁻⁴

Tableau A7-3 : Solubilité et paramètre cinétique pour la croissance de la pseudo-boehmite.

NOTATIONS

<i>a</i>	Surface externe d'un cristallite	m ²
<i>D</i>	Diffusivité matière de l'espèce chimique k	m ² s ⁻¹
<i>G</i>	Cinétique de croissance linéaire	m/s
<i>K_S</i>	Constante de solubilité	mol ⁴ L ⁻⁴
<i>k_D</i>	Constante de transfert de matière par diffusion	m/s
<i>k_G</i>	Constante de cinétique de croissance	m/s
<i>L</i>	Taille caractéristique d'un cristallite en croissance	m
<i>M_c</i>	Masse moléculaire des cristaux	g/mol
<i>r_N</i>	Cinétique de nucléation	np s ⁻¹ m ⁻³ de susp.
<i>S</i>	Sursaturation	-
<i>t</i>	Temps	S
<i>Lettres grecques</i>		
α	Constante de cinétique de croissance	m ² s ⁻¹
ϕ_s	Facteur de forme surfacique	-
ϕ_v	Facteur de forme volumique	-
ρ_c	Masse volumique de la suspension	kg m ⁻³

Nombres adimensionnels

<i>Sc</i>	Nombre de Schmidt
-----------	-------------------

REFERENCE

Eble, A., "Nucleation Kinetics of Boehmite", *SUPARTEC Progress Report*, Oct. 1999.

Annexe A8

Moments de la distribution de taille des particules

En précipitation, la distribution de taille des particules peut être exprimée en terme de densité de population, n , qui est une variable fonction du temps, de l'espace et de la taille de particule. Par définition, la densité de population est le nombre de particules avec une taille caractéristique dans l'intervalle de taille L et $L+dL$ à la position (x, y, z) , au temps t , par taille de particule et par unité de volume du réacteur. L'équation de conservation des particules, également appelée bilan de population, peut être écrite à l'aide de la densité de population n grâce à l'équation suivante (Randolf et Larson, 1988) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial u_i n}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial L}(Gn) = r_N \delta(L - L^*) \quad (\text{A8-1})$$

où δ est le symbole de Kronecker.

Localement, la distribution de taille des particules peut être caractérisée par les équations des moments (Randolf et Larson, 1988). Le moment d'ordre p est défini par l'équation suivante :

$$m_p = \int_0^{\infty} n L^p dL \quad (\text{A8-2})$$

En multipliant chaque membre de l'équation (A8-1) par $L^p dL$ et en intégrant de 0 à l'infini, on obtient l'équation suivante :

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial t} L^p dL + \int_0^{\infty} \frac{\partial u_i n}{\partial x_i} L^p dL + \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial L}(Gn) L^p dL = \int_0^{\infty} r_N \delta(L - L^*) L^p dL \quad (\text{A8-3})$$

RAPPELS : Pour une fonction φ et une constante a données, sachant que δ est le symbole de Kronecker, on a :

$$\int_0^{\infty} \varphi(x) \delta(x - a) dx = \varphi(a) \quad (\text{A8-4})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial z} dx = \frac{\partial}{\partial z} \left[\int_0^{\infty} \varphi(x) dx \right] \quad (\text{A8-5})$$

On rappelle également que la cinétique de croissance est supposée dépendre de la taille des particules et on a :

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{\alpha}{L} \sigma \quad (\text{A8-6})$$

Ainsi, l'intégrale $\int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial L} (Gn) L^p dL$ peut être calculée à l'aide d'une intégration par parties :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial L} (Gn) L^p dL &= \alpha \sigma \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{n}{L} \right) L^p dL = \alpha \sigma \left[\left(\frac{n}{L} \right) L^p \right]_0^{\infty} - \alpha \sigma \int_0^{\infty} \left(\frac{n}{L} \right) p L^{p-1} dL \\ &= 0 - \alpha \sigma p \int_0^{\infty} n L^{p-2} dL = -\alpha \sigma p m_{p-2} \end{aligned}$$

Finalement, en tenant compte de ces remarques, l'équation (A8-3) donne :

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} + \frac{\partial u_i m_p}{\partial x_i} = \alpha \sigma p m_{p-2} + r_N (L^*)^p \tag{A8-7}$$

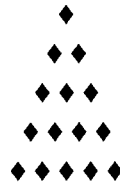
Enfin, l'équation (A8-7) donne les équations suivantes pour p valant de 0 à 3 :

$$p = 0 \quad \frac{\partial u_i m_0}{\partial x_i} = r_N \tag{A8-8}$$

$$p = 1 \quad \frac{\partial u_i m_1}{\partial x_i} = \alpha \sigma m_{-1} + r_N L^* \tag{A8-9}$$

$$p = 2 \quad \frac{\partial u_i m_2}{\partial x_i} = 2\alpha \sigma m_0 + r_N (L^*)^2 \tag{A8-10}$$

$$p = 3 \quad \frac{\partial u_i m_3}{\partial x_i} = 3\alpha \sigma m_1 + r_N (L^*)^3 \tag{A8-11}$$



fait à Nancy en février 2000
par Jean-Marc ROUSSEaux

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur MERSMANN Alfons, Professeur, Garching (Allemagne),

Monsieur KLEIN Jean-Paul, Professeur, IUT A, Université C.Bernard Lyon I, Villeurbanne.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ROUSSEAU Jean-Marc

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Conception, mise en œuvre et modélisation de réacteurs pour la précipitation de
particules à propriétés contrôlées. Application à la Pseudo-Boehmite".**

en vue de l'obtention du titre de :

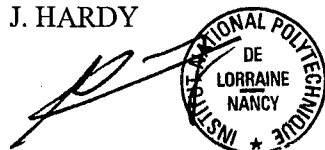
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 17 janvier 2000

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



L'objectif de ce travail est de développer des nouveaux réacteurs permettant une bonne maîtrise des réactions de précipitation, processus chimique rapide donnant naissance à une phase solide. Ces nouveaux réacteurs doivent être des mélangeurs rapides capables d'influencer, voire de contrôler les propriétés des particules fabriquées. Deux approches expérimentales ont été adoptées : (1) l'étude des phénomènes de mélange des réactifs et (2) l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la précipitation d'un produit modèle.

Le produit modèle choisi pour cette étude est la pseudo-boehmite. La pseudo-boehmite, catalyseur industriel, doit satisfaire de nombreuses propriétés : surface spécifique, volume poreux, taille des pores, cristallinité, distribution de taille des particules et morphologie des agglomérats. Ces propriétés sont très sensibles aux conditions opératoires et hydrodynamiques des réacteurs de précipitation. D'où l'intérêt d'utiliser la pseudo-boehmite comme produit modèle pour la précipitation.

Quatre réacteurs originaux sont étudiés : le Réacteur à Disque Tournant, le Réacteur à Effet Vortex, le Réacteur avec Alimentation par le Fond et le Réacteur à Jets Lamellaires. L'étude du micromélange, réalisée à l'aide de la réaction chimique test mise au point par l'équipe du Professeur Villermaux et du macromélange, réalisée à l'aide de réacteurs de visualisation et de réactions de décoloration acide-base, ont permis de développer et de modéliser ces nouveaux réacteurs. Les réactions de précipitation de la pseudo-boehmite ont permis de dégager les grandes tendances de l'évolution des propriétés des particules en fonction des conditions opératoires.

En vue de comprendre l'effet du mûrissement sur les particules de pseudo-boehmite, forme d'alumine mal cristallisée, l'influence des conditions de mûrissement (température, pH, puissance moyenne d'agitation et concentration de la suspension de particules) sur l'évolution des propriétés des particules est étudiée. Les caractéristiques des particules étudiées sont : la distribution de taille des particules, la taille des cristallites, la cristallinité, la surface spécifique, le volume poreux total et la teneur en eau. Le mécanisme de mûrissement des particules de pseudo-boehmite initialement amorphes a ainsi été mis en évidence et modélisé.

Le Réacteur à Disque Tournant a été sélectionné pour réaliser des simulations à l'aide du code commercial FLUENT. L'hydrodynamique et le mélange des réactifs ont été simulés à l'aide du modèle $k-\epsilon$. Les effets de l'influence de la concentration des réactifs, de la vitesse d'agitation et de la position des tubes d'alimentation ont été simulés et comparés aux résultats expérimentaux.

MOTS CLEFS

Précipitation
Mûrissement
Mélange
Modélisation
Micromélange

Méthode chimique
Pseudo-boehmite
Alumines
CFD