



HAL
open science

Cristallisation du bicarbonate de sodium: étude pratique et théorique

Antoine Gérard

► **To cite this version:**

Antoine Gérard. Cristallisation du bicarbonate de sodium: étude pratique et théorique. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0072 . tel-01750795

HAL Id: tel-01750795

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750795v1>

Submitted on 12 Oct 2023

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>

Cristallisation du bicarbonate de sodium : étude pratique et théorique

- Manuscrit confidentiel jusqu'au 30/09/2023 -

THÈSE

présentée et soutenue à huis clos le 18 juin 2014

pour l'obtention du

Titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Domaine : Génie des Procédés et des Produits

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

par

Antoine GERARD

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Thèse soutenue devant le jury :

<i>Président :</i>	F. GRUY	Professeur, EMSE-Saint-Etienne
<i>Rapporteurs :</i>	F. ESPITALIER D. MANGIN	Professeur, Ecole des Mines d'Albi Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1
<i>Examineurs :</i>	H. MUHR E. PLASARI D. JACOB	Directeur de Recherche CNRS, LRGP-Nancy Professeur Université de Lorraine, LRGP-Nancy Directeur MPP, NOVACARB
<i>Invité :</i>	S. MOUZON-PELLETIER	Responsable R&D, NOVACARB

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Cette thèse fut le fruit d'un long travail et je tiens à remercier les différentes personnes qui y ont collaboré.

La thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés du CNRS (LRGP - UMR 7274), dans l'équipe EMMAD (Elaboration et Mise en Forme des Matériaux Divisés) appartenant à l'axe de recherche Procédés pour les Produits et les Matériaux. Je remercie le directeur actuel du LRGP Laurent Falk ainsi que l'ancien directeur du LRGP Gabriel Wild pour leur accueil.

Je remercie Fabienne Espitalier et Denis Mangin pour avoir accepté d'être mes rapporteurs, étudié mes travaux en apportant des remarques constructives et pertinentes pour améliorer mon manuscrit. Je remercie également Frédéric Gruy pour avoir été le président de jury. Enfin je remercie Dominique Jacob et Sophie Mouzon-Pelletier de Novacarb qui m'ont fait l'honneur d'être présent à mon jury et qui ont examiné mes travaux de thèse.

Mes encadrants ont joué un rôle très important dans le déroulement de cette thèse c'est pourquoi je tiens à les remercier chaleureusement. Tout d'abord Hervé Muhr, qui a dirigé cette thèse et qui est Directeur de Recherche au LRGP. De part ses compétences pointues, ses conseils avisés, sa disponibilité et sa bonne humeur il a permis à cette thèse de se dérouler dans de très bonnes conditions et je lui en suis très reconnaissant. Bien sur cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans le "binôme" de Hervé, Edouard Plasari qui a co-dirigé cette thèse et qui est enseignant à l'ENSIC et chercheur au LRGP. Je lui adresse mes remerciements pour l'importante aide apportée, la pédagogie dont il a fait preuve, les discussions qu'elles soit orientées vers la thèse ou tout simplement sur les sujets du quotidien. En résumé un grand merci à vous deux car j'ai pu apprendre énormément à vos côtés.

Cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans le soutien apporté par les différents services du LRGP. Je vais tout d'abord commencer par remercier l'ensemble du service technique dirigé par Pascal Beaurain qui m'a grandement aidé pour la réalisation des pilotes utilisés durant la thèse. Je les remercie pour le travail de qualité qu'ils ont réalisé et pour avoir toujours répondu rapidement et efficacement quand j'avais besoin d'eux. Merci à vous Christian, Yann, Alain et Alain. Bien sur les pilotes ont aussi nécessité les compétences de David, Franck et Abdelhakim du Service Instrumentation Electronique qui m'ont aidé à les instrumenter. Je remercie Kevin Mozet Assistant Ingénieur de l'équipe EMMAD qui aussi beaucoup travaillé sur la partie instrumentation de la thèse. Il a effectué un travail colossal pour m'aider à mettre au point et optimiser les pilotes. Il m'a également apporté une aide précise pour la réalisation des analyses. Je le remercie pour le temps qu'il a consacré à cette thèse. Enfin, je remercie le service ECCMA de m'avoir accueilli pour de nombreuses pauses café, pour leur sympathie et pour les nombreuses analyses qu'ils ont réalisé pour cette thèse. Merci à vous : Emilien (merci pour le Raman et l'IRTF), Stève (merci pour les bouteilles de gaz), Hélène (merci pour l'ICP OES), Stéphanie (merci aussi pour l'ICP OES).

D'autres petits mains ont participé à cette thèse et je ne vous oublie pas ! Merci à mes trois stagiaires : Gordon, Nassira et Redouane de m'avoir donné un énorme coup de main pour la réalisation des essais sur les pilotes. Sans vous cela n'aurait pas été possible d'obtenir autant de résultats. Merci encore !

Je remercie également la société Novacarb et notamment le service MPP qui m'a accueilli une grande partie de la thèse. Merci à vous tous pour l'aide et le savoir que vous avez apporté à cette thèse. Merci à Dominique, Charles-Elie, Sophie, Julien, Delphine, Joël, Nicolas, Daniel, Francis, Richard, Emeline, Mickaël, Frédéric, Hervé.

Je n'oublie pas toutes les personnes qu'ils soient de l'équipe EMMAD, d'une autre équipe (PRISM et GREENER pour ne pas les citer) ou d'un autre service (petite pensée pour PROGEPI). Merci à vous pour les billards, les club bières, le ping-pong, le baby foot, les déjeuners à la pépinière, les nombreux apéros, happy hour et soirées ! Merci à (l'ordre n'a pas d'importance je précise !) : Marie, Wei, Lubin, Mathilde, Florent (1), Marie-Claire, Stephan, Mamadou, Sofiane, Florent (2), Ivana, George, Jenny, Jessica, Roberto, Isabelle, Aurore, Guillaume, Anthony, Hélène, Coralie, Maggy.

Je remercie également Jonathan, Alexis, Minverve, Pierrick, Magali, Alice, Nicolas, Céline, Amélie, Ludivine, Jérémy, Razay et Gomette pour les soirées, les soirées jeux de société, les soirées karaoké, les soirées crêpes/gaufres, les soirées nuggets/potatoes, les soirées fondues savoyarde + bourguignonne, ... Merci à vous de m'avoir permis de me changer les idées !

Je remercie bien évidemment toute ma famille pour leur soutien tout au long de cette thèse. Un grand merci notamment à Luc, Véronique, Julien et Guillaume !

Enfin, la meilleure pour la fin, ma chérie Julie je te remercie pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse car ce n'était pas facile tous les jours, merci à toi ! Et petite décidasse à Frimousse notre chat dodu !

Sommaire

Introduction	ix
1 Notions fondamentales de la cristallisation	1
1.1 Solution	2
1.1.1 Solubilité	2
1.1.2 Sursaturation	5
1.1.3 Zone métastable	6
1.2 Nucléation	7
1.2.1 Nucléation primaire homogène	7
1.2.2 Nucléation primaire hétérogène	10
1.2.3 Nucléation secondaire	12
1.2.4 Nucléation et procédés de cristallisation	12
1.3 Croissance cristalline	13
1.3.1 Intégration dans le réseau cristallin	14
1.3.2 Transfert de matière	16
1.3.3 Influence simultanée	17
1.3.4 Dispersion des vitesses de croissance	19
1.4 Agglomération	19
1.4.1 Agglomération péricinétique	20
1.4.2 Agglomération orthocinétique	20
1.5 Brisure	21
1.6 Utilisation des additifs en cristallisation	22
1.6.1 Généralités	22
1.6.2 Historique	22
1.6.3 Effets sur la solution	23
1.6.4 Effets sur la nucléation	24
1.6.5 Effets sur la zone métastable	25

1.6.6	Effets sur la croissance cristalline	25
1.6.7	Incorporation des additifs dans les cristaux	27
1.6.8	Utilisation des additifs dans l'industrie	28
1.7	Conclusions	29
2	Solutions NaHCO₃-Na₂CO₃ et cristaux NaHCO₃	31
2.1	Généralités	32
2.2	Procédés de fabrication du NaHCO ₃	33
2.3	Système réactionnel	36
2.4	Courbes de solubilité	39
2.4.1	Monoconstituant	39
2.4.2	Système carbonate-bicarbonate	40
2.5	Analyse de la solution carbonate-bicarbonate	41
2.5.1	Dosage des espèces CO ₃ ²⁻ et HCO ₃ ⁻	41
2.5.2	Masse volumique	44
2.5.3	pH et température	44
2.5.4	Conductivité	47
2.6	Les cristaux de NaHCO ₃	49
2.6.1	Distribution de taille des particules	49
2.6.2	Morphologie	54
2.6.3	Facteur de forme	56
3	Additifs et essais préliminaires	63
3.1	Bibliographie des additifs appliqués au NaHCO ₃	64
3.1.1	Additifs inorganiques	64
3.1.2	Additifs organiques	68
3.1.3	Choix des principaux additifs étudiés	73
3.2	Réacteur fermé : essais préliminaires	73
3.2.1	Montage expérimental	74
3.2.2	Choix des expériences	77
3.2.3	Protocole expérimental	78
3.2.4	Effet du débit de gaz réactif	78
3.2.5	Effet de la méthode d'ajout de l'additif	81
3.2.6	Effet de la vitesse d'agitation	84
3.2.7	Conclusion	86

4 Etude de la cristallisation du bicarbonate de sodium en réacteur ouvert

MSMPR	87
4.1 Réacteur ouvert MSMPR	89
4.1.1 Montage expérimental	89
4.1.2 Procédure expérimentale	93
4.1.3 Préparation de la solution de carbonate de sodium	95
4.2 Bilan de population	96
4.2.1 Bilan général	96
4.2.2 Cas du réacteur MSMPR	98
4.2.3 Application sur un cas réel	99
4.3 Répétabilité des expériences	101
4.3.1 Conditions opératoires	101
4.3.2 Résultats obtenus	101
4.3.3 Conclusion	102
4.4 Cristallisation sans additif	102
4.4.1 Expériences réalisées	103
4.4.2 Résultats obtenus	103
4.4.3 Interprétations	105
4.5 Effets du calcium	106
4.5.1 Structure cristalline du CaCO_3	106
4.5.2 Solubilité du CaCO_3	109
4.5.3 Effet d'un ajout continu de calcium lors de la cristallisation	109
4.5.4 Comparatif avec et sans ajout de calcium	113
4.5.5 Bilan en calcium	114
4.5.6 Effet de la source de calcium	115
4.5.7 Répartition du calcium dans les cristaux	120
4.5.8 Coefficient de transfert du calcium	122
4.6 Cristallisation du NaHCO_3 en présence de NaPSS	124
4.6.1 Effet d'un ajout de NaPSS	124
4.6.2 Effet d'un ajout de calcium et de NaPSS	125
4.6.3 Optimisation de la composition du mélange calcium et NaPSS	128
4.7 Expériences en conditions industrielles	131
4.7.1 Alimentation en carbonate de sodium	131
4.7.2 Essais avec ajout de calcium	132

4.7.3	Essais avec ajout de calcium + NaPSS	135
4.8	Conclusions	137
5	Réacteur à lit fluidisé	139
5.1	Réacteur à lit fluidisé	140
5.1.1	Montage expérimental	140
5.1.2	Réacteur à lit fluidisé	141
5.1.3	Alimentation en carbonate de sodium	142
5.1.4	Alimentation en additif	143
5.1.5	Alimentation en gaz réactif	143
5.1.6	Température	144
5.2	Hydrodynamique solide-liquide	144
5.2.1	Particule isolée	144
5.2.2	Lit de particules	147
5.3	Déroulement d'une expérience	148
5.4	Distribution de temps de séjour	150
5.4.1	Montage expérimental	150
5.4.2	Exploitation des résultats	152
5.5	Expériences sur 10h	153
5.5.1	Essai préliminaire sans canalisation du gaz dans le décanteur	153
5.5.2	Expérience sans ensemencement	156
5.6	Expérience longue durée	159
5.6.1	Protocole expérimental	159
5.6.2	Ensemencement contrôlé le premier jour	160
5.6.3	Résultats obtenus	160
5.6.4	Effet de l'ensemencement	162
5.6.5	Analyse de l'essai longue durée	162
5.7	Comparatif des réacteurs ouvert MSMPR et à lit fluidisé	163
5.7.1	Phases liquide et gazeuse	163
5.7.2	Cristaux de NaHCO ₃	164
	Conclusion	167
	A Dosage du calcium à l'EDTA	171
	B Dosage du calcium par ICP OES	173

C Comparatif dosage du calcium à l'EDTA et par ICP OES	177
D Dosage du polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS)	179
E Solubilité théorique du CaCO_3 en milieu $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	183
F Solubilité expérimentale du CaCO_3 en milieu $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	187
G Bilan de matière du réacteur à lit fluidisé en régime transitoire	191
Bibliographie	195
Liste des symboles	201
Liste des tableaux	205
Liste des figures	207

Introduction

Dans l'industrie, il existe de nombreuses opérations unitaires dont l'une des plus utilisées à travers le monde est la cristallisation. Ce procédé nécessite de contrôler les différents paramètres opératoires afin de maîtriser la qualité du produit qui sera ensuite commercialisé. Parmi les paramètres définissant la qualité des cristaux obtenus à l'issue du procédé de cristallisation, la morphologie est l'un des plus importants. En effet, plus la morphologie est compacte et plus la manutention et le transport de la poudre seront facilités. De plus, un faciès régulier facilite les opérations telles que la filtration et le séchage. Cette étude porte sur la cristallisation du bicarbonate de sodium réalisée à partir de carbonate de sodium et de dioxyde de carbone. L'objectif est de comprendre l'impact des différents paramètres opératoires ainsi que des additifs pour améliorer la qualité du produit fini.

Le premier chapitre est basé sur l'explication des phénomènes régissant la cristallisation. Il permet de faire un rappel des différentes définitions et des notions de base nécessaires pour la suite du manuscrit. Les différents mécanismes de la cristallisation sont expliqués. Tout d'abord, les notions caractérisant la solution telles que la sursaturation, la solubilité ou encore la zone métastable sont détaillées. Ensuite, les différents types de nucléation existant dans les réacteurs de cristallisation sont abordés d'un point de vue cinétique et thermodynamique. Puis, les processus régissant le phénomène de croissance cristalline sont présentés. Les différents mécanismes d'intégration des molécules dans le réseau cristallin sont expliqués. L'impact des phénomènes de brisure et d'agglomération sur les procédés de cristallisation est ensuite abordé. Enfin, la fin du chapitre est consacrée aux différents effets qu'un additif peut avoir sur la cristallisation d'un produit. Pour cela, les effets sur la solution, la croissance et la nucléation sont expliqués.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques de la solution contenant un mélange de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium ainsi que celles des cristaux de bicarbonate de sodium. Après quelques généralités, les différents procédés industriels de production du bicarbonate de sodium sont détaillés et expliqués. Le système réactionnel permettant la production de cristaux de bicarbonate de sodium à partir d'un milieu triphasique (solide, gaz et liquide) est ensuite étudié. Ensuite, la solubilité des différents composés présents en solution est analysée en regardant notamment l'influence de la température. Puis, les différentes méthodes analytiques utilisées pour caractériser la solution sont détaillées. Ces méthodes permettent de déterminer les concentrations des différentes espèces majoritaires, le pH, la conductivité et la densité de la solution. Enfin, la dernière partie est consacrée aux méthodes de caractérisation des cristaux de bicarbonate

de sodium. Les méthodes qui sont utilisées durant la thèse pour déterminer la distribution de taille, la morphologie et le facteur de forme volumique sont détaillées.

Le troisième chapitre se décompose en 3 parties. Tout d'abord une partie bibliographique orientée sur l'utilisation des additifs de type organique et inorganique sur la cristallisation du bicarbonate de sodium. A l'issue de cette partie, le choix des additifs qui seront utilisés durant la thèse est effectué. La partie suivante explique et décrit les méthodes analytiques utilisées pour doser les additifs dans le milieu réactionnel et dans les cristaux de bicarbonate de sodium. Cela permet de doser avec précision les concentrations en additif pour effectuer les différents bilans de matière. Enfin, la troisième partie porte sur les premiers essais de cristallisation en réacteur fermé. Après une description détaillée du pilote et de son fonctionnement, plusieurs essais de cristallisation sont réalisés. Ils ont pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires comme la vitesse d'agitation, le débit de gaz réactif ou encore la méthode d'ajout d'additif sur les caractéristiques des cristaux de bicarbonate de sodium.

Le quatrième chapitre porte sur les expériences de cristallisation du bicarbonate de sodium en réacteur ouvert de type MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Une description du montage expérimental est tout d'abord réalisée. La préparation des réactifs ainsi que le choix des conditions opératoires comme la vitesse d'agitation sont détaillés. Ensuite, le protocole expérimental des expériences et les essais de répétabilité sont présentés. Dans la suite du chapitre, le bilan de population appliqué dans le cas du réacteur MSMPR est effectué. Il permet, grâce aux données récoltées lors des essais, de déterminer les vitesses de nucléation et de croissance linéaire cristalline. Enfin, les différents essais réalisés sont présentés. Les essais ont pour objectif d'étudier l'effet des additifs et de la température sur la cristallisation du bicarbonate de sodium. Parallèlement aux essais de cristallisation, une étude sur la solubilité de l'additif calcium est réalisée dans ce chapitre. A la fin du chapitre, des essais de cristallisation dans un milieu similaire à celui rencontré industriellement sont effectués afin de voir dans quelle mesure cela influence les caractéristiques des cristaux de bicarbonate de sodium produits.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude de la cristallisation du bicarbonate de sodium en réacteur à lit fluidisé. Ce chapitre commence par un descriptif du principe du réacteur à lit fluidisé et du montage expérimental mis en place. Ensuite, l'hydrodynamique du réacteur est étudiée. Une analyse de distribution des temps de séjour est effectuée afin de caractériser le réacteur. Enfin, plusieurs essais de cristallisation tout d'abord sur une durée de 10 heures, puis ensuite sur une durée plus longue sont réalisés. Ils ont pour but de valider le fonctionnement du réacteur à lit fluidisé et de voir l'impact sur la qualité du produit fini. Enfin, à la fin du chapitre, les résultats obtenus sur le réacteur à lit fluidisé et le réacteur MSMPR avec des conditions similaires sont comparés. Cela a pour objectif de déterminer quel réacteur est le plus adéquat pour optimiser les caractéristiques des cristaux de bicarbonate de sodium.

Enfin, la conclusion de ce manuscrit reprend les principaux résultats de cette thèse et dégage les perspectives qui pourraient être entreprises à l'issue de ce travail.

Chapitre 1

Notions fondamentales de la cristallisation

Sommaire

1.1	Solution	2
1.1.1	Solubilité	2
1.1.2	Sursaturation	5
1.1.3	Zone métastable	6
1.2	Nucléation	7
1.2.1	Nucléation primaire homogène	7
1.2.2	Nucléation primaire hétérogène	10
1.2.3	Nucléation secondaire	12
1.2.4	Nucléation et procédés de cristallisation	12
1.3	Croissance cristalline	13
1.3.1	Intégration dans le réseau cristallin	14
1.3.2	Transfert de matière	16
1.3.3	Influence simultanée	17
1.3.4	Dispersion des vitesses de croissance	19
1.4	Agglomération	19
1.4.1	Agglomération péricinétique	20
1.4.2	Agglomération orthocinétique	20
1.5	Brisure	21
1.6	Utilisation des additifs en cristallisation	22
1.6.1	Généralités	22
1.6.2	Historique	22
1.6.3	Effets sur la solution	23
1.6.4	Effets sur la nucléation	24
1.6.5	Effets sur la zone métastable	25
1.6.6	Effets sur la croissance cristalline	25
1.6.7	Incorporation des additifs dans les cristaux	27
1.6.8	Utilisation des additifs dans l'industrie	28
1.7	Conclusions	29

La cristallisation est l'un des grands procédés du génie chimique dont l'objectif est l'obtention d'un produit fini sous forme de cristaux. La première utilisation de la cristallisation est l'évaporation de l'eau de mer afin de séparer le sel de l'eau. Il existe plusieurs modes de cristallisation, par refroidissement, par évaporation, par ajout d'un anti-solvant ou encore à partir d'un milieu fondu [1]. Afin d'appréhender la cristallisation, il est tout d'abord nécessaire d'expliquer les différents phénomènes qui la régissent.

1.1 Solution

Une solution est définie comme un mélange homogène de deux ou plusieurs substances, initialement dans un des 3 états : solide, liquide, ou gazeux. La substance majoritaire est appelée solvant, les substances minoritaires sont les solutés. On parle assez rarement de « solution » pour un gaz. Un mélange de gaz est en général homogène après un court instant. Le terme de solution est plus communément utilisé pour un liquide. Une solution ayant l'eau comme solvant est appelée solution aqueuse. Il est possible de mettre en solution :

- un liquide dans un autre : limité par la miscibilité des deux liquides ;
- un solide dans un liquide : limité par la solubilité du solide dans le solvant, au delà de laquelle le solide n'est plus dissous. On parle alors de solution saturée ;
- un gaz dans un liquide : limité par la solubilité du gaz dans le liquide.

1.1.1 Solubilité

La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté, est la quantité maximale (exprimée en concentration massique ou molaire) de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors dite saturée. Dans la majorité des cas, la solubilité d'un soluté augmente avec la température [2] mais il y a des exceptions bien connues qui dérogent à cette règle comme le carbonate de sodium [3]. Un autre exemple est le chlorure de calcium (figure 1.1 (a)).

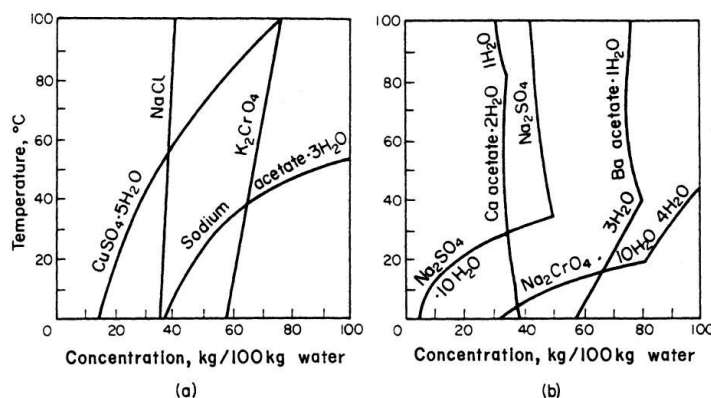


FIGURE 1.1 – Courbes de solubilité de différents sels dans l'eau : (a) courbes lissées (b) avec indications des changements de phase [4]

Le chlorure de calcium qui voit sa solubilité augmenter très faiblement avec la température tandis que la solubilité du CuSO_4 augmente fortement lorsque la température augmente.

Le choix de la méthode de cristallisation est fortement influencé par les caractéristiques de solubilité du soluté qui vont dépendre du solvant utilisé. En fonction des situations, on sera amené à effectuer une cristallisation par refroidissement ou par évaporation du solvant.

En chimie, une solution est dite idéale si les interactions propres entre les molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions mutuelles entre les molécules d'espèces différentes. En utilisant cette définition, il est clair qu'une solution idéale a peu de chance d'exister, en revanche le concept est très utile en temps que condition de référence.

La cristallisation ou solubilisation peut être considérée comme un phénomène d'équilibre entre une phase solide (S) et une phase liquide (L). Les deux phases (S) et (L) qui sont en contact peuvent échanger entre elles de la matière qui est à la même température et pression, de manière à interdire les échanges de travail volumique et de chaleur. Ici, on suppose que seule la molécule de soluté peut être échangée entre (S) et (L). On note dn le nombre de moles échangées de (L) vers (S) à la température T . Par conséquent il y a 3 possibilités :

- $dn > 0$: cristallisation du solide (L) vers (S) ;
- $dn < 0$: solubilisation du solide (S) vers (L) ;
- $dn = 0$: il n'y a ni cristallisation ni solubilisation.

Lorsque ce transfert de matière se réalise dans des conditions spontanées, on le qualifie d'irréversible. L'application du second principe de la thermodynamique indique que l'entropie créée, dS , dans le système S+L est strictement positive :

$$dS > 0 \tag{1.1}$$

On peut écrire cette variation d'entropie sous la forme suivante :

$$dS = \frac{1}{T} \cdot [\mu_L - \mu_S] \cdot dn \tag{1.2}$$

Où μ_L et μ_S sont respectivement les potentiels chimiques du soluté dans la phase liquide et et du cristal. Le potentiel chimique d'un constituant i dans un système homogène et uniforme possédant une énergie de Gibbs (enthalpie libre) G s'écrit :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j} \tag{1.3}$$

D'après les équations 1.1 et 1.2, 3 cas possibles s'offrent à nous :

- Cas 1 : $\mu_L - \mu_S > 0$, alors dn est également positif ce qui signifie que le soluté cristallise. Physiquement, le soluté cristallise parce que le potentiel chimique du cristal est plus faible que le potentiel chimique du soluté en solution. Le cristal s'enrichit donc et le liquide s'appauvrit en soluté. Il s'agit du cas où la solution est dite sursaturée.

- Cas 2 : $\mu_L - \mu_S < 0$, alors dn est également négatif ce qui signifie que le soluté est solubilisé dans la solution. Tout comme le cas 1, le constituant préfère aller là où son potentiel chimique est le plus bas, soit dans ce cas précis, dans le liquide. Il s'agit d'une solution sous-saturée.
- Cas 3 : $\mu_L - \mu_S = 0$, alors le système est en équilibre, le transfert de matière s'effectue aussi bien dans une phase que dans l'autre. Le système est considéré comme avoir atteint l'équilibre thermodynamique.

Après cette approche thermodynamique, prenons maintenant l'exemple d'un sel solide de formule $A_m B_n$. Lorsqu'il est mis en solution il y a un phénomène de dissolution :



On peut écrire le produit de solubilité du sel K_{sp} :

$$K_{sp} = a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n = \gamma_{\pm}^{m+n} \cdot \frac{c_{A^{\alpha+}}^m \cdot c_{B^{\beta-}}^n}{c_0^{n+m}} \quad (1.5)$$

Où :

- a_i est l'activité de l'espèce i ;
- γ_{\pm}^{m+n} est le coefficient d'activité moyen des espèces ;
- c la concentration de l'espèce.

A partir de l'équation 1.5, on peut exprimer la solubilité du sel :

$$c_e = \frac{c_{A^{\alpha+}}}{m} = \frac{c_{B^{\beta-}}}{n} \quad (1.6)$$

L'application de la loi de Van't Hoff à la dissolution de notre sel donne :

$$\frac{d \ln(K_{sp})}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{R.T^2} = \frac{m+n}{c_e} \cdot \frac{dc_e}{dT} \quad (1.7)$$

L'analyse de l'équation 1.7 indique que la solubilité augmente avec la température si l'enthalpie de dissolution est négative et que inversement elle décroît si l'enthalpie est positive. En plus de la température, la taille des particules joue également un rôle important. La relation de Gibbs Thomson permet de relier la taille des particules à leur solubilité :

$$\ln \left(\frac{C_e(L)}{C_e} \right) = \frac{4 \cdot \gamma \cdot M_S}{\rho_S \cdot R \cdot T \cdot L} \quad (1.8)$$

Où :

- γ est la tension de surface ;
- M_S est la masse molaire du solide.

Cette équation nous montre que plus les particules sont petites, plus elles sont solubles.

Les données de solubilité sont relatives à un équilibre thermodynamique entre un liquide et un solide. Leur connaissance permet de définir les conditions dans lesquelles un

soluté va cristalliser et, en principe, sont suffisantes pour effectuer les bilans de matière sur les procédés de cristallisation. La thermodynamique seule ne suffit pas, car il intervient aussi un paramètre cinétique. Cela signifie que l'apparition du cristal dépend non seulement des conditions thermodynamiques mais aussi des données cinétiques.

1.1.2 Sursaturation

La sursaturation est la force motrice des procédés de cristallisation. Par exemple, lorsque on introduit à une température donnée une quantité de soluté supérieure à celle prévue par la solubilité, les conditions thermodynamiques d'une cristallisation sont remplies car le potentiel chimique du cristal est inférieur à celui du soluté en solution. Il arrive dans certains cas que le solide ne se forme pas car sa cinétique de formation est lente. Ainsi, la solution liquide reste homogène à des concentrations supérieures à la saturation. Il s'agit d'une solution sursaturée.

L'expérience [5] montre que la cinétique de cristallisation est proportionnelle à la sursaturation $\mu_L - \mu_S$ définie précédemment. La force motrice de cristallisation est donnée par l'écart entre le potentiel chimique $\mu_{\text{sursaturée}}$ du soluté dans la solution saturée et celui $\mu_{\text{saturée}}$ du soluté dans la solution saturée :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{sursaturée}} - \mu_{\text{saturée}} \quad (1.9)$$

$$\Delta\mu = [\mu_{\text{standard}} + k_B \cdot T \cdot \ln a] - [\mu_{\text{standard}} + k_B \cdot T \cdot \ln a_{\text{eq}}] \quad (1.10)$$

$$\Delta\mu = k_B \cdot T \cdot \ln \left[\frac{a}{a_{\text{eq}}} \right] \quad (1.11)$$

Où :

- a est l'activité de l'espèce en solution avant cristallisation ;
- a_{eq} l'activité de l'espèce en solution dans la solution saturée ;
- k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ;
- μ_{standard} le potentiel chimique dans l'état standard.

Il existe différentes manières d'exprimer la sursaturation. On peut parler de rapport de sursaturation (eq 1.12), de sursaturation relative (eq 1.13) ou encore de sursaturation absolue (eq 1.14) qui est la plus communément utilisée dans le milieu industriel.

$$S = \frac{a}{a_{\text{eq}}} \quad (1.12)$$

$$\sigma = \frac{a - a_{\text{eq}}}{a_{\text{eq}}} = S - 1 \quad (1.13)$$

$$s = (a - a_{\text{eq}}) \quad (1.14)$$

Dans le cas de solutions d'électrolytes, l'espèce inorganique en solution subit toujours une dissociation totale ou partielle en espèces ioniques. Si on reprend notre cristal solide

de formule A_mB_n formé de n anions et m cations, on peut exprimer la force motrice de cristallisation par les équations suivantes.

$$\Delta\mu = m.\Delta.\mu_A + n.\Delta.\mu_B \quad (1.15)$$

$$\Delta\mu = k_B.T.ln \left(\frac{a_{A^{\alpha+}}^m a_{B^{\beta-}}^n}{a_{A^{eq}}^m a_{B^{eq}}^n} \right) \quad (1.16)$$

Les différents rapports de sursaturations s'écrivent :

$$S = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \quad (1.17)$$

$$\sigma = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} - 1 \quad (1.18)$$

$$s = a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n - K_{sp} \quad (1.19)$$

Il est aussi possible de définir la sursaturation par rapport à la variation de potentiel chimique pour les différents ions. Voici les différentes expressions de la force motrice ainsi que des rapports de sursaturation :

$$S = \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{(m+n)}} \quad (1.20)$$

$$\sigma = \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{(m+n)}} - 1 \quad (1.21)$$

$$s = [a_{A^{\alpha+}}^m . a_{B^{\beta-}}^n]^{\frac{1}{(m+n)}} - K_{sp}^{\frac{1}{(m+n)}} \quad (1.22)$$

1.1.3 Zone métastable

Nous venons de définir ce que sont la solubilité et la sursaturation, ces données sont relatives à un équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase solide. Cela permet de définir les conditions dans lesquelles le soluté cristallise ou bien quand le solide se dissout. En principe, ces données suffisent pour effectuer un bilan de matière sur les procédés de cristallisation. Cependant, la thermodynamique seule ne donne pas d'informations sur la durée nécessaire au processus de cristallisation car il faut aussi tenir compte d'un phénomène cinétique. L'apparition d'un cristal en solution dépend à la fois des conditions thermodynamiques et cinétiques.

L'état de sursaturation peut être qualifié d'état métastable car si on attend un temps suffisamment long, le cristal finira toujours par se former car la matière va toujours là où le potentiel chimique est le plus faible.

L'état métastable peut aussi être affecté par une perturbation mécanique ou thermique même infime ce qui a pour conséquence de faire basculer le système métastable dans un état plus stable qui est la cristallisation du soluté. C'est pourquoi, généralement,

la cristallisation survient lorsqu'on agite ou lorsqu'on introduit une petite quantité de germes.

Sur la figure 1.2 sont représentées la zone métastable et la courbe d'équilibre qui est la courbe de solubilité du soluté. En partant d'une solution sous-saturée que l'on refroidit, il n'y aura pas d'apparition de cristaux tant que l'on n'aura pas dépassé la zone métastable.

1.2 Nucléation

Le phénomène d'apparition des cristaux est connu sous le terme de nucléation. Il existe plusieurs mécanismes qui sont classés en deux groupes. Le premier type de nucléation est appelé nucléation primaire, les cristaux apparaissent indépendamment de la présence ou de l'absence de cristaux du soluté que l'on désire cristalliser. Le deuxième type de nucléation est la nucléation secondaire qui a lieu avec la participation de cristaux déjà présents.

Comme expliqué précédemment, une solution sursaturée est une solution qui n'est pas à l'état d'équilibre thermodynamique. Afin d'atteindre cet équilibre, il faut éliminer le surplus de soluté dissout dans la solution. Pour cela, il faut créer des noyaux qui vont ensuite croître. Ce phénomène d'apparition des cristaux est la nucléation primaire. Si les cristaux apparaissent spontanément au sein de la phase liquide, on parle alors de nucléation primaire homogène, tandis que si les cristaux apparaissent sur la surface de solide étranger en contact avec la solution alors il s'agit de nucléation primaire hétérogène.

1.2.1 Nucléation primaire homogène

Prenons l'exemple schématisé par la figure 1.2 d'une solution sous-saturée très pure à une température T_0 . La solution initiale représentée par le point A à une température T_0 est dans un état sous saturé. En effectuant un refroidissement progressif de cette solution, la température de la solution diminue tandis que la concentration en soluté dissout reste constante. On se déplace donc de manière horizontale sur le schéma de la droite vers la gauche. Quand la température de la solution diminue jusqu'à atteindre la température T_B , on obtient une solution dite saturée. A ce moment là, aucun cristal ne va apparaître. En continuant le refroidissement de la solution on obtient une solution sursaturée de plus en plus concentrée en soluté mais toujours exempte de cristaux car leur naissance est empêchée par une barrière énergétique assez importante. A un moment, on atteint la température critique T_C schématisée par le point C où une nucléation spontanée et intensive a lieu ce qui a pour conséquence la production massive de noyaux solides du soluté. Si on arrête le refroidissement à ce moment là, les cristaux ainsi formés consomment la sursaturation par croissance et la concentration du soluté en solution diminue jusqu'au point E représentant l'état d'équilibre.

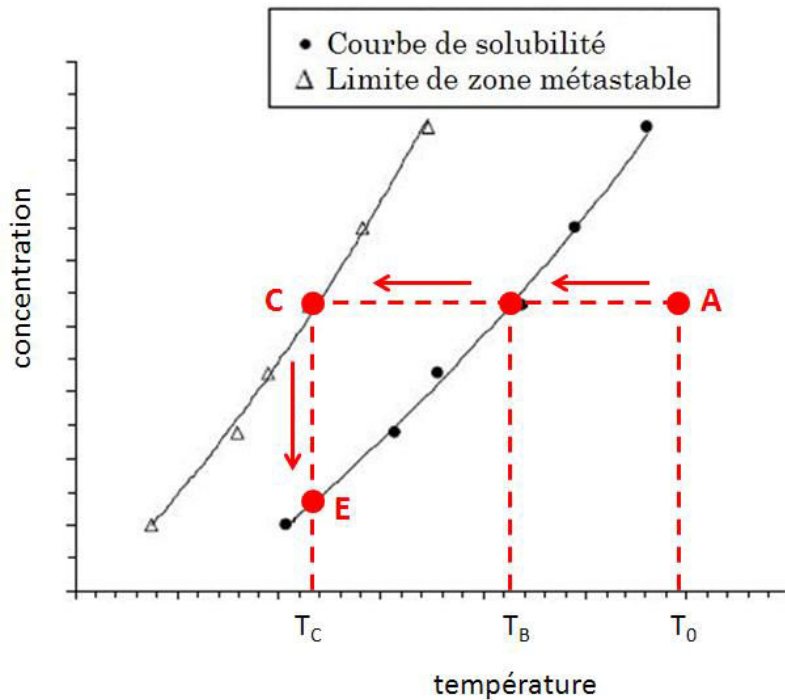
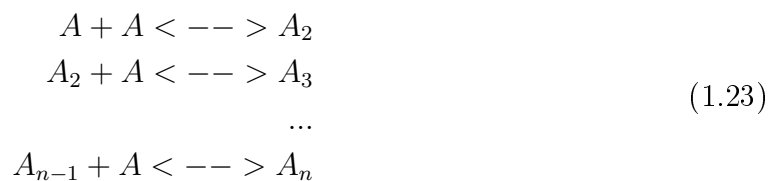


FIGURE 1.2 – Nucléation primaire homogène par refroidissement

Cette nucléation spontanée dans une solution très pure s'appelle la nucléation primaire homogène car les noyaux solides du soluté à cristalliser sont formés dans la phase liquide. Ces noyaux bien que de petite taille peuvent contenir d'une dizaine à plusieurs milliers de molécules. Pour expliquer la formation de ces noyaux, le mécanisme le plus probable est une séquence composée de collisions bimoléculaires :



Où A représente la molécule de la substance que l'on désire cristalliser et A_n un agrégat composé de n molécules. Les embryons ainsi créés sont instables car leurs vies sont très courtes, ainsi ils se forment et se dissocient rapidement. Quand la sursaturation augmente, le phénomène d'agrégation devient de plus en plus important et les embryons finissent par atteindre une taille critique. Les agrégats ayant atteint la taille critique peuvent continuer à croître pour donner des cristaux. La vitesse de production de noyaux (exprimée par unité de volume et de temps) peut être exprimée par une relation de type Arrhenius :

$$r_N = r_{N,max} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B \cdot T} \right]
 \tag{1.24}$$

Où

- r_N est la vitesse de nucléation ;
- $r_{N,max}$ est la vitesse maximale de nucléation possible (de l'ordre de $10^{36} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- ΔG est l'excès de l'énergie libre du noyau ;
- k_B est la constante de Boltzmann ;
- T est la température.

L'expression de l'excès de l'énergie libre du noyau peut être facilement obtenue à partir de considérations thermodynamiques. Il s'agit de la somme de l'excès de l'énergie libre de formation de la surface de l'embryon (valeur positive) et de l'excès de l'énergie libre de formation du volume de l'embryon (valeur négative) :

$$\Delta G = S \cdot \gamma + V \cdot \Delta G_V \quad (1.25)$$

Où

- S est la surface de l'embryon ;
- V est le volume de l'embryon ;
- γ est la tension superficielle entre la solution et la surface de l'embryon ;
- ΔG_V est l'excès de l'énergie libre par unité de volume de l'embryon.

Si on considère que l'agrégat est de forme sphérique avec un diamètre L , alors l'expression de ΔG devient :

$$\Delta G = \pi \cdot L^2 \cdot \gamma + \frac{\pi}{6} \cdot L^3 \cdot \Delta G_V \quad (1.26)$$

La taille critique de l'embryon correspond à la valeur maximale de ΔG : ΔG_{Crit} . Cela signifie que les embryons de taille inférieure à cette taille disparaissent tandis que ceux de taille supérieure à la taille critique deviennent des cristaux. En dérivant la fonction de l'équation 1.26, on obtient l'expression du diamètre critique L_{Crit} :

$$L_{Crit} = L_{noyau} = -\frac{4 \cdot \gamma}{\Delta G_V} \quad (1.27)$$

Et à partir des équations 1.26 et 1.27,

$$\Delta G_{max} = \Delta G_{Crit} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot L_{Crit}^2 \cdot \gamma \quad (1.28)$$

Des études théoriques ont montré que la taille des noyaux obtenus pendant la nucléation dépend de la nature du soluté à cristalliser et du rapport de sursaturation en suivant l'expression de Gibbs-Thomson :

$$L_{noyau} = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \nu}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{\ln S} = \frac{A}{\ln S} \quad (1.29)$$

Où ν est le volume moléculaire du soluté à cristalliser.

En utilisant les équations 1.24, 1.26 et 1.29, on obtient l'expression de la vitesse de nucléation primaire homogène pour un germe sphérique :

$$r_N = r_{N,max} \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot \nu^2}{3 \cdot (k \cdot T)^3 (\ln S)^2} \right] = r_{N,max} \cdot \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad (1.30)$$

La tension superficielle qui est une grandeur importante de la nucléation primaire peut être estimée selon la relation :

$$\gamma = 0.414.k.T.(C_{cris}.N_A)^{2/3}.ln.\frac{C_{cris}}{C_e} \quad (1.31)$$

Avec

$$C_{cris} = \frac{\rho_{cristaux}}{M} \quad (1.32)$$

Où

- N_A est le nombre d'Avogadro,
- C_{cris} est la concentration molaire de la substance cristallisée exprimée par volume de cristal,
- C_e la concentration molaire de la substance cristallisée en solution à saturation,
- ρ_{crist} est la masse volumique de la phase solide,
- M est la masse molaire des cristaux.

Si on suppose que :

$$\nu = \frac{1}{C_{cris}.N_A} \quad (1.33)$$

Alors on peut obtenir deux expressions permettant d'estimer les constantes A et B :

$$A = \frac{1.7}{(C_{cris}.N_A)^{1/3}}.ln.\frac{C_{cris}}{C_e} \quad (1.34)$$

$$B = 1.2. \left[ln.\frac{C_{cris}}{C_e} \right]^3 \quad (1.35)$$

1.2.2 Nucléation primaire hétérogène

Les solutions ne sont pas toujours parfaitement pures. Si on prend le cas d'une solution contenant des impuretés à l'état solide alors la nucléation est généralement facilitée. En effet, les particules étrangères servent de base sur laquelle les noyaux peuvent se former. Outre les impuretés solides, les parois des cristallisoirs et agitateurs servent aussi à engendrer des noyaux. Physiquement, il est difficile d'éliminer totalement la présence de particules étrangères dans le cristallisoir ne serait-ce qu'en raison des particules submicroniques se trouvant dans l'air ou la solution. Seule une filtration soignée peut abaisser significativement le nombre de particules afin de limiter la nucléation primaire hétérogène. Les surfaces des particules étrangères diminuent la valeur de ΔG_{Crit} .

La vitesse de nucléation primaire hétérogène s'exprime tout comme la vitesse de nucléation primaire homogène par l'équation 1.30. La différence réside dans les valeurs des constantes $r_{N,max}$ et B qui sont plus petites dans le cas de la nucléation primaire hétérogène. La nucléation primaire hétérogène est influencée par l'angle de mouillage dont une présentation schématique est présente sur la figure 1.3.

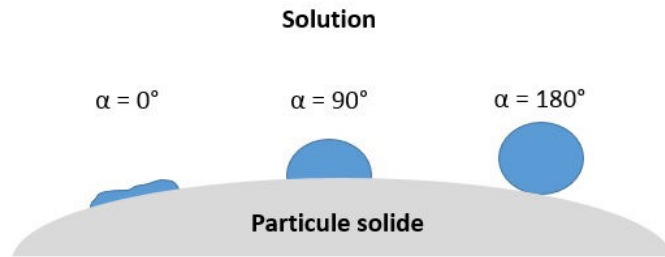


FIGURE 1.3 – Présentation schématique de l’angle de mouillage entre le germe et la particule solide

Il est possible d’exprimer la vitesse de nucléation primaire hétérogène en fonction de la vitesse de nucléation primaire homogène et l’angle de mouillage :

$$r_N = f(\alpha) \cdot r_{N,hom} \quad (1.36)$$

Où $f(\alpha)$ est un facteur qui dépend de l’angle de mouillage [6] :

$$f = \frac{1}{4}(2 + \cos\alpha)(1 - \cos(\alpha))^2 \quad (1.37)$$

L’équation 1.36 nous montre que le facteur de mouillage varie entre 0 et 1. Quand l’angle de mouillage est de 180° (condition de non mouillabilité) alors $f = 1$ ce qui signifie que la présence de particules étrangères ne facilite pas la nucléation. Pour un angle de mouillage de 0° (mouillabilité totale) alors $f = 0$. La nucléation peut avoir lieu facilement même pour des sursaturations faibles. Dans la pratique, on constate que l’angle de mouillage approche de 0° seulement quand la phase solide est uniquement constituée de la substance à cristalliser tandis que dans les autres cas on obtient des angles de mouillage beaucoup plus importants.

La cinétique de nucléation peut aussi être décrite par une loi de type puissance [7] :

$$r_{N,heterogene} = k_{heterogene} \cdot s^i \quad (1.38)$$

Parfois, des relations empiriques en loi puissance sont utilisées pour décrire la nucléation primaire globale :

$$r_N = k_N \cdot s^n \quad (1.39)$$

Où

- k_N est la constante cinétique de nucléation primaire ;
- s la sursaturation absolue ;
- n : de 3 à 6 si primaire hétérogène, de 6 à 100 si primaire homogène.

Quand les hétéronulési ont tous été utilisés, cela marque la fin de la nucléation primaire hétérogène et la nucléation se poursuit par un processus homogène et la nucléation secondaire. Par conséquent, la vitesse de nucléation hétérogène s’en trouve limitée [8].

1.2.3 Nucléation secondaire

L'autre type de nucléation avec la nucléation primaire est la nucléation secondaire. Elle résulte de la présence de cristaux dans la solution sursaturée. Il existe deux phénomènes pour caractériser ce type de nucléation [8]. D'une part il y a la nucléation secondaire dite de surface où des noyaux se forment à la surface des cristaux via un mécanisme relativement similaire à celui de la nucléation primaire hétérogène. Si on a une sursaturation relativement importante, on a formation de fragments cristallins de type dendrites ou aiguilles à la surface des cristaux en cours de croissance. Ces fragments, à cause du mouvement du fluide, vont se détacher pour former de nouveaux noyaux. En revanche pour les sursaturations très faibles, l'ensemble des nucléations primaire homogène, hétérogène et secondaire de surface deviennent insignifiantes. Le phénomène principal dans ce cas est la nucléation secondaire d'attrition où les cristaux sont formés par un processus mécanique d'attrition. Cette forme de nucléation est principalement due aux contacts de type cristal-cristal, cristal-agitateur et cristal-paroi du cristalliseur. Le phénomène de la nucléation secondaire est relativement complexe. Cependant, il est possible d'exprimer la vitesse de la nucléation secondaire à l'aide d'une formule empirique :

$$r_N = k_{N,s} \cdot \epsilon^p \cdot C_C^m \cdot s^n \quad (1.40)$$

Où

- C_C est la concentration en cristaux dans la suspension ;
- $k_{N,s}$ est la constante cinétique de la nucléation secondaire ;
- ϵ est la puissance spécifique consommée par le mobile d'agitation.

Il est nécessaire de déterminer expérimentalement les valeurs des constantes cinétiques $k_{N,s}$, m , n et p . Voici quelques ordres de grandeur :

- n varie de 0,5 à 2,5 ;
- $m = 2$ dans le cas de choc cristal-cristal ;
- $m = 1$ dans le cas de choc cristal-agitateur ou cristal-paroi ;
- p varie généralement de 0,2 à 0,8 ;
- La température n'influence pas n ;
- La température peut influencer $k_{N,s}$ dans les deux sens.

1.2.4 Nucléation et procédés de cristallisation

Lors d'une cristallisation, on n'a généralement pas un seul type de nucléation. Ainsi la vitesse globale de nucléation est égale à la somme des vitesses de nucléation primaire homogène, primaire hétérogène, secondaire de surface et secondaire d'attrition :

$$r_N = r_{N,hom} + r_{N,het} + r_{N,surf} + r_{N,att} \quad (1.41)$$

Dans la pratique, chaque terme n'apporte pas la même contribution dans somme globale. Si la sursaturation est très faible par exemple, alors les 3 premiers termes deviennent

négligeables par rapport au quatrième. Plus la sursaturation augmente et plus les trois termes deviennent importants. Pour une sursaturation très importante, la nucléation primaire homogène devient prépondérante.

Industriellement, les procédés travaillant par refroidissement ou par évaporation contrôlée permettent la production de gros cristaux. Les valeurs de sursaturations sont relativement faibles ce qui signifie que la nucléation principale est la nucléation secondaire par attrition. Par conséquent pour contrôler la qualité du produit, il faut maîtriser le phénomène d'attrition qui peut être du à la fois à l'agitation mais aussi aux pompes.

Pour les procédés de cristallisation fonctionnant par réaction chimique ou par basculement de solvant, on a des valeurs de sursaturation plus importantes. La nucléation principale est alors contrôlée par la nucléation primaire homogène et/ou hétérogène. Dans ce cas, pour contrôler la qualité du produit, il faut maîtriser la mise en contact des réactifs et l'hydrodynamique du système.

1.3 Croissance cristalline

Après la première étape de nucléation qui correspond à la formation de la phase solide, les noyaux formés continuent à croître pour former des cristaux bien développés. La croissance a lieu tant que le milieu reste sursaturé. Cette étape de croissance cristalline est un des principaux mécanismes qui influence la qualité des cristaux. Le terme de qualité englobe plusieurs caractéristiques physiques et chimiques de la population cristalline : distribution de taille des cristaux, morphologie et pureté. La vitesse de croissance cristalline peut être influencée par l'état de surface des cristaux. Par exemple, les surfaces dites rugueuses ont une vitesse de croissance plus rapide que les surfaces lisses [8].

La vitesse massique de croissance cristalline R est définie comme la quantité de substance qui se dépose sur la surface du cristal exprimée par unité de surface et unité de temps :

$$R = \frac{1}{A_{crist}} \frac{dm_{crist}}{dt} \quad (1.42)$$

Où m_{crist} est la masse du cristal et A_{crist} la surface externe du cristal.

Cependant, les instruments analytiques ne permettent généralement pas de connaître la variation de la masse d'un cristal. C'est pourquoi on utilise la vitesse linéaire de croissance cristalline G qui est l'augmentation de la taille caractéristique du cristal par unité de temps :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (1.43)$$

Où L est la taille caractéristique du cristal.

Il est possible de relier la grandeur L avec la surface de la particule :

$$A_{crist} = \phi_S \cdot L^2 \quad (1.44)$$

Où ϕ_S est le facteur de forme surfacique.

De même pour la masse de la particule :

$$m_{crist} = \phi_V \cdot \rho_{crist} \cdot L^3 \quad (1.45)$$

Où ϕ_V est le facteur de forme volumique de la particule.

A partir des équations 1.42, 1.43, 1.44 et 1.45, il est possible de relier R et G :

$$R = \frac{1}{\phi_S \cdot L^2} \cdot 3 \cdot \rho_{crist} \cdot \phi_V \cdot L^2 \cdot \frac{dL}{dt} = \frac{3 \cdot \phi_V}{\phi_S} \cdot \rho_{crist} \cdot G \quad (1.46)$$

L'utilisation principale de la vitesse linéaire de croissance cristalline tient en 2 raisons principales :

- les distributions sont exprimées en fonction de la taille caractéristique des cristaux ;
- les appareils de mesure granulométrique permettent de suivre directement la distribution de taille des cristaux.

Le processus de croissance cristalline se déroule en deux étapes successives. La première étape est le processus de transfert de matière où les molécules arrivent du sein de la solution à la surface du cristal. La deuxième étape consiste en l'intégration de la molécule dans le réseau cristallin. Chacun des deux processus possède une vitesse qui lui est propre. Par conséquent, la vitesse globale de croissance cristalline est limitée par la vitesse la plus faible.

On distingue deux types de régime en fonction du processus limitant. On parle de régime "chimique" quand le processus d'intégration dans le réseau cristallin est limitant tandis qu'il s'agit d'un régime "diffusionnel" quand le processus de transfert de matière est limitant.

1.3.1 Intégration dans le réseau cristallin

Si on prend l'exemple d'un cristal représenté par la figure 1.4, lors de la croissance cristalline, les faces rugueuses de type escaliers (S) et crans (K) disparaissent plus rapidement car elles possèdent une vitesse de croissance importante. Les faces planes (F) vont alors se développer par un mécanisme de croissance par dislocation ou par germination bidimensionnelle.

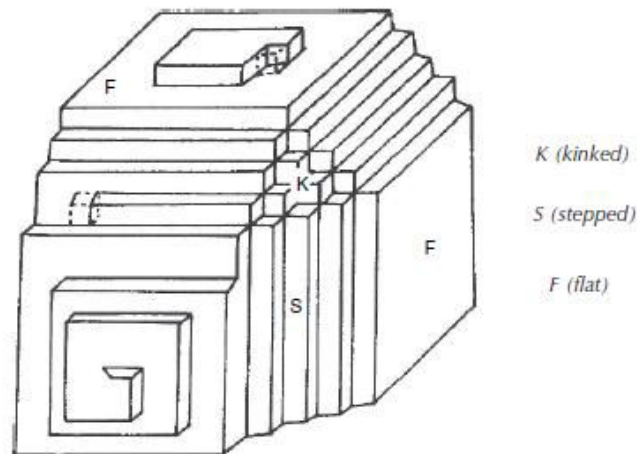


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d'un cristal avec des faces planes (F), en escaliers (S) et en crans (K) [9]

Modèle BCF

Le modèle BCF (proposé par Burton, Cabrera et Frank) est basé sur la croissance par dislocation (voir figure 1.5). La croissance est due à l'existence sur la surface du cristal de dislocations en forme de marches d'escalier. Les molécules venant de la solution sont adsorbées sur la surface du cristal et migrent ensuite vers la dislocation où elles s'intègrent dans le réseau cristallin qui crée une nouvelle dislocation servant à intégrer de nouvelles molécules adsorbées. La surface devient ainsi un escalier en forme de spirale.

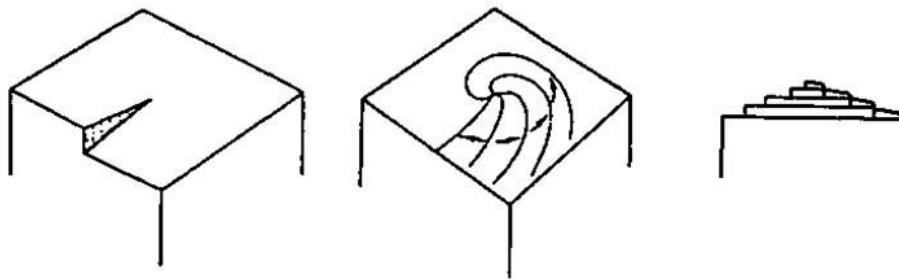


FIGURE 1.5 – Représentation schématique du mécanisme de croissance cristalline dû à la présence de dislocations ¹

Modèle B+S

Si la sursaturation est très élevée, le mécanisme le plus probable est le "mécanisme de naissance et de propagation" dit B+S (Birth and Spread). Une nouvelle couche cristalline

1. Plasari, E. - Cristallisation et Précipitation, cours de 3ème année Majeure Génie des Procédés Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (2010)

naît (par nucléation) sur la couche cristalline existante comme représentée sur la figure 1.6.

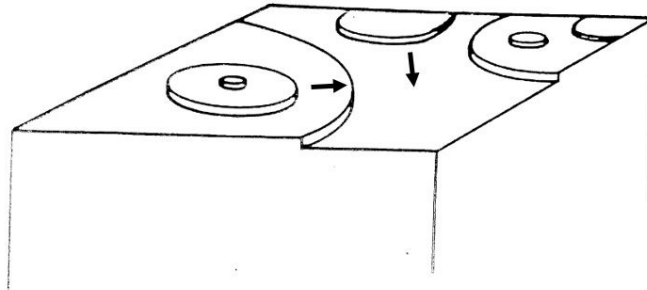


FIGURE 1.6 – Représentation schématique du mécanisme de croissance cristalline de type "naissance et de propagation" ¹

Vitesse de croissance

Pour les deux mécanismes d'intégration dans le réseau cristallin BCF et B+S, la vitesse d'intégration est directement reliée à la sursaturation [10] :

$$G = k_g \cdot s^g \quad (1.47)$$

Où

- s est la sursaturation absolue ;
- k_g est la constante cinétique de croissance cristalline comprise entre 10^{-12} et 10^{-4} m.s⁻¹ ;
- g est l'exposant qui dépend du mécanisme de croissance ;

Généralement pour le mécanisme BCF la valeur de g est comprise entre 1 et 2 tandis que pour le mécanisme B+S, g peut atteindre des valeurs supérieures à 2

1.3.2 Transfert de matière

Quand le processus de transfert de matière est plus lent que le processus d'intégration dans le réseau cristallin, alors la concentration de la solution en contact avec la surface du cristal est quasiment égale à la concentration d'équilibre (valeur à saturation). Ainsi, l'équation de transfert de matière devient :

$$R = k_d \cdot (C - C_e) = k_d \cdot s \quad (1.48)$$

1. Plasari, E. - Cristallisation et Précipitation, cours de 3ème année Majeure Génie des Procédés Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (2010)

et :

$$G = \frac{k_d \cdot \phi_S}{3 \cdot \phi_V \cdot \rho_{crist}} \cdot s \quad (1.49)$$

Où k_d est le coefficient de transfert de matière qui peut être calculé à l'aide de corrélations. Par exemple, [11] propose la loi suivante pour des particules de taille inférieure à 30 μm :

$$\frac{k_d \cdot L}{D} = 2 + 0.52 \cdot \left[\frac{\rho \cdot L_e^{4/3} \cdot \epsilon^{1/3}}{\mu} \right]^{0.52} \left[\frac{\mu}{\rho \cdot D} \right]^{0.33} \quad (1.50)$$

Où :

- L_e est le diamètre équivalent du cristal ;
- D est la diffusivité dans la couche limite ;
- μ est la viscosité de la solution ;
- ρ est la masse volumique de la solution ;
- ϵ est la puissance spécifique consommée.

Expérimentalement, le régime diffusionnel est facilement identifiable, car la constante de croissance dépend de la vitesse d'agitation. La formule de la puissance spécifique consommée est la suivante :

$$\epsilon = \frac{N_P \cdot N^3 \cdot d^5}{V} \quad (1.51)$$

Où :

- N est la vitesse d'agitation ;
- d est le diamètre de l'agitateur ;
- V est le volume de la suspension dans le cristalliseur ;
- N_P est le nombre de puissance dépendant du type d'agitateur.

1.3.3 Influence simultanée

Généralement, les deux processus ont des vitesses qui sont du même ordre de grandeur. Dans ce cas, la concentration de la substance qui cristallise sur la surface du cristal, la concentration en solution ainsi que celle en équilibre sont toutes différentes. L'équation 1.47 devient :

$$G = k_G \cdot (C_S - C_E)^g \quad (1.52)$$

Où C_S est la concentration de la substance qui cristallise à la surface du cristal. Tandis que l'équation 1.49 devient :

$$G = \frac{k_D \cdot \phi_S}{3 \cdot \phi_V \cdot \rho_{crist}} (C - C_S) \quad (1.53)$$

Où C est la concentration de la substance dans le soluté.

Grâce aux équations 1.52 et 1.53, on peut déterminer les inconnues C_S et G. Si C_S est proche de C_E , alors le processus principal de la croissance est le transfert de matière, tandis que si C_S est proche de C, alors il s'agit du processus d'intégration dans le réseau cristallin. On peut établir l'influence de chacun des processus élémentaires à l'aide d'un facteur d'efficacité :

$$\eta = \frac{k_G \cdot (C_S - C_E)^g}{k_G \cdot (C - C_E)^g} = \frac{(C_S - C_E)^g}{(C - C_E)^g} \quad (1.54)$$

Ce coefficient d'efficacité permet d'exprimer le taux d'influence du processus d'intégration au réseau cristallin par rapport à la vitesse de croissance cristalline. Quand il est égal à 1, la croissance est contrôlée par l'intégration dans le réseau cristallin, tandis que s'il tend vers 0, alors la croissance est contrôlée du transfert de matière.

Il est possible d'exprimer ce coefficient en fonction du nombre de Damköhler Da :

$$Da = \frac{\text{vitesse maximale du processus d'intégration dans le reseau cristallin}}{\text{vitesse maximale du processus de transfert de matière}} \quad (1.55)$$

Soit :

$$Da = \frac{k_G \cdot (C_S - C_E)^g}{\left[\frac{k_d \cdot \phi_S}{3 \cdot \phi_V \cdot \rho_{crist}}\right] \cdot (C - C_E)^g} = \frac{k_G \cdot (C_S - C_E)^{g-1}}{\frac{k_D \cdot \phi_S}{3 \cdot \phi_V \cdot \rho_{crist}}} \quad (1.56)$$

Le nombre de Damköhler est composé de grandeurs connues du procédé. En divisant par $k_G \cdot (C_S - C_E)^g$ et en utilisation l'équation 1.54, on obtient :

$$Da \cdot \eta + \eta^{\frac{1}{g}} = 1 \quad (1.57)$$

Cela nous permet de déterminer la variation de η en fonction de la valeur de Da pour un g variable entre 1 et 3. Les résultats sont présentés sur la figure 1.7.

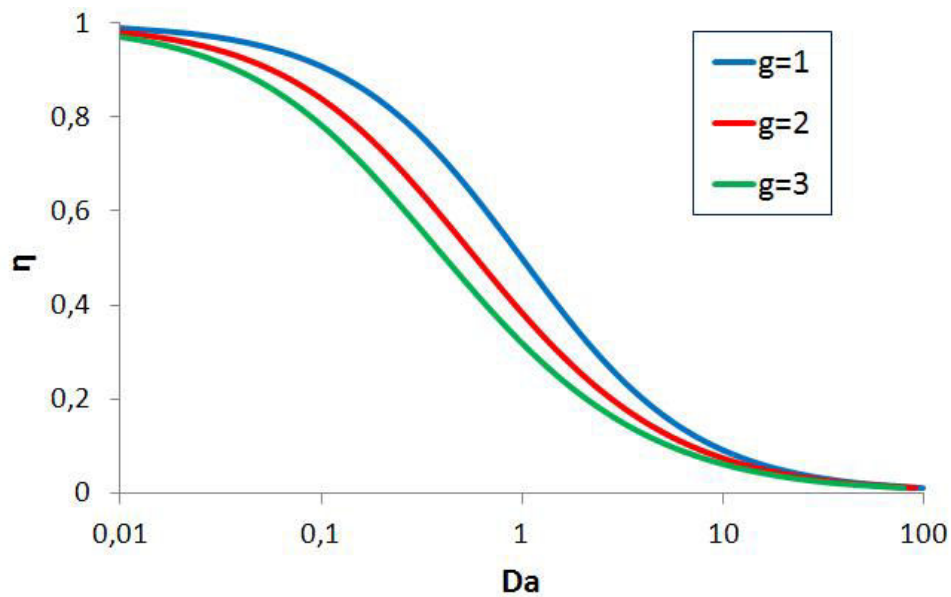


FIGURE 1.7 – Evolution du facteur d'efficacité en fonction de la valeur de Damköhler

Quand $Da < 0,01$ alors il s'agit du régime d'intégration dans le réseau cristallin tandis que pour $Da > 100$ alors, il s'agit du régime de transfert de matière.

1.3.4 Dispersion des vitesses de croissance

McCabe a montré que lorsque le processus d'intégration dans le réseau cristallin est le processus limitant, alors les cristaux de même nature, géométriquement similaires ont tous la même vitesse de croissance et ce indépendamment de leur taille. Cependant, lorsque la cristallisation est contrôlée par la diffusion de nouveaux phénomènes peuvent apparaître. Lors de notre étude, on admettra que l'hypothèse de McCabe est vérifiée.

1.4 Agglomération

L'agglomération dépend de 4 mécanismes :

- le collage des cristaux par rapprochement des couches de diffusion ;
- la nucléation spontanée sur les faces en croissance ;
- la nucléation de plusieurs germes au même endroit ;
- la croissance anormale de cristaux.

Pour le premier mécanisme, l'agglomération est provoquée soit par le mouvement Brownien soit par le cisaillement. La cinétique d'agglomération est favorisée par les conditions suivantes :

- des cinétiques de croissance élevées ;
- des concentrations en réactifs fortes ;
- un milieu fortement agité.

1.4.1 Agglomération péricinétique

L'agglomération appelée péricinétique est provoquée par le mouvement brownien des particules à l'intérieur de paquets de fluide insensibles aux turbulences du liquide. Les particules dont la taille est inférieure à l'échelle de Kolmogorov sont considérées comme insensibles aux turbulences du fluide. Voici l'équation permettant de calculer cette taille limite :

$$l_k = \left[\frac{\nu^3}{\epsilon} \right]^{1/4} \quad (1.58)$$

Où ν est la viscosité cinématique et ϵ l'énergie dissipée.

De cette équation, on peut en déduire la valeur de la dissipation turbulente locale à partir de la puissance moyenne :

$$\epsilon = \theta \cdot \bar{\epsilon} \quad (1.59)$$

Où θ est un coefficient qui permet de tenir compte de la non-homogénéité spatiale de la puissance locale dissipée.

Il est possible de retrouver les valeurs de ce coefficient θ dans la littérature dans le cas de réacteurs standards agités avec des turbines Rushton [12] [13].

Le phénomène d'agglomération péricinétique est très présent pour les particules de type colloïdale car elles ont une taille relativement faible de l'ordre de 10 à 60 μm ce qui est inférieur à l'échelle de Kolmogorov [14]. Par conséquent, les particules ne sont pas sensibles aux turbulences du fluide, ce qui leur permet de s'agglomérer à l'intérieur des tourbillons élémentaires.

1.4.2 Agglomération orthocinétique

L'autre type d'agglomération est l'orthocinétique. Cette agglomération concerne les particules qui sont sensibles à la turbulence et elle dépend de l'agitation de la suspension. La fréquence des collisions augmente avec la vitesse d'agitation et Smoluchowsky a montré que, si on est en régime laminaire, alors cette fréquence dépend du gradient de la vitesse d'agitation.

En considérant la collision entre une particule i et une particule j selon le schéma de la figure 1.8 :

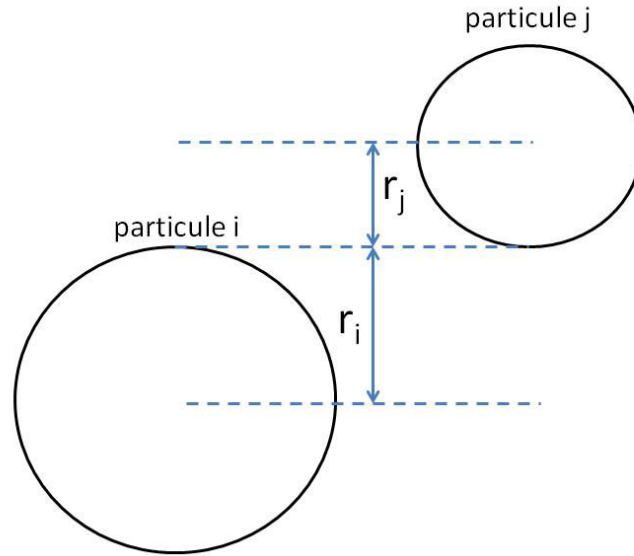


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de la collision entre deux particules i et j

L'équation du noyau d'agglomération est la suivante :

$$\beta_{i,j} = \frac{1}{6} \cdot \dot{\gamma} \cdot [r_i + r_j]^3 \quad (1.60)$$

Où $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse d'agitation.

Dans le cas d'un régime turbulent, le gradient de vitesse d'agitation s'écrit [15] :

$$\dot{\gamma} = \left[\frac{\bar{\epsilon}}{\nu} \right]^{1/2} \quad (1.61)$$

1.5 Brisure

Le mécanisme de brisure est un phénomène purement mécanique au cours duquel le cristal se fragmente en plusieurs cristaux plus petits. Cela peut être dû à des chocs cristal-cristal, cristal-paroi, cristal-agitateur ou bien aux contraintes de cisaillement exercées par le fluide sur les cristaux. De manière générale, seuls les cristaux de grande taille (supérieure à 200 μm environ) sont concernés. L'équation régissant la cinétique de brisure est :

$$r_{brisure}(V_p) = B_{brisure}(V_p) - D_{brisure}(V_p) \quad (1.62)$$

Où

- $B_{brisure}$ est l'apparition de cristaux de taille V_p ;
- $D_{brisure}$ est la disparition de cristaux de taille V_p .

Si on étudie l'évolution du nombre de particules de la classe i , d'une part on aura la brisure des particules de taille i et d'autre part la production de particules de taille i à partir d'agrégats de taille supérieure à la classe i .

1.6 Utilisation des additifs en cristallisation

1.6.1 Généralités

Les impuretés peuvent jouer un rôle important dans les éléments de notre vie quotidienne. Par exemple, des traces d'impuretés présentes dans les solides cristallins ont une profonde influence sur leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques ou encore optiques. Toute substance étrangère autre que le composé de cristallisation est considérée comme une impureté. Ainsi, hormis le solvant utilisé pour la cristallisation, tout autre composé qui est présent ou délibérément ajouté dans la solution est une impureté. Il existe différents termes, comme additif, inhibiteur, impureté ou encore poison pour qualifier dans la littérature la présence d'une substance étrangère autre que le solvant et les cristaux.

Indépendamment de sa concentration, une impureté délibérément ajoutée est appelée un additif. Par exemple, un agent de type tensio-actif est un composé chimique qui peut modifier les tensions de surface et changer la vitesse de croissance cristalline. Une impureté peut alors accélérer ou ralentir le processus de croissance de certaines faces cristallines. L'impureté qui ralentit la croissance est appelée un poison ou un inhibiteur, tandis que celle qui accélère la croissance est dite un promoteur de croissance.

Les substances étrangères présentes dans les solutions aqueuses utilisées pour la cristallisation peuvent être de nature très diverse : des ions métalliques, des composés protéiques (acide aspartique, glutamique, ...). Les additifs affectent les différents processus qui ont lieu lors de la cristallisation. Par conséquent, la compréhension de l'effet des additifs dans les différents procédés de cristallisation est nécessaire.

1.6.2 Historique

La littérature montre que l'effet des substances étrangères présentes dans le milieu de cristallisation est connu depuis plus de 60 ans. On leur reconnaît un effet sur la croissance cristalline et la morphologie des cristaux.

Les premiers travaux importants menés dans cette optique ont été publiés à la fin des années 1950. Des modèles cinétiques décrivant la croissance d'un cristal ont été formulés en terme de théorie d'adsorption de particules d'impuretés sur la surface [16], les rebords et les noeuds. Au cours de cette période, les études expérimentales ont été basées sur l'étude de la croissance d'halogénure de métal alcalin en fonction de la sursaturation et de la concentration en impuretés. Les résultats montrent que la modification de morphologie des cristaux est liée à l'adsorption des impuretés à la surface des cristaux.

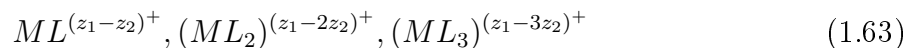
La deuxième grande phase dans l'étude des impuretés s'est déroulée durant les années 1970 jusqu'au début des années 1980. Les études expérimentales sont orientées sur les cinétiques de croissance cristalline en présence d'additif [17] [18] [19] [20]. Ces études sont

axées sur la vitesse de croissance des différentes faces en fonction de la concentration en impuretés et les résultats expérimentaux ont été confrontés avec les différents modèles cinétiques d'adsorption d'impuretés.

La dernière phase de l'étude des impuretés a commencé au début des années 1980 avec des travaux [21] et [22] sur la conception d'additifs de structures spécifiques communément appelés "tailor-made additives". Ces additifs construits sur mesure ont pour rôle d'inhiber la croissance de certaines faces des cristaux afin de contrôler la morphologie des cristaux.

1.6.3 Effets sur la solution

Quand un additif comme par exemple un métal est ajouté en solution, on aura la formation de complexes. Dans ce cas, en plus des complexes aqueux formés par la dissociation du soluté, la solution contient aussi un mélange de complexes formés par la réaction de dissociation entre le soluté qui est le ligand et l'additif. Les complexes principaux formés sont :



Où M est l'ion métal et L le ligand.

Le pH de la solution dépend de la concentration à la fois du soluté et de l'additif. Considérons l'exemple de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium en présence d'ions Cu(II) [23] :

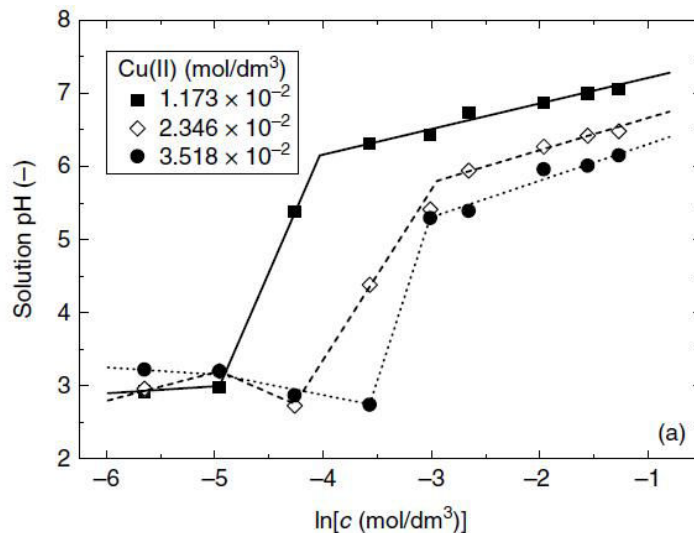


FIGURE 1.9 – Evolution du pH en fonction de la concentration en oxalate d'ammonium en présence de différentes concentrations en Cu(II) [23]

Cet exemple montre bien que l'ajout d'un additif impacte de manière non négligeable la solution et que la concentration de l'additif joue un rôle important.

Les additifs présents dans le milieu de cristallisation peuvent impacter la solubilité du composé que l'on désire cristalliser. Ce changement de solubilité a pour conséquence de

modifier la sursaturation et l'énergie interfaciale entre le soluté et le liquide. Ces changements induisent une modification de la zone métastable ainsi que de la nucléation.

Les expériences montrent que les additifs modifient la solubilité des composés et la zone métastable. Les effets les plus connus sont l'effet d'ions communs, l'effet d'ions étrangers, l'effet du pH et la formation de complexes. L'effet d'ions communs diminue toujours la solubilité du soluté tandis que la présence d'ions étrangers ainsi que la formation de complexes ont tendance à augmenter la solubilité du soluté. A température fixe, la solubilité du soluté peut s'exprimer à l'aide de la relation suivante :

$$c_0 = c_0^* + A_S \cdot c_i \quad (1.64)$$

Où :

- c_0 est la solubilité du soluté en solution ;
- c_0^* est la solubilité du soluté en solution dans les conditions idéales (sans additif) ;
- A_S est un coefficient dont la valeur dépend de l'additif ;
- c_i est la concentration de l'additif.

Le graphique suivant montre l'effet de la concentration de différents additifs sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium [24] :

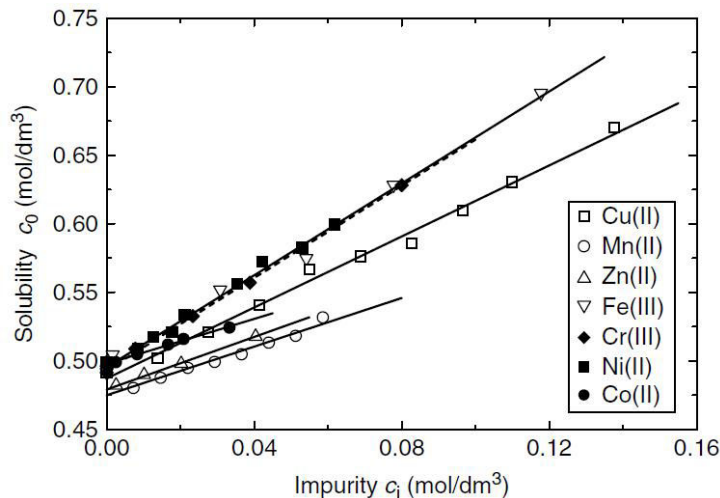


FIGURE 1.10 – Evolution de la solubilité de l'oxalate d'ammonium en fonction de la concentration de différents additifs [24]

1.6.4 Effets sur la nucléation

L'ajout d'un additif dans la solution peut modifier la vitesse de nucléation [25] en changeant l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide et/ou bien en modifiant la cinétique. Quand les molécules d'additif s'adsorbent à la surface des cristaux, elles diminuent l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide ce qui augmente la vitesse de nucléation. Les impacts sur la vitesse de nucléation et sur l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide sont dus à une modification du ΔG_{CR} et du rayon critique du nucléi.

Une impureté qui ne modifie pas l'énergie interfaciale peut avoir un impact sur les sites de croissance. En effet la molécule d'impureté s'adsorbe sur un site de croissance clé et peut bloquer physiquement les sites actifs de croissance. En supposant que les molécules d'impuretés obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$r_N = \frac{r_{N,max}}{1 + K.c_i} \cdot \exp\left[\frac{\Delta G}{k_B.T}\right] \quad (1.65)$$

Où K est la constante de Langmuir dont la formule est la suivante :

$$K = \exp\left[\frac{Q_{diff}}{R.T}\right] \quad (1.66)$$

Où ;

- R est la constante des gaz parfait ;
- Q_{diff} est l'énergie d'adsorption qui dépend du pourcentage de couverture de l'additif sur les sites d'adsorption disponibles.

1.6.5 Effets sur la zone métastable

De nombreux auteurs [26, 27] ont remarqué que la largeur de la zone métastable lors de la cristallisation de différents composés varie en fonction de la quantité d'additif que l'on ajoute dans la solution. Il a été observé que des additifs de type organique comme l'EDTA et l'urée engendrent un élargissement de la zone métastable et une amélioration de la qualité des cristaux produits. Dans la majorité des cas, l'ajout d'un additif en solution entraîne un élargissement de la zone métastable. Cependant dans les articles traitant de la zone métastable, les changements de solubilité du composé que l'on désire cristalliser en fonction de l'additif ajouté en solution sont souvent peu relatés.

1.6.6 Effets sur la croissance cristalline

Il est maintenant connu que les substances étrangères présentes dans le milieu de cristallisation, que ce soient des impuretés non désirées ou des additifs ajoutés, peuvent provoquer des changements importants sur la vitesse de croissance des cristaux. La figure 1.11 présente l'effet de la concentration en Co(II) lors de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium pour différentes sursaturations sur la vitesse de croissance de la face (100) :

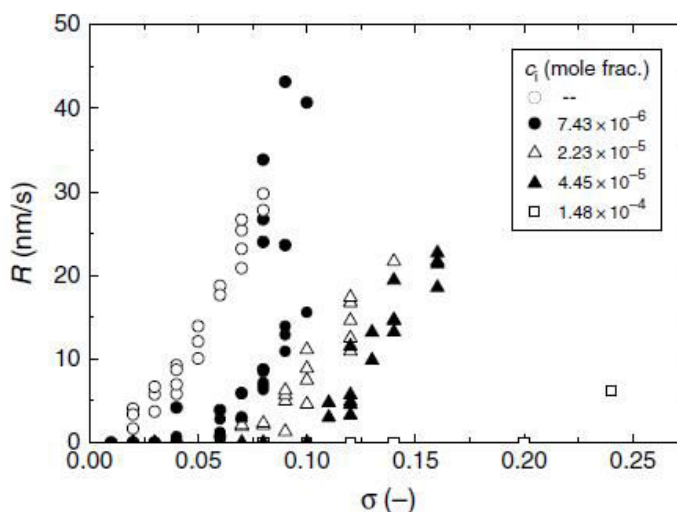


FIGURE 1.11 – Evolution de la vitesse de croissance de la face (100) de l'oxalate d'ammonium en fonction de la sursaturation relative en présence de différentes concentrations en Co(II) [28]

On observe que pour une sursaturation fixe, la vitesse de croissance de la face (100) diminue quand on augmente la concentration en additif.

Les impuretés peuvent affecter la vitesse de croissance cristalline par différents moyens. Elles peuvent modifier les propriétés du milieu de cristallisation en changeant la solubilité du composé que l'on désire cristalliser et la largeur de la zone métastable. Ainsi la sursaturation peut être modifiée. Les substances étrangères peuvent aussi modifier les paramètres cinétiques et thermodynamiques dans les modèles servant à calculer la vitesse de croissance cristalline. Le paramètre thermodynamique qui peut être modifié est l'énergie interfaciale solide-liquide, tandis que le paramètre cinétique est lui lié à la concentration en défauts sur la surface des cristaux où les impuretés peuvent s'adsorber. En s'adsorbant à la surface, les substances étrangères diminuent la vitesse de croissance de la face du cristal.

En règle générale, quand on est en présence de concentration relativement faible en additif, les modèles de prédiction théoriques de croissance cristalline prévoient un effet opposé à celui observé expérimentalement. Les paramètres thermodynamiques indiquent une augmentation de la vitesse de croissance cristalline des faces, tandis que les paramètres cinétiques prédisent une diminution de la vitesse de croissance cristalline. Si on est en présence d'une forte sursaturation et que la surface des cristaux présente beaucoup de défaut alors la présence d'additif engendre une diminution de la vitesse de croissance cristalline et ce pour les différentes concentrations en additif. Et si on est en présence d'une faible sursaturation avec une faible quantité de défauts sur les cristaux, alors la vitesse de croissance augmente pour une faible concentration d'additif et diminue pour des concentrations plus importantes. Ce phénomène a été vérifié expérimentalement dans le cas de la croissance des faces (100) et (111) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en présence de différentes concentrations de bleu de méthylène :

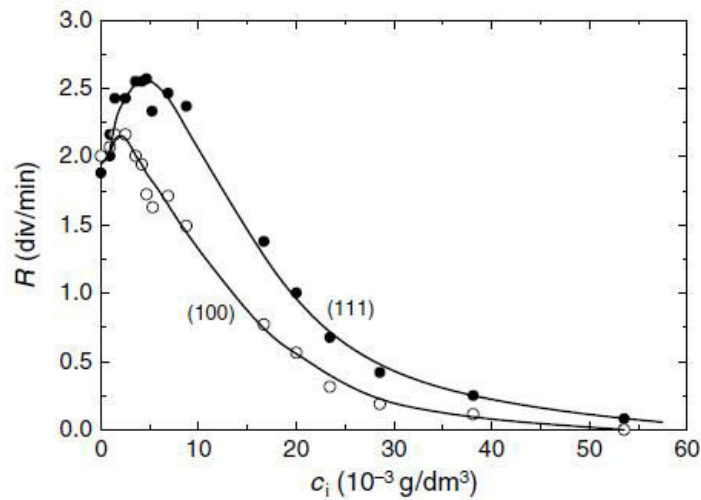


FIGURE 1.12 – Evolution de la vitesse de croissance des faces (100) et (111) de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en présence de différentes concentrations en bleu de méthyle [29]

1.6.7 Incorporation des additifs dans les cristaux

Lors de la croissance cristalline, si des impuretés sont présentes dans le milieu, il est possible qu'elles soient emprisonnées dans les cristaux en cours de croissance. Ce processus de capture des impuretés dans le cristal durant sa croissance est un effet combiné de différents facteurs comme la composition chimique de la phase liquide, les solubilités relatives dans les différentes phases, les interactions entre le cristal et la molécule d'impureté, les similarités de structure cristallographique des deux phases, ainsi que les conditions de cristallisation. Il existe dans la littérature de nombreuses publications qui étudient l'effet des différents facteurs sur la capture des impuretés dans les cristaux.

Dans le cas où la molécule d'impureté est similaire en taille et en propriétés chimiques avec les molécules du cristal, alors une molécule d'impureté peut remplacer une molécule du cristal sans créer de modifications dans la structure cristalline. Si la molécule d'impureté est de composition chimique similaire à celle du cristal, mais d'une taille beaucoup plus faible, alors elle vient se loger dans les interstices des molécules du cristal.

Enfin si la molécule diffère trop des molécules du cristal en terme de taille ou de composition chimique, alors elle ne peut entrer dans le réseau cristallin qu'en le désordonnant augmentant ainsi l'énergie libre totale du système. La conséquence est que, pour s'accommoder de la molécule d'impureté, le cristal crée des espaces vacants afin de baisser son niveau d'énergie. On retrouve ces 3 possibilités sur la figure 1.13 :

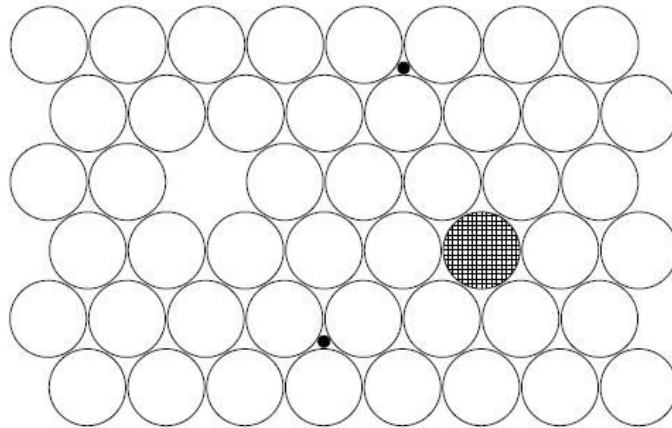


FIGURE 1.13 – Différents effets d'un additif sur le réseau cristallin : substitution (cercle grisé), site vacant et molécule interstitielle (petit disque noir) [9]

L'incorporation d'impuretés sous forme d'ions se produit par un processus similaire, et l'ensemble du cristal doit avoir une charge neutre. Si les cations ou les anions sont de taille ou de charge similaires aux ions du cristal alors ils peuvent se substituer aux ions du cristal. Les ions de petite taille viennent se loger dans les interstices. Les ions de taille ou de charge différente à celle du cristal vont, en s'incorporant dans le cristal, engendrer des espaces vacants qui compensent la charge de l'impureté pour que la charge globale du cristal reste neutre.

1.6.8 Utilisation des additifs dans l'industrie

Différents types de procédés de cristallisation peuvent être rencontrés dans l'industrie. Ils dépendent du produit final que l'industriel souhaite commercialiser. Par exemple, dans l'industrie des fertilisants, les caractéristiques qu'il est nécessaire de contrôler sont le polymorphisme, la morphologie et la distribution de taille car elles déterminent les propriétés du solide notamment la dissolution, l'emballage. Le produit doit avoir une bonne tenue dans le temps et une solubilité telle qu'il soit facilement assimilable par les plantes.

Dans l'industrie pharmaceutique, on cherche à obtenir le polymorphe thermodynamiquement le plus stable pour éviter qu'il évolue dans le temps. Le procédé de production du paracétamol a par exemple été beaucoup étudié. Le paracétamol est très soluble dans l'eau et partiellement soluble dans le méthanol et l'éthanol. En présence d'additif comme le PAA (p-acétoxyacétanilide) qui est de structure et de taille similaire au paracétamol, il est possible d'orienter la morphologie des cristaux de paracétamol en modifiant la sursaturation [30]. Si la sursaturation est faible, alors les cristaux seront de forme allongée comme des colonnes, tandis qu'avec une sursaturation importante, ils seront sous forme de plaquettes. L'analyse de la vitesse de croissance du paracétamol a aussi montré que pour une concentration donnée en PAA, l'augmentation de la sursaturation entraîne une augmentation de la vitesse de croissance, tandis qu'à sursaturation constante, la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la concentration en PAA. Cet exemple du paracétamol montre bien que pour pouvoir contrôler la qualité du produit que l'on sou-

haite cristalliser il est important de maîtriser la nature de l'additif, sa concentration ainsi que les paramètres opératoires comme la sursaturation.

1.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents aspects régissant la cristallisation. Nous avons pu voir que la force motrice provient de la sursaturation. La cristallisation est un phénomène complexe qui englobe de nombreux phénomènes élémentaires qui eux même peuvent avoir différents mécanismes. De plus, la littérature montre que l'ajout d'additif peut influencer fortement la cristallisation d'un composé en jouant sur ces mêmes phénomènes élémentaires. Dans ce contexte, notre tâche durant cette étude est la compréhension et la maîtrise de ces différents phénomènes afin de pouvoir contrôler la qualité du produit fini.

Chapitre 2

Solutions NaHCO_3 - Na_2CO_3 et cristaux NaHCO_3

Sommaire

2.1	Généralités	32
2.2	Procédés de fabrication du NaHCO_3	33
2.3	Système réactionnel	36
2.4	Courbes de solubilité	39
2.4.1	Monoconstituant	39
2.4.2	Système carbonate-bicarbonate	40
2.5	Analyse de la solution carbonate-bicarbonate	41
2.5.1	Dosage des espèces CO_3^{2-} et HCO_3^-	41
2.5.2	Masse volumique	44
2.5.3	pH et température	44
2.5.4	Conductivité	47
2.6	Les cristaux de NaHCO_3	49
2.6.1	Distribution de taille des particules	49
2.6.2	Morphologie	54
2.6.3	Facteur de forme	56

2.1 Généralités

Le bicarbonate de sodium de formule chimique NaHCO_3 est principalement produit à travers le monde à partir de carbonate de sodium. En 2013, selon [31], la production annuelle européenne de NaHCO_3 est 1 400 000 tonnes. Au niveau mondial, selon [32], le premier producteur est l'Asie avec 32% et le second l'Amérique du Nord avec 22%.

Le bicarbonate de sodium est produit par un nombre relativement restreint de sociétés à travers le monde. Le groupe Solvay représente à lui seul environ 21% de la capacité de production mondiale, Inner Mongolia 15% et Church and Dwight 13%. Ainsi en 2012, environ 80% de la capacité de production a été atteinte. Les principaux exportateurs de bicarbonate de sodium sont schématisés sur la figure suivante :

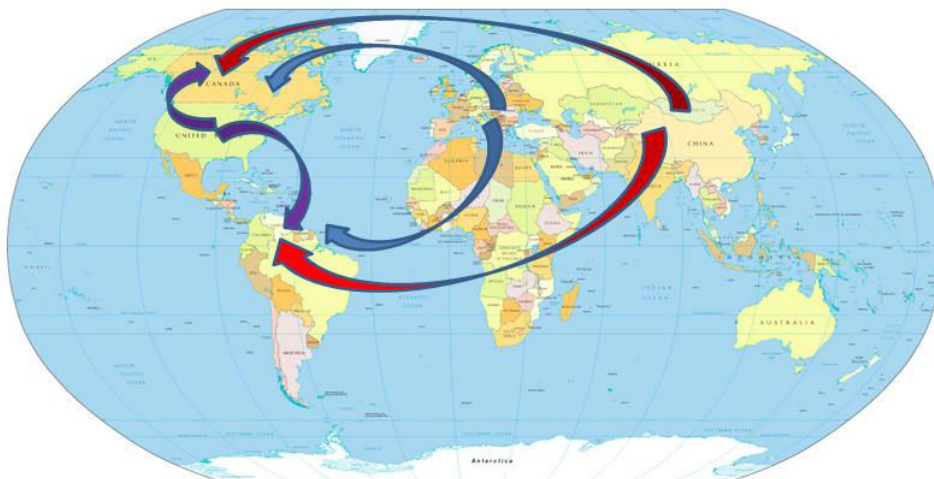


FIGURE 2.1 – Principaux flux d'exportation du bicarbonate de sodium dans le monde [32]

Les principaux exportateurs sont : l'Amérique du Nord, l'Europe et l'Océanie. Les principaux importateurs sont : le Canada, l'Amérique Centrale et l'Amérique du Sud.

Le bicarbonate de sodium a de nombreuses applications : nutrition animale, additif alimentaire, excipient en pharmacie, hémodialyse, ... La figure 2.2 présente la répartition en 2012 des différentes utilisations du bicarbonate de sodium.

On constate qu'environ un quart du bicarbonate de sodium est utilisé en nutrition animale comme complément alimentaire permettant de réguler l'acidité des ruminants afin d'avoir une rumination optimale. Il est aussi donné aux porcs et volailles pour améliorer le bilan électrolytique et leur permettre une meilleure adaptation à la chaleur.

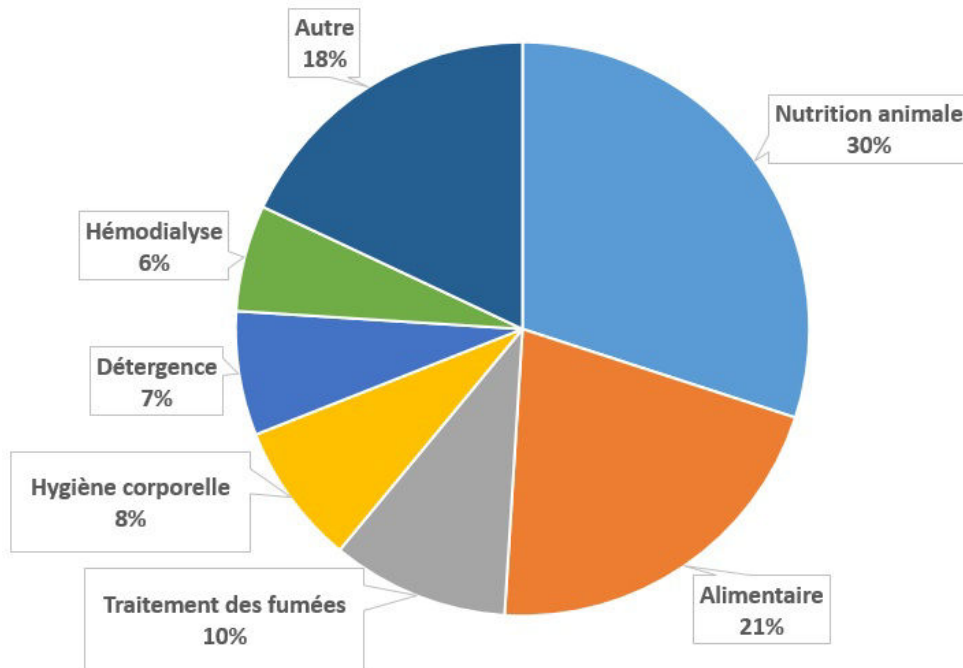


FIGURE 2.2 – Répartition des différentes utilisations du bicarbonate de sodium en 2012 dans le monde [32]

Une autre grande proportion est utilisée dans notre consommation alimentaire quotidienne. On le retrouve par exemple dans les poudres à lever car lorsqu'il est chauffé ce qui est le cas lors de la cuisson d'un gâteau dans un four, le bicarbonate de sodium se décompose sous l'effet de la chaleur et de l'humidité pour former du CO_2 . On lui trouve aussi d'autres utilisations notamment pour la cuisson des légumes ou pour faciliter la digestion.

Le bicarbonate de sodium étant un marché en pleine croissance, les prévisions de croissance annuelle jusqu'en 2017 sont estimées à 4%.

2.2 Procédés de fabrication du NaHCO_3

Il existe différents procédés permettant la fabrication de cristaux de NaHCO_3 . La figure 2.3 représente la liste des différents procédés qui ont été classés en deux catégories : la voie naturelle et la voie synthétique.

La voie naturelle est principalement utilisée en Amérique du Nord car le continent dispose d'une réserve importante de nahcolite qui est un minéral composé de NaHCO_3 ainsi que de "trona" qui est un minéral composé de carbonate de sodium, de bicarbonate de sodium et d'eau. Le schéma de principe du procédé d'obtention du bicarbonate de sodium par la voie naturelle à partir de trona est représenté sur la figure 2.4.

CHAPITRE 2. SOLUTIONS NaHCO_3 - Na_2CO_3 ET CRISTAUX NaHCO_3

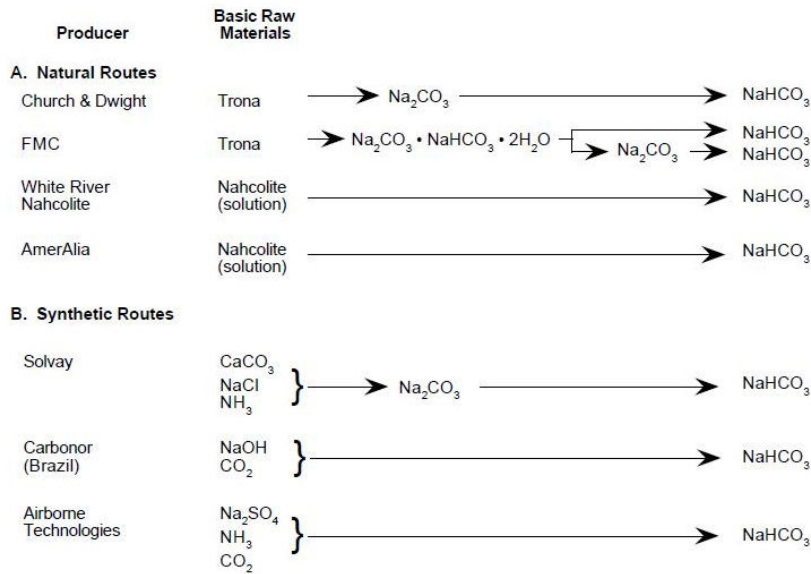


FIGURE 2.3 – Liste des différents procédés de fabrication du bicarbonate de sodium [32]

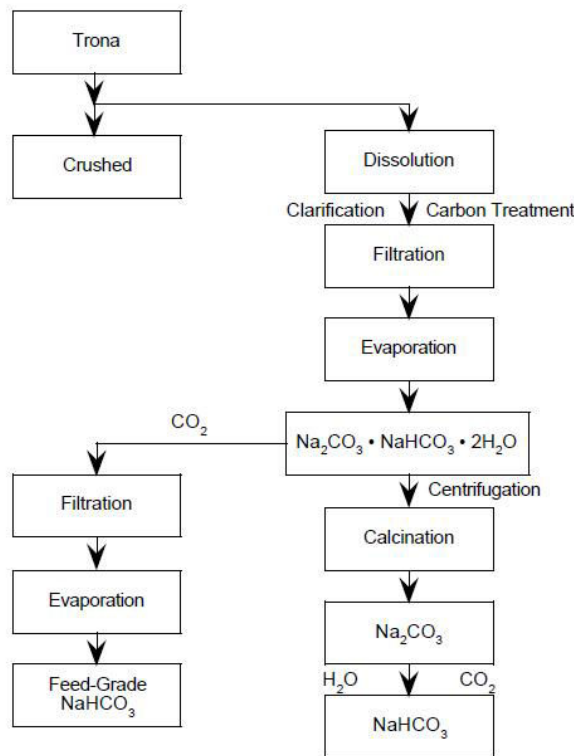


FIGURE 2.4 – Schéma de principe du procédé de fabrication du bicarbonate de sodium à partir de trona [32]

L'autre voie de synthèse communément utilisée en Europe et en Asie est celle utilisant NaCl et CaCO_3 (calcaire) et du NH_3 . Ce procédé dit à l'ammoniac permet de produire du

carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui sera ensuite transformé en bicarbonate de sodium. Le schéma de principe du procédé de synthèse est représenté sur la figure 2.5.

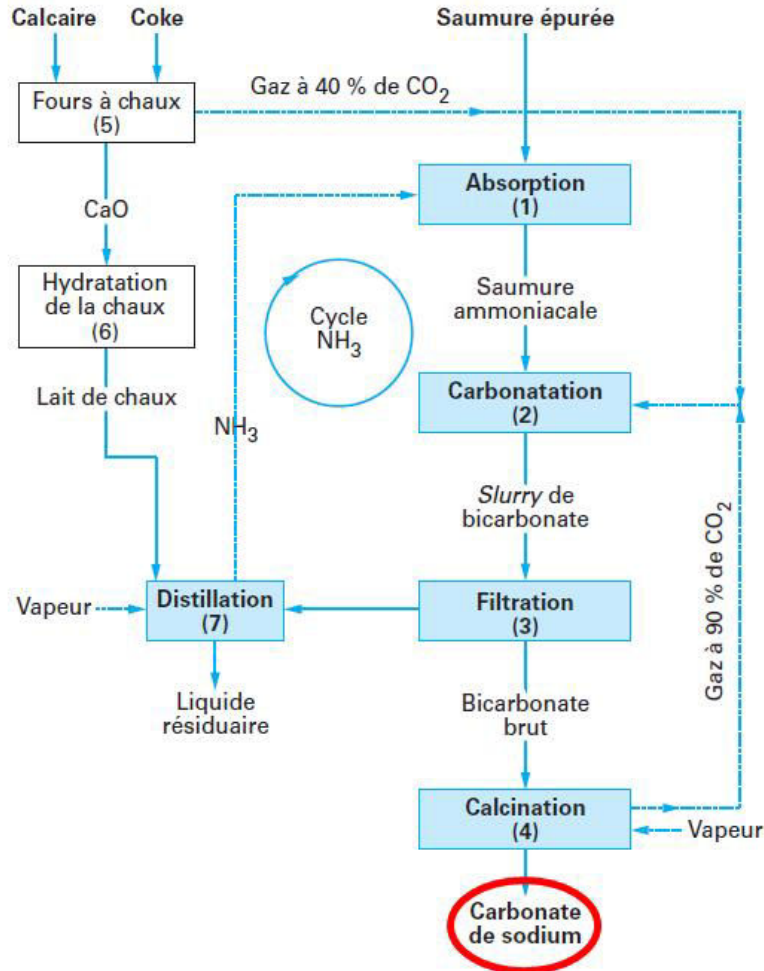


FIGURE 2.5 – Schéma de principe du procédé de fabrication de carbonate de sodium à partir de NaCl et CaCO_3

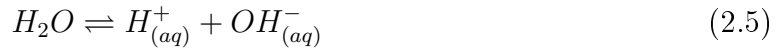
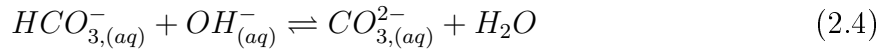
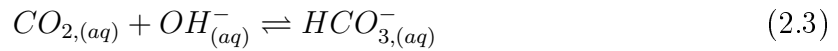
La réaction de transformation (eq 2.1) du carbonate de sodium en bicarbonate de sodium a lieu en phase aqueuse en présence de dioxyde de carbone. Pour notre étude, on se focalisera sur cette étape de réaction qui a lieu en solution en milieu triphasique (cristaux de NaHCO_3 , solution aqueuse et gaz réactif : dioxyde de carbone).



2.3 Système réactionnel

Dans le réacteur de cristallisation quelque soit la technologie utilisée (réacteur fermé, réacteur MSMPR ...), le système réactionnel reste le même. En revanche, la technologie de réacteur impacte fortement la qualité du produit fini [33].

La première étape du système réactionnel est l'absorption de dioxyde de carbone pur dans une solution aqueuse contenant un mélange de Na_2CO_3 et NaHCO_3 . Plusieurs réactions ont lieu une fois que le CO_2 est absorbé dans la solution.



Et les constantes d'équilibre associées :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{aq}}{[\text{OH}^-]_{aq} \cdot [\text{CO}_2]_{aq}} \quad (2.6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{aq}}{[\text{OH}^-]_{aq} \cdot [\text{HCO}_3^-]_{aq}} \quad (2.7)$$

$$K_w = [\text{H}^+]_{aq} \cdot [\text{OH}^-]_{aq} \quad (2.8)$$

L'équation 2.2 correspond à l'étape de solubilisation du CO_2 dans le milieu réactionnel. La dissolution d'un gaz dans un liquide est un phénomène qui est rapide. Il est possible d'exprimer la valeur de la concentration en CO_2 en fonction de la température grâce à la loi de Henry :

$$P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot K_H \quad (2.9)$$

Où K_H est la constante de Henry qui dépend de la température, du solvant et du gaz et x_{CO_2} la fraction molaire.

Cette constante de Henry varie avec les conditions opératoires notamment la température. Il est possible d'exprimer la variation de la constante de Henry pour des pressions qui ne sont pas trop importantes (inférieures à 10 bars) en fonction de la température [34]. La relation qui a été déterminée à partir de données expérimentales est la suivante :

$$\ln \left[\frac{K_H}{P} \right] = -6.3846 + \frac{1.2817 \cdot 10^4}{T} - \frac{3.7668 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2.997 \cdot 10^8}{T^3} \quad (2.10)$$

Où P est la pression en MPa et T la température en K. L'application de cette équation nous permet d'obtenir la courbe représentée sur la figure 2.6.

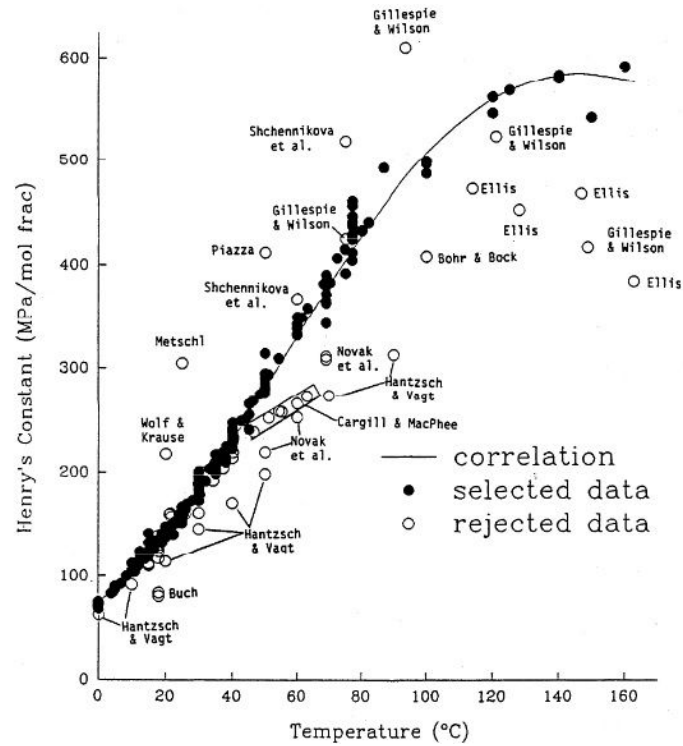


FIGURE 2.6 – Évolution de la constante de Henry en fonction de la température [34]

On constate que la valeur de la constante de Henry croît avec la température. Grâce à cette constante, on peut déterminer la solubilité du CO_2 dans de l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique [34], représentée sur la figure 2.7.

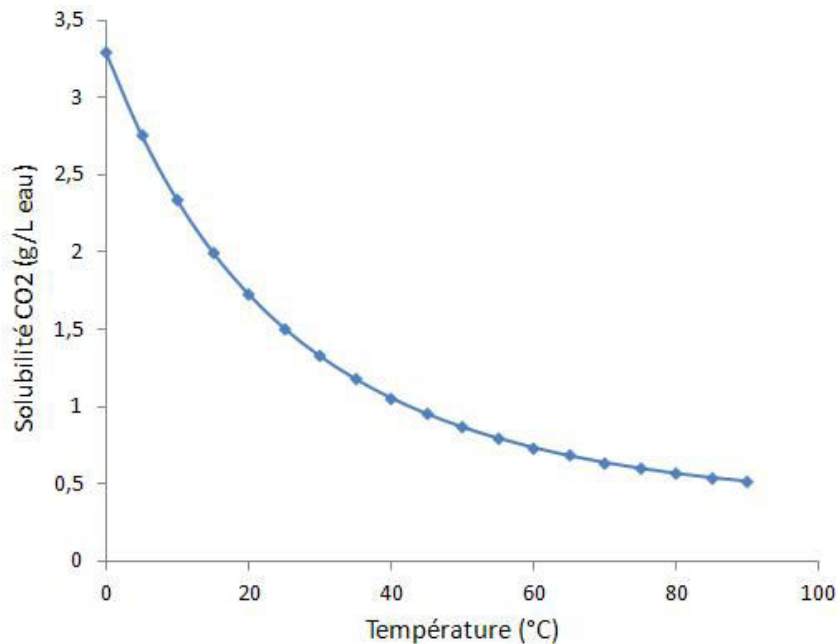


FIGURE 2.7 – Evolution de la solubilité du CO_2 dans l'eau sous pression atmosphérique

Concernant les autres constantes d'équilibre K_1 , K_2 et K_w , elles vont aussi être fonction de la température. On peut retrouver dans la littérature des valeurs pour les différentes constantes [35] :

Tableau 2.1 – Évolution des constantes K_1 , K_2 et K_w avec la température

Température	pK ₁	pK ₂	pK _w
5 °C	6.52	10.56	14.73
25 °C	6.35	10.33	14.00
50 °C	6.28	10.17	13.26

Des expressions empiriques ont été établies [36] permettant de définir les valeurs des différentes constantes cinétiques K_1 , K_2 en fonction de la température :

$$\log(K_1) = -365.31 - 0.061.T + 21834.4.T^{-1} + 126.8.\log(T) - 1684915.T^{-2} \quad (2.11)$$

$$\log(K_2) = -107.89 - 0.033T + 5151.8.T^{-1} + 38.9.\log(T) - 56714.T^{-2} \quad (2.12)$$

Avec T en K.

Pour la constante de dissociation de l'eau K_w , une expression empirique a aussi été établie [37] pour connaître sa variation avec la température de l'eau :

$$\log(K_w) = \frac{-4470.99}{T} + 6.0875 - 0.01706.T \quad (2.13)$$

Si on est en présence d'un système totalement fermé, alors la somme des différents carbonates : $\text{Carbonate}_{\text{Total}}$ reste constante :

$$\text{Carbonate}_{\text{Total}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{(aq)} + [\text{HCO}_3^-]_{(aq)} + [\text{CO}_2]_{(aq)} \quad (2.14)$$

En utilisant les équations suivantes : eq 2.6, eq 2.7 et eq 2.8 à 25°C avec les valeurs du tableau 2.1, on peut tracer l'évolution de la concentration de chaque espèce dans un milieu fermé en prenant une concentration totale en carbonate de 1 mole.L⁻¹ :

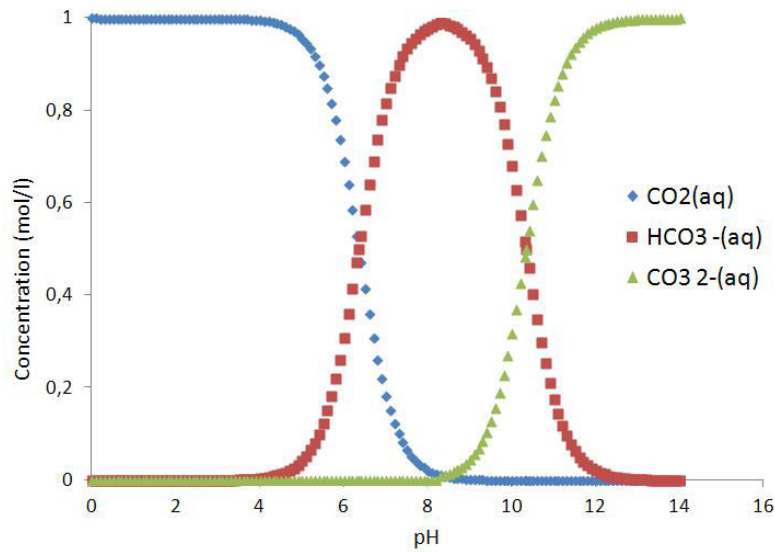


FIGURE 2.8 – Evolution des concentrations des différentes espèces en fonction du pH dans un système fermé à 25°C

2.4 Courbes de solubilité

2.4.1 Monoconstituant

Les deux composants du système carbonate-bicarbonate sont le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium. En analysant chaque élément séparément on peut voir que leur solubilité dans l'eau varie fortement avec la température de la solution [38]. Sur la figure 2.9 est représentée l'évolution de la solubilité du bicarbonate de sodium, et sur la figure 2.10 celle du carbonate de sodium en fonction de la température en milieu aqueux sous pression atmosphérique.

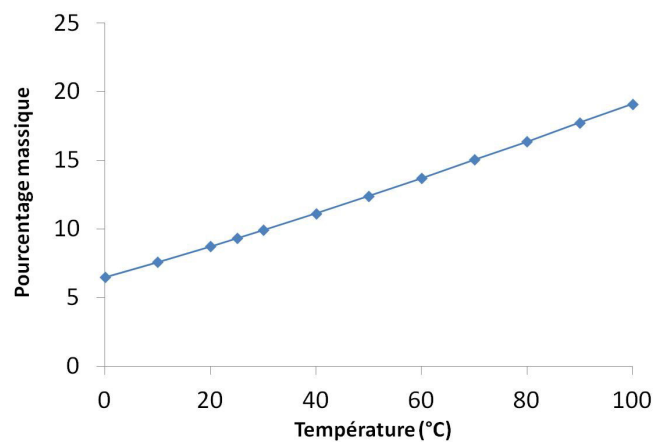


FIGURE 2.9 – Evolution de la solubilité du bicarbonate de sodium dans l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique (données provenant de [38])

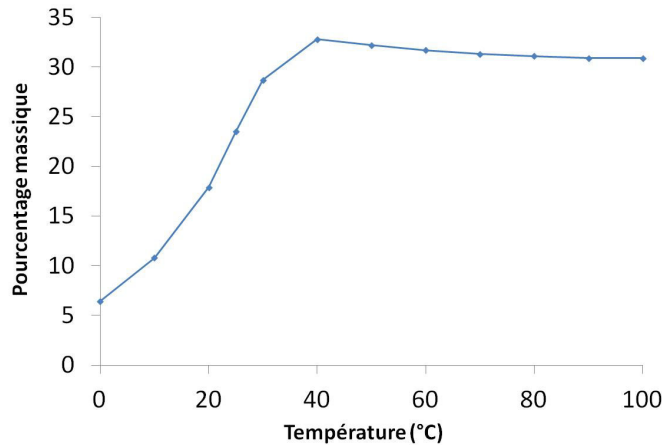


FIGURE 2.10 – Evolution de la solubilité du carbonate de sodium dans l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique (données provenant de [38])

2.4.2 Système carbonate-bicarbonate

Dans notre système carbonate-bicarbonate on a le mélange des deux composants. Voici un exemple du diagramme de phase simplifié du système carbonate-bicarbonate (Figure 2.11) à la température de 70°C provenant de données industrielles appartenant à Novacarb.

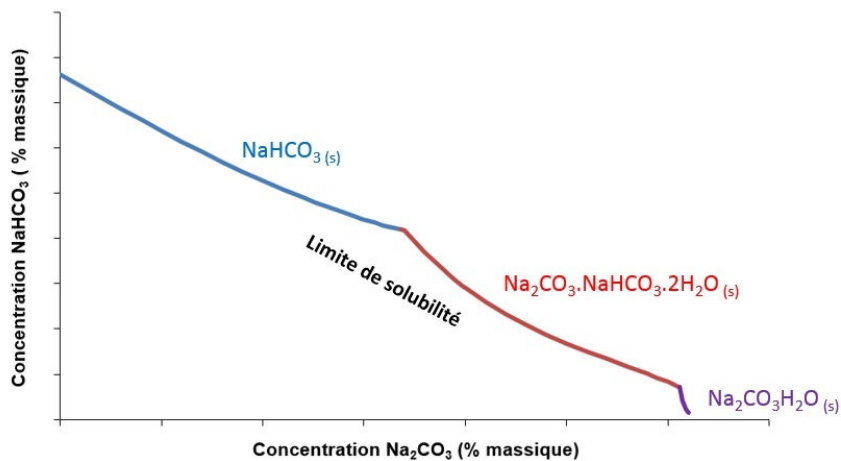


FIGURE 2.11 – Diagramme de phase simplifié carbonate-bicarbonate de sodium en milieu aqueux à la température de 70°C

La solubilité dans ce cas dépend alors de la concentration des deux espèces dans la solution aqueuse et de la température du milieu. La solubilité du bicarbonate de sodium dépend de la concentration en carbonate de sodium dans la solution. Une détermination expérimentale du diagramme de solubilité a été réalisée dans l'entreprise Novacarb. Ces données étant confidentielles, les valeurs de concentrations et de température ne seront pas indiquées sur les diagrammes. Le diagramme 2.11 indique qu'il est possible de cristalliser

trois produits différents en fonction de la zone où l'on se situe au dessus de la courbe de solubilité. Pour notre étude, on cherche à cristalliser du NaHCO_3 , il s'agit de la zone la plus à gauche sur le diagramme correspondant aux concentrations les plus faibles en carbonate de sodium.

Cette courbe de solubilité est fonction de la température comme le montre la figure 2.12 provenant de données expérimentales de Novacarb. Plus la température augmente et plus le bicarbonate de sodium est soluble pour une concentration constante en carbonate de sodium.

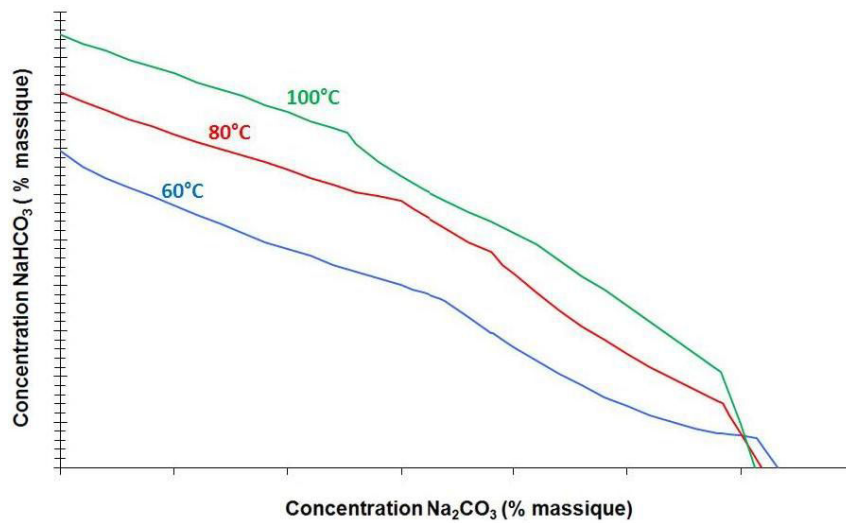


FIGURE 2.12 – Diagramme de phase carbonate-bicarbonate de sodium en milieu aqueux pour trois températures différentes obtenues

2.5 Analyse de la solution carbonate-bicarbonate

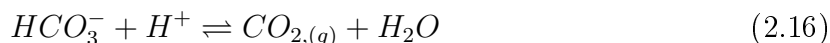
2.5.1 Dosage des espèces CO_3^{2-} et HCO_3^-

Il est nécessaire de pouvoir quantifier dans le milieu réactionnel les concentrations des espèces CO_3^{2-} et HCO_3^- . La connaissance de leur concentration et de la température de la solution permet de se positionner sur le diagramme de phase carbonate-bicarbonate. Il existe différentes techniques analytiques pour déterminer les concentrations des deux espèces.

Dosage potentiométrique

La méthode potentiométrique consiste à doser successivement les ions CO_3^{2-} puis HCO_3^- à l'aide d'un acide en suivant l'évolution du pH. Les différentes réactions qui entrent en jeu sont les suivantes :





Les valeurs des constantes d'équilibre associée, qui sont décrites par les équations 2.6 et 2.7, sont indiquées pour une température de 25°C dans le tableau 2.1.

A l'aide des valeurs des constantes d'équilibre, il est possible d'établir le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction du pH à 25°C :

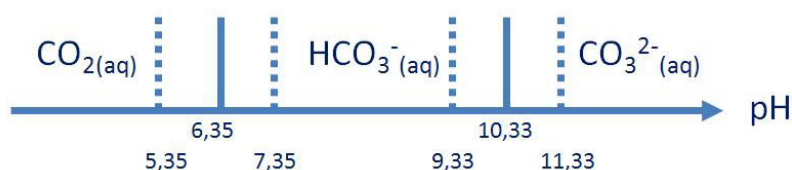


FIGURE 2.13 – Domaines de prédominance des espèces en fonction du pH à 25°C

Lors de nos dosages, on utilise du H_2SO_4 0,5M (Sigma Aldrich). La figure 2.14 montre l'exemple d'un dosage de la phase liquide lors d'une expérience de cristallisation du bicarbonate de sodium.

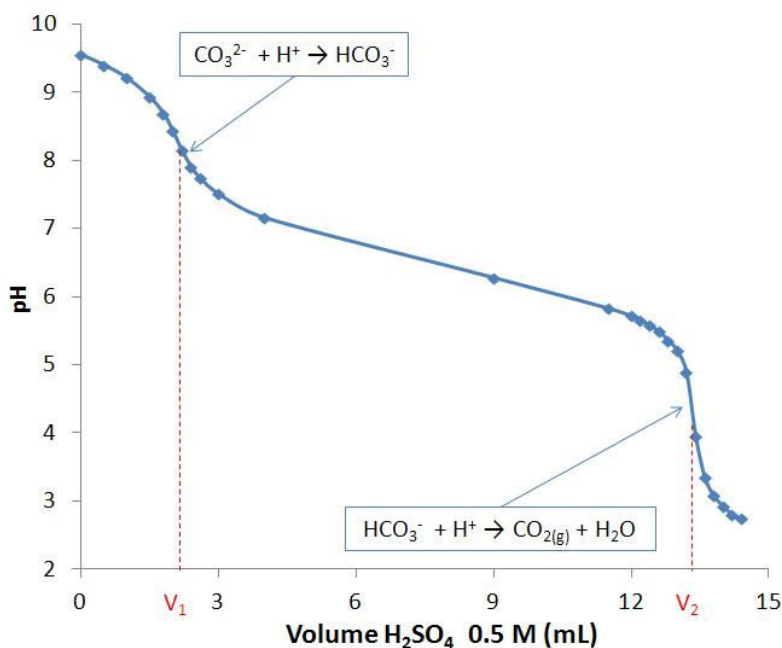


FIGURE 2.14 – Évolution du pH en fonction du volume d' H_2SO_4 (0.5 M) ajouté dans une solution contenant du carbonate et du bicarbonate de sodium

Pour chaque dosage, la détermination des deux volumes équivalents V_1 et V_2 n'est pas effectuée manuellement car cela engendrerait une trop grande incertitude. L'obtention des deux volumes équivalents est effectuée par un traitement mathématique. A partir des

données de la courbe de dosage, on calcule pour chaque point de la courbe la valeur de la dérivée $\frac{d(\text{pH})}{dV}$. L'application de cette méthode sur la figure 2.14 permet l'obtention de la figure 2.15 où chacun des deux pics correspond à une des deux équivalences.

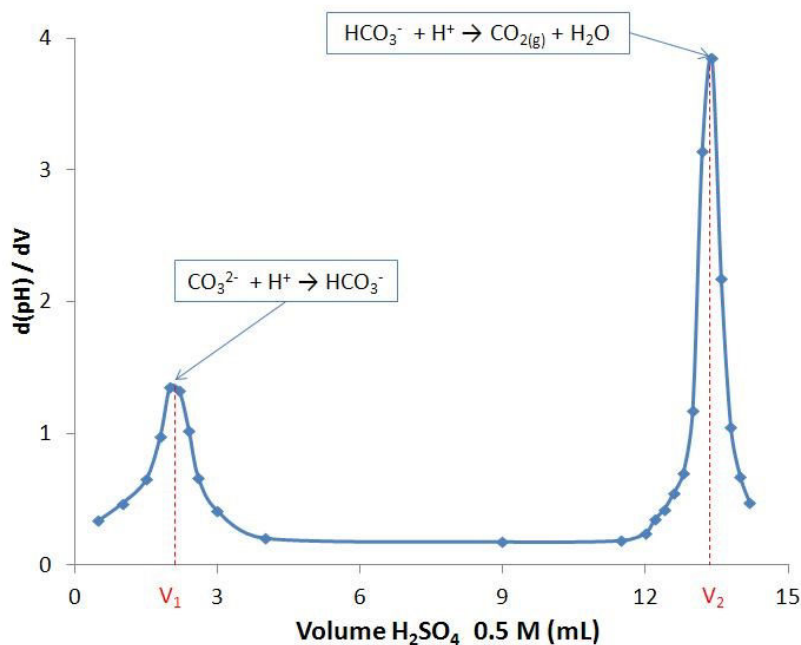


FIGURE 2.15 – Détermination des deux volumes équivalents lors d'un dosage d'une solution de carbonate-bicarbonate

Cette méthode du dosage à l'acide sulfurique, puis la détermination des volumes équivalents par traitement mathématique sera appliquée tout au long de cette étude pour doser la solution de carbonate-bicarbonate lors des différentes expériences de cristallisation. Il existe cependant d'autres méthodes pour déterminer les volumes équivalents.

Dosage avec indicateur coloré

Une alternative au suivi du pH lors du dosage par un acide de la solution de carbonate-bicarbonate consiste à utiliser un indicateur coloré. Comme le montre la figure 2.14, le pH de la première équivalence est aux alentours de $\text{pH} = 8$ et pour la deuxième équivalence de $\text{pH} = 4$. Pour la première équivalence correspondant aux ions CO_3^{2-} , il faut utiliser de la Phénolphtaléine dont la zone de virage se situe vers 8,2 - 10,0. Pour la deuxième équivalence correspondant aux ions HCO_3^- , il existe différents indicateurs colorés :

- Bleu de BromoPhénol (BBP), zone de virage de $\text{pH} : 3,0 - 4,6$;
- Méthyl orange (Hélianthine), zone de virage de $\text{pH} : 3,1 - 4,4$.

2.5.2 Masse volumique

Une autre grandeur importante pour caractériser la solution de carbonate-bicarbonate est la masse volumique. Cette masse volumique va être fonction des teneurs en carbonate et bicarbonate de sodium dissout dans la solution. Une solution extrêmement diluée a une masse volumique quasiment égale à celle de l'eau : 1 kg.L^{-1} tandis qu'une solution très concentrée à une température importante (de l'ordre de $70 - 80^\circ\text{C}$) peut avoir une masse volumique supérieure à 1.2 kg.L^{-1} . La connaissance de la masse volumique peut donc nous renseigner sur la quantité de carbonate et de bicarbonate de sodium dissout dans la solution et est nécessaire pour l'établissement des bilans de matière. Il existe dans la littérature [39] une application de la densimétrie pour suivre l'évolution de la concentration en carbonate et bicarbonate de sodium en solution pour laquelle la figure 2.16 présente quelques résultats. On constate bien que plus la solution est concentrée et plus sa masse volumique est importante.

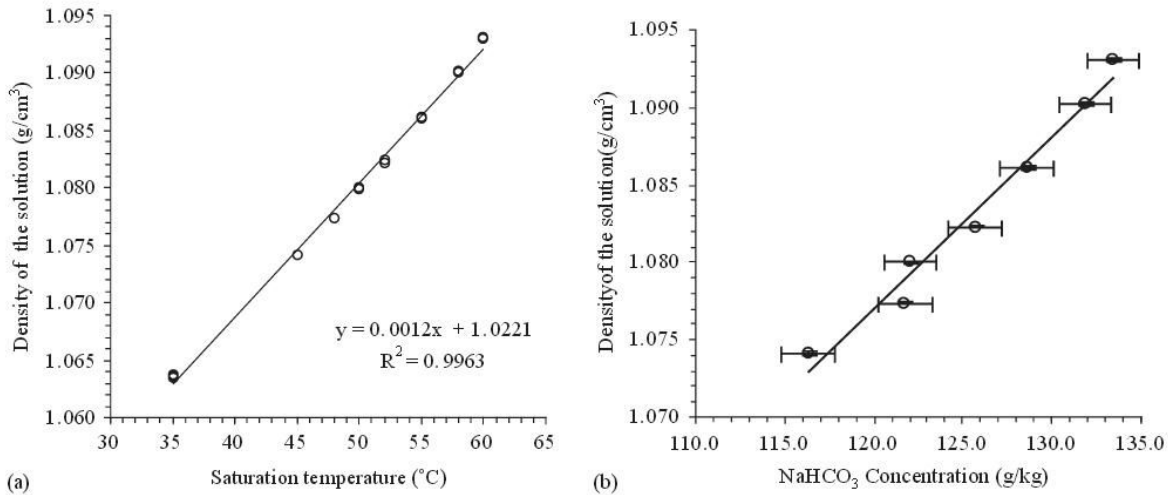


FIGURE 2.16 – Relation entre la masse volumique d'une solution saturée et la température de saturation (a) la concentration en NaHCO_3 à 48°C (b) [39]

Pour notre étude, on utilisera une formule empirique déterminée à partir de mesures expérimentales réalisées à différentes températures pour des solutions plus ou moins concentrées en Na_2CO_3 et saturées en NaHCO_3 :

$$\text{Masse volumique} = a.[\text{Na}_2\text{CO}_3] + b.[\text{NaHCO}_3] + c.T + d \quad (2.17)$$

Où les concentrations sont les concentrations massiques en carbonate et bicarbonate de sodium et T la température en $^\circ\text{C}$.

2.5.3 pH et température

Le dosage des concentrations en carbonate et bicarbonate de sodium dans la solution est une méthode hors ligne car cela nécessite de prélever un échantillon dans notre milieu réactionnel avant de l'analyser, ce qui ne permet pas un suivi in situ en continu.

En complément du dosage potentiométrique, l'analyse en temps réel du pH et de la température est effectuée directement dans le milieu réactionnel. Il a fallu trouver des sondes capables de résister à nos conditions opératoires :

- température élevée de l'ordre de 70-80°C ;
- milieu basique fortement alcalin ;
- concentration relativement importante en cristaux de bicarbonate de sodium.

Pour cela, on utilise des sondes pH dites "industrielles" provenant de Mettler Toledo ayant pour caractéristiques d'intégrer directement une sonde de température, de nécessiter une faible maintenance et de résister à des températures supérieures à 100°C et à l'encrassement grâce à une jonction en PTFE. Un schéma de la sonde est représenté sur la figure 2.17.



FIGURE 2.17 – Schéma de la sonde pH InPro 4800 Mettler Toledo [40]

Ce type de sonde a été associé à un transmetteur M700 du même fabricant permettant un enregistrement en continu sur carte mémoire des valeurs de pH et de température au cours du temps. Ainsi lors des réactions de cristallisation du bicarbonate de sodium, on connaîtra en temps réel la température et la valeur du pH dans le milieu réactionnel. La valeur du pH sera relevée sans compensation de la température car nous ne connaissons pas avec précision le facteur correctif.

Pour tester cette méthode de suivi du pH, un montage expérimental présenté sur la figure 2.18 a été mis en place. Le pilote est tout d'abord chargé avec une solution de carbonate de sodium à environ 220 g.L^{-1} , le réacteur d'un volume utile de 2,5 L et chicané est thermostaté pour être à une température de 70°C dans le milieu réactionnel (mesurée avec la sonde pH/température). Le gaz réactif qui est du CO_2 pur est d'abord chauffé et humidifié à la température de fonctionnement du réacteur avant d'être injecté sous le mobile d'agitation dans le réacteur pour convertir le carbonate en bicarbonate de sodium. Un échantillon de la phase liquide du milieu réactionnel est dosé à intervalle régulier par la méthode potentiométrique pour connaître les concentrations en carbonate et bicarbonate de sodium.

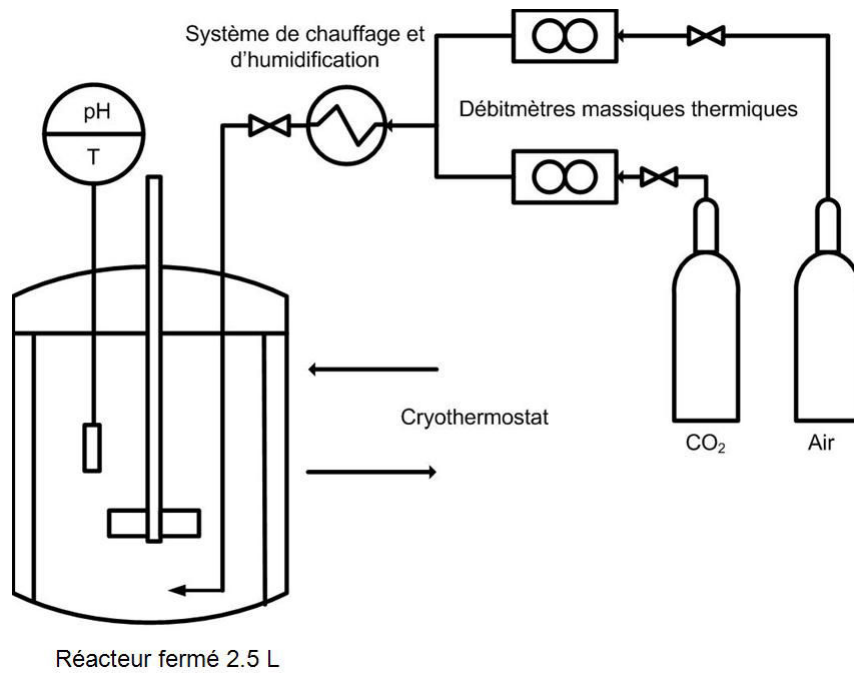


FIGURE 2.18 – Schéma de principe du pilote batch

Le même essai a été réalisé 3 jours de suite avec les mêmes conditions opératoires sans recalibration de la sonde pH et les résultats sont présentés sur la figure 2.19.

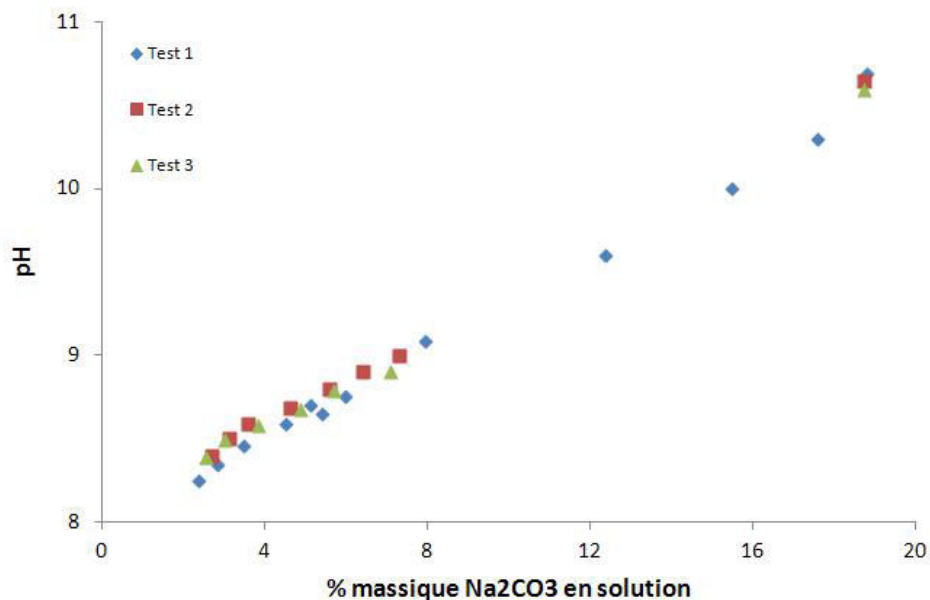


FIGURE 2.19 – Evolution du pH et de la teneur en carbonate de sodium en solution lors d'essais en réacteur fermé à 70°C

Ces 3 essais indiquent que la conversion du carbonate de sodium en bicarbonate de sodium peut être suivie par le pH. En effet plus la concentration en carbonate de sodium

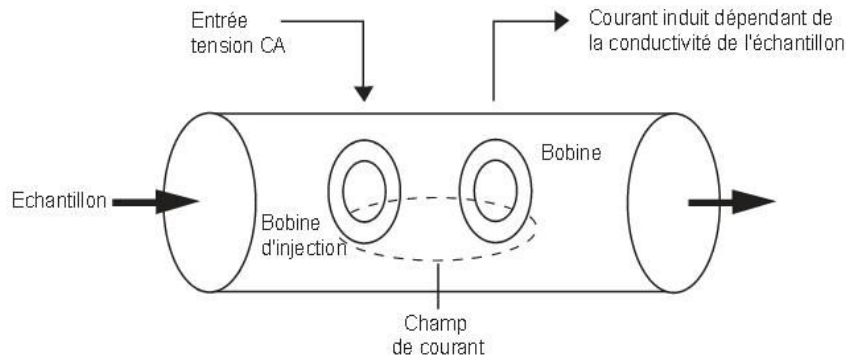


FIGURE 2.21 – Schéma de principe d'une sonde de conductivité inductive

En ajoutant la sonde de conductivité inductive au montage présenté sur la figure 2.18, on réalise une expérience en mode fermé à 70°C en injectant du CO_2 dans le réacteur sous agitation contenant initialement une solution de carbonate de sodium à 220 g.L^{-1} . Le pH et la conductivité sont suivis en continu et les résultats sont représentés sur la figure 2.22.

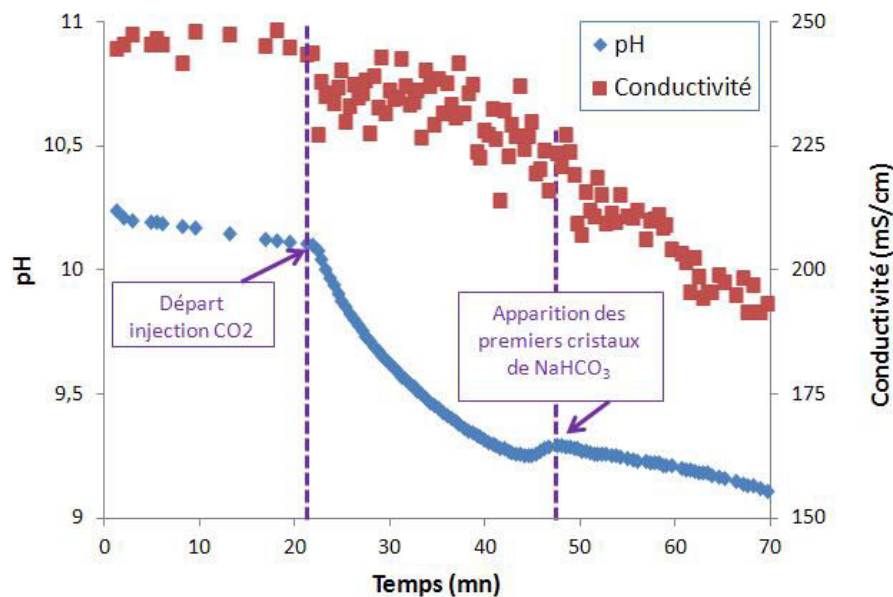


FIGURE 2.22 – Evolution du pH et de la conductivité lors d'un essai batch à 70°C

On observe deux phases sur le graphique.

Une première phase où la solution est sous-saturée et au cours de laquelle on transforme le carbonate en bicarbonate de sodium. Durant cette phase, le pH et la conductivité diminuent. La baisse de conductivité est due au fait que les ions CO_3^{2-} sont plus conducteurs que les ions HCO_3^- .

Une deuxième partie où la nucléation et la croissance ont commencé et que la conversion du carbonate en bicarbonate se poursuit. Il y a une diminution de la somme des ions

carbonate, bicarbonate ainsi que des ions sodium dans le réacteur d'où la diminution de la conductivité.

Ainsi, la conductivité permet elle aussi de suivre ce qui se passe dans le milieu réactionnel en temps réel. Cependant les bulles de CO_2 et le solide peuvent perturber la mesure en passant dans la zone centrale de la sonde de conductivité rendant ainsi la mesure moins précise que le pH comme le montre la figure 2.22.

2.6 Les cristaux de NaHCO_3

Nous venons de voir les différentes techniques analytiques et sondes qui seront utilisées pour suivre l'évolution de la phase liquide du milieu réactionnel. La phase solide sera elle aussi caractérisée car il est nécessaire de connaître à la fois la distribution de taille de la population cristalline et la morphologie des cristaux de bicarbonate de sodium produits. Ces données sont importantes pour déterminer la qualité physique des cristaux de NaHCO_3 , elles seront aussi nécessaires pour déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline.

2.6.1 Distribution de taille des particules

La distribution de taille des particules est un paramètre très important car elle influe sur les propriétés de la poudre comme la fluidisation, la dissolution, l'écoulement ou encore le stockage. Il n'est cependant pas aisé de caractériser la distribution de taille d'une poudre, car cela dépend de sa morphologie. Par exemple, si la particule est sphérique, alors sa taille correspondra à son diamètre.

L'analyse de la distribution de taille d'une poudre consiste à répartir les cristaux selon leur taille en classes granulométriques. Les résultats peuvent être exprimés sous la forme d'un tableau, d'un histogramme ou par des lois dites de distribution. En fonction de la méthode utilisée, la fraction de chaque classe granulométrique peut s'exprimer de différentes manières :

- la distribution en nombre si on dénombre les particules ;
- la distribution en surface si on mesure la surface des particules ;
- la distribution en volume si on mesure le volume des particules ;
- la distribution en masse si on mesure la masse des particules.

Les distributions de taille peuvent aussi être représentées de différentes façons :

- la distribution cumulée retenue où les particules sont plus grandes que ;
- la distribution cumulée passant où les particules sont plus petites que ;
- la distribution de taille par fraction.

Parmi les différentes techniques analytique existantes, pour cette étude on se concentrera sur deux techniques principales que sont la granulométrie laser et le tamisage, car les mesures sont rapides, fiables et répétables.

Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui a été créée dans les années 70. Elle est basée sur la diffraction de la lumière. Elle permet de mesurer le diamètre des particules pour des tailles allant du μm au mm . Cette technique analytique qui utilise les théories de Fraunhofer et de Mie requiert plusieurs hypothèses :

- les particules sont sphériques non poreuses et opaques ;
- les particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde du laser (750 nm) ;
- les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres ;
- les particules sont animées d'un mouvement aléatoire ;
- les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Sur la figure 2.23, on peut voir le principe de fonctionnement de la granulométrie laser. Plus la particule a une taille importante et moins l'angle de diffusion est important.

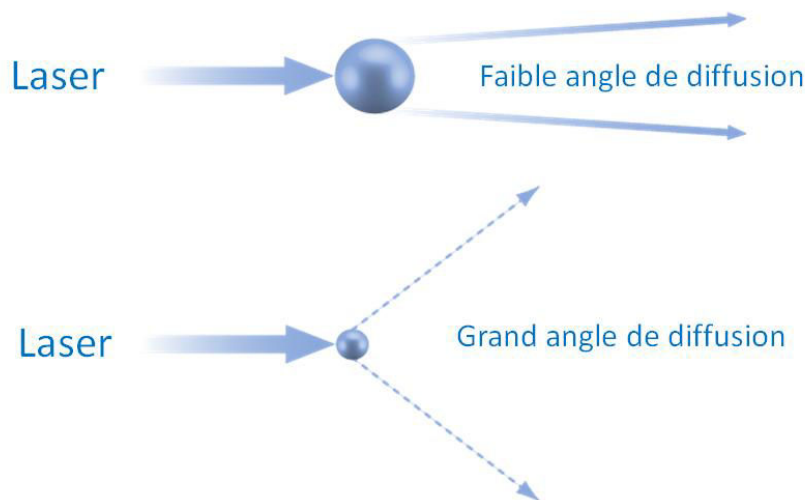


FIGURE 2.23 – Schéma de principe de la granulométrie laser

L'appareil mesure la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Pour chaque particule, l'appareil mesure la plus grande dimension du cristal et considère que la particule est une sphère dont le diamètre est la taille mesurée. L'analyse des résultats obtenus permet de calculer différentes distributions de taille (volume, nombre, ...) des particules.

On dispose au laboratoire d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 du fabricant Malvern dont un schéma de principe est représenté sur la figure 2.24.

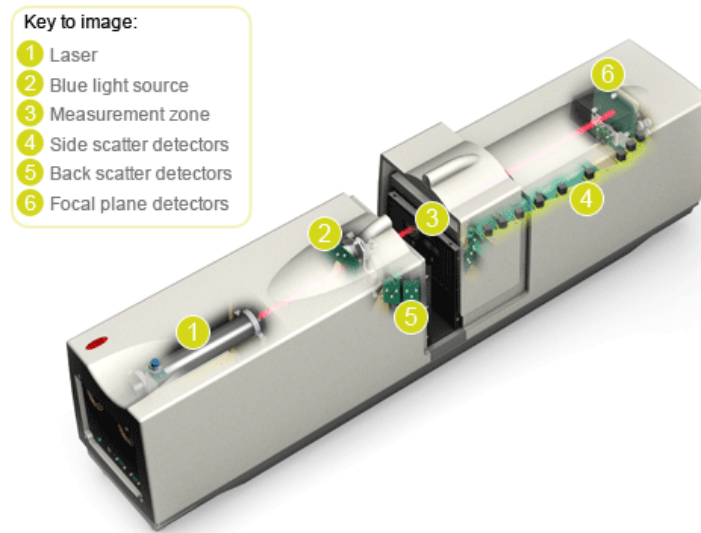


FIGURE 2.24 – Schéma de principe du granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern

Il permet soit une analyse de la poudre solide, soit une analyse en voie liquide pour laquelle on disperse une petite quantité de poudre solide dans un solvant saturé. L'avantage de la voie humide est qu'elle nécessite des quantités plus faibles. L'autre avantage est qu'on peut analyser directement des cristaux humides, issus d'une suspension ou d'un gâteau de filtration sans passer par une étape de séchage qui pourrait modifier les caractéristiques de la poudre.

Sur la figure 2.25, on peut voir un exemple de distribution de taille obtenue à l'issue d'un essai de cristallisation du bicarbonate de sodium. L'analyse a été effectuée en voie humide, le solvant utilisé est de l'éthanol préalablement saturé en NaHCO_3 dans lequel on a dispersé une petite quantité de cristaux de bicarbonate de sodium. On constate que la distribution est monomodale (un seul pic) et que la majorité des cristaux ont une taille comprise entre $100\ \mu\text{m}$ et $600\ \mu\text{m}$.

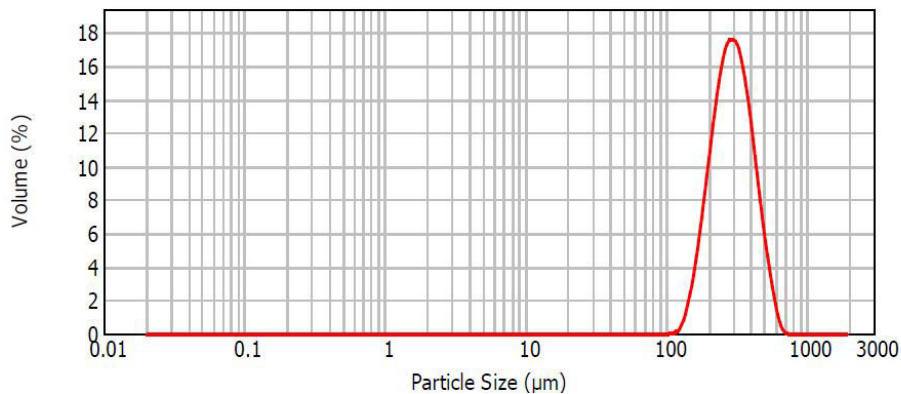


FIGURE 2.25 – Exemple de distribution de taille en volume obtenue avec le granulomètre laser en voie humide

Tamissage

La technique du tamissage est une méthode relativement ancienne qui a l'avantage de ne pas nécessiter de matériel onéreux tout en donnant des résultats fiables. Le principe du tamissage comme présenté sur la figure 2.26 est de séparer les différentes fractions contenues dans un échantillon de poudre en utilisant des tamis avec des dimensions de mailles plus ou moins grandes.

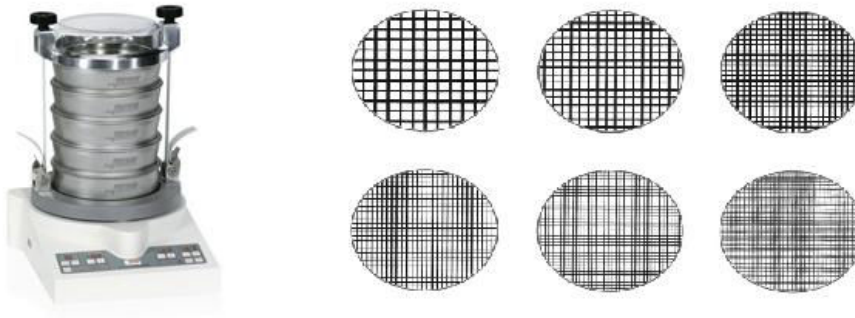


FIGURE 2.26 – Principe du tamissage

Cette technique permet d'obtenir la distribution de taille en masse de l'échantillon. Les dimensions de mailles utilisées sont les suivantes : 45, 63, 100, 150, 180, 200, 250, 315, 400 et 500 μm . On peut voir sur la figure 2.27 un exemple de distribution cumulée obtenue par tamissage.

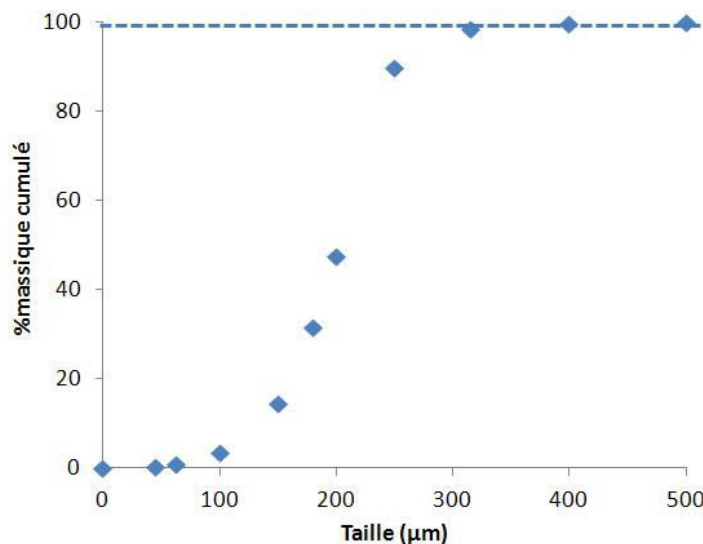


FIGURE 2.27 – Exemple de distribution de taille obtenue par tamissage

Le tamissage ne mesure pas la plus grande dimension des cristaux comme le montre la figure 2.28, tandis que le granulomètre laser mesure la plus grande dimension.

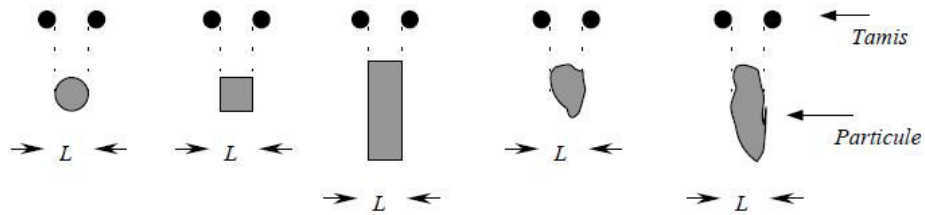


FIGURE 2.28 – Dimension mesurée par le tamisage

Taille caractéristique mesurée

Les deux techniques d'analyse de la distribution de taille des particules par granulométrie laser et par tamisage ne mesurent pas la même dimension du cristal. En effet, le granulomètre laser mesure la plus grande dimension du cristal tandis que le tamisage mesure la "seconde" plus grande dimension. Afin de vérifier cela, nous avons analysé des cristaux de NaHCO_3 qui ont au préalable été tamisés entre 250 et 315 μm . Cette fraction de cristaux a été analysée par granulométrie laser en voie liquide dans de l'éthanol saturé en NaHCO_3 et par tamisage. Les résultats obtenus sont les suivants :

- $D_{50}_{\text{Laser}} = 337 \mu\text{m}$;
- $D_{50}_{\text{Tamisage}} = 282 \mu\text{m}$.

Le D50 est le diamètre médian de la population cristalline. Cela signifie que 50% des cristaux ont un diamètre inférieur au D50.

Les résultats indiquent que les deux méthodes analytiques donnent bien des résultats différents. Pour compléter les résultats obtenus, des images des cristaux de NaHCO_3 ont été réalisées à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) dont le fonctionnement est décrit dans la section suivante. Pour une cinquantaine de cristaux présents sur les images, on a mesuré la moyenne de la plus grande et de la "seconde" plus grande dimension des cristaux. Une partie des 50 cristaux étudiés est représentée sur la figure 2.29.

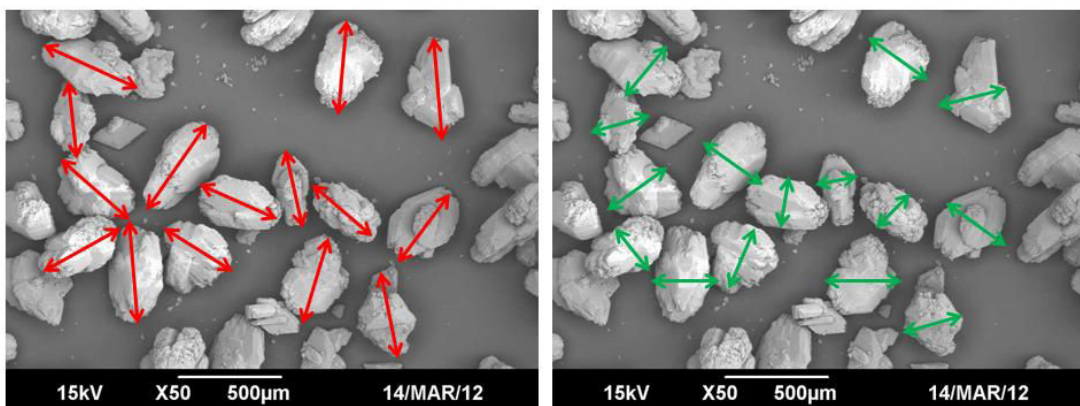


FIGURE 2.29 – Analyse de la plus grande taille (gauche) et de la seconde plus grande taille (droite) de cristaux de NaHCO_3 grâce à une image MEB

Les résultats obtenus (pour 50 cristaux analysés) sont les suivants :
 Plus grande dimension des cristaux = $355 \mu\text{m}$
 "Seconde" plus grande dimension des cristaux = $260 \mu\text{m}$

Ainsi, les résultats obtenus par distribution de taille et par observation directe concordent, ce qui confirme bien que le granulomètre laser mesure la plus grande dimension des cristaux et le tamisage la "seconde" plus grande dimension.

2.6.2 Morphologie

Pour caractériser les cristaux de bicarbonate de sodium, en plus de la distribution de taille, il est nécessaire d'étudier leur morphologie. Pour cela nous disposons de deux outils analytiques que sont la Microscopie Optique qui a l'avantage d'être rapide et simple d'utilisation, mais qui n'offre qu'une vision en 2D des cristaux, et le Microscope Electronique à Balayage (MEB) qui est plus complexe à mettre en place mais qui permet de visualiser les cristaux en 3D.

Microscopie Optique

Le microscope optique est un instrument qui existe depuis longtemps et son utilisation est répandue. Le principe général qui est présenté sur la figure 2.30 est d'utiliser des lentilles pour obtenir une image agrandie de l'échantillon que l'on souhaite observer, ce qui est dans notre cas les cristaux de bicarbonate de sodium :

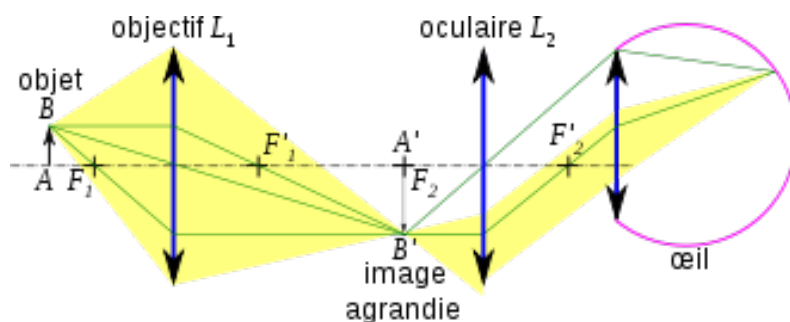


FIGURE 2.30 – Schéma de principe d'un microscope optique

Actuellement, de nombreux microscopes optiques permettent une observation visuelle directe de l'échantillon par l'oculaire et disposent aussi d'une caméra vidéo ou CCD intégrée qui, reliée à un ordinateur, permet d'enregistrer des images de l'échantillon afin de faciliter leur traitement. Un exemple de photographie réalisée avec un microscope optique sur un échantillon de bicarbonate de sodium est présenté sur la figure 2.31. Comme le montre cet exemple, on peut facilement distinguer la morphologie générale des cristaux, qui est dans ce cas précis en forme de pavé compact. Cependant comme on a seulement une vision 2D des cristaux, on ne sait pas si on est en présence de cubes ou de plaques car on ne distingue pas l'épaisseur. Cette technique nous permet donc d'avoir rapidement une idée de la morphologie des cristaux car elle ne nécessite quasiment aucun préparatif,

il suffit d'une plaque avec un échantillon de la poudre à analyser et de brancher un PC au microscope optique pour acquérir les images à l'aide d'un logiciel dédié.

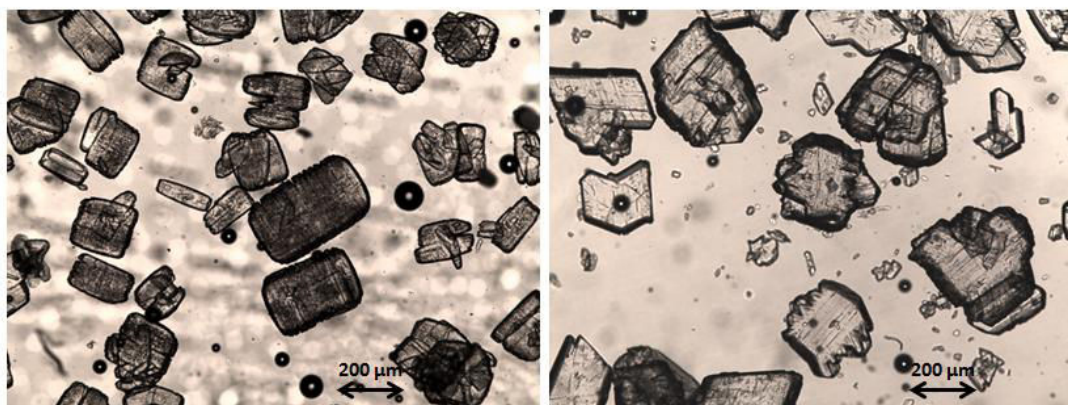


FIGURE 2.31 – Exemple de photographies de cristaux de NaHCO_3 obtenues avec le microscope optique

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique beaucoup plus récente que la microscopie optique. Le premier modèle a été construit dans les années 70 et s'est depuis largement répandu. Cet appareil est utilisé dans de nombreux domaines. Cette méthode permet de distinguer des détails qu'il est impossible de distinguer à l'oeil nu ou avec un microscope optique dont la limite de résolution est d'environ $1\ \mu\text{m}$.

Afin d'observer des détails plus fins, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde qui éclaire l'échantillon. C'est pourquoi dans le cas du MEB, on n'utilise pas de photons comme pour le microscope optique, mais des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faible permettant ainsi de voir des détails inférieurs à $1\ \mu\text{m}$. L'échantillon est bombardé par des électrons et on capte les électrons rétrodiffusés (détecteur BSE) ainsi que les électrons secondaires (détecteur GSE) pour reconstituer différentes images de l'échantillon.

L'un des modes de détection du MEB est celui des électrons secondaires qui, en balayant la surface, permettent de déterminer le relief de l'échantillon avec des variations de contraste allant du blanc au noir. Il s'agit du mode de détection que nous allons utiliser durant l'étude pour caractériser la morphologie des cristaux de NaHCO_3 .

La quantité d'électrons secondaires ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais uniquement de l'angle d'incidence du faisceau primaire d'électrons avec la surface de l'échantillon. Plus l'angle sera important et plus la zone apparaîtra de manière lumineuse par rapport à une zone plane. Un exemple d'image de cristaux de NaHCO_3 obtenue par MEB avec détection des électrons secondaires est présenté sur la figure 2.32.

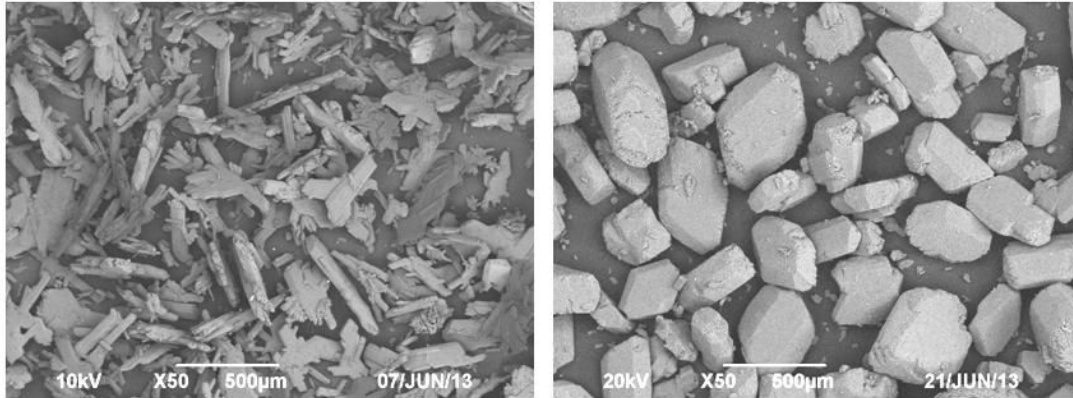


FIGURE 2.32 – Exemple de photographies de cristaux de NaHCO_3 obtenues avec le MEB

L'autre mode de détection est celui des électrons rétrodiffusés. Ce type d'électrons traverse une épaisseur relativement importante de matière de l'échantillon (environ 450 nm) avant de ressortir. La quantité d'électrons rétrodiffusés dépend des atomes rencontrés qui capturent plus ou moins d'électrons. Ainsi, contrairement aux électrons secondaires qui permettent de connaître la topographie de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés permettent de connaître la répartition des atomes à la surface de l'échantillon. Les atomes les plus légers seront sombres tandis que les atomes les plus lourds seront lumineux.

2.6.3 Facteur de forme

Le facteur de forme qui peut être volumique ou surfacique est une grandeur importante pour caractériser les cristaux de NaHCO_3 . Sa connaissance est nécessaire pour la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Les expressions des facteurs de forme volumique et surfacique pour un cristal sont les suivantes :

$$\Phi_V = \frac{V_{cristal}}{L^3} \quad (2.18)$$

$$\Phi_S = \frac{S_{cristal}}{L^2} \quad (2.19)$$

Où :

- Φ_V est le facteur de forme volumique du cristal ;
- Φ_S est le facteur de forme surfacique du cristal ;
- L est la grandeur caractéristique du cristal ;
- $V_{cristal}$ est le volume du cristal ;
- $S_{cristal}$ est la surface du cristal.

Il est possible à partir de l'équation 2.18 d'exprimer la masse du cristal en fonction du facteur de forme volumique :

$$m_{\text{cristal}} = \Phi_V \cdot \rho_{\text{cristal}} \cdot L^3 \quad (2.20)$$

Où :

- m_{cristal} est la masse du cristal ;
- ρ_{cristal} est la densité vraie du cristal.

Les facteurs de forme peuvent avoir des valeurs très différentes qui seront fonction de la morphologie du cristal. Il existe différentes méthodes pour les déterminer.

Comptage des cristaux

La première méthode consiste à compter un nombre N de particules ayant toutes une dimension caractéristique L relativement similaire. En pratique, on sépare notre population cristalline en différentes fractions par tamisage. Chaque fraction est constituée de cristaux ayant une taille L proche. Pour chaque fraction, on pèse un nombre N de particules afin de déterminer la masse moyenne d'un cristal provenant de la fraction. L'équation permettant de déterminer le facteur de forme volumique d'une fraction est la suivante :

$$\Phi_V = \frac{m_{\text{cristaux}}}{N \cdot \rho_{\text{cristal}} \cdot L^3} \quad (2.21)$$

Où :

- m_{cristaux} est la masse pesée des N cristaux ;
- N est le nombre de cristaux pesés ;
- L est la taille caractéristique des cristaux.

Dans ce cas, la taille L correspond à la taille moyenne de l'ouverture des tamis supérieur et inférieur :

$$L = \frac{\text{Ouverture Tamis Supérieur} + \text{Ouverture Tamis Inférieur}}{2} \quad (2.22)$$

Par exemple, si la fraction comporte des cristaux tamisés entre 200 et 250 μm alors la taille moyenne L sera égale à 225 μm .

L'équation permettant de déterminer le facteur de forme surfacique est :

$$\Phi_S = \frac{\sigma_{\text{cristaux}} \cdot m_{\text{cristaux}}}{N \cdot L^2} \quad (2.23)$$

Où σ est la surface totale des cristaux. Cependant, les appareils analytiques dont nous disposons ne permettent pas cette mesure de surface totale. C'est pourquoi on utilise une expression empirique pour déterminer la valeur du facteur de forme surfacique ¹ :

$$\Phi_S = 4 \cdot \Phi_V + 2 \quad (2.24)$$

1. Plasari, E. - Cristallisation et Précipitation, cours de 3ème année Majeure Génie des Procédés Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (2010)

Utilisation de scotch double face

La seconde méthode est une variante de la première méthode en utilisant un scotch double face. Tout comme pour la première méthode, on sépare les cristaux en différentes fractions par tamisage. Pour une fraction donnée, les cristaux auront tous une taille caractéristique correspondant à la moyenne entre l'ouverture de maille du tamis supérieur et celle du tamis inférieur. Après avoir parfaitement nettoyé avec de l'air comprimé le tamis avec l'ouverture de maille supérieur, on colle une petite bande de papier adhésif dont on mesure les dimensions (longueur et largeur) sous la toile du tamis. La densité du scotch a été mesurée expérimentalement, elle est égale à $0.0161 \pm 0.0001 \text{ g.cm}^{-2}$.

On place ensuite les cristaux de la fraction sur le tamis et on fait vibrer le tamis manuellement pendant plusieurs minutes. On décolle ensuite délicatement le papier adhésif et on le pèse avec une balance de précision. Un exemple du scotch après manipulation est présenté sur la figure 2.33.

Un seul cristal pourra passer dans une ouverture du tamis et rester collé sur le scotch. Ainsi, connaissant le nombre d'ouvertures par surface de la toile du tamis et connaissant la surface du scotch, on pourra déterminer la masse moyenne d'un cristal de la fraction étudiée.

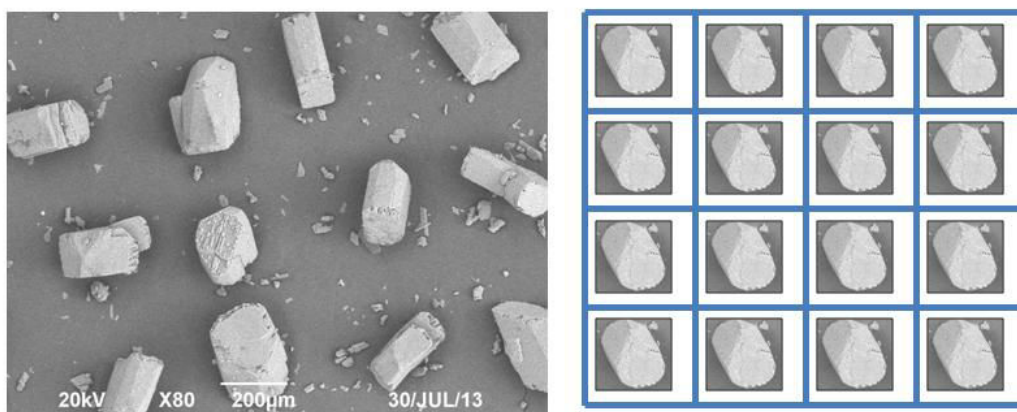


FIGURE 2.33 – Détermination du facteur de forme volumique des cristaux par la méthode du scotch double face

Pour déterminer le nombre d'ouvertures par surface de toile de tamis, en utilisant les données du constructeur, on peut établir un graphique présenté sur la figure 2.34 indiquant son évolution avec l'ouverture de maille du tamis :

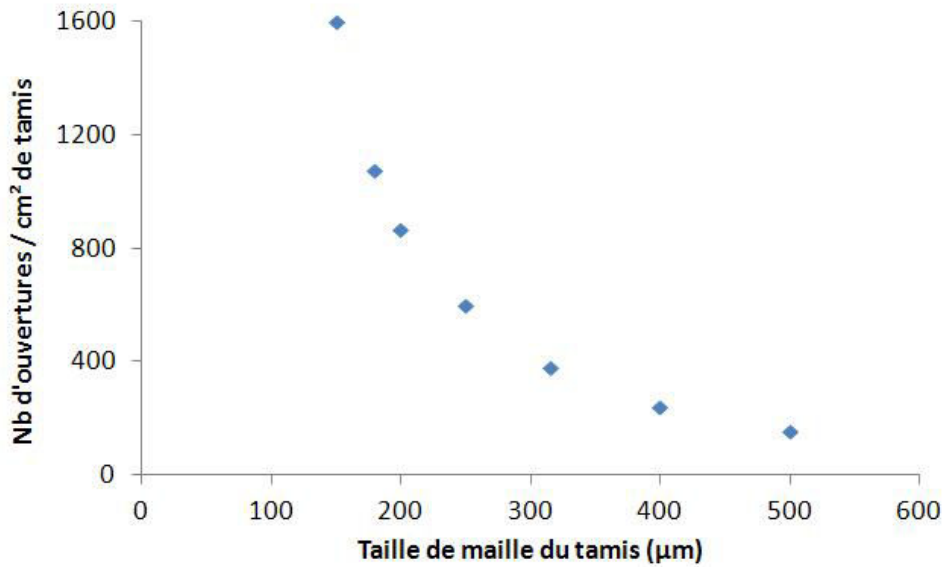


FIGURE 2.34 – Evolution du nombre d’ouvertures par surface de toile de tamis en fonction de l’ouverture de maille du tamis

Analyse des images MEB

La troisième méthode consiste à utiliser les images obtenues par le MEB pour déterminer le facteur de forme volumique. En analysant les électrons secondaires obtenus lors du bombardement des cristaux par un faisceau d’électrons, on obtient la topographie des cristaux. L’étude des images permet de déterminer la morphologie des cristaux et leurs dimensions caractéristiques comme le montre l’exemple présenté sur l’image 2.35. On détermine quelle est la morphologie qui se rapproche le plus du cristal. On considère que le cristal est régulier et on détermine ses dimensions (angles, longueur, largeur et épaisseur). Ensuite, l’application des équations 2.18 et 2.19 permet d’obtenir les valeurs des facteurs de forme volumique et surfacique du cristal.

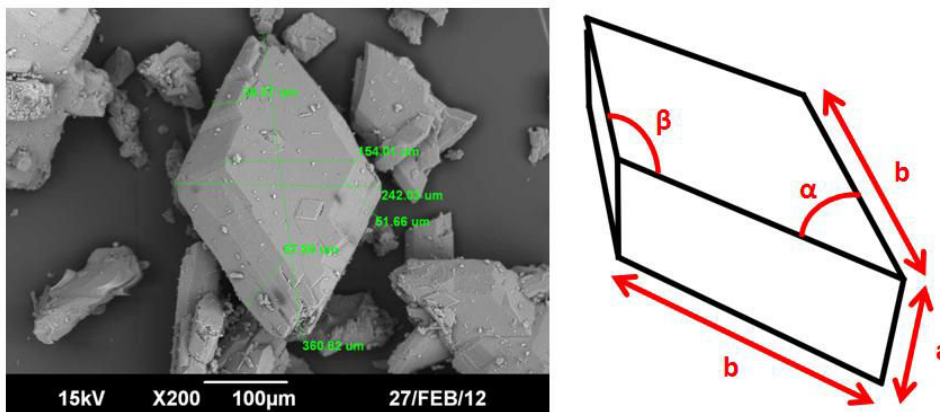


FIGURE 2.35 – Détermination des caractéristiques d’un cristal de NaHCO_3

En pratique, cette méthode est assez complexe pour être appliquée, car les cristaux n'ont pas toujours une morphologie régulière et la mesure des dimensions caractéristiques n'est pas très précise. Ainsi cette méthode ne sera pas utilisée pour la détermination du facteur de forme volumique. En revanche l'analyse des images MEB permettra de voir si on observe un changement de morphologie entre les cristaux de différentes tailles pour une population cristalline donnée.

Choix de la méthode

Pour déterminer laquelle des deux méthodes entre le comptage manuel des cristaux ou l'utilisation du scotch double face sera utilisée pour notre étude, on utilise une poudre de NaHCO_3 obtenue lors d'un essai de cristallisation. Les différentes méthodes sont appliquées pour déterminer le facteur de forme volumique. Pour caractériser cette poudre, on sépare par tamisage 3 fractions qui sont : 200-250, 250-315 et 315-400 μm . Ces fractions totalisent approximativement 75% en masse de l'échantillon comme le montre la figure 2.36, ce qui permet de considérer quelles sont représentatives de l'ensemble de la population cristalline.

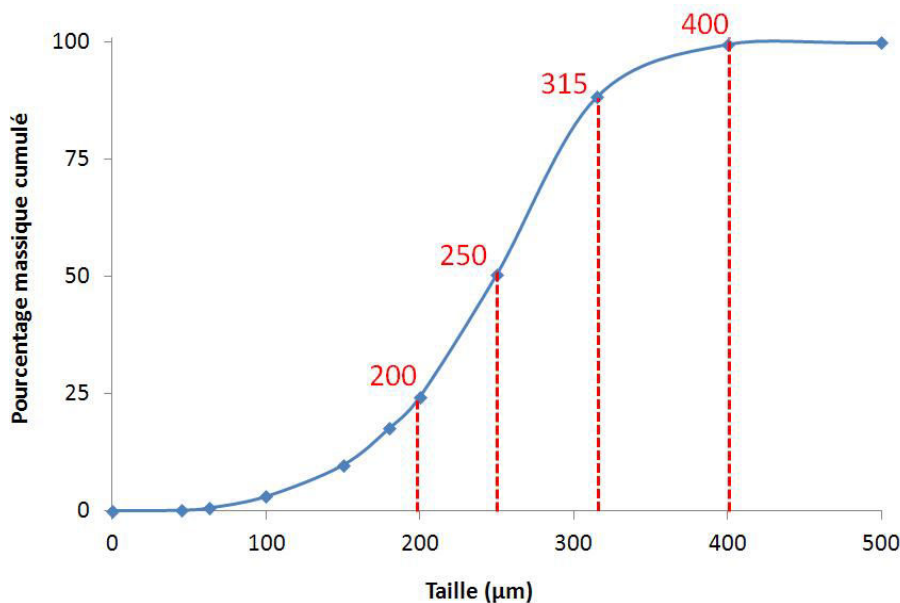


FIGURE 2.36 – Séparation par tamisage de différentes fractions de l'échantillon de poudre de NaHCO_3

De plus, pour des raisons pratiques, il est difficile de compter manuellement les cristaux de taille inférieure à 200 μm . Chaque méthode est appliquée 2 fois par fraction. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Détermination du facteur de forme volumique par deux méthodes différentes

Méthode	Fraction μm	m_{cristal} moyen g	Facteur de forme volumique moyenne	écart type
Comptage manuel	200-250	0.0156	0.580	0.057
		0.0135		
	250-315	0.0296	0.564	0.049
		0.0262		
	315-400	0.0534	0.500	0.042
		0.0474		
Scotch double face	200-250	0.0154	0.595	0.025
		0.0144		
	250-315	0.0270	0.561	0.024
		0.0286		
	315-400	0.0541	0.517	0.027
		0.0561		

On constate que les deux méthodes donnent des résultats relativement équivalents et que la méthode du scotch double face permet d'obtenir des résultats avec une incertitude plus faible. De plus, la méthode du comptage manuel demande beaucoup plus de temps que la méthode du scotch double face, c'est pourquoi pour cette étude, nous utiliserons la méthode du scotch double face qui est plus rapide et plus précise pour la détermination du facteur de forme volumique des cristaux de NaHCO_3 .

Chapitre 3

Additifs et essais préliminaires

Sommaire

3.1	Bibliographie des additifs appliqués au NaHCO_3	64
3.1.1	Additifs inorganiques	64
3.1.2	Additifs organiques	68
3.1.3	Choix des principaux additifs étudiés	73
3.2	Réacteur fermé : essais préliminaires	73
3.2.1	Montage expérimental	74
3.2.2	Choix des expériences	77
3.2.3	Protocole expérimental	78
3.2.4	Effet du débit de gaz réactif	78
3.2.5	Effet de la méthode d'ajout de l'additif	81
3.2.6	Effet de la vitesse d'agitation	84
3.2.7	Conclusion	86

3.1 Bibliographie des additifs appliqués au NaHCO_3

L'ajout d'un additif lors d'une réaction de cristallisation a de nombreux effets comme cela a été présenté dans le premier chapitre. En fonction de l'additif et de sa concentration, il est par exemple possible de modifier la morphologie du cristal en bloquant/réduisant la vitesse de croissance de certaines faces. On retrouve dans la littérature (thèses, publications) ainsi que dans les brevets industriels des additifs qui sont utilisés spécifiquement dans le cas de la cristallisation du bicarbonate de sodium. Ces additifs ont été classés en deux catégories que sont d'une part les additifs inorganiques et d'autre part les additifs organiques.

3.1.1 Additifs inorganiques

Il existe de nombreux additifs inorganiques dont les effets sur la cristallisation du NaHCO_3 ont été étudiés.

Calcium

L'effet des ions calcium a fait l'objet d'une publication [42].

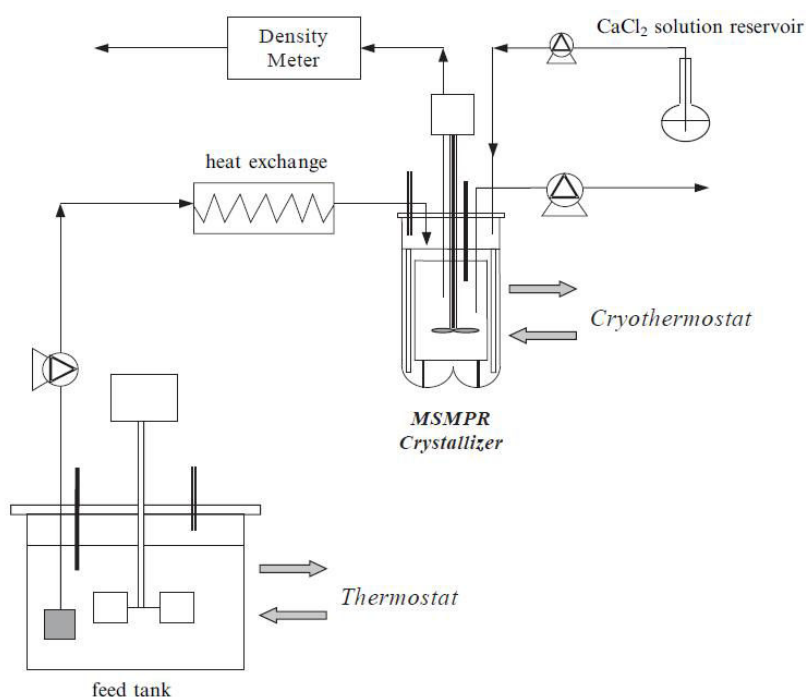


FIGURE 3.1 – Schéma du montage utilisé dans la publication [42]

Cette étude est partie du constat de la présence inévitable de calcium dans l'industrie de production du bicarbonate de sodium. C'est pourquoi il est important et nécessaire de comprendre le rôle des ions Ca^{2+} lors de la cristallisation du NaHCO_3 . Dans la publication citée précédemment, des essais de cristallisation du NaHCO_3 ont été réalisés dans un

réacteur de type MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) d'un volume utile de 5 litres dont le schéma est présenté sur la figure 3.1.

La force motrice de la cristallisation provient du refroidissement d'une solution saturée en NaHCO_3 de 60°C à 45°C . La concentration en Na_2CO_3 dans le milieu réactionnel est maintenue constante à environ 15 g.L^{-1} grâce à un balayage de CO_2 dans le réacteur. Lors des essais, des ajouts continus de CaCl_2 de différentes concentrations sont réalisés.

Les résultats montrent qu'en fonction de la concentration en ions calcium dans le milieu réactionnel, il est possible de distinguer 3 zones qui sont représentées sur la figure 3.2 :

- zone A : quand la concentration en ions calcium est inférieure ou égale à la solubilité du CaCO_3 alors les ions calcium sont stables ;
- zone B : la zone métastable où la concentration en ions calcium dans le milieu réactionnel est supérieure à la saturation ;
- zone C : la zone où les ions calcium précipitent sous la forme de CaCO_3 .

Ainsi, il est possible de rester dans la zone métastable afin d'augmenter la quantité d'ions Ca^{2+} en solution en ajoutant continuellement du CaCl_2 .

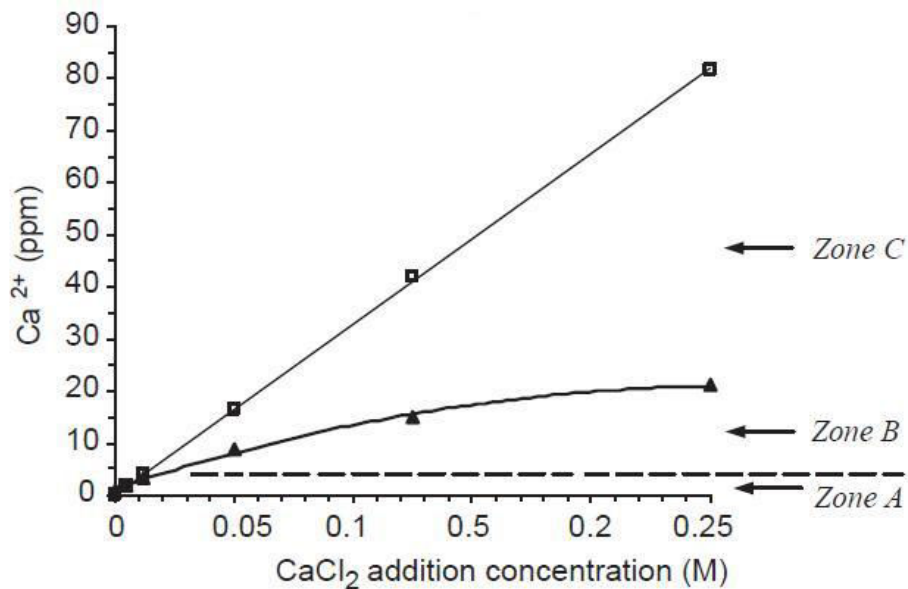


FIGURE 3.2 – Concentration en ions Ca^{2+} lors des essais de cristallisation du NaHCO_3 avec la zone métastable et la solubilité du CaCO_3 [42]

Pour les différents essais, lorsque le régime stationnaire est atteint, les cinétiques de nucléation secondaire et de croissance cristalline du NaHCO_3 sont déterminées. Les résultats présentés sur la figure 3.3 indiquent qu'une augmentation de la concentration en ions calcium dans le milieu réactionnel diminue les vitesses de nucléation et de croissance cristalline.

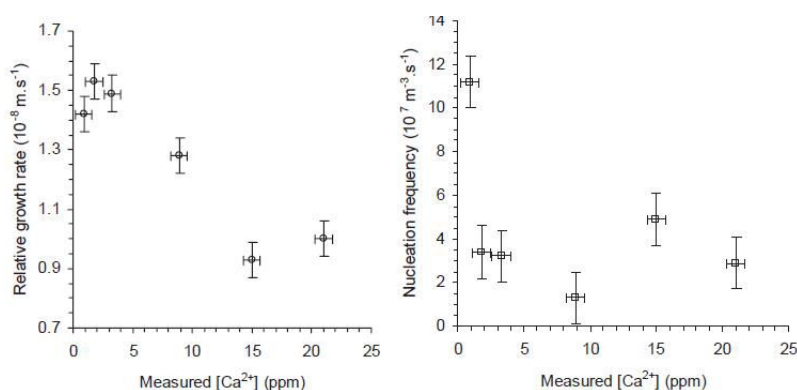


FIGURE 3.3 – Cinétiques de nucléation secondaire et de croissance cristalline lors des essais MSMPR avec ajout de CaCl_2 [42]

Enfin, un autre effet important de l'ajout de calcium lors de la cristallisation du NaHCO_3 est une modification importante de la morphologie des cristaux de NaHCO_3 comme le montre la figure 3.4. Lors des essais, le milieu réactionnel contient toujours un peu de calcium car la solution de NaHCO_3 est préparée à partir de cristaux de NaHCO_3 contenant 60 ppm de calcium. Sans ajout supplémentaire de calcium, les cristaux obtenus sont allongés et fins tandis qu'avec l'ajout de calcium, les cristaux sont plus compacts et épais. Les auteurs indiquent qu'il y a une modification des énergies d'adsorption en présence d'ions calcium sur les différentes faces du cristal favorisant ainsi la croissance de certaines faces au dépens d'autres. Ainsi, l'ajout de calcium permet l'obtention de cristaux de NaHCO_3 plus compacts.

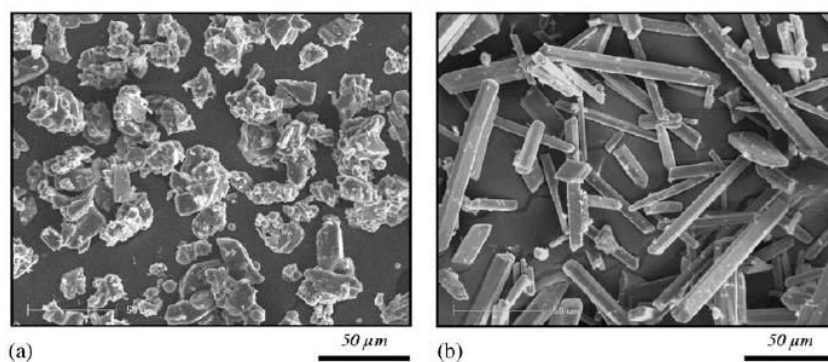
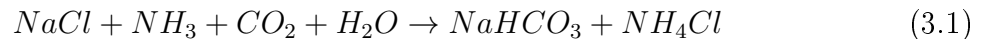


FIGURE 3.4 – Images MEB de cristaux de NaHCO_3 obtenus (a) avec une concentration mesurée de 22 ppm de Ca^{2+} en solution (b) sans ajout de Ca^{2+} [42]

L'effet bénéfique du calcium est aussi présenté dans un brevet industriel [43]. Il est indiqué qu'il est préférable d'avoir des concentrations en calcium au moins égales à 60-70 ppm dans les cristaux de NaHCO_3 pour obtenir des cristaux avec des bonnes caractéristiques notamment des surfaces lisses et une bonne coulabilité de la poudre. Le brevet indique aussi d'autres recommandations sur les concentrations d'autres impuretés (magnésium, silice, chlorure et carbone organique total) pour obtenir un produit de bonne qualité.

Sodium hexametaphosphate

L'effet d'un ajout de phosphate alcalin sur la cristallisation du bicarbonate de sodium utilisant le procédé à l'ammoniaque a aussi fait l'objet d'un brevet [44]. Cet ajout d'additif s'effectue au niveau de la saumure ammoniacale qui est carbonatée pour obtenir le produit appelé "bicarbonate brut" sur le schéma 2.5. La réaction qui se déroule durant cette étape est la suivante :



La solution possède une concentration en NaCl variable entre 15 et 26 % massique et est saturée en NH₃ (85 g.L⁻¹ pour une teneur en NaCl de 26 % massique). La réaction de carbonatation qui est exothermique se déroule à une température inférieure à 70°C. En fin d'expérience, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à une température d'environ 35°C.

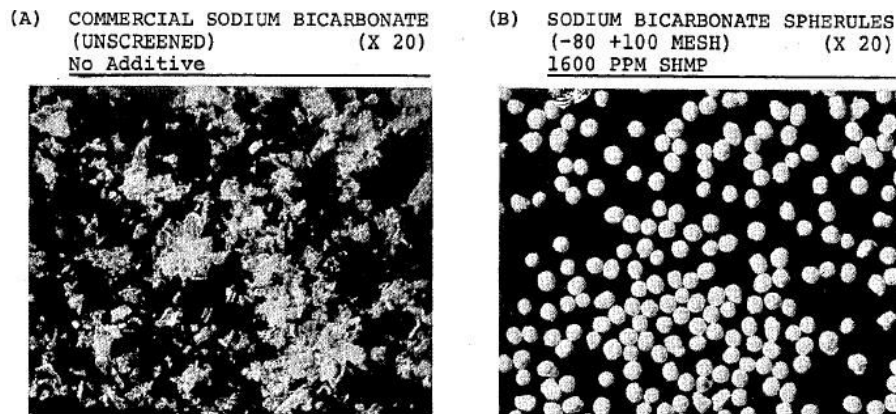


FIGURE 3.5 – Images des cristaux de NaHCO₃ obtenus au microscope (a) sans additif (b) avec ajout de (NaPO₃)₆ [44]

Le brevet conseille préférentiellement l'utilisation du (NaPO₃)₆ (SHMP) par rapport aux K₅P₃O₁₀, Na₅P₃O₁₀, Na₄P₂O₇ et K₄P₂O₇ pour obtenir des cristaux plus sphériques et plus résistants à l'attrition. Les quantités de (NaPO₃)₆ ajoutées dans le milieu réactionnel sont comprises entre 200 et 2500 ppm. Un comparatif du produit obtenu avec et sans ajout de SHMP est présenté sur la figure 3.5.

On observe un changement important de morphologie en passant d'une forme allongée et fragile à une morphologie sphérique et résistante. La masse volumique apparente brute non tassée du produit obtenue en présence d'additif est comprise entre 510 et 770 kg.m⁻³. La taille des cristaux est comprise entre 150 et 1 400 μm tandis que sans additif les cristaux ont une taille inférieure à 150 μm. La concentration en SHMP dans les cristaux pour une concentration initiale en solution comprise entre 150 et 1 500 ppm varie de 1 000 à 4 500 ppm. Cela laisse supposer à une agglomération sphérique puisque la masse volumique apparente non tassée reste relativement faible.

Magnésium

Le brevet industriel [43] indique que la concentration en magnésium dans les cristaux de NaHCO_3 doit être d'au moins 1-4 ppm mais ne doit pas dépasser 12-18 ppm. Plus précisément, une trop grande quantité de magnésium est néfaste à la qualité des cristaux, et une faible concentration favorise la production de cristaux de NaHCO_3 ayant de bonnes propriétés physiques. Cependant, aucune autre étude (publication ou brevet) étudie avec plus de détails l'influence du magnésium sur la cristallisation du bicarbonate de sodium.

3.1.2 Additifs organiques

La deuxième catégorie d'additifs est constituée d'espèces de type organique.

Dodecyl benzène sulfonate

Le brevet industriel [45] traite de l'utilisation d'additifs de type organique lors de la cristallisation du bicarbonate de sodium obtenu soit par le biais du procédé à l'ammoniac soit par refroidissement d'une solution saturée en NaHCO_3 . Les molécules étudiées sont des tensioactifs de type anionique qui, selon le brevet, sont les seules à pouvoir améliorer la cristallisation du bicarbonate de sodium contrairement aux tensioactifs de type cationique et non-ionique. Parmi les différents tensioactifs anioniques existants, le brevet conseille notamment l'utilisation de dodecyl benzène sulfonate dont la molécule est représentée sur la figure 3.6.

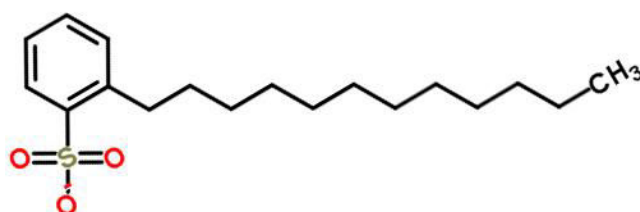


FIGURE 3.6 – Image 2D de la molécule de dodecyl benzène sulfonate

Des essais ont été réalisés avec et sans ajout d'additif en utilisant le procédé à l'ammoniac pour produire le NaHCO_3 (équation 3.1). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.7. On observe une modification importante de la morphologie des cristaux de NaHCO_3 . Sans additif, les cristaux sont petits et présentent une rétention assez importante de liquide à l'intérieur des cristaux. En revanche avec additif, on obtient des cristaux plus réguliers et plus compacts qui sont industriellement plus facile à sécher et qui retiennent beaucoup moins de solution mère.

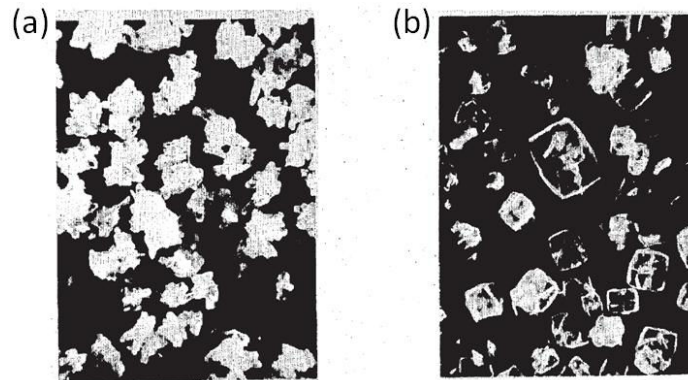


FIGURE 3.7 – Cristaux de NaHCO_3 obtenus à l'aide du procédé à l'ammoniac (a) sans ajout d'additif (b) avec ajout de 240 ppm de dodecyl benzène sulfonate [45]

Le brevet conseille d'utiliser entre 10 et 800 ppm d'additif pour améliorer la qualité des cristaux de NaHCO_3 . Le problème majeur de cet additif est qu'on le retrouve dans le produit fini et qu'il n'est pas autorisé pour une utilisation alimentaire ou pharmaceutique. Des effets similaires au dodecyl benzène sulfonate ont été observés en utilisant dans les mêmes concentrations les additifs suivants :

- naphthalene sodium sulfonate ;
- sodium lauryl sulfonate ;
- triethanolmamine lauryl sulfate ;
- sodium-N-cyclohexyl-N-palmityl taurate ;
- sodium-N-methyl-N-oleyl-taurate.

Lécithine

Afin de contrôler la cristallisation du bicarbonate de sodium, le brevet [46] présente l'impact de l'utilisation de la lécithine. La lécithine est utilisée en tant qu'additif pour des concentrations comprises entre 2 et 200 ppm pour la cristallisation de produits inorganiques notamment le NaHCO_3 . Contrairement au dodecyl benzène sulfonate, la lécithine est autorisée comme additif alimentaire. Ainsi, cet additif peut donc être utilisé sans risque même si une majeure partie se retrouve piégée dans les cristaux de NaHCO_3 . Quand on parle de lécithine, il s'agit de phosphatidylcholines c'est-à-dire d'un lipide formé à partir d'une choline, d'un phosphate, d'un glycérol et de deux acides gras. Un exemple de lécithine est présenté sur la figure 3.8.

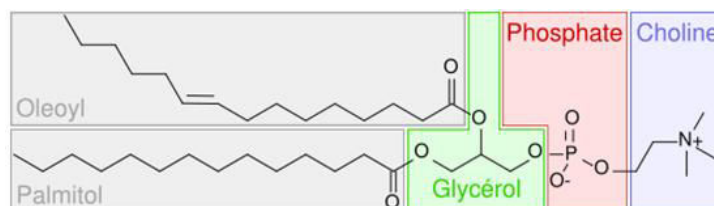


FIGURE 3.8 – Exemple d'une molécule de lécithine

On a d'un coté la partie hydrophile : la choline et le groupe phosphate, et de l'autre coté la partie hydrophobe : les 2 acides gras. Le groupe phosphate est chargé négativement, tandis que la choline est chargée positivement. La phosphatidylcholine est zwitterionique (présence simultanée sur une molécule d'une charge positive et d'une charge négative). Il n'existe pas une lécithine mais des lécithines dont la composition en acide gras varie d'une molécule à l'autre. Ainsi, les lécithines ont diverses couleurs selon leur composition : du jaune, pour la lécithine végétale, au brun, pour la lécithine de poisson.

Les impacts observés de la lécithine lors de la cristallisation du NaHCO_3 sont les suivants :

- modification de la vitesse de croissance cristalline, diminution de la sursaturation ;
- classification de la taille du produit, réduction des fractions trop petites ou trop grandes selon la concentration en additif ;
- amélioration de la forme des cristaux notamment la réduction des dendrites, des formes ramifiées et jumelées engendrant moins de bris lors du séchage et du transport ;
- augmentation de la masse volumique apparente du produit par amélioration de la forme des cristaux.

L'hypothèse concernant le mode d'action de la lécithine est la suivante : en étant une molécule de type zwitterionique, les charges espacées de la lécithine augmentent la vitesse de croissance cristalline à des niveaux de sursaturation plus faibles. Ainsi, la croissance du cristal se fait de manière plus homogène et une diminution du phénomène d'apparition des dendrites est observée. La configuration 3D de la molécule de lécithine peut modifier la croissance de certaines faces mais l'explication reste inconnue.

L'ajustement de la concentration en lécithine permet de « contrôler » la taille des cristaux de NaHCO_3 . Ce phénomène ne semblait pas exister lors de l'utilisation de tensioactifs anioniques comme le dodécyl benzène sulfonate. Voici ce qui est observé :

- pour obtenir des cristaux ayant une taille majoritairement comprise entre 45 et 425 μm , la concentration en lécithine recommandée est de 5-15 ppm ;
- pour obtenir des cristaux de grande taille supérieure à 425 μm , une concentration en lécithine de 12-30 ppm est suggérée.

Un autre brevet confirme l'effet positif d'un ajout de lécithine [47]. En effet, il indique qu'un ajout de lécithine permet d'obtenir une distribution plus uniforme et étroite de la taille des cristaux, une meilleure morphologie ainsi qu'une taille plus grande.

Polystyrène Sulfonate de Sodium

Un autre type d'additif de nature organique utilisé lors de la cristallisation du NaHCO_3 est le polystyrène sulfonate de sodium dont son utilisation et ses effets ont fait l'objet d'une publication [48]. Cette publication se base sur le fait que les polyélectrolytes (polymères chargés en solution) sont un type d'impureté caractérisée par la formation d'une forte liaison avec les cristaux en croissance. Ainsi, ils sont efficaces à faible concentration dans la solution et ils permettent une modification de la morphologie des cristaux. Dans une industrie mexicaine (non citée), ce polyélectrolyte a été utilisé pour modifier la forme des cristaux de NaHCO_3 . La publication étudie l'effet de la masse moléculaire du poly-

électrolyte sur la forme des cristaux et la cinétique de précipitation afin de parvenir à un meilleur contrôle du processus de précipitation NaHCO_3 . L'objectif est d'obtenir des grains de NaHCO_3 plus trapus et résistants afin d'améliorer la qualité du Na_2CO_3 produit ensuite par décomposition thermique du NaHCO_3 .

Le polystyrène sulfonate de sodium utilisé dans la publication est obtenu par sulfonation d'un polystyrène de masse molaire connue. Cette sulfonation, dont la réaction est présentée sur la figure 3.9, se déroule en présence d'acide sulfurique concentré ($> 98\%$) en augmentant progressivement la température de réaction jusqu'à 180°C .

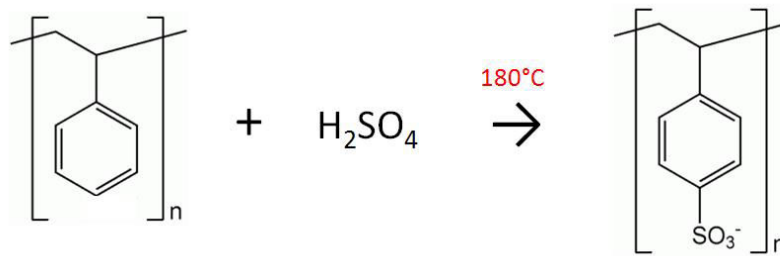


FIGURE 3.9 – Réaction de sulfonation du polystyrène en présence d'acide sulfurique concentré

- Lors des essais présentés dans la publication, 2 polymères ont été utilisés :
- $\text{NaPSS } 245\,000 \text{ g.mol}^{-1}$: HWM- NaPSS (HWM : High Weight Molecular) ;
 - $\text{NaPSS } 38\,000 \text{ g.mol}^{-1}$: LWM- NaPSS (LWM : Low Weight Molecular).

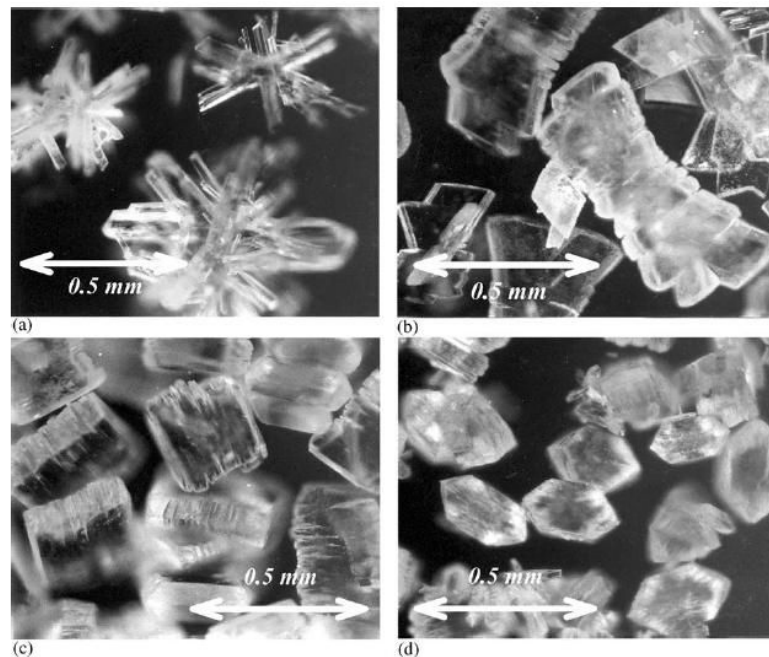


FIGURE 3.10 – Image des cristaux de NaHCO_3 obtenus sans et avec utilisation du HWM- NaPSS (a) sans additif (b) 8 ppm (c) 16 ppm (d) 20 ppm [48]

Lors des essais de cristallisation, la solution initiale contient : Na_2CO_3 , NaHCO_3 et NaCl en solution aqueuse. La solution à une température de 65°C est saturée en NaHCO_3 . Différentes concentrations (comprises entre 0 et 20 ppm) de HWM-NaPSS et de LWM-NaPSS sont ensuite ajoutées dans la solution avant d'être refroidie pour provoquer la cristallisation du NaHCO_3 . Les résultats obtenus suite aux différents essais sont présentés sur la figure 3.10.

Voici les variations de morphologie observées en fonction de la concentration en additif ajouté dans la solution :

- 0 ppm : sans additif, on a la formation d'agrégats de cristaux en forme d'aiguilles fines ;
- 8 ppm : les cristaux deviennent plus épais, mieux séparés et ils ont un ratio longueur/épaisseur de 3 ;
- 16 ppm : les cristaux deviennent plus compacts, développent une forme prismatique et le ratio longueur/épaisseur est d'environ 1-1,2 ;
- 20 ppm : les cristaux deviennent encore plus petits, prennent une forme prismatique hexagonale et le ratio longueur/épaisseur diminue à 0,5.

Après avoir observé l'impact de la concentration en additif, l'effet de la masse molaire de l'additif a été ensuite étudié. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.11.

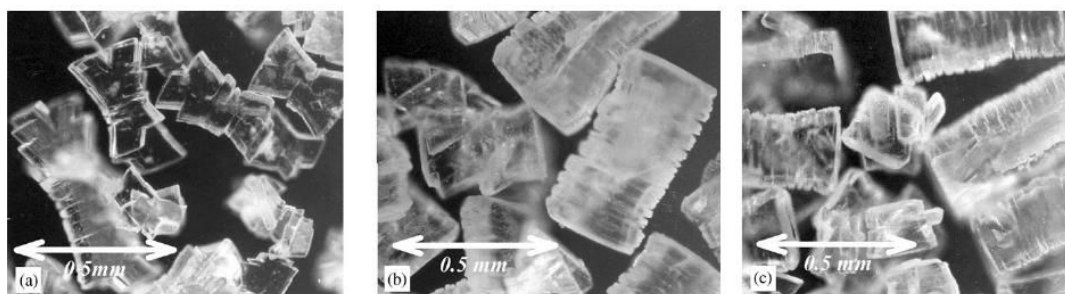


FIGURE 3.11 – Image des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec (a) 10 ppm de LWM-NaPSS (b) 10 ppm de HWM-NaPSS (c) 15 ppm de LWM-NaPSS [48]

À 10 ppm de LMW-NaPSS, on observe une forme en X du cristal tandis qu'avec la même concentration en HMW-NaPSS, la forme des cristaux est prismatique. À 15 ppm de LMW-NaPSS, on observe des cristaux dont la forme est semblable à ceux obtenus avec 10 ppm de HMW-NaPSS. Ces résultats montrent qu'il faut une plus grande quantité de LMW-NaPSS pour obtenir le même effet que le HMW-NaPSS.

Côté cinétique, l'additif a pour effet d'inhiber la vitesse de croissance cristalline. De même, l'additif a aussi un effet inhibiteur sur la cinétique de nucléation et cet effet augmente avec la masse moléculaire du NaPSS. Selon la publication, les polyélectrolytes favorisent à faible concentration la nucléation secondaire, tandis qu'à des concentrations plus élevées, il y a un phénomène d'inhibition de la cinétique de nucléation secondaire. Toutefois ces processus ne sont pas encore totalement élucidés.

Le dernier point étudié dans la publication est le pourcentage d'additif incorporé dans les cristaux. Un pourcentage important de l'additif se retrouve dans les cristaux

de NaHCO_3 : environ 50% de la masse totale initialement introduite en solution. Ainsi, on retrouve dans le produit fini entre 200 et 300 ppm de NaPSS.

Le NaPSS possède de nombreuses applications dans le monde industriel en dehors de celle présentée dans la publication. Il est industriellement utilisé en tant que superplastifiant pour les bétons ou fixateur de peinture. Il aide aussi à la solubilisation de grosses molécules apolaires. Il s'agit également du principe actif d'un médicament (KAYEXALATE SODIUM où il est présent à 99,93%) qui est utilisé pour traiter l'hyperkaliémie en jouant le rôle de résine échangeuse d'ions, et la quantité ingérée quotidiennement peut atteindre 45 g.jours^{-1} .

3.1.3 Choix des principaux additifs étudiés

Plusieurs additifs ont été utilisés dans des brevets et des publications avec succès pour améliorer la qualité des grains de NaHCO_3 . Cependant, tous ne sont pas compatibles avec une utilisation sur des marchés tels que l'alimentaire, la pharmacie et l'hémodialyse. Par conséquent, seuls quelques additifs ont été retenus pour notre étude.

Le premier additif retenu est le calcium car sa présence est autorisée dans les cristaux de NaHCO_3 quelque soit le marché visé. Il existe dans certains cas une spécification avec une limite maximale autorisée dans les cristaux. Le calcium permet d'obtenir des grains plus compacts, résistants à l'abrasion et à la cassure ce qui est bénéfique pour les opérations industrielles telles que la manutention ou le stockage.

Le second additif retenu est le NaPSS car il permet tout comme le calcium d'améliorer significativement la morphologie des cristaux de NaHCO_3 . Son utilisation est autorisée dans le domaine pharmaceutique dans des quantités importantes (plusieurs dizaines de grammes par jours). De plus, vu qu'il sera utilisé en tant qu'additif, sa concentration résiduelle dans le produit fini ne dépassera pas la centaine de ppm.

Quelques essais seront réalisés avec les additifs tels que la lécithine mais ils seront minoritaires en nombre par rapport au calcium et au NaPSS.

Après avoir déterminé quels sont les additifs qui seront étudiés, il est nécessaire de pouvoir les doser précisément dans le milieu réactionnel (en solution) et dans le produit fini (cristaux de NaHCO_3). Pour certaines analyses, il faudra tenir compte de la matrice d'analyse constituée des différentes espèces qui sont majoritaires dans notre milieu réactionnel : Na^+ , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Pour le calcium, deux méthodes analytiques ont été utilisées, une basée sur le dosage complexométrique à l'EDTA (annexe A) et l'autre par ICP OES (annexe B). Ces deux méthodes sont comparés en étant utilisées sur les mêmes échantillons de bicarbonate de sodium pour valider leur utilisation (annexe C). Concernant le dosage du NaPSS, une méthode par spectrométrie UV-Visible a été développée (annexe D).

3.2 Réacteur fermé : essais préliminaires

Les premiers essais de cristallisation sont réalisés en réacteur fermé. Ces essais permettent d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires (agitation, débit gazeux...) sur les propriétés physiques des cristaux de NaHCO_3 .

3.2.1 Montage expérimental

Les réactions de cristallisation ont lieu en réacteur fermé. Le schéma du montage est présenté sur la figure 3.12.

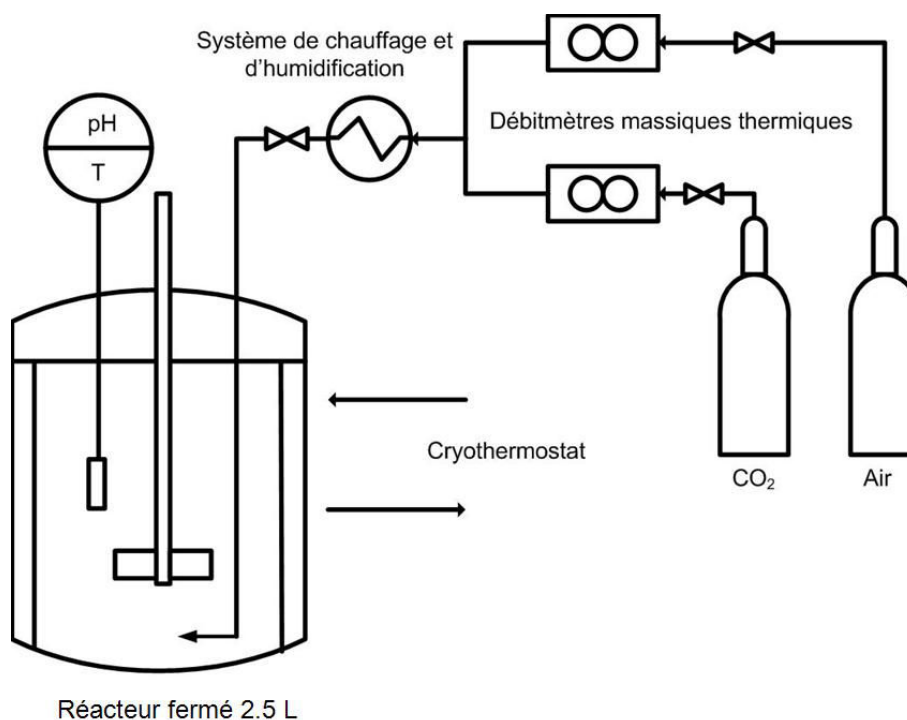


FIGURE 3.12 – Montage expérimental pour la cristallisation de NaHCO_3 en réacteur fermé

Réacteur de cristallisation

Le choix du type de réacteur ainsi que le positionnement des arrivées de réactifs sont des critères importants qui influencent la qualité du produit fini [49]. Dans notre cas on utilise un réacteur en verre muni de chicanes. Les conditions opératoires de cristallisation étant sévères en raison d'une température d'environ $70\text{-}80^\circ\text{C}$ et un milieu basique fortement alcalin, il est nécessaire d'utiliser des matériaux adaptés. De plus, un certain nombre de précautions sont prises pour éviter l'ajout involontaire et incontrôlé d'impuretés dans le milieu de cristallisation qui pourraient provenir de la dégradation ou de l'usure des matériaux présents. En effet, cela aurait un impact sur la cristallisation et les caractéristiques des cristaux de NaHCO_3 . Ainsi, les matériaux utilisés sont :

- chicanes et tubes d'injection du gaz et du liquide en acier inox 316L ;
- disperseur du gaz en teflon ;
- réacteur à double enveloppe en verre borosilicaté ;
- axe d'agitation et mobile d'agitation en acier inox 316L ;
- couvercle en PVC spécial qui est chimiquement compatible avec nos produits.

Une photographie du réacteur pilote ainsi que ses dimensions caractéristiques sont présentées sur la figure 3.13.

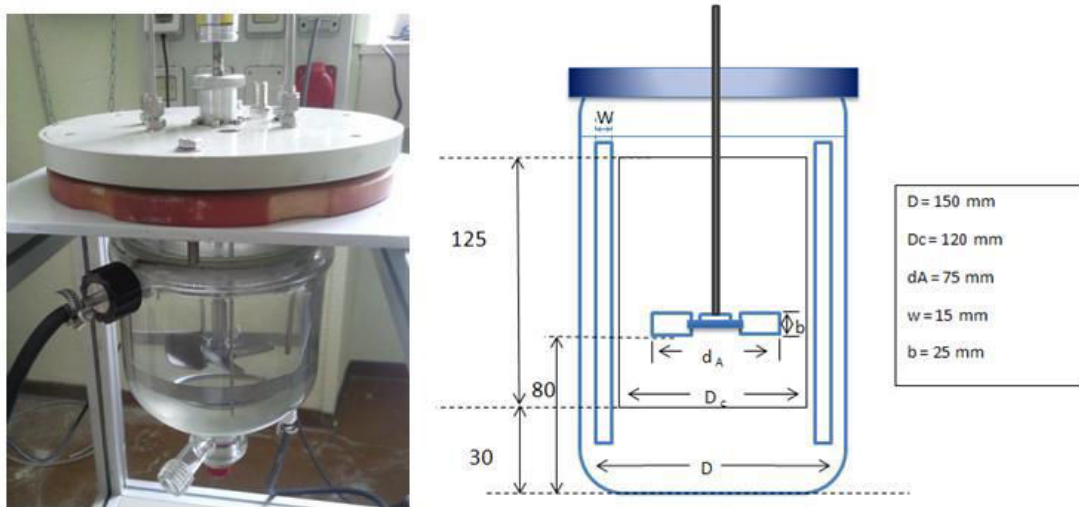


FIGURE 3.13 – Photographie et dimensions du réacteur de cristallisation d'un volume de 2,5 L

Mobile d'agitation

Le choix du mobile d'agitation pour un réacteur de cristallisation est très important [50] [51] car il influence l'hydrodynamique et les caractéristiques du produit fini. Un mobile à dispersion axiale comme une hélice marine permet de bien disperser le gaz jusqu'à une certaine limite. Au delà, un phénomène d'engorgement peut apparaître et le gaz n'est plus dispersé de manière homogène. Un mobile à dispersion radiale comme une turbine Rushton permet une très bonne dispersion du gaz mais engendre un fort taux de cisaillement ce qui risque de provoquer la brisure des cristaux de NaHCO_3 en cours de croissance.

Pour notre étude, on souhaite utiliser un mobile d'agitation qui disperse efficacement le gaz tout en engendrant un faible cisaillement. Pour cela, on utilise le mobile d'agitation de type axial Lightnin A315 (figure 3.14) qui permet de disperser un fort débit gazeux avec un risque limité d'engorgement. De plus, il permet des transferts de matière jusqu'à 30 % supérieur par rapport à une turbine Rushton tout en provoquant le quart du cisaillement.



FIGURE 3.14 – Photographie du mobile d'agitation Lightnin A315

Gaz utilisé

Pour les expériences réalisées en réacteur fermé, le gaz réactif provient d'une bouteille de CO₂ de qualité dite "industrielle". La pureté du CO₂ est de 99,9 %. La bouteille contient du CO₂ sous forme liquide avec une phase vapeur en équilibre dans la partie supérieure de la bouteille. Ainsi, la pression dans la bouteille est constante et environ égale à 50 bars dans une pièce tempérée à 20°C. Un détendeur est placé à la sortie de la bouteille afin de réguler la pression. Dans notre cas, la pression en sortie est réglée à 3,5 bars car le débitmètre massique thermique utilisé pour réguler le débit de CO₂ a été calibré pour une pression en amont de 3,5 bars et une pression en aval pouvant atteindre 2,5 bars. Ce type de calibration permet, au besoin, de pouvoir travailler avec un réacteur sous pression, ce qui ne sera pas notre cas pour cette étude. Le gaz est véhiculé jusqu'au réacteur par un tube en téflon spécifiquement conçu pour transporter des gaz comme le CO₂ sans risque de dégradation sur le long terme

Concernant la sécurité, un détecteur de CO₂ a été placé à côté du réacteur de cristallisation avec une alarme sonore réglée à 3 000 ppm. La concentration en CO₂ dans l'air ambiant varie en fonction du lieu de mesure. En espace ouvert ou correctement aéré, elle est égale à environ 400 ppm. Dans un lieu qui est mal aéré, elle peut atteindre 600 à 800 ppm.

Température du milieu réactionnel

La température visée pour les expériences est d'environ 75°C. Ce choix de température provient de différents brevets ([43] et [52]) où une température comprise entre 60 et 90°C est conseillée. Cette plage de température permet la formation de cristaux avec une taille importante et une morphologie compacte. La température de 75°C est donc un bon compromis pour réaliser les premiers essais en réacteur fermé.

Humidification et chauffage du gaz

Le réacteur de cristallisation fonctionne à des températures relativement élevées de l'ordre de 70-80°C. Le gaz réactif constitué de CO₂ est à la sortie de la bouteille à une température beaucoup plus faible : 20°C. On désire éviter de perturber le milieu réactionnel en ayant un point froid localisé au niveau de l'injection du CO₂. Cela aurait pour conséquence de créer localement une sursaturation plus importante à cause de la diminution de température. Ainsi, le gaz passe avant dans un système qui va à la fois l'humidifier et le chauffer à la température de fonctionnement du réacteur de cristallisation. Ce système est composé d'un flacon laveur rempli d'eau déminéralisée et d'anneaux Raschig pour améliorer la mise en contact entre le gaz et l'eau. Ce flacon laveur, d'un volume d'un litre, est plongé dans une cuve qui est thermostatée à la même température que le réacteur de cristallisation. Ainsi, lors du barbotage, le gaz est à la fois humidifié et chauffé. Une image décrivant ce système est présentée sur la figure 3.15.

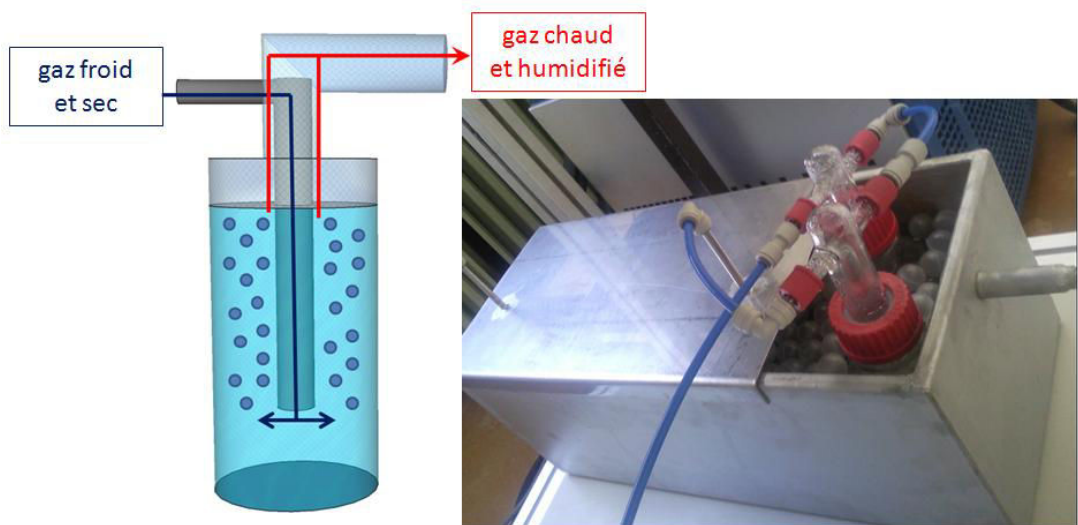


FIGURE 3.15 – Image 3D et photographie du système d’humidification et de chauffage du gaz réactif

Solution d’alimentation

La solution d’alimentation utilisée pour réaliser les expériences est une solution de carbonate de sodium. Pour préparer cette solution, on dissout une poudre de Na_2CO_3 provenant de la société Novacarb dans de l’eau déminéralisée jusqu’à obtention de la concentration désirée. Cette solution est stockée dans une cuve en acier inox 316L d’un volume total de 50 L et thermostatée à 80°C . Pour les différentes expériences, la concentration est constante et égale à 220 g.L^{-1} en Na_2CO_3 . La poudre de Na_2CO_3 utilisée est une poudre de qualité "industrielle" pouvant contenir différentes traces d’impuretés et des insolubles. Cette solution avant utilisation passe sur un filtre $1 \mu\text{m}$ afin d’éliminer un maximum d’insolubles. Afin de s’affranchir d’une variation de la qualité de la solution, on utilisera toujours la même solution provenant de la cuve de 50 L. Etant donné que le réacteur de cristallisation a un volume utile de 2,5 L, cela nous permet de réaliser jusqu’à 20 expériences avec la même solution.

3.2.2 Choix des expériences

Il existe de nombreux paramètres opératoires ayant une influence sur la qualité des cristaux de NaHCO_3 . Dans ce chapitre, nous étudions l’influence de 3 d’entre eux :

- le débit d’injection du CO_2 dans le réacteur ;
- la vitesse d’agitation ;
- le moment où l’ajout du calcium est injecté dans le réacteur.

Les autres paramètres opératoires fixes sont les suivants :

- le taux de conversion du carbonate de sodium en bicarbonate de sodium au moment où la manipulation est stoppée, cela permet d’avoir des essais avec la même masse de NaHCO_3 cristallisée ;

- la température du milieu réactionnel ;
- la quantité de calcium totale qui est ajoutée dans le réacteur.

Pour l'étude de chaque paramètre, tous les autres paramètres seront maintenus constants.

A la fin de chaque expérience, l'ensemble du contenu du réacteur est filtré sur un système de filtration équipé d'une membrane de $1\mu\text{m}$. Les cristaux sont d'abord lavés avec de l'éthanol qui est saturée en NaHCO_3 . Ils sont ensuite séchés avec de l'acétone avant d'être dispersés sur une feuille de papier joseph pour sécher durant 24h à l'air ambiant. Les analyses réalisées sur la poudre obtenue sont :

- les photographies MEB pour étudier la morphologie des cristaux,
- la mesure du D50 par tamisage entre 0 et $500\mu\text{m}$,
- la concentration en calcium,
- la masse obtenue,
- la masse volumique apparente non tassée.

3.2.3 Protocole expérimental

Au début de chaque expérience, on charge le réacteur avec 2,5 L de la solution de Na_2CO_3 contenue dans la cuve de stockage à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette pompe est équipée d'un tuyau Masterflex qui est chimiquement résistant à la solution. Le thermocryostat servant à réguler la température du réacteur de cristallisation est réglé à une consigne de 76°C . On suit l'évolution en continu du pH et de la température. Le milieu réactionnel est mis sous agitation et la manipulation commence quand le CO_2 est injecté dans le réacteur. La même quantité de CaCl_2 est injectée mais le mode d'ajout diffère en fonction des expériences :

- avant le départ de la manipulation ;
- 30 secondes après l'apparition des premiers cristaux dans le réacteur (nucléation) c'est-à-dire quand la solution commence à devenir trouble ;
- par ajout régulier au cours de la manipulation.

En fonction des conditions opératoires, la conversion du Na_2CO_3 en NaHCO_3 se fait plus ou moins lentement. Le temps nécessaire pour faire le dosage des concentrations en Na_2CO_3 et NaHCO_3 en solution étant trop important, la valeur du pH sera utilisée pour suivre l'avancement de la conversion. Toutes les expériences seront stoppées au même pH afin de s'arrêter à la même conversion. Ainsi, on obtiendra la même masse en cristaux de NaHCO_3 .

3.2.4 Effet du débit de gaz réactif

Expériences réalisées

Afin de tester l'effet du débit d'injection du CO_2 lors des phases de nucléation et de croissance, deux expériences de cristallisation sont effectuées. Durant la première phase de chaque expérience, avant l'apparition des premiers cristaux, le débit de CO_2 est pour les deux essais de $6\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cela permet d'économiser du temps sans impacter la

crystallisation. Quand on s'approche de la saturation, pour l'expérience A le débit reste constant et pour l'expérience B le débit est réduit à 1 NL.min⁻¹.

Des essais préliminaires ont été effectués pour connaître le pH auquel le phénomène de nucléation apparaît. Ainsi, quand on est à 0,1 unité de pH de ce point, on adapte le débit de CO₂ en fonction de l'expérience. Le tableau 3.1 récapitule les conditions opératoires.

Tableau 3.1 – Conditions opératoires des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l'effet du débit de gaz réactif

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Concentration initiale en Na ₂ CO ₃	g.L ⁻¹	220	220
[Ca] _{solution d'alimentation}	ppm	4	4
Débit de CO ₂ première étape	NL.min ⁻¹	6	6
Débit de CO ₂ deuxième étape	NL.min ⁻¹	6	1
Température initiale du milieu réactionnel	°C	73,2	73,3
Température finale du milieu réactionnel	°C	76,0	75,4
Durée totale de l'expérience	min	44	64
pH initial		10,4	10,4
pH final		8,5	8,5
Vitesse d'agitation	tr.min ⁻¹	1 000	1 000
m _{CaCl2} (1M) ajoutée à t = 0 min	g	0,52	0,52

Résultats obtenus

Les résultats sont tout d'abord présentés de manière brute avant d'être interprétés dans la section suivante. La figure 3.16 présente les photographies MEB des cristaux avec différents zooms, la figure 3.17 montre les distributions de taille obtenues par tamisage et enfin le tableau 3.2 récapitule les analyses effectuées.

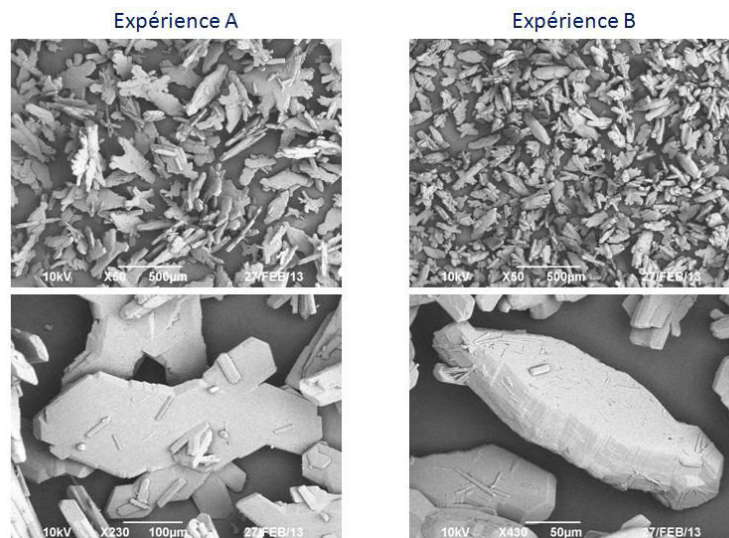


FIGURE 3.16 – Images MEB des essais réalisés pour étudier l'effet du débit de gaz réactif

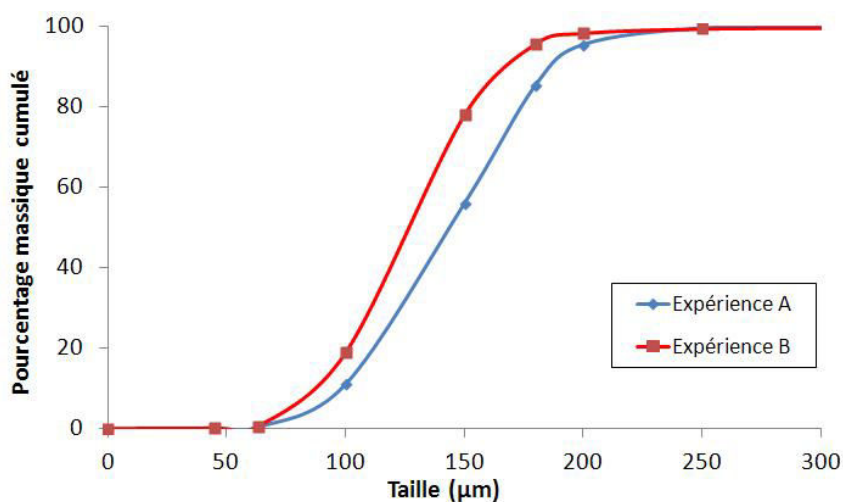


FIGURE 3.17 – Distributions de taille cumulées obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l’effet du débit de gaz réactif

Tableau 3.2 – Résultats des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l’effet du débit de gaz réactif

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Masse obtenue	g	280	270
Temps de cristallisation	min	20	40
Concentration en calcium des cristaux	ppm	120	128
D50	µm	133	117
Masse volumique apparente non tassée	kg.m ⁻³	664	813
Facteur de forme volumique		0,44	0,59

Interprétations

Les résultats montrent que le temps de chaque manipulation est différent, ce qui est lié à la variation du débit de gaz réactif. En effet, on observe qu’il faut plus de temps dans le cas où le débit est réduit. Cela signifie que la cinétique de transformation du Na_2CO_3 en NaHCO_3 est fonction du débit de CO_2 dans les conditions de fonctionnement étudiées.

La comparaison des morphologies des cristaux de NaHCO_3 obtenus dans les deux cas montre que la diminution du débit de gaz réactif permet la formation de cristaux ayant plus d’épaisseur. Cette observation visuelle est confirmée par l’augmentation de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 664 à 813 kg.m⁻³. Cette amélioration de la morphologie permet aux cristaux de mieux s’agencer entre eux en réduisant la porosité intergranulaire de la poudre.

Au niveau de la distribution de taille, on observe un faible impact du débit de gaz réactif. Quand le débit de gaz diminue, on a une faible diminution de la taille mesurée des cristaux d’environ 15 µm. L’effet le plus marquant concerne finalement la morphologie cristalline, en particulier au niveau de l’épaisseur des grains. On constate que dans le cas

B la durée de la cristallisation, correspondant au temps entre le début de la nucléation et la fin de l'expérience, est deux fois plus importante que dans le cas A.

Cela signifie qu'il y a des différences au niveau de la sursaturation dans la phase liquide entre les deux expériences. Pour rappel, la loi de croissance du mécanisme BCF est l'équation 3.2.

$$G = \alpha \cdot s^2 \cdot \tanh \frac{\beta}{s} \quad (3.2)$$

Où les constantes α et β sont différentes pour chaque face du cristal. Ainsi, en fonction du niveau de sursaturation, certaines faces seront plus favorisées que d'autres au niveau de leur croissance. C'est pourquoi, dans le cas B où la sursaturation est plus faible, l'épaisseur des cristaux est plus importante car il s'agit de la face du cristal qui est favorisée.

3.2.5 Effet de la méthode d'ajout de l'additif

Expériences réalisées

Les essais précédents ont montré qu'un faible débit de gaz réactif favorise une "meilleure" morphologie des cristaux. C'est pourquoi pour la suite des expériences, le débit de CO₂ sera de 1 NL.min⁻¹. Tout comme avant, chaque expérience débutera par une première phase où le débit de CO₂ est de 6 NL.min⁻¹ afin de réduire le temps d'expérience. Quand le pH indique qu'on approche du moment où les cristaux vont apparaître dans le réacteur, alors le débit est réduit à 1 NL.min⁻¹. Le tableau 3.3 récapitule les conditions opératoires.

Tableau 3.3 – Conditions opératoires des expériences réalisées pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Concentration initiale en Na ₂ CO ₃	g.L ⁻¹	220	220
[Ca] _{solution d'alimentation}	ppm	4	4
Débit de CO ₂ première étape	NL.min ⁻¹	6	6
Débit de CO ₂ deuxième étape	NL.min ⁻¹	1	1
Température initiale du milieu réactionnel	°C	73,3	73,4
Température finale du milieu réactionnel	°C	75,4	75,6
Durée totale de l'expérience	min	64	65
pH initial		10,4	10,4
pH final		8,5	8,5
Vitesse d'agitation	tr.min ⁻¹	1 000	1 000
m _{CaCl2} (1M) ajoutée à t = 0 min	g	0,52	0,00
m _{CaCl2} (1M) ajoutée après début nucléation	g	0,00	0,52

L'objectif de cette nouvelle série d'essais est d'étudier si le moment où le calcium est ajouté dans le réacteur a un impact sur les caractéristiques des cristaux de NaHCO₃. Pour cela, l'essai A est réalisé en injectant le calcium en début d'expérience, tandis que pour

l'essai B, le calcium est ajouté 30 secondes après l'apparition des premiers cristaux en solution.

Résultats obtenus

La figure 3.18 présente les photographies MEB des cristaux avec différents zooms, le tableau 3.4 récapitule les analyses effectuées et enfin la figure 3.19 montre les distributions de taille obtenues par tamisage.

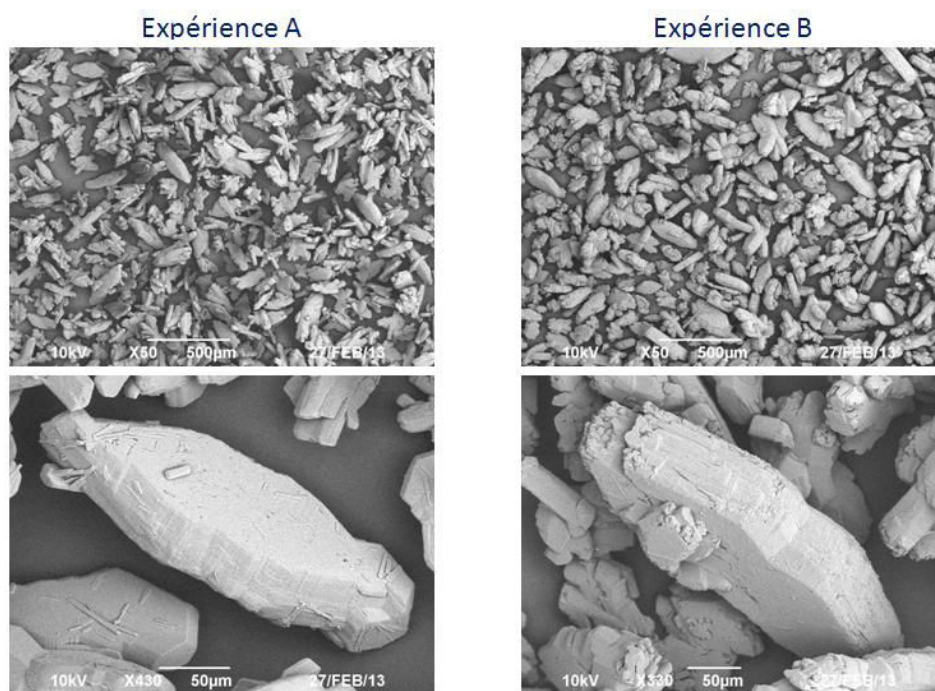


FIGURE 3.18 – Images MEB des essais réalisés pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif

Tableau 3.4 – Résultats des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Masse obtenue	g	270	260
Temps de cristallisation	min	40	41
Concentration en calcium des cristaux	ppm	128	133
D50	μm	117	123
Masse volumique apparente non tassée	kg.m^{-3}	813	955
Facteur de forme volumique		0,59	0,60

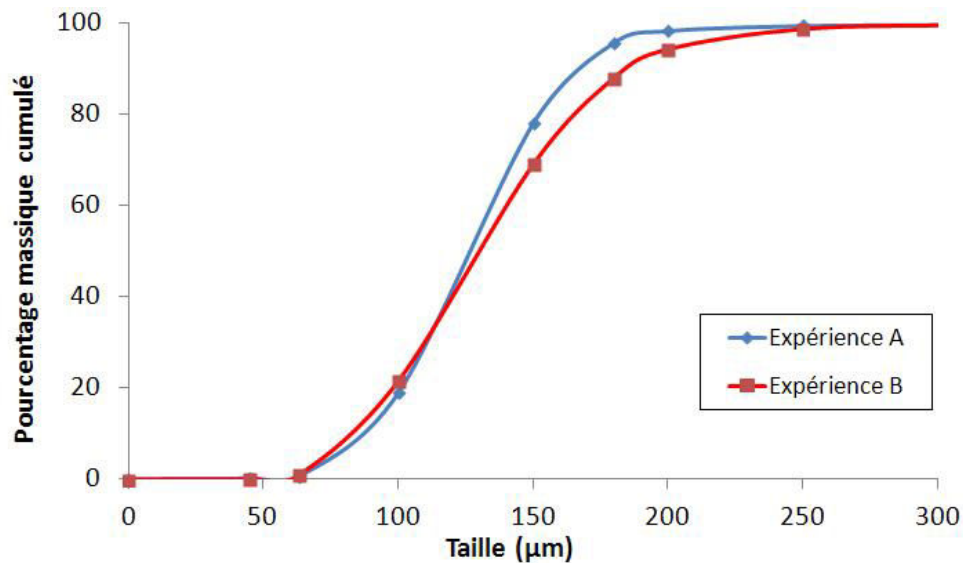


FIGURE 3.19 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif

Interprétations

La variable de ces expériences est le moment d'ajout de l'additif. En effet, dans l'expérience A, la solution de CaCl_2 est ajoutée au commencement de l'expérience, tandis que dans l'expérience B, elle est ajoutée 30 secondes après l'apparition des premiers cristaux en solution. Les résultats montrent que ce changement n'a aucun impact sur la concentration finale des cristaux en calcium. De plus, la distribution de taille ainsi que le D50 ne sont pas modifiés.

Visuellement, les cristaux ont une morphologie relativement proche, mais dans le cas B les cristaux semblent plus épais. On constate que la masse volumique apparente non tassée est plus grande dans le cas B : 955 kg.m^{-3} contre 813 kg.m^{-3} dans le cas A. Cela signifie donc que les cristaux sont en effet plus épais dans le cas B.

Une hypothèse pour expliquer les résultats observés est que si le calcium est ajouté avant l'étape de nucléation, une partie se retrouve piégée dans les cristaux de NaHCO_3 ou forme des micro cristaux de CaCO_3 servant de support de nucléation primaire hétérogène. Ainsi, lors de la croissance il y a une plus faible quantité de calcium en solution par rapport à l'expérience B où le calcium est ajouté après la formation des premiers cristaux. Le calcium joue donc un rôle déterminant sur la croissance des différentes faces et sa concentration dans le milieu réactionnel peut modifier la morphologie des cristaux en cours de croissance. Pour que cette hypothèse soit validée, il faut que la quantité de calcium ajoutée en début d'expérience dans le cas A soit supérieure à la solubilité du Ca^{2+} dans notre mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$. Afin de vérifier cette hypothèse, la solubilité du calcium en fonction des teneurs en Na_2CO_3 et NaHCO_3 de la solution sera étudiée dans le prochain chapitre.

3.2.6 Effet de la vitesse d'agitation

Expériences réalisées

Après l'étude du débit de gaz réactif et du meilleur moment pour ajouter l'additif, le troisième paramètre qui est étudié dans cette partie est la vitesse d'agitation. L'objectif est de voir si en réduisant la vitesse d'agitation, la qualité des cristaux de NaHCO_3 est modifiée. Le tableau 3.5 récapitule les conditions opératoires.

Tableau 3.5 – Conditions opératoires des expériences réalisées en réacteur fermé pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220	220
$[\text{Ca}]_{\text{solution d'alimentation}}$	ppm	4	4
Débit de CO_2 première étape	NL.min^{-1}	6	6
Débit de CO_2 deuxième étape	NL.min^{-1}	1	1
Température initiale du milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	73,4	73,3
Température finale du milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	75,6	75,2
Durée totale de l'expérience	min	65	72
pH initial		10,4	10,4
pH final		8,5	8,5
Vitesse d'agitation	tr.min^{-1}	1 000	750
m_{CaCl_2} (1M) ajoutée après début nucléation	g	0,52	0,52

Résultats obtenus

Le tableau 3.6 récapitule les analyses effectuées, la figure 3.20 présente les photographies MEB des cristaux avec différents zooms, et enfin la figure 3.21 montre les distributions de taille obtenues par tamisage.

Tableau 3.6 – Résultats des expériences réalisées en réacteur fermé pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation

Paramètres	Unités	Expérience A	Expérience B
Masse obtenue	g	260	260
Temps de cristallisation	min	41	48
Concentration en calcium des cristaux	ppm	133	130
D50	μm	123	155
Masse volumique apparente non tassée	kg.m^{-3}	955	960
Facteur de forme volumique		0,60	0,56

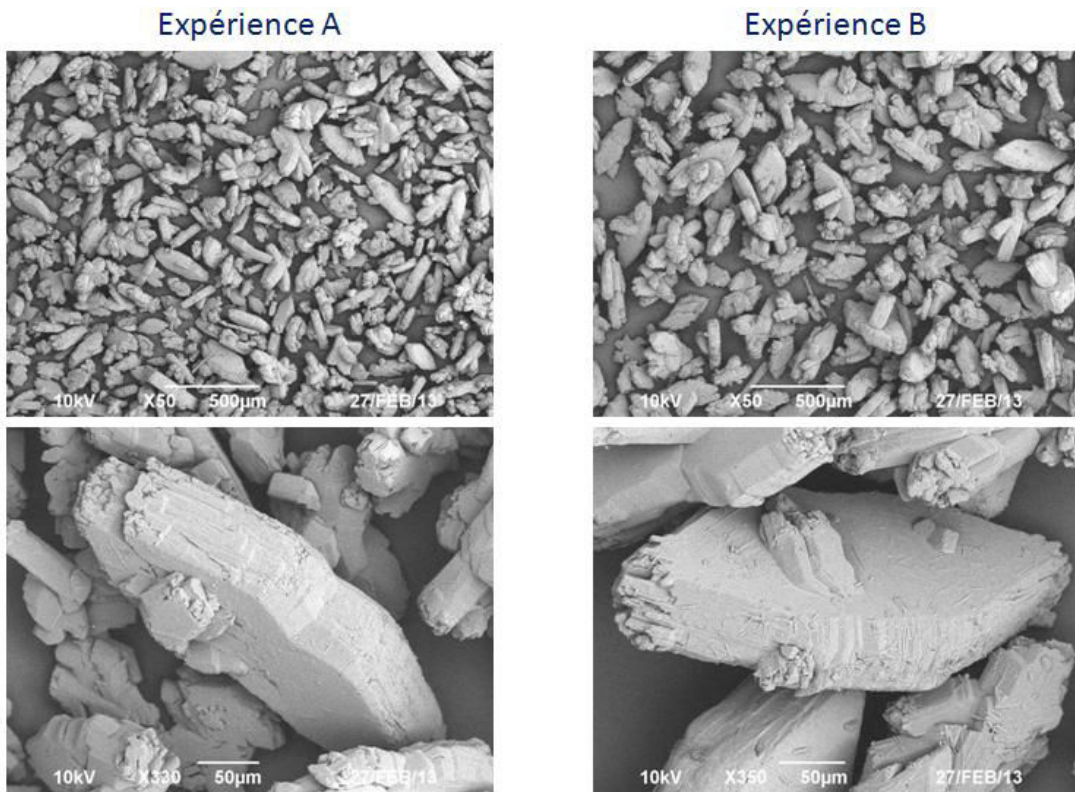


FIGURE 3.20 – Images MEB des essais réalisés pour étudier l’effet de la vitesse d’agitation

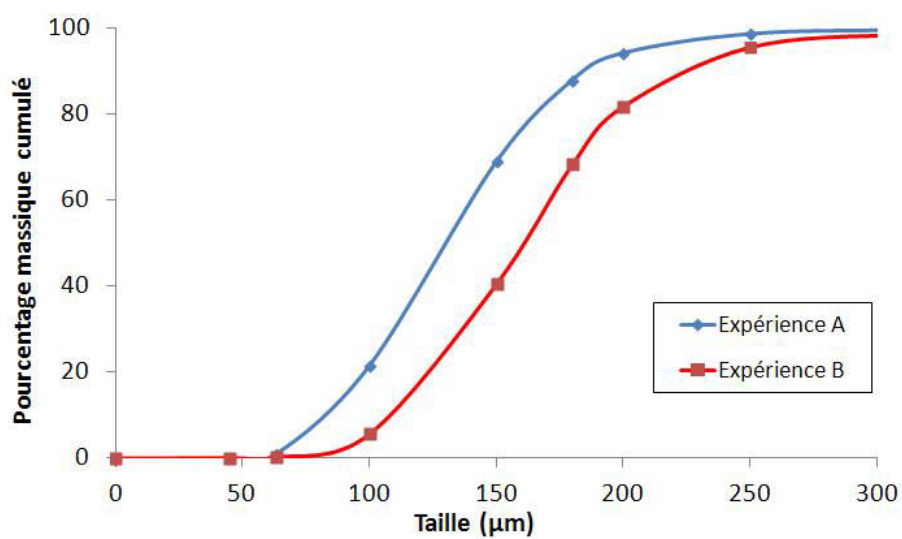


FIGURE 3.21 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l’effet de la vitesse d’agitation

Interprétations

La première conséquence d'une diminution de la vitesse d'agitation est une diminution de la vitesse de la réaction. En effet, le temps de cristallisation nécessaire pour obtenir une masse de cristaux d'environ 260 g est allongée de 7 min quand la vitesse est réduite de 250 tr.min^{-1} . Outre un allongement de la durée de cristallisation, on constate aussi une augmentation globale de la taille des cristaux avec D50 mesuré qui augmente de $30 \mu\text{m}$. En revanche, les autres paramètres physiques caractérisant la poudre et les cristaux comme la masse volumique apparente non tassée et le facteur de forme volumique ne varient quasiment pas.

Une explication possible est que la réduction de la vitesse d'agitation va diminuer le cisaillement et par conséquent le phénomène de brisure des cristaux. Ainsi, les cristaux moins nombreux auront une taille finale plus importante.

3.2.7 Conclusion

Les différents essais réalisés en réacteur fermé ont permis de tester l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la cristallisation du NaHCO_3 et de mettre en évidence certains points :

- le calcium ainsi que son mode d'injection impactent la morphologie des cristaux ;
- la réduction du débit de gaz réactif ou de la vitesse d'agitation diminue la cinétique de réaction et améliore la morphologie des cristaux.

En revanche, les cristaux produits ont une taille trop petite. La production de gros cristaux ayant un D50 de l'ordre de $300 \mu\text{m}$ est souhaitée car cela est plus adapté aux besoins de l'industriel. De plus, la morphologie des cristaux n'est pas encore optimale car la masse volumique apparente non tassée reste sous les $1\,000 \text{ kg.m}^{-3}$ alors que l'objectif industriel est de l'ordre de $1\,100$ à $1\,200 \text{ kg.m}^{-3}$. Pour cela, au lieu de travailler en réacteur fermé, on envisage pour la suite de l'étude un réacteur de type MSMPR opérant en continu. Dans le cas du réacteur fermé, on a au cours du temps une variation de la sursaturation. En revanche avec le réacteur MSMPR, une fois le régime stationnaire atteint, la sursaturation ne varie pas et reste faible ce qui favorise la croissance de cristaux de grandes tailles.

Chapitre 4

Etude de la cristallisation du bicarbonate de sodium en réacteur ouvert MSMPR

Sommaire

4.1 Réacteur ouvert MSMPR	89
4.1.1 Montage expérimental	89
4.1.2 Procédure expérimentale	93
4.1.3 Préparation de la solution de carbonate de sodium	95
4.2 Bilan de population	96
4.2.1 Bilan général	96
4.2.2 Cas du réacteur MSMPR	98
4.2.3 Application sur un cas réel	99
4.3 Répétabilité des expériences	101
4.3.1 Conditions opératoires	101
4.3.2 Résultats obtenus	101
4.3.3 Conclusion	102
4.4 Cristallisation sans additif	102
4.4.1 Expériences réalisées	103
4.4.2 Résultats obtenus	103
4.4.3 Interprétations	105
4.5 Effets du calcium	106
4.5.1 Structure cristalline du CaCO_3	106
4.5.2 Solubilité du CaCO_3	109
4.5.3 Effet d'un ajout continu de calcium lors de la cristallisation	109
4.5.4 Comparatif avec et sans ajout de calcium	113
4.5.5 Bilan en calcium	114
4.5.6 Effet de la source de calcium	115
4.5.7 Répartition du calcium dans les cristaux	120
4.5.8 Coefficient de transfert du calcium	122

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

4.6	Cristallisation du NaHCO_3 en présence de NaPSS	124
4.6.1	Effet d'un ajout de NaPSS	124
4.6.2	Effet d'un ajout de calcium et de NaPSS	125
4.6.3	Optimisation de la composition du mélange calcium et NaPSS .	128
4.7	Expériences en conditions industrielles	131
4.7.1	Alimentation en carbonate de sodium	131
4.7.2	Essais avec ajout de calcium	132
4.7.3	Essais avec ajout de calcium + NaPSS	135
4.8	Conclusions	137

4.1 Réacteur ouvert MSMPR

Nous avons vu précédemment la cristallisation du bicarbonate de sodium en réacteur fermé. Ce type de réacteur n'a pas permis d'atteindre les spécifications désirées concernant les caractéristiques des cristaux. Le passage à un réacteur ouvert de type MSMPR va permettre d'améliorer la qualité des cristaux à savoir une taille importante, une morphologie relativement sphérique et une masse volumique apparente non tassée élevée.

4.1.1 Montage expérimental

Le réacteur ouvert MSMPR reprend de nombreux éléments du montage du réacteur fermé. Le schéma complet du pilote est présenté sur la figure 4.1.

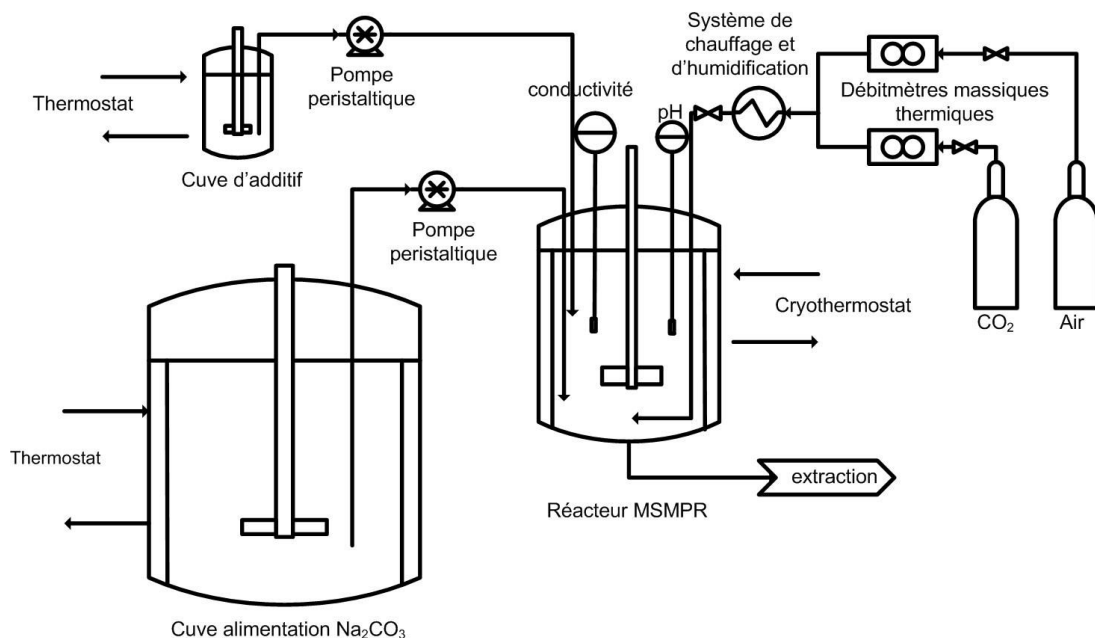


FIGURE 4.1 – Schéma de fonctionnement du réacteur ouvert MSMPR

Les changements par rapport au réacteur fermé sont :

- une alimentation continue avec la solution de carbonate de sodium ;
- une alimentation avec une solution contenant l'additif ;
- un soutirage en semi-continu pour maintenir le niveau de la suspension dans le réacteur constant.

Alimentation de la solution de carbonate de sodium

L'alimentation en carbonate de sodium s'effectue de manière continue à l'aide d'une pompe péristaltique dédiée. Le débit d'alimentation est constant pour toutes les expériences afin d'obtenir un temps de passage constant dans le réacteur. Le volume utile de la cuve est de 2,3 litres et le débit d'alimentation est de $31,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

$$\tau = \frac{V_{\text{réacteur}}}{Q_{\text{alimentation}}} = \frac{2300}{31,5} = 73 \text{ min} \quad (4.1)$$

Le tableau 4.1 résume les caractéristiques de la solution d'alimentation.

Tableau 4.1 – Caractéristiques de l'alimentation en carbonate de sodium

Paramètres	Unités	Valeurs
Débit volumique	mL.min ⁻¹	31,5
[Na ₂ CO ₃]	% massique	18,8
Masse volumique	kg.L ⁻¹	1,175
[Na ₂ CO ₃]	g.L ⁻¹	221
Q _{Na₂CO₃}	kg.h ⁻¹	2,22
Température	°C	75

Alimentation en additif

L'alimentation en additif se fait de manière discontinue. Toutes les 15 minutes, à l'aide d'une pompe péristaltique dédiée, une masse précise et contrôlée d'un gramme d'une solution d'additif est injectée dans le réacteur. Cette solution d'additif est préparée avant chaque manipulation et sa composition dépend du type d'additif et de la concentration désirée. Elle contient généralement l'additif dilué dans de l'eau déminéralisée. Pour les expériences, on parle de ppm d'additif. Un ajout d'1 ppm d'additif correspond à l'ajout d'1 mg d'additif pour chaque kilogramme de solution de carbonate de sodium entrant dans le réacteur. Les caractéristiques des deux principaux additifs utilisés lors des expériences sont présentées dans les tableaux 4.2 et 4.3.

Tableau 4.2 – Caractéristiques de la solution mère de CaCl₂

Paramètres	Unités	Valeurs
[Ca]	mol.L ⁻¹	1
Masse volumique	kg.L ⁻¹	1,086
Coloration		aucune
Solubilité dans l'eau		bonne

Tableau 4.3 – Caractéristiques de la solution mère de NaPSS

Paramètres	Unités	Valeurs
%substance active	% massique	30
Masse volumique	kg.L ⁻¹	1,158
Coloration		brune
Solubilité dans l'eau		bonne

Vitesse d'agitation

Lors des essais en réacteur fermé, la vitesse d'agitation n'était pas fixe. Pour les essais en réacteur ouvert MSMPR, elle est fixe afin de ne pas introduire un paramètre supplémentaire parmi les variables. Pour déterminer la vitesse d'agitation optimale, on utilise la relation de Zwietering (équation 4.2).

$$N = S_Z \cdot \frac{\mu_L^{0,1} \cdot d_P^{0,2}}{D_A^{0,85}} \cdot \left(g \cdot \frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,45} \cdot \left(\frac{\rho_P \cdot X}{\rho_L \cdot (1 - X)} \right)^{0,13} \quad (4.2)$$

Où :

- N est la vitesse minimale d'agitation (s^{-1});
- μ_L est la viscosité cinétique du liquide ($m^2 \cdot s^{-1}$);
- d_P est la taille moyenne des particules (m);
- X est le pourcentage massique de solide dans le réacteur;
- D_T est le diamètre interne du réacteur (m);
- D_A est le diamètre du mobile d'agitation (m);
- ρ_L est la masse volumique du liquide ($kg \cdot m^{-3}$);
- ρ_P est la masse volumique des cristaux ($kg \cdot m^{-3}$);
- g est l'accélération de la pesanteur ($m \cdot s^{-2}$);
- S_Z est le facteur de Zwietering.

L'application de l'équation 4.2 dans notre cas donne une vitesse minimale de mise en suspension de 500 min^{-1} . Les différentes valeurs utilisées pour déterminer cette vitesse sont présentées dans le tableau 4.4. Le diamètre de particule a été pris à $300 \mu\text{m}$ car c'est l'ordre de grandeur que l'on souhaite atteindre pour la taille des cristaux. La valeur du facteur de Zwietering utilisée est celle de l'hélice marine car il s'agit d'un mobile d'agitation se rapprochant de celui utilisé et dont la valeur est décrite dans la littérature [53].

Tableau 4.4 – Valeurs utilisées pour déterminer la vitesse minimale de fluidisation

Paramètres	Unités	Valeurs
μ_L	$m^2 \cdot s^{-1}$	0,001
d_P	m	$3 \cdot 10^{-4}$
X	% massique	15 %
D_T	m	0,150
D_A	m	0,075
ρ_L	$kg \cdot m^{-3}$	1 175
ρ_P	$kg \cdot m^{-3}$	2 200
g	$m \cdot s^{-2}$	9,81
S_Z		7

Généralement, on applique un facteur multiplicatif de 1,5 voire 2 pour obtenir la vitesse réelle nécessaire à une bonne fluidisation du milieu. Des essais préliminaires ont

montré qu'une vitesse de $1\,000\text{ min}^{-1}$ permet une bonne mise en suspension et qu'une vitesse inférieure de l'ordre de $700\text{-}800\text{ min}^{-1}$ est insuffisante. En effet, lorsque la vitesse est insuffisante, des cristaux restent au fond du réacteur et la partie haute du réacteur est moins concentrée en cristaux. Ainsi, pour les différentes expériences réalisées sur le réacteur ouvert MSMPR, la vitesse d'agitation est fixe et égale à $1\,000\text{ min}^{-1}$.

Régime d'écoulement

Afin de pouvoir caractériser le régime d'écoulement dans le réacteur ouvert MSMPR, on utilise le nombre de Reynolds noté Re . Ce nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel (sans unité) qui représente le rapport des forces d'inerties sur les forces de viscosité. Couramment utilisé en mécanique des fluides, il permet de caractériser la nature d'un écoulement qui peut être laminaire, transitoire ou turbulent. L'équation du nombre de Reynolds pour un fluide Newtonien est la suivante :

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\eta} \quad (4.3)$$

Où :

- D est le diamètre du mobile d'agitation (m) ;
- N est la vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1}) ;
- ρ est la masse volumique du fluide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ;
- η est la viscosité dynamique du fluide ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Dans notre cas, les caractéristiques de l'agitation sont les suivantes :

- D : $0,075\text{ m}$;
- N : $16,67\text{ s}^{-1}$;
- ρ : $1175\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- η : $0,001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (on simplifie en considérant le fluide comme de l'eau).

On obtient une valeur pour Re de $1,1\cdot 10^5$. Cela signifie que le régime dans le réacteur ouvert MSMPR est de type turbulent car la valeur de Re est supérieure à $1\cdot 10^4$.

Soutirage

Pour maintenir dans le réacteur ouvert MSMPR un niveau constant, il est nécessaire de soutirer une partie du milieu réactionnel contenant le liquide et les cristaux. Pour cela la méthode la plus simple est un soutirage continu à l'aide d'un tube plongeant et d'une pompe péristaltique. L'avantage est que le volume de la suspension ne varie pas au cours de l'expérience. Des essais ont été réalisés mais des soucis de cristallisation et de bouchage dans le tube de soutirage sont apparus car le débit de soutirage est faible. Cela vient du fait de soutirer une solution légèrement sursaturée à haute température contenant des cristaux. Dès lors que la solution est dans le tube exposé à l'air ambiant, la solution se refroidit et des cristaux se forment. Comme le débit est faible, il arrive un moment où le tube se bouche. De plus, ce phénomène de cristallisation fausse la distribution de taille.

Afin de s'affranchir de ce problème, on effectue un soutirage en semi-continu par le fond du réacteur. Ainsi, toutes les 15 minutes, un volume d'environ 500 mL contenant un

mélange de solution et de cristaux est soutiré. Juste avant le soutirage, le volume dans le réacteur est de 2,55 litres et après le soutirage il descend à 2,05 litres. De cette manière le volume moyen dans le réacteur est de 2,3 litres tout au long de l'expérience.

4.1.2 Procédure expérimentale

Régime transitoire

Avant chaque expérience, le thermocryostat est démarré pour chauffer les différents éléments (réacteur, système de chauffage et d'humidification des gaz). Il faut environ 1 heure pour que l'ensemble soit à la bonne température, qui, selon les expériences varie entre 70 et 85°C. Ensuite, au début de l'expérience, le réacteur est chargé avec 2,3 litres de la solution de carbonate de sodium à l'aide d'une pompe péristaltique. Les différentes sondes de pH/température et conductivité sont plongées dans le milieu réactionnel avant de démarrer l'agitation. L'expérience démarre quand le gaz réactif commence à être injecté. Sur la figure 4.2, est représentée l'évolution du pH et de la conductivité lors d'une expérience de cristallisation.

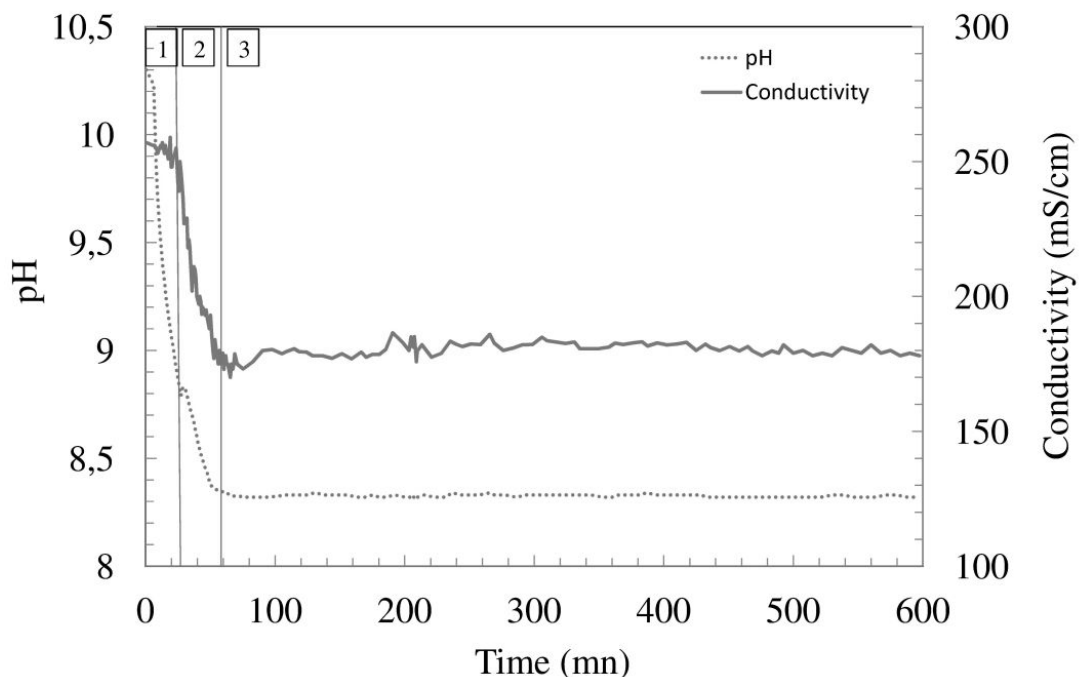


FIGURE 4.2 – Evolution du pH et de la conductivité lors d'une expérience de cristallisation en réacteur ouvert MSMPR

Au cours de l'expérience, 3 étapes sont observées :

1. début de l'expérience et de l'injection du gaz réactif. La diminution progressive du pH résulte de la transformation du Na_2CO_3 en NaHCO_3 . Durant cette étape, la conductivité reste globalement stable,

2. apparition des premiers cristaux de NaHCO_3 . La solution est maintenant sursaturée en NaHCO_3 . La conversion du Na_2CO_3 en NaHCO_3 continue ce qui explique la poursuite de la baisse du pH durant cette phase. La diminution de la conductivité s'explique par 2 raisons :
 - la transformation des ions CO_3^{2-} en ions HCO_3^- qui sont moins conducteurs,
 - la diminution de la somme des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- en solution à cause de la précipitation de cristaux de NaHCO_3 ,
3. la solution aqueuse a atteint le régime stationnaire. Le pH et la conductivité sont stables et la concentration en Na_2CO_3 ne varie plus dans la solution. A partir de ce point là, il faut encore attendre plusieurs temps de passage pour que la population cristalline atteigne le régime stationnaire.

Stabilité du réacteur et atteinte du régime stationnaire

Une expérience de cristallisation a été réalisée pour déterminer la durée minimale nécessaire pour atteindre le régime stationnaire. Pour cela, la distribution de taille des cristaux a été analysée à intervalle régulier. L'évolution de la distribution de taille est présentée sur la figure 4.3. On constate que la distribution de taille évolue beaucoup entre 1h et 7h d'expérience tandis qu'elle reste relativement stable entre 7h et 10h.

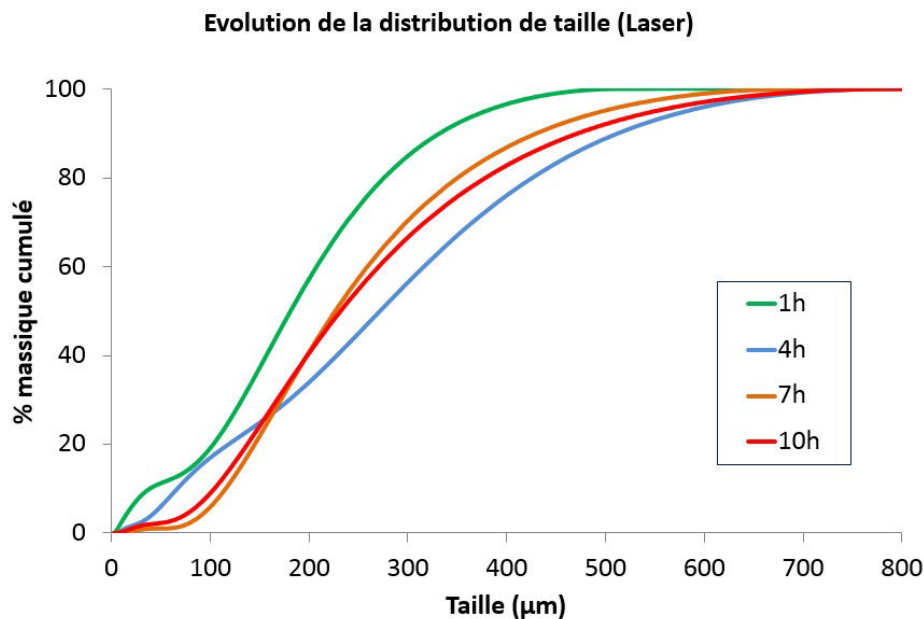


FIGURE 4.3 – Evolution de la distribution de taille (granulomètre Laser) lors d'une expérience de cristallisation en réacteur ouvert MSMPR

Partant de ce constat, la durée minimale d'expérience pour atteindre le régime stationnaire a été fixée à 8-9h. Cela correspond à environ 7 temps de passage (un temps de passage est égal à 73 min). Ainsi, quand une expérience débute à 8h du matin, alors, à 17h le régime stationnaire est atteint.

4.1.3 Préparation de la solution de carbonate de sodium

L'objectif est de travailler dans des conditions dites "quasi pures". Pour cela, la solution d'alimentation de carbonate de sodium n'est pas préparée à partir d'une poudre de Na_2CO_3 industriel comme pour les essais en réacteur fermé. Le problème du Na_2CO_3 industriel est qu'il contient, des impuretés dont les concentrations ne sont pas stables. Pour s'en affranchir, on prépare la solution d'alimentation à partir de NaOH de très haute pureté (Sigma Aldrich) et de CO_2 . L'avantage de l'achat de NaOH de très haute pureté par rapport à du Na_2CO_3 de même qualité est le prix. En effet, il est économiquement plus intéressant d'acheter du NaOH et de le transformer en Na_2CO_3 en faisant barboter du CO_2 .

La réaction entre le NaOH et le CO_2 est la suivante :



Afin d'obtenir une solution ayant les caractéristiques décrites dans le tableau 4.1, le ratio massique $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ est le suivant : 1 000 g / 180 g. Environ 50 litres de ce mélange est préparée dans la cuve en inox thermostatée à 80°C . Un tube plongeant en inox permet d'injecter le CO_2 et un mobile d'agitation de type hélice marine aide à la dissolution et dispersion avec une vitesse de rotation de 300 min^{-1} . Pour suivre l'avancement de la conversion, une sonde pH et une sonde conductivité sont placées dans la solution. Un exemple de cette conversion est présenté sur la figure 4.4. Quand le pH atteint une valeur d'environ 10,5 et que la conductivité est de $260 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une température de l'ordre de $70\text{-}80^\circ\text{C}$ dans la solution, alors la conversion de la soude en carbonate de sodium est totale. Cela est confirmé par un dosage acide base qui indique la présence uniquement d'ions CO_3^{2-} dans la solution. Si on poursuit l'injection de CO_2 , on commence à convertir le carbonate de sodium en bicarbonate de sodium.

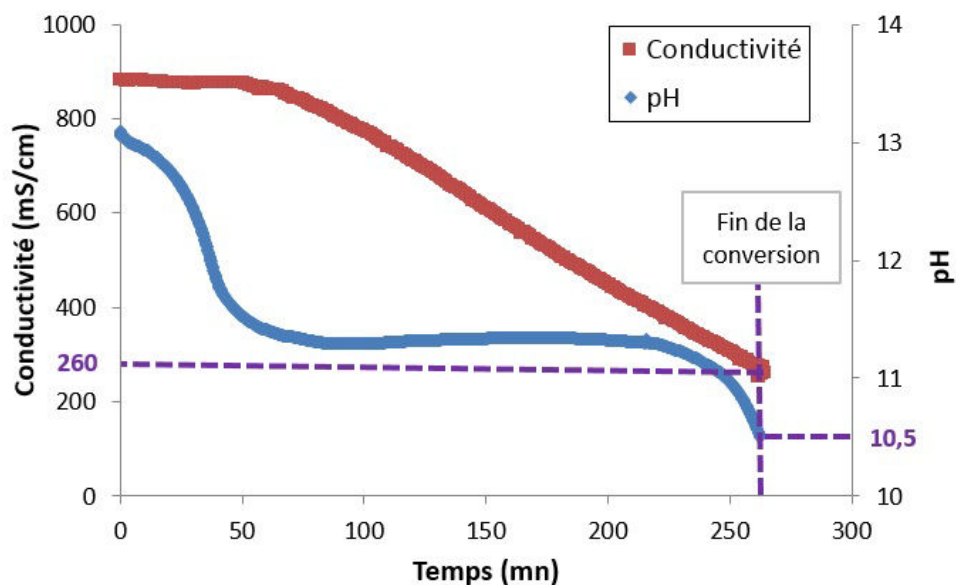


FIGURE 4.4 – Suivi de l'avancement de la conversion de NaOH en Na_2CO_3

Une fois la solution préparée, elle reste stockée dans la cuve inox thermostatée avant d'être utilisée pour les expériences sur le réacteur MSMPR.

4.2 Bilan de population

Pour dimensionner et analyser le fonctionnement d'un réacteur de cristallisation, une méthode consiste à utiliser les bilans de matière et de chaleur. Le défaut de cette méthode est qu'elle ne tient pas compte de la variation de la qualité physique des cristaux en fonction des paramètres opératoires. Or, souvent en fonction des marchés visés, il est nécessaire de contrôler la qualité des cristaux produits. De manière générale, la qualité des cristaux a une importance au moins aussi importante que la quantité produite.

Pour cela, il existe une autre méthode qui est basée sur les cinétiques des différents processus de cristallisation. Il est difficile de caractériser séparément chacun des processus que sont la nucléation et la croissance cristalline car cela nécessite des méthodes spécifiques [54]. En revanche, la méthode présentée ici, qui est fondée sur les bilans de population, permet de caractériser simultanément les différents processus régissant la quantité et la qualité du produit fini.

4.2.1 Bilan général

Les bilans de population représentent les bilans du nombre de particules pour chaque fraction granulométrique. Quelque soit le réacteur de cristallisation utilisé, pour chaque fraction de taille comprise entre L et $L+dL$, on peut écrire un bilan de population généralisé. Les différents termes du bilan sont :

1. nombre de particules de la fraction entrant dans le cristalliseur $Q_E \cdot \Psi_E(L) \cdot dL$;
2. nombre de particules de la fraction créée dans le cristalliseur $\bar{r}_N \cdot V \cdot \delta \cdot (L - L_{noyau}) \cdot dL$;
3. nombre de particules provenant de la fraction voisine inférieure et entrant dans cette fraction à cause du phénomène de croissance $V \cdot G \cdot \Psi(L) \cdot dL$;
4. nombre de particules de la fraction créée par le phénomène d'agglomération $\bar{r}_A \cdot V \cdot dL$;
5. nombre de particules sortant de cette fraction et entrant dans la fraction voisine supérieure à cause du phénomène de croissance $V \cdot G \cdot \Psi(L) \cdot dL + \frac{\partial}{\partial L} [V \cdot G \cdot \Psi(L)] \cdot dL$;
6. nombre de particules sortant de la fraction à cause du phénomène de brisure $\bar{r}_B \cdot V \cdot dL$;
7. nombre de particules de la fraction sortant du cristalliseur $Q_S \cdot \Psi_S(L) \cdot dL$;
8. nombre de particules de la fraction accumulée dans le cristalliseur $\frac{\partial}{\partial t} [V \cdot \Psi(L)] \cdot dL$.

L'écriture du bilan global est la suivante :

$$(1) + (2) + (3) + (4) = (5) + (6) + (7) + (8) \quad (4.5)$$

Soit encore après avoir divisé par dL :

$$Q_E \cdot \Psi_E(L) + \bar{r}_N \cdot V \cdot \delta \cdot (L - L_{noyau}) + V \cdot G \cdot \Psi(L) + \bar{r}_A \cdot V = \\ V \cdot G \cdot \Psi(L) + \frac{\partial}{\partial L} [V \cdot G \cdot \Psi(L)] + \bar{r}_B \cdot V + Q_S \cdot \Psi_S(L) + \frac{\partial}{\partial t} [V \cdot \Psi(L)] \quad (4.6)$$

Où :

- G est la vitesse moyenne de croissance cristalline des cristaux ;
- Q_E et Q_S sont respectivement les débits de suspension à l'entrée et à la sortie du cristalliseur ;
- $\bar{r}_N, \bar{r}_A, \bar{r}_B$ sont respectivement les vitesses moyennes de nucléation, d'agglomération et de brisure dans le cristalliseur ;
- V est le volume utile du cristalliseur ;
- $\Psi_E(L), \Psi_S(L), \Psi(L)$ sont respectivement la distribution de taille en nombre à l'entrée, à la sortie et à l'intérieur du cristalliseur ;
- $\delta.(L-L_{noyau})$ est la fonction "delta" de Dirac qui exprime que les particules issues de la nucléation ont une taille L_{noyau} .

Pour passer de ce bilan de population à un bilan de matière, il faut multiplier les différents termes du bilan de population par la formule donnant la masse d'un cristal de taille L (équation 4.7) et en intégrant de zéro à l'infini.

$$m_{crist}(L) = \Phi_V \cdot \rho_{crist} \cdot L^3 \quad (4.7)$$

Le bilan de matière obtenu suite à cette opération mathématique est :

$$Q_E \cdot C_{c,E} + 3 \cdot \Phi_V \cdot \rho_{crist} \cdot \int_0^\infty V \cdot G \cdot L^2 \cdot \Psi(L) \cdot dL + \Phi_V \cdot \rho_{crist} \bar{r}_N \cdot V \cdot L_{noyau}^3 = Q_S \cdot C_{c,S} + \frac{d(V \cdot C_C)}{dt} \quad (4.8)$$

Où :

- $C_{c,E}$ est la concentration en cristaux dans la solution d'alimentation ;
- $C_{c,S}$ est la concentration en cristaux dans la solution de sortie ;

Si on analyse l'équation 4.8, on constate que les termes de brisure et d'agglomération ont disparu. Ces deux processus ne créent pas de matière solide dans le réacteur, ils impactent seulement la distribution de taille. Ainsi, les termes de brisure et d'agglomération sont égaux à 0. Les termes restants sont, en entrée :

- la quantité de solide entrant dans le cristalliseur ;
- la quantité de phase solide créée dans le cristalliseur par le phénomène de croissance cristalline ;
- la quantité de phase solide créée dans le cristalliseur par le phénomène de nucléation.

Et les termes en sortie :

- la quantité de phase solide sortant du cristalliseur ;
- la quantité de phase solide accumulée dans le cristalliseur.

Généralement, la quantité de matière produite par le phénomène de nucléation est très inférieure à celle produite par le phénomène de croissance quand L_{noyau} est très inférieure à $L_{cristaux}$. Dans ce cas, le terme devient négligeable et peut être enlevé du bilan. Cependant, pour les procédés de précipitation qui donnent des particules très petites, la vitesse de nucléation peut être très élevée et le terme n'est plus négligeable.

4.2.2 Cas du réacteur MSMPR

Le réacteur de cristallisation le plus simple fonctionnant en régime continu est le réacteur MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Dans ce réacteur, l'ensemble de la suspension est parfaitement mélangé et homogène. Ainsi, la composition de la suspension à la sortie est égale à la composition de la suspension dans le réacteur. Pour l'écriture du bilan de population en régime permanent, différentes hypothèses simplificatrices sont posées :

- il n'y a ni brisure ni agglomération ;
- la vitesse linéaire de croissance cristalline est indépendante de la taille des cristaux ;
- le facteur de forme volumique des cristaux ne varie pas avec la taille des cristaux ;
- le volume de la suspension ne varie pas au cours de la cristallisation ;
- il n'a pas de phénomène d'accumulation de cristaux ;
- la sursaturation a la même valeur en tout point du réacteur ;
- l'alimentation ne contient pas de cristaux.

Dans ces conditions, le bilan de population d'une fraction de cristaux dont la taille est comprise entre L et $L+dL$ s'écrit :

$$(2) + (3) = (5) + (7) \quad (4.9)$$

Soit encore après avoir divisé par dL :

$$r_N \cdot V \cdot \delta(L - L_{noyau}) + V \cdot G \cdot \Psi_S(L) = V \cdot G \cdot \Psi_S(L) + \frac{\partial}{\partial L} [V \cdot G \cdot \Psi_S(L)] + Q \cdot \Psi_S(L) \quad (4.10)$$

L'équation 4.10 est simplifiée en divisant les différents termes par VdL et en négligeant L_{noyau} devant L :

$$G \cdot \frac{d\Psi_S(L)}{dL} + \frac{\Psi_S(L)}{\tau} = r_N \cdot \delta(L) \quad (4.11)$$

Où τ est le temps de passage correspondant à $\frac{V}{Q}$.

L'équation 4.11 est l'équation caractéristique du réacteur MSMPR. Elle donne la distribution de taille des cristaux issus du cristallisateur en fonction du temps de passage et des cinétiques de nucléation et croissance cristalline. Pour déterminer la solution de cette équation, il faut connaître une condition. Pour cela, on suppose que les cristaux sortant du cristallisateur sont produits dans le cristallisateur par une étape de nucléation puis de croissance. Ainsi :

$$Q \cdot \int_0^{\infty} \Psi_S(L) \cdot dL = r_N \cdot V \quad (4.12)$$

En utilisant la condition de l'équation 4.12, alors la solution de l'équation 4.11 s'écrit :

$$\Psi_S(L) = \frac{r_N}{G} \cdot \exp\left(\frac{-L}{G \cdot \tau}\right) \quad (4.13)$$

Ainsi, comme le montre l'équation 4.13, la distribution de taille en nombre des cristaux à la sortie du réacteur MSMPR a une allure de type exponentielle décroissante. Ainsi, il est

possible grâce à un réacteur de type MSMPR de déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline en régime permanent. Il est possible d'écrire à partir de l'équation 4.13 :

$$\ln \Psi_S(L) = \ln \frac{r_N}{G} - \frac{L}{G \cdot \tau} \quad (4.14)$$

Sur la figure 4.5 est présenté un exemple en système semi-logarithmique de la valeur $\Psi_S(L)$ en fonction de L pour un cas parfait.

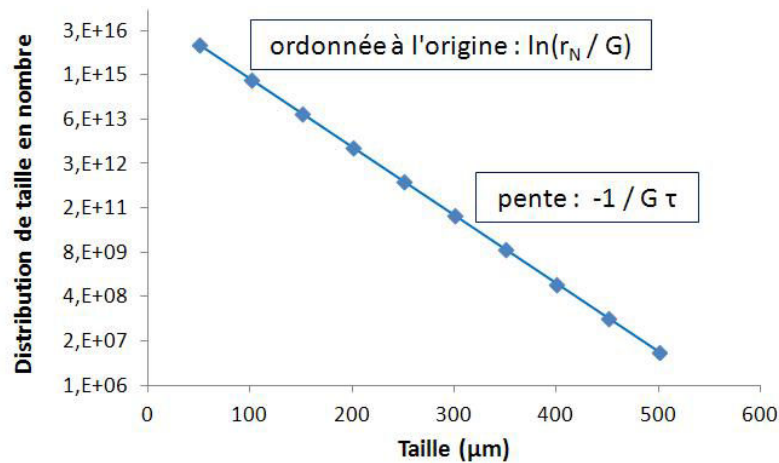


FIGURE 4.5 – Exemple de l'allure de $\ln \Psi_S(L)$ en fonction de L pour un cas parfait

L'analyse de la droite obtenue permet de trouver :

- G par la valeur de la pente $\frac{-1}{G \tau}$;
- r_N par la valeur de l'ordonnée à l'origine $\ln(\frac{r_N}{G})$.

Le temps de passage étant connu, il est aisé de déterminer la vitesse de nucléation r_N et la vitesse linéaire de croissance cristalline G.

4.2.3 Application sur un cas réel

Après avoir abordé le côté théorique du bilan de population dans le cas du réacteur MSMPR, ce bilan va être appliqué à un cas concret de cristaux obtenus lors d'un essai de cristallisation. Les conditions opératoires et résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.5 et sur la figure 4.6 :

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.5 – Résumé de l’essai de cristallisation

Paramètres	Unités	Valeurs
Température	°C	75
Facteur de forme volumique		0,17
Temps de passage	min	73
Matière en suspension (MES)	g.L ⁻¹	118
Volume utile réacteur	L	2,3
Additif utilisé		aucun

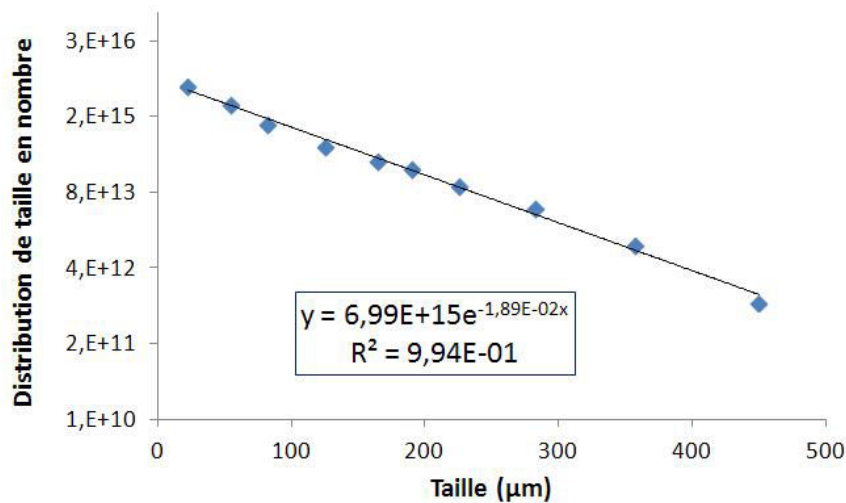


FIGURE 4.6 – Résultats de l’application du bilan de population sur les cristaux obtenus lors d’un essai de cristallisation

L’obtention d’une droite montre que le réacteur de cristallisation fonctionne bien comme un réacteur MSMPR et que les hypothèses posées précédemment sont validées. Ainsi, il est possible de calculer la vitesse de nucléation et la vitesse linéaire de croissance cristalline. Grâce à la valeur de la pente $-1,89 \cdot 10^{-2}$, on calcul la valeur de G :

$$G = \frac{1}{1,89 \cdot 10^{-2} \tau} = \frac{1}{1,89 \cdot 10^{-2} \cdot (73 \cdot 60)} = 1,2 \cdot 10^{-2} \mu m \cdot s^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-8} m \cdot s^{-1} \quad (4.15)$$

On calcule ensuite r_N grâce à la valeur de l’ordonnée à l’origine $6,99 \cdot 10^{15}$:

$$r_N = G \cdot 6,99 \cdot 10^{15} = 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot 6,99 \cdot 10^{15} = 8,4 \cdot 10^7 m^{-3} \cdot s^{-1} \quad (4.16)$$

Cette méthode sera appliquée, dans la suite de l’étude, pour les essais réalisés en réacteur MSMPR. Les erreurs relatives aux valeurs de la vitesse linéaire de croissance cristalline et de nucléation déterminées sont de l’ordre de 10 %.

4.3 Répétabilité des expériences

Afin de vérifier la répétabilité des expériences, 2 expériences similaires sont réalisées sur le réacteur ouvert MSMPR.

4.3.1 Conditions opératoires

La solution de carbonate de sodium utilisée pour ces expériences ne provient pas de NaOH mais de Na_2CO_3 industriel. Les conditions opératoires des deux essais sont résumées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Débit de CO_2	NL.min^{-1}	2,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	81,5
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	80
Durée totale de l'expérience	min	500
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000
Concentration calcium totale en solution	ppm	8

4.3.2 Résultats obtenus

Les photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus à la suite des deux expériences sont regroupées sur la figure 4.7. Dans le tableau 4.7 sont rassemblés les résultats des mesures effectuées sur le produit fini. Enfin les distributions de taille obtenues par tamisage sont présentées sur la figure 4.8.

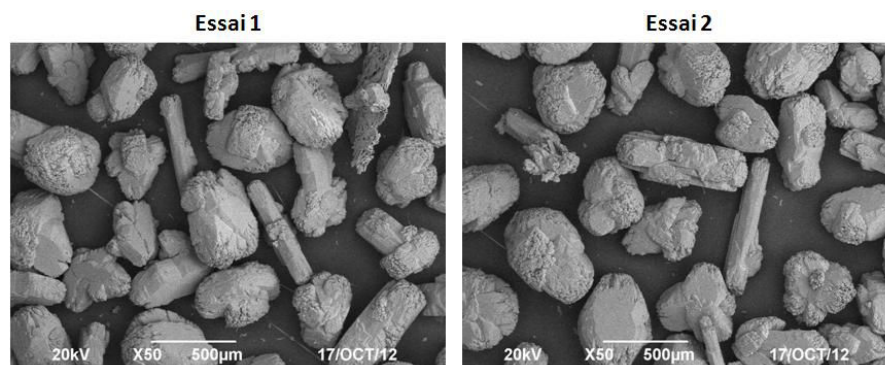


FIGURE 4.7 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.7 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité

Paramètres	Unités	Essai 1	Essai 2
MES	g.L^{-1}	77	77
% Na_2CO_3 en sortie	% massique	5,9	5,7
Facteur de forme volumique		0,51	0,51
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	1053	1056
D50 tamisage	μm	261	258
Calcium dans les cristaux	ppm	112	117
Vitesse nucléation	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$7,5.10^6$	$8,1.10^6$
Vitesse croissance cristalline	m.s^{-1}	$1,64.10^{-8}$	$1,57.10^{-8}$

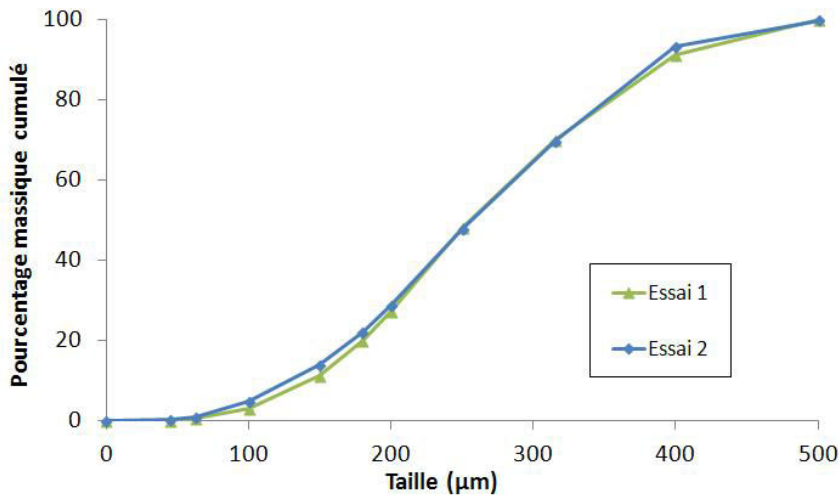


FIGURE 4.8 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR, essais de répétabilité

4.3.3 Conclusion

En comparant les deux essais, on constate que les distributions de taille sont identiques (figure 4.8). Il en est de même pour les autres résultats du tableau 4.7 qui sont similaires pour les deux expériences. Enfin la morphologie des cristaux (figure 4.7) est elle aussi globalement identique. Ces deux essais montrent bien que l'on a une bonne répétabilité des expériences sur le réacteur ouvert MSMPR.

4.4 Cristallisation sans additif

Les premiers essais de cristallisation sont réalisés sans additif. La finalité est d'étudier la morphologie des cristaux obtenus dans des conditions "quasi pures" c'est-à-dire en contrôlant et en limitant au maximum les impuretés présentes dans les réactifs. Le

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

paramètre qui est étudié lors de cette série d'essai est la température qui varie entre 70°C et 85°C dans le milieu réactionnel. Tous les autres paramètres sont maintenus constants.

4.4.1 Expériences réalisées

Le seul paramètre variable de cette série d'essai est la température. Différents essais à des températures comprises entre 70 et 85°C dans le milieu réactionnel sont réalisés. Le tableau 4.8 résume les conditions opératoires des essais :

Tableau 4.8 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures"

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration en entrée en Na ₂ CO ₃	g.L ⁻¹	220
Débit de CO ₂	NL.min ⁻¹	2
% de CO ₂	%	100
Consigne thermocryostat	°C	71 - 76,5 - 82 - 89
Température milieu réactionnel	°C	70 - 75 - 80 - 85
Durée totale de l'expérience	min	500
Vitesse d'agitation	min ⁻¹	1 000

Pour chacune des 4 expériences, les paramètres suivis au cours de l'expérience sont le pH, la température et la conversion du Na₂CO₃ en NaHCO₃. Quand le régime stationnaire est établi dans le réacteur, les cristaux issus du soutirage sont conservés pour effectuer les différentes analyses.

4.4.2 Résultats obtenus

Les résultats des mesures effectuées sur le produit fini sont synthétisées dans le tableau 4.9. Les photographies MEB des cristaux obtenus avec les différentes température sont présentées avec le même grossissement sur la figure 4.9. Les graphiques représentant l'évolution de la vitesse de nucléation et de la vitesse linéaire de croissance cristalline sont présentés sur la figure 4.10. Enfin les différentes distributions de taille obtenues par le biais du tamisage sont regroupées sur la figure 4.11.

Tableau 4.9 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures"

Paramètres	Unités	70°C	75°C	80°C	85°C
MES	g.L ⁻¹	143	118	79	37
% Na ₂ CO ₃	% massique	2,6	3,7	5,5	7,3
Facteur de forme volumique		0,18	0,17	0,19	0,21
Masse volumique apparente non tassée	kg.m ⁻³	381	425	441	521
D50 tamisage	µm	184	212	221	265

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

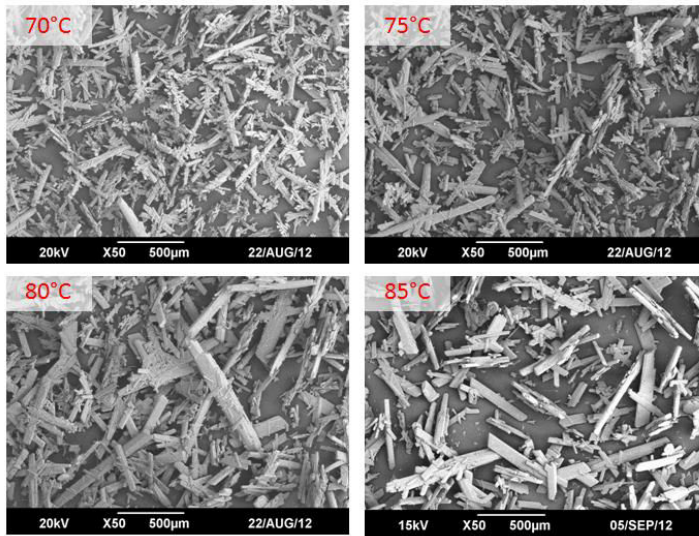


FIGURE 4.9 – Images MEB des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures

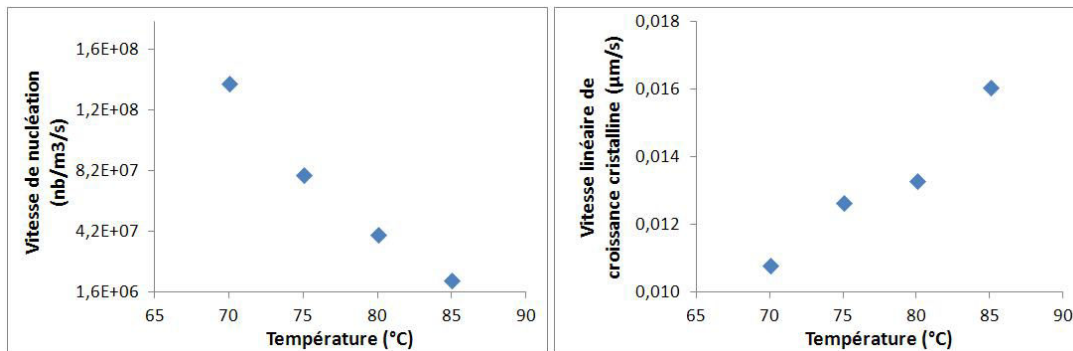


FIGURE 4.10 – Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures

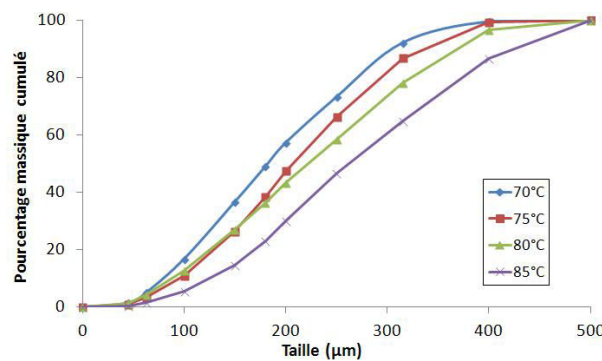


FIGURE 4.11 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures

4.4.3 Interprétations

Quand on observe les photographies MEB (figure 4.9), on constate que la morphologie cristalline est relativement constante. Les cristaux possèdent une forme allongée avec une faible épaisseur. Quand la température augmente de 70°C à 85°C, visuellement, seule la taille des cristaux augmente. Cela est confirmé par les distributions de taille (figure 4.11) et les valeurs du D50. En effet, le D50 passe de 184 μm à 264 μm entre 70°C et 85°C.

Un autre effet de la température est la diminution du taux de conversion du Na_2CO_3 en NaHCO_3 . A 70°C, il reste 2,6% de Na_2CO_3 dans le milieu réactionnel, tandis qu'à 85°C, la concentration passe à 7,3%. Sachant que tous les autres paramètres opératoires comme le débit de gaz réactif sont constants, cela signifie que la réaction de carbonatation s'effectue plus lentement. Une des explications proviendrait du fait que comme la solubilité d'un gaz diminue avec l'augmentation de la température, cela diminue la quantité de CO_2 qui est solubilisé. De plus, quand la température augmente, on augmente aussi la solubilité du NaHCO_3 . Ce phénomène cumulé à la diminution du taux de conversion engendre une diminution importante de la concentration en cristaux dans le réacteur avec la température. A 70°C, la concentration en cristaux est de 143 g.L^{-1} et à 85°C elle diminue fortement pour être seulement de 37 g.L^{-1} .

Enfin si on regarde l'évolution de la vitesse de nucléation et de la vitesse linéaire de croissance cristalline, on observe une diminution de la vitesse de nucléation quand la température augmente. Concernant la vitesse linéaire de croissance cristalline, elle augmente avec la température passant de 0,011 $\mu\text{m.s}^{-1}$ à 0,016 $\mu\text{m.s}^{-1}$ entre 70°C et 85°C. L'augmentation de la vitesse linéaire de croissance cristalline s'explique par une augmentation de la sursaturation dans le milieu réactionnel quand la température augmente. Pour rappel, voici les équations reliant la vitesse linéaire de croissance cristalline G ainsi que la vitesse de nucléation r_N à la sursaturation s :

$$G = k_G \cdot s^g \tag{4.17}$$

$$r_N = k_N \cdot C_C^m \cdot \epsilon^p \cdot s^n \tag{4.18}$$

Où :

- g , m , n et o sont les exposants ;
- k_G et k_N sont les constantes cinétiques ;
- C_C est la concentration massique en cristaux en solution ;
- ϵ est l'énergie spécifique transmise par le mobile d'agitation au milieu réactionnel.

Une augmentation de la température devrait engendrer une augmentation de la vitesse de nucléation, or on observe le phénomène inverse. Cela s'explique par la conjugaison de deux autres phénomènes. Tout d'abord la diminution de la concentration en cristaux et d'autre part une diminution de la friabilité des cristaux quand la température augmente. La conjugaison de ces deux phénomènes explique les résultats observés.

4.5 Effets du calcium

Après avoir étudié l'effet de la température sur la cristallisation du bicarbonate de sodium en milieu quasi pur, on étudie maintenant l'impact d'un ajout de calcium dans le milieu réactionnel. La première étape est de déterminer quelle est la solubilité du carbonate de calcium dans un milieu contenant du carbonate et du bicarbonate de sodium. Si on injecte une quantité importante de calcium, on aura la précipitation de CaCO_3 .

4.5.1 Structure cristalline du CaCO_3

Il existe plusieurs façons d'injecter du calcium dans le réacteur MSMPR. Le calcium peut être injecté par exemple sous la forme d'une solution de CaCl_2 ou sous forme solide par l'ajout de petits cristaux de calcite. Si la quantité de CaCl_2 injectée est trop grande, il y aura précipitation de CaCO_3 . La première étape consiste à étudier sous quelle forme cristalline ce précipité apparaît dans la solution.

Pour cela, différentes expériences en discontinu sont réalisées en injectant une quantité importante d'une solution aqueuse 1M de CaCl_2 pour provoquer l'apparition de cristaux de CaCO_3 . La solution de CaCl_2 est injectée dans un réacteur de 2,5 litres thermostaté à 70°C et agité. Le réacteur est initialement chargé avec une solution de carbonate de sodium à 220 g.L^{-1} qui est préparée à partir de NaOH et de CO_2 . En début d'expérience, une masse de 5 g de la solution de CaCl_2 est ajoutée dans le réacteur. Juste après l'injection, la solution devient trouble ce qui signifie que l'on a l'apparition de cristaux de CaCO_3 . A différents temps de mélange, on prélève un petit volume du milieu réactionnel pour récupérer les cristaux de CaCO_3 . La solution est filtrée sur membrane $0,45 \mu\text{m}$ et les cristaux sont ensuite rincés à l'éthanol puis séchés à l'acétone. Une fois bien secs, différentes analyses sont effectuées :

- photographies MEB pour connaître la taille et la morphologie des cristaux ;
- spectrométrie Raman pour déterminer la structure cristalline des cristaux.

Chaque structure cristalline du CaCO_3 comme la calcite, la vaterite ou encore l'aragonite possède un spectre Raman bien particulier. Sur l'image 4.12 sont présentés les spectres Raman de la vaterite et de la calcite. Le spectromètre Raman dispose d'un microscope optique ce qui permet de choisir et de focaliser le faisceau sur un seul cristal pour en déterminer sa structure.

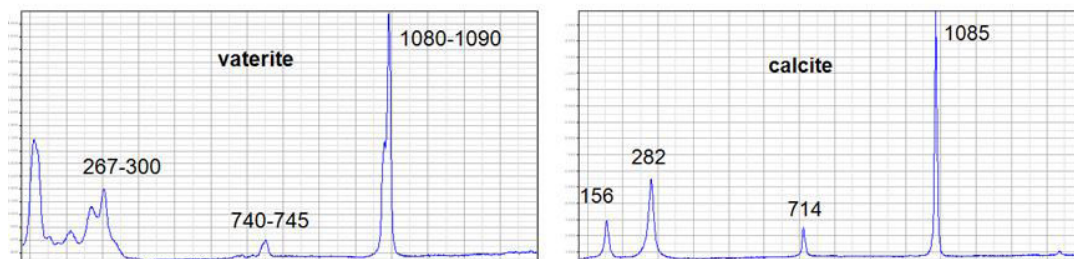


FIGURE 4.12 – Spectres Raman de cristaux de la vaterite et de la calcite

Après 3h de mélange

Après 3h de mélange, un premier prélèvement est réalisé pour analyser les cristaux. Les photographies MEB des cristaux de CaCO_3 sont présentées sur la figure 4.13.

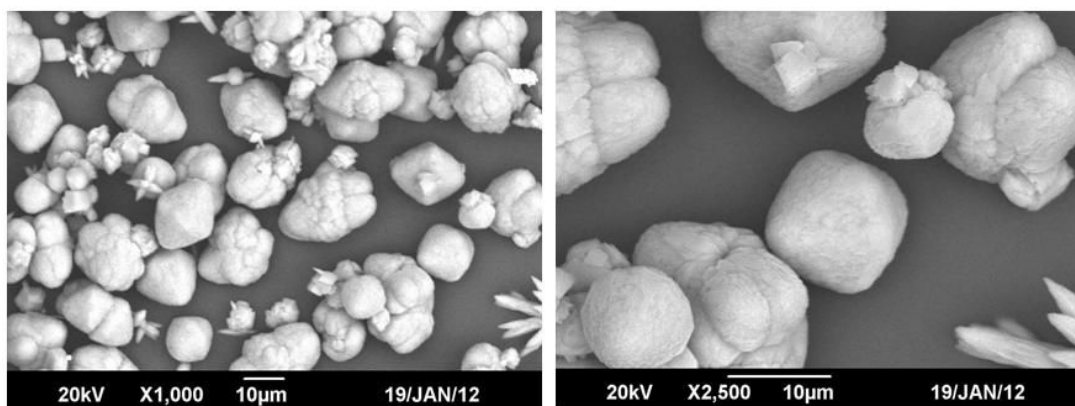


FIGURE 4.13 – Photographie MEB des cristaux de CaCO_3 obtenus après 3h de mélange lors de l'ajout d'une solution de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3

Visuellement, la photographie MEB montre que l'on est en présence d'un seul type de morphologie ("choux-fleur") pour les cristaux de CaCO_3 . L'analyse par spectrométrie Raman des cristaux présentée sur la figure 4.14 montre qu'il s'agit de vaterite.

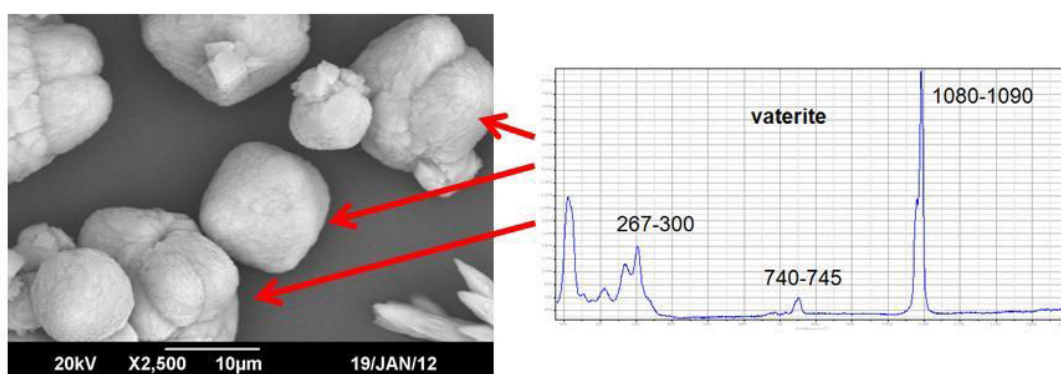


FIGURE 4.14 – Spectre Raman des cristaux de CaCO_3 obtenus après 3h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3

Les résultats obtenus indiquent qu'on a un seul type de structure cristalline qui est de la vaterite. Bien que cette structure cristalline soit thermodynamiquement moins stable que la calcite ou l'aragonite, cela n'empêche ni sa formation, ni sa stabilisation (pas de transformation de phase) pendant une durée de 3 heures.

Après 24h de mélange

Après 24h de mélange, un second prélèvement est réalisé. Les photographies MEB des cristaux obtenus sont présentées sur la figure 4.15.

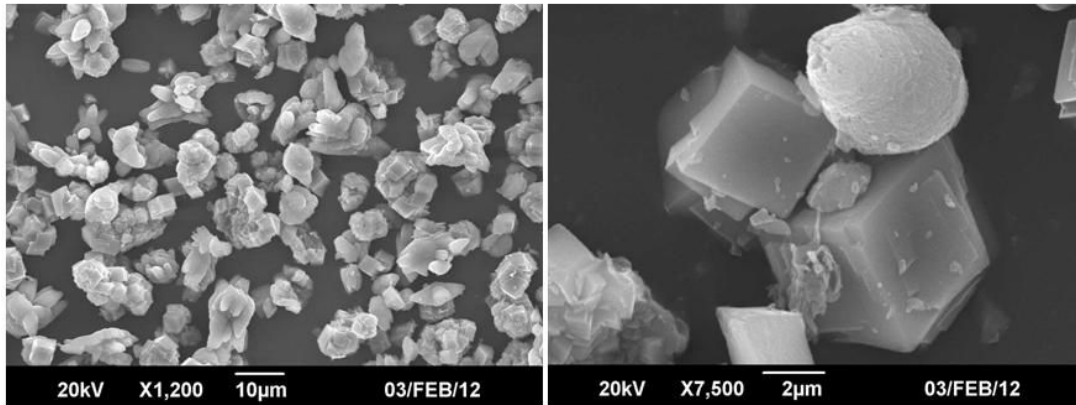


FIGURE 4.15 – Photographie MEB des cristaux de CaCO_3 obtenus après 24h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3

Visuellement, les photographies MEB montrent que l'on a la présence simultanée de deux types de cristaux de CaCO_3 . D'une part des cristaux de forme cubique et d'autre part des cristaux en forme de "choux-fleur". Le spectre Raman des deux types de cristaux a été réalisé et est présenté sur la figure 4.16.

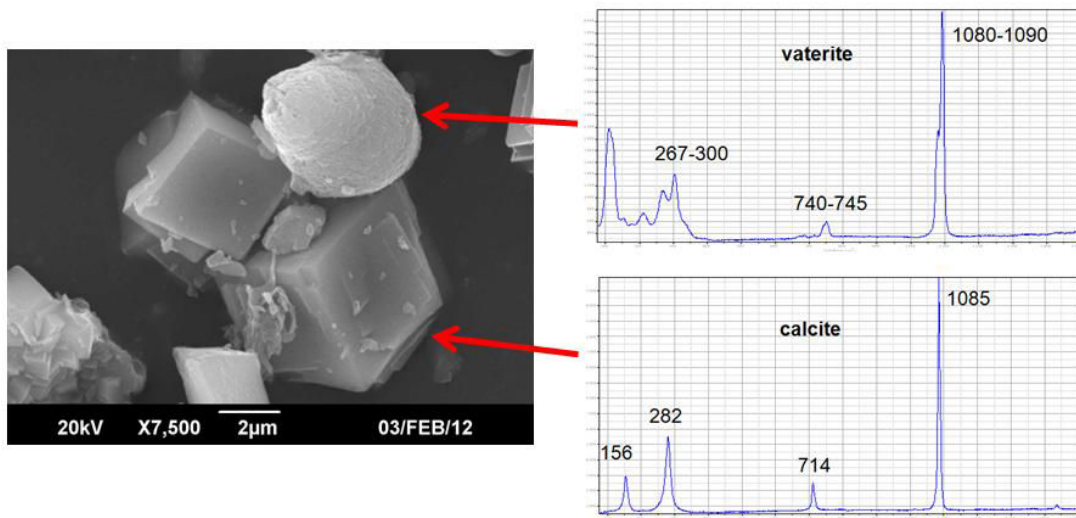


FIGURE 4.16 – Spectre Raman des cristaux de CaCO_3 obtenus après 24h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3

Les résultats obtenus indiquent que les deux type de cristaux n'ont pas la même structure cristalline. Les cristaux cubiques sont de la calcite tandis que les autres sont de la vaterite. Cela signifie qu'au cours du temps, on a la formation de cristaux de type calcite qui sont thermodynamiquement plus stables que ceux de type vaterite. Ces cristaux de calcite proviennent de la transformation des cristaux de vaterite en calcite.

La conclusion de cet essai est que dans nos conditions de fonctionnement, si on ajoute trop de CaCl_2 dans le réacteur, on aura majoritairement la présence de cristaux de vaterite.

4.5.2 Solubilité du CaCO_3

Pour déterminer la solubilité du CaCO_3 dans notre milieu réactionnel, nous avons tout d'abord réalisé une étude théorique en utilisant la méthode de Bromley [55]. Pour simplifier les calculs, nous avons calculé la solubilité du CaCO_3 dans la solution d'alimentation en carbonate de sodium. Nous avons considéré que la structure cristalline du CaCO_3 est celle de la vaterite nous avons utilisé le produit de solubilité K_{SP} de la vaterite ainsi que le coefficient d'activité γ . Le détail des calculs est présenté dans l'annexe E. La valeur obtenue pour la solubilité du CaCO_3 est très faible d'environ 0,06 ppm.

Afin de pouvoir juger de la vraisemblance du résultat trouvé, nous avons ensuite déterminé la solubilité expérimentale du CaCO_3 dans notre milieu réactionnel par ICP OES. Le détail du protocole opératoire ainsi que des résultats sont présentés dans l'annexe F. En injectant des cristaux de calcite dans des solutions contenant des concentrations variables en Na_2CO_3 et NaHCO_3 à 70°C , la teneur dosée par ICP OES dans la solution après 24 h de mélange est comprise entre 5 et 12 ppm. Ces valeurs ont été confirmées en réalisant la même expérience en ajoutant cette fois-ci une solution de CaCl_2 dans le milieu réactionnel.

L'écart très important entre la théorie et l'expérience s'explique par la formation de complexe en solution comme le CaOH^+ et le CaHCO_3^+ . L'existence de ces complexes va fortement augmenter la solubilité du calcium dans le milieu réactionnel.

4.5.3 Effet d'un ajout continu de calcium lors de la cristallisation

Une nouvelle série d'expériences en continu est réalisée pour étudier quel est l'impact d'un ajout de calcium sur la cristallisation du bicarbonate de sodium. Pour cela, on a repris les conditions opératoires utilisées lors des essais sans additif. La seule différence est que, pour chaque expérience, un ajout semi-continu d'une solution de CaCl_2 est effectué. Ainsi, on pourra comparer les essais réalisés avec et sans calcium.

Expériences réalisées

L'objectif est d'ajouter une quantité égale à 13,5 ppm de calcium. Pour rappel, une consigne de 1 ppm correspond à l'ajout d'1 mg d'additif par kg de solution d'alimentation. Sachant que le débit d'alimentation est de $2,22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, il faut ajouter $29,97 \text{ mg}_{\text{calcium}}\cdot\text{h}^{-1}$. Cela correspond à un ajout de $0,884 \text{ ml}_{\text{Solution De CaCl}_2}\cdot\text{h}^{-1}$ dont la concentration est de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Étant donné que cela représente un débit très faible qui n'est pas réalisable avec notre matériel, on prépare une solution diluée de CaCl_2 avec de l'eau déminéralisée. De cette manière, le débit de solution d'additif à injecter est plus important. La pompe dédiée à l'additif injecte toutes les 15 min un volume correspondant à 1 g de la solution d'additif diluée dans le réacteur MSMPR. Les caractéristiques de la solution d'additif sont présentées dans le tableau 4.10.

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.10 – Caractéristiques du mélange contenant l'additif

Paramètres	Unités	Valeurs
Débit d'injection du mélange	g.h^{-1}	4
Proportion de solution 1M CaCl_2	% massique	20,35
Proportion d'eau	% massique	79,65
Densité du mélange	g.L^{-1}	1,017

Les conditions opératoires des 4 essais réalisés sont résumées dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration en entrée en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Débit de CO_2	NL.min^{-1}	2
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	71 - 76,5 - 82 - 89
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	70 - 75 - 80 - 85
Durée totale de l'expérience	min	500
Ajout de calcium	ppm	13,5
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000

Résultats obtenus

Dans le tableau 4.12 sont rassemblés les résultats des analyses effectuées sur le produit fini. Les photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 issues des différentes expériences sont regroupées sur la figure 4.17. Les distributions de taille obtenues par tamisage sont présentées sur la figure 4.18. Enfin, Les vitesses de nucléation ainsi que les vitesses linéaires de croissance cristalline qui ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux sont synthétisées sur la figure 4.19.

Tableau 4.12 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium

Paramètres	Unités	70 $^{\circ}\text{C}$	75 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$
MES	g.L^{-1}	137	118	74	27
% Na_2CO_3	% massique	2,6	3,7	5,5	7,8
Facteur de forme volumique		0,69	0,64	0,58	0,80
Masse volumique apparente non tassée	kg.m^{-3}	804	1061	1100	1010
D50 tamisage	μm	168	202	247	127
Calcium dans les cristaux	ppm	105	120	190	390

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

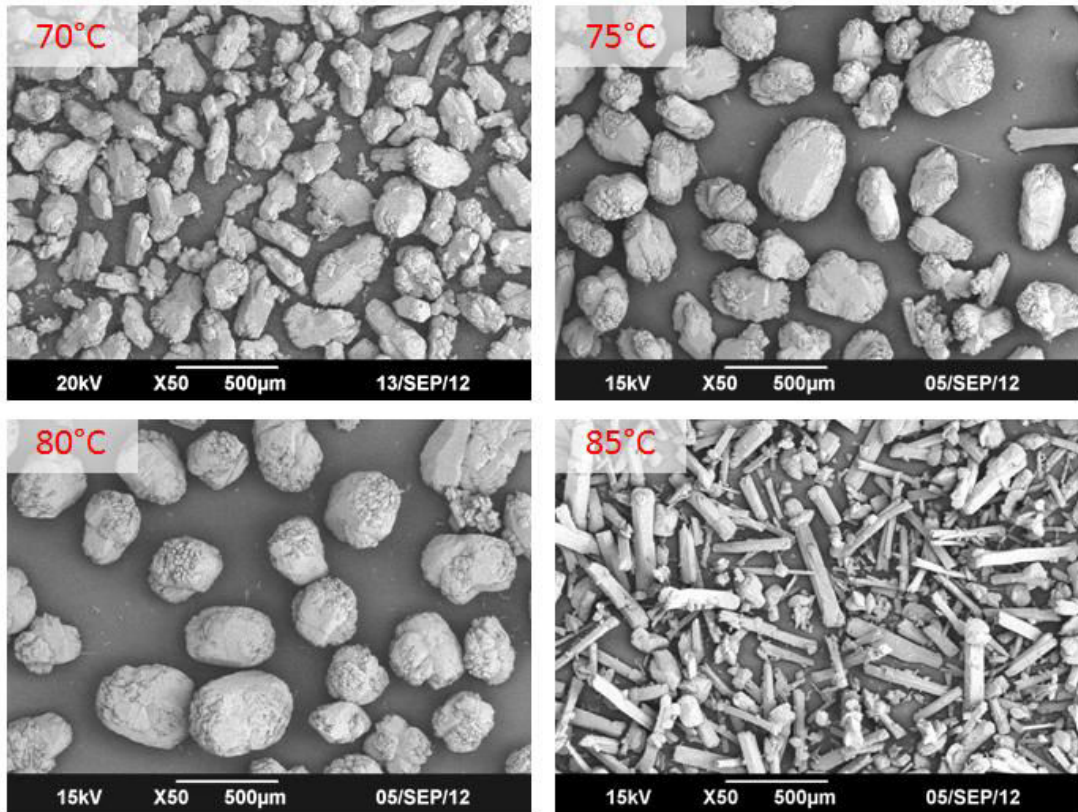


FIGURE 4.17 – Images MEB des essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium

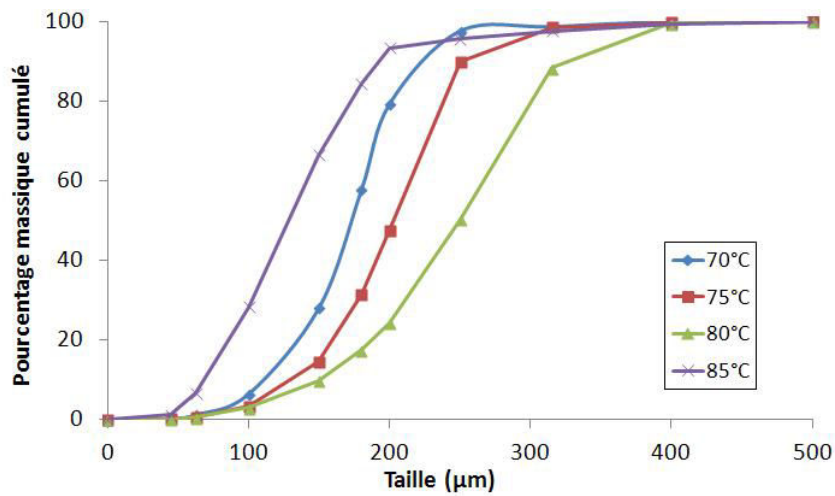


FIGURE 4.18 – Distributions de taille obtenues par tamisage pour les essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium

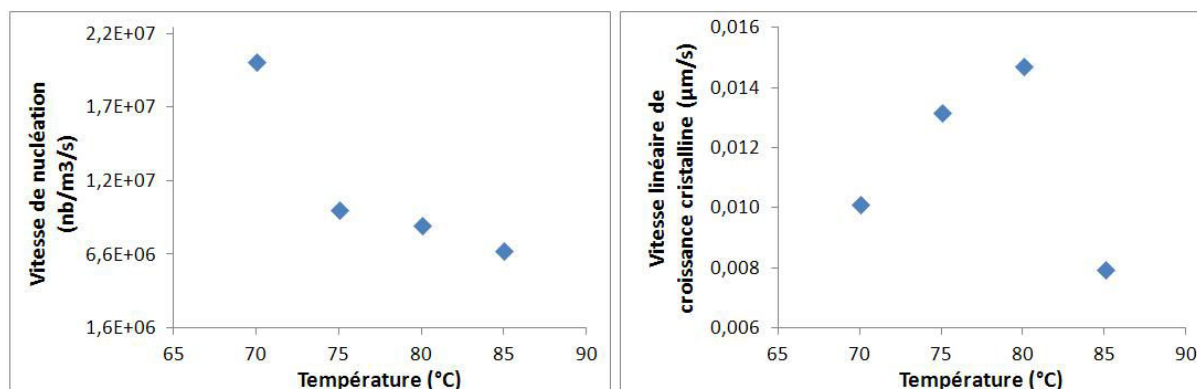


FIGURE 4.19 – Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline pour les essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium

Interprétations

Les résultats obtenus indiquent que plus la température augmente et plus les cristaux sont concentrés en calcium. À 70°C les cristaux contiennent 100 ppm de calcium tandis qu'à 85°C, la concentration est de 380 ppm. Cela s'explique par la baisse des MES quand la température augmente. Etant donné qu'il y a de moins en moins de cristaux dans le réacteur quand la température augmente, ils seront plus concentrés en calcium.

Concernant la morphologie cristalline, les photographies MEB (figure 4.17) montrent des cristaux relativement compacts pour les essais à 70 °C, 75 °C et 80 °C. Les cristaux sont compacts à tendance sphérique pour les essais à 75 °C et 80 °C. Pour l'essai à 85 °C, les cristaux ont une forme plus allongée, mais ils gardent une épaisseur importante, ce qui fait que leur morphologie se rapproche du bâtonnet. Au niveau de la masse volumique apparente non tassée de la poudre, elle croît entre 70 °C et 80 °C passant de 804 kg.m⁻³ à 1 100 kg.m⁻³. Ensuite à 85°C, elle diminue pour retomber à 1 010 kg.m⁻³. Les résultats sont cohérents avec les photographies MEB qui montrent que les cristaux les plus compacts et réguliers sont ceux obtenus à 80°C, d'où la plus grande masse volumique apparente non tassée.

Au niveau de la taille, on observe que la taille des cristaux augmente entre 70 °C et 80 °C. Au delà à 85 °C, ils gagnent en longueur mais perdent en largeur et épaisseur. Comme la distribution de taille par tamisage donne la "seconde" plus grande dimension, cela explique les résultats de la figure 4.18. En effet, on constate que la taille des cristaux augmente entre 70 °C et 80 °C. Le D50 passe de 168 µm à 247 µm. Pour l'essai à 85 °C, la taille des cristaux diminue et le D50 n'est plus que de 127 µm. Cela est dû au changement marqué de morphologie à 85 °C.

Si on étudie la vitesse de nucléation et la vitesse linéaire de croissance cristalline (figure 4.19), on constate, tout comme pour les essais sans additif, que la vitesse de nucléation diminue avec l'augmentation de température. Cela s'explique par la baisse du nombre de cristaux en solution et aussi par une taille plus importante quand la température augmente excepté à 85°C. Concernant la vitesse linéaire de croissance cristalline, on observe une augmentation de la vitesse entre 70 °C et 80°C. La vitesse passe de 0,010 µm.s⁻¹ à 0,0147 µm.s⁻¹. Dans le cas de l'essai à 85 °C, la vitesse chute à 0,008 µm.s⁻¹.

Ainsi, si on cristallise à une température importante de 85 °C en présence de calcium, on aura une faible production de petits cristaux de NaHCO_3 avec une morphologie de type bâtonnet.

4.5.4 Comparatif avec et sans ajout de calcium

Si on compare les essais avec et sans ajout de calcium, on constate tout d'abord que le calcium n'influence pas le taux de conversion. En effet à iso température, avec et sans additif, on a toujours la même concentration en Na_2CO_3 en solution. De plus, on obtient la même concentration en cristaux dans le réacteur, ce qui signifie que la solubilité du NaHCO_3 est elle aussi invariante en présence de calcium.

Concernant les autres résultats, l'effet le plus marquant de l'ajout de calcium est le changement de morphologie. Sans calcium, les cristaux ressemblent à des plaquettes, tandis qu'avec du calcium, ils deviennent plus compacts et plus épais. Cela se constate au niveau du facteur de forme volumique, qui augmente pour les essais réalisés avec du calcium. L'autre impact est au niveau de la masse volumique apparente non tassée, qui est beaucoup plus importante si du calcium est ajouté. On atteint une valeur de 1 100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, tandis que sans additif, elle est au maximum de 521 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Un autre impact du calcium se situe au niveau de la vitesse de nucléation et de la vitesse linéaire de croissance cristalline. A partir des figures 4.10 et 4.19, on obtient la figure 4.20 :

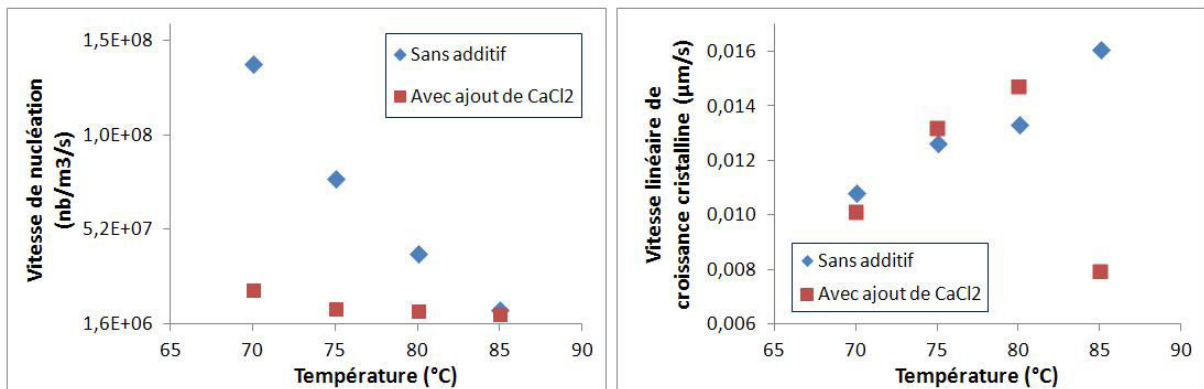


FIGURE 4.20 – Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline des essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec et sans ajout de calcium

Les résultats montrent à iso température que l'ajout de calcium entraîne une diminution importante de la vitesse de nucléation. Une explication serait liée à la nucléation secondaire qui est un phénomène très important lors de la cristallisation du bicarbonate de sodium. En présence de calcium, les cristaux sont plus compacts et plus réguliers comparés à ceux produits sans additif. Ainsi, les cristaux engendrent beaucoup moins de nucléation secondaire, d'où les résultats obtenus. En revanche entre 70 °C et 80 °C l'effet du calcium sur la vitesse linéaire de croissance cristalline est peu marqué. La vitesse de croissance reste globalement la même à 70 °C et 75 °C, tandis qu'à 80 °C, elle est un peu plus élevée si on ajoute du calcium. Quand on passe aux essais réalisés à 85 °C, on observe

une diminution importante de la vitesse linéaire de croissance cristalline. Cela provient du fait qu'en présence de calcium, à 85°C, la production de cristaux est faible et la teneur en calcium dans les cristaux est très élevée. Il est fort probable que cette teneur élevée en calcium dans les cristaux ralentisse fortement la vitesse linéaire de croissance cristalline de faces spécifiques du cristal donnant des formes allongées.

4.5.5 Bilan en calcium

Afin de vérifier la fiabilité des mesures en calcium dans le produit fini et en solution, le bilan en calcium des essais précédents est réalisé. Pour effectuer un bilan en calcium complet, l'analyse de la teneur en calcium dans les cristaux et dans la solution de sortie est effectuée. Ensuite, il faut connaître les débits massiques de la phase solide et de la phase liquide. Pour les bilans, on suppose qu'il n'y a pas de variation de volume au sein du réacteur. Ainsi, le débit volumique à l'entrée est égal au débit volumique de sortie : 1,92 L.h⁻¹. De plus, il faut tenir compte de la masse de CO₂ consommée par la réaction de carbonatation. Les différentes valeurs sont résumées dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13 – Résumé des analyses calcium pour les 4 expériences

Paramètres	Unités	70°C	75°C	80°C	85°C
Débit alimentation	g.h ⁻¹	2200	2200	2200	2200
CO ₂ consommé	g.h ⁻¹	171	162	138	111
Débit sortie cristaux	g.h ⁻¹	263	226	142	52
Débit sortie liquide	g.h ⁻¹	2108	2134	2196	2259
Calcium dans les cristaux	ppm	105	120	190	390
Calcium dans la solution de sortie	ppm	2,3	2,9	1,0	4,5
Calcium ajouté à l'entrée	ppm	10,5	10,5	10,5	10,5

Le débit massique en calcium en entrée est égal à :

$$\dot{m}_{\text{calcium,alim}} = [\text{Calcium}]_{\text{entrée}} \cdot Q_{\text{massique,solution,alim}} \quad (4.19)$$

Le débit massique en calcium en sortie est égal à :

$$\dot{m}_{\text{calcium,sortie}} = [\text{Calcium}]_{\text{cristaux}} \cdot Q_{\text{massique,cristaux}} + [\text{Calcium}]_{\text{solution}} \cdot Q_{\text{massique,solution,sortie}} \quad (4.20)$$

L'application des équations 4.19 et 4.20 permet de calculer les débits en calcium à l'entrée et à la sortie et de voir le pourcentage d'écart entre les deux. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.14 :

Tableau 4.14 – Résumé des analyses calcium pour les 4 expériences

Paramètres	Unités	70°C	75°C	80°C	85°C
Calcium en entrée	mg.h ⁻¹	29,7	29,7	29,7	29,7
Calcium en sortie	mg.h ⁻¹	32,5	33,3	29,2	29,9
Écart	mg.h ⁻¹	+2,8	+3,6	-0,5	+0,2
Écart	%	9,3	12,1	1,8	0,8

Pour les 4 essais, on constate que les mesures du calcium donnent un écart entre l'entrée et la sortie compris entre 1 et 12 %. Sachant qu'il subsiste une incertitude de l'ordre du ppm sur les mesures, on peut considérer que le bilan calcium boucle bien pour les 4 expériences.

4.5.6 Effet de la source de calcium

Après avoir analysé l'effet de l'ajout d'ions calcium sur la cristallisation du bicarbonate de sodium, nous étudions maintenant l'effet de la source de calcium, c'est-à-dire que nous allons injecter du calcium dans le réacteur sous différentes formes, mais dans les mêmes proportions.

Expériences réalisées

Les différentes sources utilisées sont les suivantes :

- CaCl₂ (solution aqueuse 1M) ;
- CaCO₃ (poudre CCP, structure cristalline calcite, 98 %) ;
- saccharate de calcium (poudre 98,5 % calculé sur produit sec) ;
- gluconate de calcium (poudre anhydre 99 %) ;
- citrate de calcium tétrahydrate (poudre 98 % calculé sur produit sec).

Chaque additif est mis en suspension dans un réacteur thermostaté contenant une solution de carbonate de sodium. Cette suspension, qui est maintenue sous agitation, est envoyée dans le réacteur MSMPR à l'aide d'une pompe péristaltique dédiée. En complément des essais avec les 5 sources de calcium, un sixième essai dit "blanc" est réalisé sans ajout d'additif.

Comme pour les séries d'expériences précédentes, on utilise une solution de carbonate de sodium préparée à partir de NaOH de haute pureté et de CO₂. La quantité d'additif utilisée est beaucoup plus importante que précédemment : 70 ppm contre 13,5 ppm. Cela permet de pouvoir étudier, parallèlement, l'influence de la quantité d'additif avec l'essai où du CaCl₂ est ajouté.

Les conditions opératoires des 6 essais réalisés sont résumées dans le tableau 4.15.

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.15 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium provenant de différentes sources

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration initiale en Na ₂ CO ₃	g.L ⁻¹	220
Débit de CO ₂	NL.min ⁻¹	1,2
% de CO ₂	%	100
Consigne thermocryostat	°C	71
Température milieu réactionnel	°C	70
Durée totale de l'expérience	min	500
Ajout de calcium	ppm	70
Vitesse d'agitation	min ⁻¹	1 000
Source de calcium		varie selon l'essai

Résultats obtenus

Dans les tableaux 4.16 et 4.17 sont rassemblés les résultats des mesures effectuées sur le produit fini.

Tableau 4.16 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 1)

Paramètres	Unités	Sans additif	CaCl ₂	CaCO ₃
MES	g.L ⁻¹	94	90	91
% Na ₂ CO ₃	% massique	6,0	6,1	6,1
Facteur de forme volumique		0,15	0,59	0,65
Mv app non tassée	kg.m ⁻³	370	1150	1080
D50 tamisage	μm	215	200	235
Calcium dans les cristaux	ppm	0	308	346

Tableau 4.17 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 2)

Paramètres	Unités	C ₆ H ₈ CaO ₈	C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂
MES	g.L ⁻¹	88	87	95
% Na ₂ CO ₃	% massique	6,2	6,3	5,9
Facteur de forme volumique		0,57	0,72	1,97
Mv app non tassée	kg.m ⁻³	1110	1080	390
D50 tamisage	μm	180	160	55
Calcium dans les cristaux	ppm	347	556	478

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Les photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec différentes sources de calcium et différents grossissements sont présentées dans les figures 4.21 et 4.22. Les distributions granulométriques obtenues par tamisage sont regroupées sur la figure 4.23. Enfin, les résultats des calculs des vitesses de nucléation et des vitesses linéaire de croissance cristalline sont synthétisés dans le tableau 4.18.

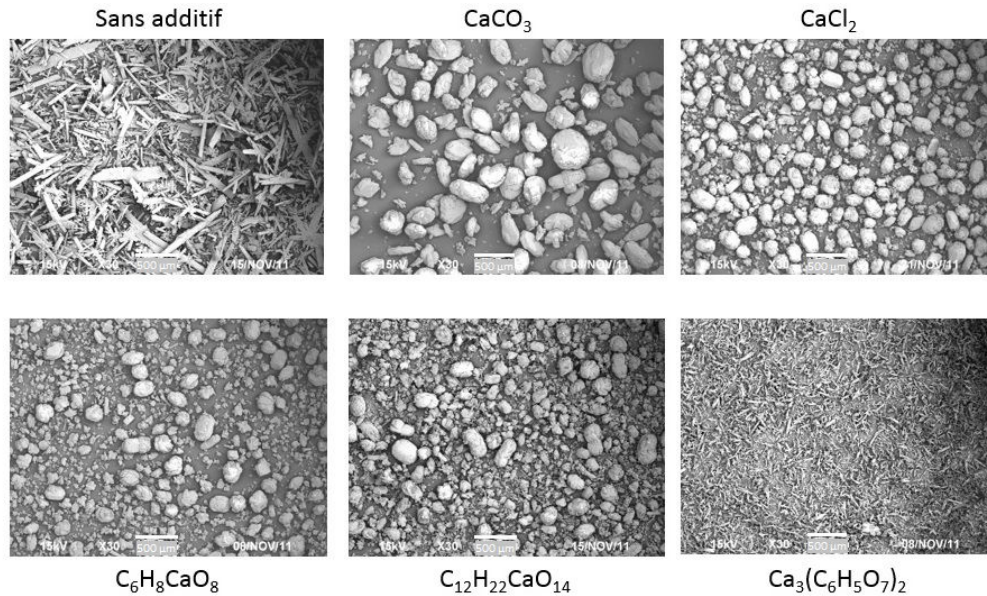


FIGURE 4.21 – Images MEB des essais MSMPR réalisés avec ajout de calcium provenant de différentes sources, zoom x30

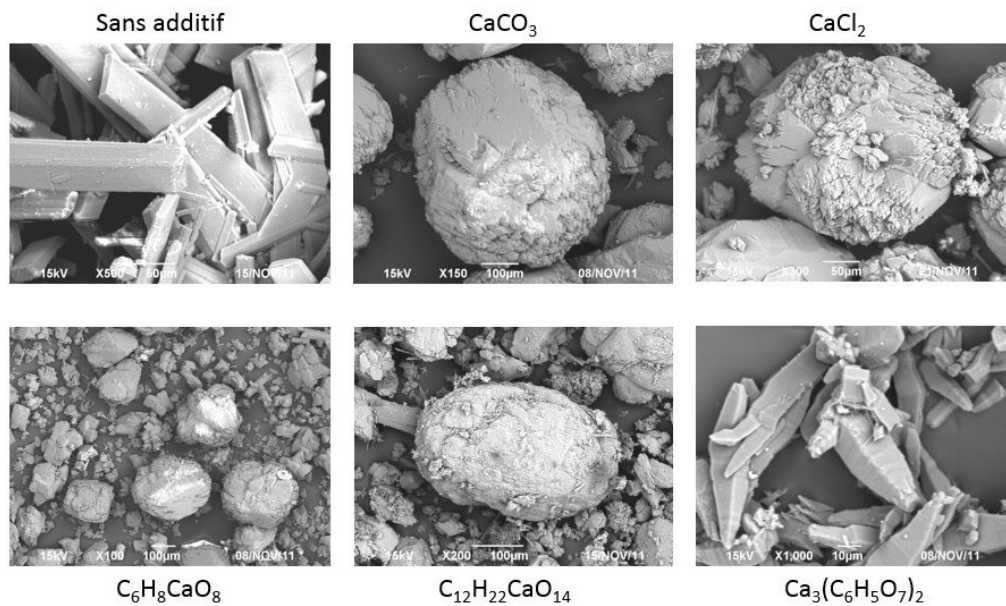


FIGURE 4.22 – Images MEB des essais MSMPR réalisés avec ajout de calcium provenant de différentes sources, zoom variable

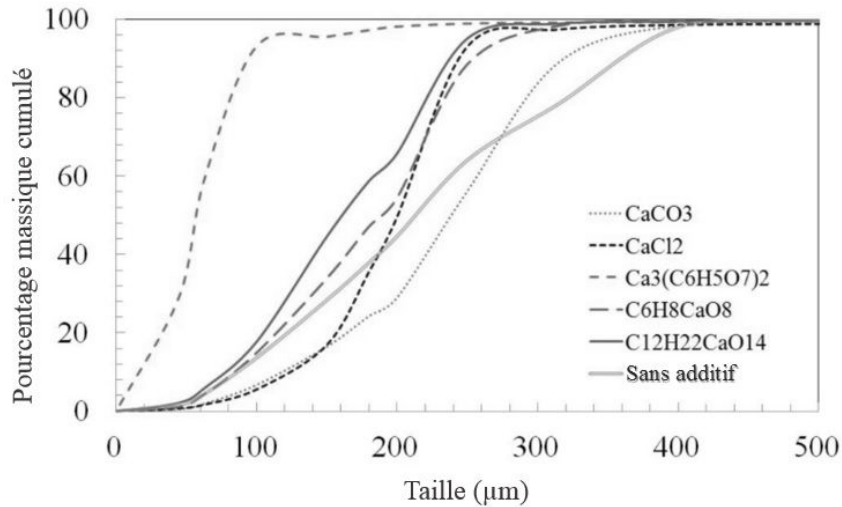


FIGURE 4.23 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources

Tableau 4.18 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 3)

Additifs	Vitesses de nucléation	Vitesses de croissance cristalline
	no.m ⁻³ .s ⁻¹	m.s ⁻¹
Sans additif	8,16.10 ⁷	1,22.10 ⁻⁸
CaCO ₃	1,00.10 ⁷	1,40.10 ⁻⁸
CaCl ₂	1,35.10 ⁷	1,28.10 ⁻⁸
C ₆ H ₈ CaO ₈	2,65.10 ⁷	1,08.10 ⁻⁸
C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄	3,28.10 ⁷	8,99.10 ⁻⁹
Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂	1,83.10 ⁸	3,56.10 ⁻⁹

Interprétations

Les résultats obtenus montrent tout d'abord qu'en fonction de la source de calcium, on n'obtient pas du tout la même morphologie des cristaux. En effet, les photographies MEB (figure 4.21) indiquent que l'on a des morphologies et des tailles de cristaux très différentes. Tous les essais avec du calcium, excepté le citrate de calcium, donnent des cristaux avec globalement la même taille et la même morphologie qui est sensiblement sphérique. En revanche, l'essai sans additif conduit à la formation de cristaux en forme de plaquettes et celui avec le citrate de calcium à la production de cristaux de petite taille. En zoomant sur les cristaux (figure 4.22), on remarque qu'avec le citrate de calcium, les cristaux sont petits et ont une morphologie très particulière proche de la bipyramide.

Ces différences de morphologie se voient au niveau du facteur de forme volumique. Il va de 0,15 pour l'essai sans additif à 1,97 pour l'essai avec du citrate de calcium. Pour les 4 autres essais, il est relativement constant variant entre 0,59 et 0,72. Les observations

de différence de taille se confirment par l'analyse des distributions de taille (figure 4.23). Dans le cas du citrate de calcium, les cristaux sont plus petits avec un D50 de 55 μm , tandis que dans les autres cas, le D50 est compris entre 160 et 235 μm .

Un autre impact de cette différence de morphologie concerne la masse volumique apparente non tassée. Elle est très faible pour les essais sans additif et avec citrate de calcium, respectivement 370 et 390 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ces résultats s'expliquent par la morphologie peu compacte des cristaux dans les 2 cas. Pour les 4 autres additifs, elle est beaucoup plus importante, variant de 1080 à 1150 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, car les cristaux sont plus compacts à tendance sphérique.

Concernant les autres résultats, la source de calcium n'influence pas le taux de conversion comme cela a déjà été montré précédemment. On obtient une concentration en Na_2CO_3 en solution d'environ 6 % massique pour l'ensemble des essais et une concentration en MES d'environ 90 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Au niveau de la concentration en calcium dans les cristaux, elle est comprise entre 308 et 347 ppm pour les essais avec CaCl_2 , CaCO_3 et $\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_8$. Pour les deux autres additifs, elle est plus importante : 478 ppm pour le $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ et 556 ppm pour le $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14}$. Cela signifie que sous ses deux formes, le calcium est mieux intégré dans les cristaux en cours de croissance.

Enfin le dernier point étudié est l'influence sur la vitesse de nucléation et la vitesse linéaire de croissance cristalline (tableau 4.18). La vitesse de nucléation est la plus élevée dans le cas du citrate de calcium atteignant $1,8\cdot 10^8 \text{ no}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Les 4 autres additifs donnent des vitesses de nucléation du même ordre de grandeur comprises entre $1,0\cdot 10^7$ et $3,3\cdot 10^7 \text{ no}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Enfin, l'essai réalisé sans additif conduit à une vitesse de nucléation intermédiaire de $8,2\cdot 10^7 \text{ no}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Concernant les vitesses linéaires de croissance cristalline, la vitesse la plus faible est celle de l'essai avec du citrate de calcium $0,36\cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les autres additifs donnent des vitesses linéaires de croissance cristalline qui sont relativement du même ordre de grandeur entre $0,90\cdot 10^{-8}$ et $1,40\cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainsi, l'ajout de 70 ppm de calcium sous la forme de citrate de calcium engendre une forte nucléation. La conséquence est la production d'une grande quantité de cristaux de petite dimension.

Concernant les 4 autres sources de calcium, en terme de taille moyenne des cristaux de masse volumique apparente non tassée les meilleurs additifs sont le CaCl_2 et le CaCO_3 . Concernant les 4 autres sources de calcium, celles permettant la production de cristaux de NaHCO_3 avec le D50 le plus important sont le CaCl_2 et le CaCO_3 respectivement 200 et 235 μm tandis que pour les deux autres sources, le D50 est plus faible à environ 160-180 μm . Au niveau de la masse volumique apparente non tassée un additif à base de calcium se démarque des autres il s'agit du CaCl_2 avec une valeur de 1150 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ alors qu'on stagne à 1080-1110 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ avec les trois autres additifs. Ainsi, d'un point de vue taille des cristaux et masse volumique apparente non tassée nous pouvons considérer que deux additifs se démarquent : le CaCl_2 et le CaCO_3 . Ces additifs ont un autre avantage au point de vue industrielle au niveau du prix car ils sont économiquement bon marché.

Enfin, il faut relativiser ces résultats car les ions associés au calcium peuvent aussi avoir une influence sur la cristallisation du bicarbonate de sodium, même si on pense que leur rôle principal est de complexer le calcium en solution.

4.5.7 Répartition du calcium dans les cristaux

Les différentes séries d'expériences ont montré que si du calcium est ajouté dans le milieu réactionnel, on retrouve une grande quantité de ces ions calcium dans les cristaux de NaHCO_3 . L'objectif est de savoir si les ions calcium sont répartis de manière homogène dans les cristaux ou si leur concentration varie entre le centre et l'enveloppe externe du cristal.

Validation de la méthode

La première étape consiste à effectuer un essai de solubilisation partielle sur des cristaux de NaHCO_3 ayant tous une taille similaire. Pour cela, on tamise entre 315 et 400 μm des cristaux de NaHCO_3 provenant de la société Novacarb. Une fois notre échantillon tamisé obtenu, on mesure précisément une masse de cristaux d'environ 100 g que l'on place dans un bêcher sous agitation contenant environ 1 litre d'eau déminéralisée. On laisse le système sous agitation un temps suffisant pour dissoudre partiellement les cristaux. Ensuite, les cristaux sont filtrés sur un système de filtration équipé d'une membrane 0,45 μm et rincés avec 50 mL d'eau déminéralisé. Les analyses et mesures réalisées sont les suivantes :

- masse des cristaux avant et après la dissolution partielle ;
- concentration en calcium dans les cristaux avant et après la dissolution partielle ainsi que dans l'eau de dissolution (voir tableau 4.19) ;
- distribution de taille des cristaux par granulométrie laser avant et après la dissolution partielle (voir figure 4.24) ;
- concentration en calcium dans l'eau de dissolution.

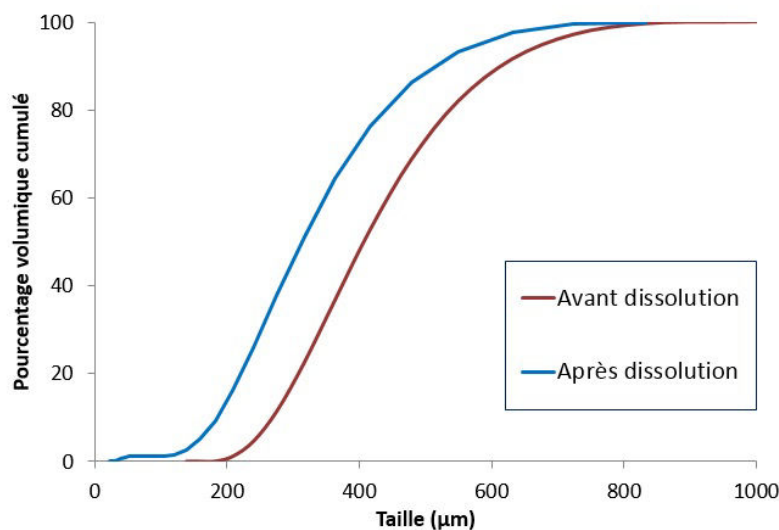


FIGURE 4.24 – Evolution de la distribution de taille (granulométrie laser) avant et après la dissolution partielle des cristaux de NaHCO_3

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.19 – Analyses calcium sur un essai de dissolution partielle de cristaux de NaHCO_3

Phases analysées	Masses	Concentrations en calcium
	g	ppm
Cristaux avant dissolution	100	93,0
Cristaux non dissouts	26	107,0
Phase liquide finale	1124	5,5

L'analyse de la distribution de taille (figure 4.24) montre que la dissolution n'influe pas l'allure de la distribution de taille mais seulement la taille des cristaux. Cela signifie que les cristaux sont tous dissous de manière relativement homogène, ce qui est nécessaire pour que cette étude soit valable.

Ensuite, si on étudie le bilan de matière, la phase liquide contient : l'eau initiale ayant servi à la dissolution, les cristaux dissous et l'eau de rinçage (environ 50 mL). On calcule la quantité de calcium initialement introduite par les cristaux et celles après dissolution dans les cristaux restants et dans l'eau de dissolution :

en entrée : $0,1 \times 93 = 9,3$ mg de calcium

en sortie : $0,026 \times 107 + 1,124 \times 5,5 = 9,0$ mg de calcium

Le bilan boucle à 4 %, ce qui signifie que les mesures de calcium sont fiables.

Ainsi, cela montre que la méthode utilisée pour dissoudre partiellement les cristaux est adaptée à notre étude.

Expériences réalisées

Pour cette étude, on réalise une dissolution partielle d'une population donnée de cristaux, et on analyse la fraction solide résiduelle que l'on compare à la teneur globale en calcium dans la population initiale.

On prépare par tamisage deux échantillons d'environ 600 g de cristaux de NaHCO_3 provenant d'un autre lot de production de Novacarb. Le premier échantillon est composé de cristaux dont la taille est comprise entre 200 et 250 μm et le deuxième entre 250 et 315 μm . La concentration en calcium dans les cristaux des deux fractions est égale à 85 ppm. Pour réaliser cette dissolution partielle, une masse fixe de 100 g de cristaux est plongée dans un bêcher sous agitation contenant 1 litre d'eau déminéralisée. En fonction du temps de mélange, les cristaux sont plus ou moins dissous. Ensuite, les cristaux sont filtrés sur un système de filtration équipé d'une membrane 0,45 μm et rincés avec 50 ml d'eau déminéralisé. Les analyses et mesures réalisées sont les suivantes :

- masse des cristaux avant et après la dissolution partielle ;
- concentration en calcium dans les cristaux avant et après la dissolution partielle ;
- distribution de taille des cristaux par granulométrie laser avant et après la dissolution partielle.

Pour chaque échantillon, 5 dissolutions plus ou moins importantes sont réalisées. L'objectif est de dissoudre entre 75 % et 95 % de l'enveloppe extérieure du cristal.

Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont synthétisés sur la figure 4.25 où la concentration en calcium dans les cristaux partiellement dissous est exprimée en fonction du pourcentage de dissolution des cristaux :

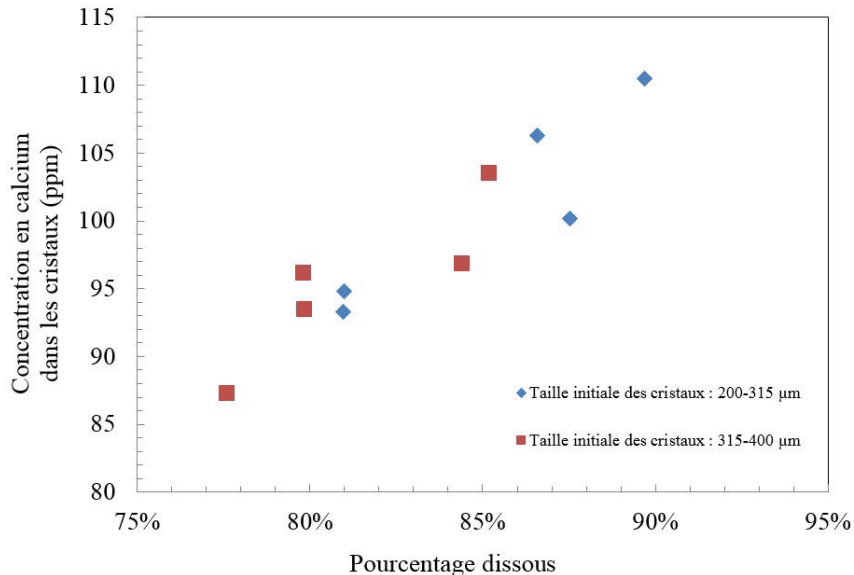


FIGURE 4.25 – Évolution de la concentration en calcium des cristaux de NaHCO_3 en fonction du pourcentage de dissolution (concentration initiale moyenne avant dissolution : 85 ppm)

Interprétations

En analysant les résultats obtenus sur la figure 4.25, on constate que la concentration en calcium dans les cristaux restant augmente avec le pourcentage de dissolution pour les 2 échantillons. Cela signifie que plus on s'approche du centre du cristal et plus on est concentré en calcium. L'explication provient du fait que les petits cristaux en croissance possèdent un coefficient de transfert de masse vis à vis des ions calcium en solution plus important que les gros cristaux. C'est pourquoi, au fur et à mesure de leur croissance, les cristaux incorporent de moins en moins de calcium, car ce coefficient de transfert diminue. La finalité est l'obtention d'un gradient de concentration en ions calcium entre le centre du cristal et la couche externe. Pour vérifier cette explication, nous allons étudier le coefficient de transfert de masse du calcium vers les cristaux de bicarbonate de sodium.

4.5.8 Coefficient de transfert du calcium

Nous avons pu voir que le calcium n'est pas réparti de manière homogène dans les cristaux. En effet, la concentration est plus importante dans le centre du cristal et décroît quand elle se dirige vers l'enveloppe extérieure. Pour expliquer ce phénomène, nous allons étudier l'évolution du coefficient de transfert de matière du calcium vers les cristaux de bicarbonate de sodium lors de la croissance.

L'équation du coefficient de transfert de matière est la suivante [11] :

$$\frac{k_d \cdot L}{D} = 2 + 0,52 \left(\frac{\rho_{sol} \cdot L_e^{4/3} \cdot \epsilon^{1/3}}{\mu_{sol}} \right)^{0,52} \left(\frac{\mu}{\rho_{sol} \cdot D} \right)^{0,33} \quad (4.21)$$

Où :

- k_d est le coefficient de transfert global de matière ;
- L est la taille de la particule ;
- L_e est le diamètre équivalent du cristal ;
- D est la diffusivité dans la couche limite ;
- μ_{sol} est la viscosité de la solution ;
- ρ_{sol} est la masse volumique de la solution ;
- ϵ est la puissance spécifique.

Les valeurs utilisées sont les suivantes :

- on simplifie en supposant que L est égal à L_e (m) ;
- D est égal à $1.10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ car il s'agit d'ions en phase liquide ;
- μ_{sol} est égal à la viscosité de l'eau $1.10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$;
- ρ_{sol} est égal à $1150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- ϵ est égal à $3,32 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Pour rappel l'équation permettant de calculer ϵ est :

$$\epsilon = \frac{N_p \cdot N^3 \cdot d^5}{V} \quad (4.22)$$

Il est ainsi possible de calculer l'évolution de k_d en fonction de la taille des cristaux de bicarbonate de sodium. Les résultats sont présentés sur la figure 4.26.

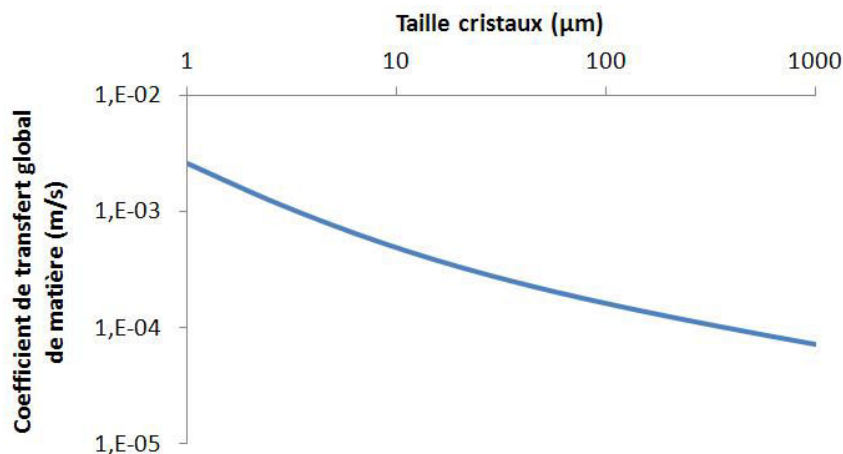


FIGURE 4.26 – Evolution de k_d en fonction de la taille des cristaux

La figure 4.26 montre que la valeur de k_d diminue quand la taille des cristaux de bicarbonate de sodium augmente. Cela signifie que les ions calcium diffusent plus lentement vers les cristaux au fur et à mesure qu'ils grossissent. C'est pourquoi le centre des cristaux de NaHCO_3 est plus concentré en calcium par rapport à l'enveloppe extérieure.

4.6 Cristallisation du NaHCO_3 en présence de NaPSS

Après avoir étudié l'effet du calcium sur la cristallisation du bicarbonate de sodium, nous nous intéressons maintenant à l'effet d'un autre additif, le polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS).

4.6.1 Effet d'un ajout de NaPSS

Cet additif, dont l'effet a été étudié dans une publication [48], permet d'améliorer la morphologie des cristaux de NaHCO_3 en les rendant plus compacts. Cependant, la publication a seulement présenté l'effet de cet additif lors de la cristallisation par refroidissement d'une solution saturée de NaHCO_3 . Or, dans l'étude présente, la force motrice de la cristallisation provient de la réaction chimique de transformation de Na_2CO_3 en NaHCO_3 . Pour vérifier l'efficacité de cet additif, un essai est réalisé sur le réacteur ouvert MSMPR.

Expérience réalisée

Une expérience est réalisée en réacteur MSMPR avec les conditions opératoires rassemblées dans le tableau 4.20 :

Tableau 4.20 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec du NaPSS

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Débit de CO_2	Nl.min^{-1}	1,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	81,5
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	80
Durée totale de l'expérience	mn	500
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000
Concentration NaPSS	ppm	10

Résultats obtenus

Les photographies des cristaux de NaHCO_3 obtenus sont présentées sur la figure 4.27. Les résultats de l'expérience sont comparés à ceux obtenus dans des conditions similaires sans NaPSS à 80°C (voir tableau 4.9) et synthétisés dans le tableau 4.21.

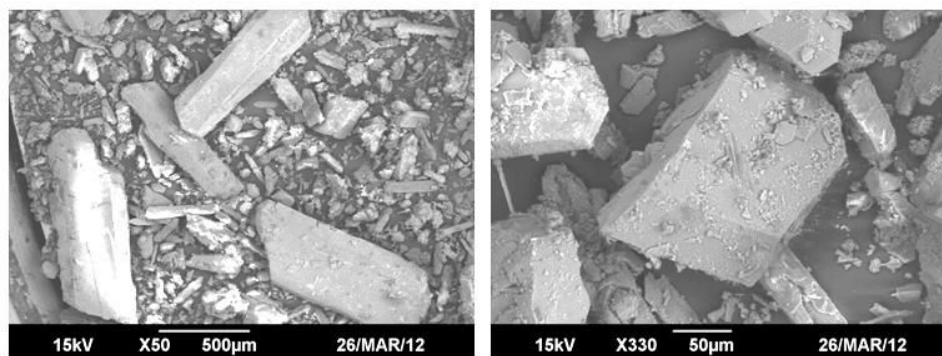


FIGURE 4.27 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de NaPSS avec le réacteur MSMPR

Tableau 4.21 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR sans et avec ajout de NaPSS

Paramètres	Unités	Sans NaPSS	Avec NaPSS
MES	g.L^{-1}	79	78
% Na_2CO_3	% massique	5,5	5,6
Facteur de forme volumique		0,19	1,31
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	441	1030
D50 tamisage	μm	221	330

Interprétations

On constate (figure 4.27) que les cristaux produits ont une morphologie très régulière et bien définie contrairement à un essai sans additif. Cela confirme que cet additif permet, dans nos conditions de fonctionnement, une amélioration de la morphologie des cristaux.

Par rapport au même essai sans additif, on ne constate pas de changement sur la concentration en Na_2CO_3 et en MES qui restent respectivement à environ 5,5 % et 79 g.L^{-1} . Par conséquent, cet additif n'influence pas, à cette concentration, la conversion de Na_2CO_3 en NaHCO_3 . En revanche, au niveau du facteur de forme volumique, on passe de 0,19 sans additif à 1,31 avec du NaPSS. Cela provient du changement important de morphologie des cristaux de NaHCO_3 . Ce changement se répercute aussi sur la mesure de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 441 à 1030 kg.m^{-3} quand du NaPSS est ajouté.

4.6.2 Effet d'un ajout de calcium et de NaPSS

Nous avons vu précédemment l'effet positif d'un ajout de NaPSS seul et du calcium seul. Or, industriellement, on a toujours la présence de calcium dans le procédé de cristallisation du bicarbonate de sodium. Par conséquent, dans une optique d'utilisation dans l'industrie du NaPSS, il faut étudier l'effet du NaPSS combiné à celui du calcium.

Expériences réalisées

Les essais réalisés avec seulement un ajout de calcium ont montré que la température optimale de cristallisation se situait vers 75-80 °C. Par conséquent pour tester le mélange combiné de calcium et de NaPSS, la même température est visée. Concernant la concentration en NaPSS, pour le premier essai, elle sera de l'ordre de grandeur de la concentration en calcium ne sachant pas où se situe l'optimum. Afin de tester l'effet d'un ajout simultané de NaPSS et de calcium, le même essai est réalisé avec uniquement du calcium. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 4.22 :

Tableau 4.22 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec du NaPSS et du calcium

Paramètres	Unités	Ca	Ca + NaPSS
Concentration initiale en Na ₂ CO ₃	g.L ⁻¹	220	220
Débit de CO ₂	NL.min ⁻¹	2,0	2,0
% de CO ₂	%	100	100
Consigne thermocryostat	°C	81,5	81,5
Température milieu réactionnel	°C	80	80
Durée totale de l'expérience	min	500	500
Vitesse d'agitation	min ⁻¹	1 000	1 000
Concentration NaPSS	ppm	0	7,5
Concentration calcium	ppm	8	8

Résultats obtenus

Les distributions de taille obtenues par tamisage sont présentées sur la figure figure 4.28. Les analyses effectuées sur le produit fini sont synthétisées dans le tableau 4.23. Enfin, les photographies des cristaux de NaHCO₃ réalisées au MEB avec différents grossissements sont regroupées sur la figure 4.29.

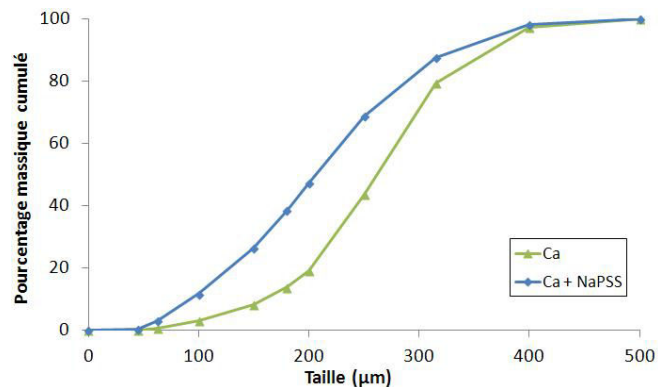


FIGURE 4.28 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés avec Ca ou Ca + NaPSS

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.23 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de Ca ou Ca + NaPSS

Paramètres	Unités	Ca	Ca + NaPSS
MES	g.L^{-1}	79	80
% Na_2CO_3	% massique	5,6	5,5
Facteur de forme volumique		0,47	0,67
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	1091	1087
D50 tamisage	μm	261	206
Calcium dans les cristaux	ppm	94	93
NaPSS dans les cristaux	ppm	0	70
Vitesse nucléation	$\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$1,4.10^6$	$1,4.10^7$
Vitesse croissance cristalline	m.s^{-1}	$1,58.10^{-8}$	$1,25.10^{-8}$

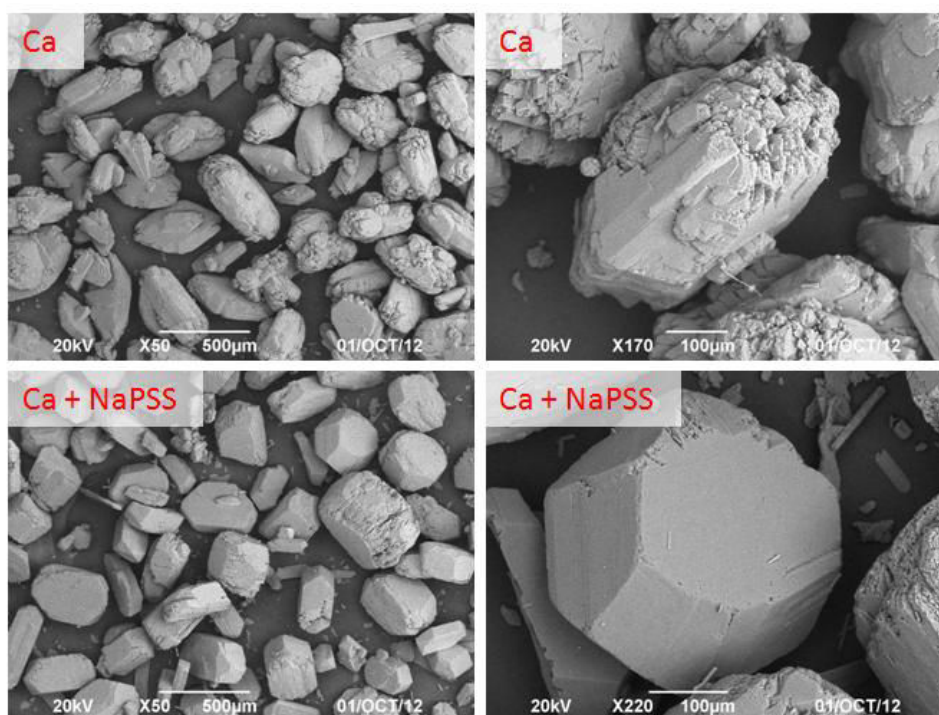


FIGURE 4.29 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de Ca et Ca + NaPSS avec le réacteur MSMPR

Interprétations

L'observation des cristaux obtenus pour les deux essais (figure 4.29) montre que les cristaux sont relativement compacts. La différence se situe sur l'aspect des faces des cristaux. Dans le cas de l'essai avec le calcium seul, les différentes faces des cristaux sont plutôt "accidentées". A l'inverse, l'essai avec le mélange calcium et NaPSS favorise l'obtention de cristaux avec des faces lisses et des arêtes bien définies.

Concernant la taille des cristaux, le mélange calcium + NaPSS produit des cristaux plus petits que le calcium seul. Cela se confirme en étudiant les distributions de taille (figure 4.28). Dans le cas du calcium seul le D50 est de 261 μm , tandis que pour le mélange calcium + NaPSS le D50 est seulement de 206 μm .

Pour les autres résultats, on ne constate pas de différences, notamment sur la masse volumique apparente non tassée. La modification de l'aspect des faces des cristaux n'est pas suffisante pour avoir une influence significative contrairement à ce que l'on pourrait penser. Avec le mélange calcium + NaPSS, les arêtes très marquées ne permettent pas aux cristaux de bien s'agencer entre eux. C'est pourquoi on retrouve les mêmes valeurs de masse volumique apparente non tassée.

4.6.3 Optimisation de la composition du mélange calcium et NaPSS

On a vu précédemment qu'un mélange calcium + NaPSS permet la production de cristaux avec des faces bien lisses et des arêtes très prononcées. Partant de ce constat, il faut diminuer la quantité de NaPSS pour réduire son effet sur les arêtes, afin d'obtenir des formes de cristaux plus arrondies. De cette manière, les cristaux s'agenceraient mieux entre eux et cela aurait pour effet d'augmenter la masse volumique apparente non tassée. L'objectif de ces essais est de trouver les conditions opératoires optimales pour augmenter encore la masse volumique apparente non tassée.

Expériences réalisées

Au niveau des différentes variables, certains paramètres comme la concentration en calcium dans les cristaux est fixe. Pour maintenir cette concentration fixe, il faut, en fonction des paramètres opératoires comme la température, ajuster la quantité d'additif injectée dans le réacteur ouvert MSMPR. Les 2 paramètres opératoires qui varient pour cette série d'essais sont la quantité injectée en NaPSS et la température du réacteur MSMPR. Les conditions opératoires des différentes expériences sont résumées dans le tableau 4.24.

Tableau 4.24 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium et NaPSS

Paramètres	Unités	Expériences A B C
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Débit de CO_2	NL.min^{-1}	2,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	81,5 - 81,5 - 76
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	80 - 80 - 75
Durée totale de l'expérience	min	500
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000
Concentration NaPSS	ppm	7,5 - 2,5 - 7,5
Concentration calcium	ppm	8 - 8 - 11

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Résultats obtenus

Les photographies MEB avec différents grossissements cristaux de NaHCO_3 issus des différentes expériences sont présentées sur la figure 4.30. Les courbes de distribution de taille obtenues par tamisage sont regroupées sur la figure 4.31 Pour finir les résultats des mesures effectuées sur le produit fini sont présentés dans le tableau 4.25.

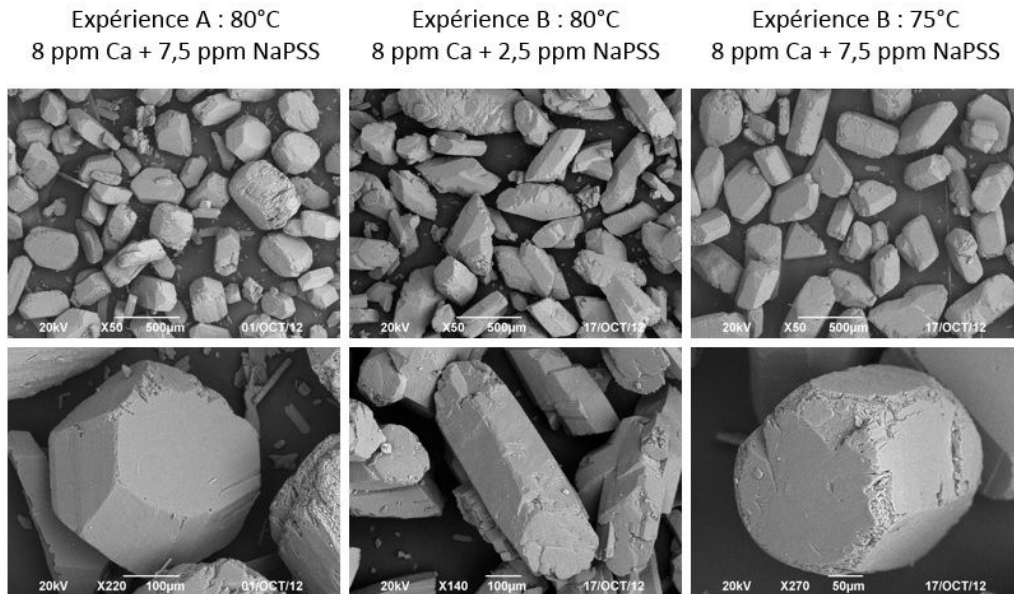


FIGURE 4.30 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de Ca + NaPSS avec le réacteur MSMPR

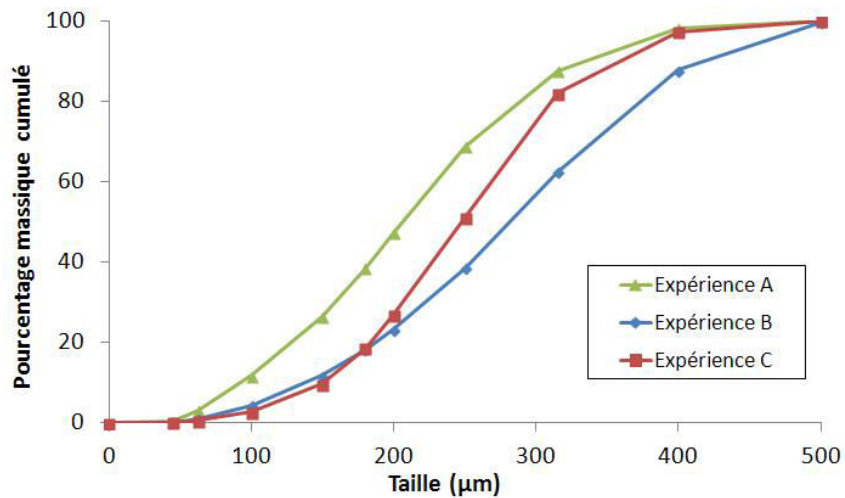


FIGURE 4.31 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés avec Ca + NaPSS

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE
SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Tableau 4.25 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium + NaPSS

Paramètres	Unités	A	B	C
MES	g.L ⁻¹	80	76	112
% Na ₂ CO ₃	% massique	5,6	5,7	4,2
Facteur de forme volumique		0,67	0,46	0,53
Mv app non tassée	kg.m ⁻³	1087	1157	1213
D50 tamisage	μm	206	279	249
Calcium dans les cristaux	ppm	93	126	106
NaPSS dans les cristaux	ppm	70	18	53
Vitesse nucléation	no.m ⁻³ .s ⁻¹	1,4.10 ⁷	6,5.10 ⁶	8,8.10 ⁶
Vitesse croissance cristalline	m.s ⁻¹	1,25.10 ⁻⁸	1,80.10 ⁻⁸	1,56.10 ⁻⁸

Interprétations

Dans un premier temps, on compare les expériences A et B où la seule variable est la quantité de NaPSS ajoutée. Entre les 2 essais, la quantité de NaPSS est réduite par 3. La première conséquence est une réduction de la quantité de NaPSS dans le produit fini qui passe de 70 à 18 ppm. Cela signifie que, tout comme pour le calcium, plus on ajoute d'additif dans le réacteur ouvert MSMPR et plus les cristaux concentrent l'additif. L'autre conséquence est une modification de la morphologie des cristaux de NaHCO₃. En réduisant la quantité d'additif on produit des cristaux avec une morphologie plus arrondie comme le montre la figure 4.30. En effet, ce changement contribue à une augmentation de la masse volumique apparente qui passe de 1087 à 1157 kg.m⁻³. De plus, en étudiant les distributions de taille (figure 4.31), on constate une augmentation de la taille moyenne des cristaux en réduisant la quantité de NaPSS. Le D50 passe en effet de 206 μm à 279 μm. Comme on a une diminution par 2 de la vitesse de nucléation, cela engendre une augmentation de 40 % de la vitesse linéaire de croissance cristalline comme le montre le tableau 4.25. Il est aussi à constater qu'avec moins de NaPSS, on incorpore plus de calcium dans les cristaux, phénomène pour lequel il est difficile d'apporter une explication. Toutefois, des faces moins lisses et des arêtes moins marquées peuvent contribuer à incorporer plus de calcium.

Comparons maintenant l'expérience A et l'expérience C où la variable est la température. Cette fois ci, on a étudié l'effet d'une diminution de la température de 80 °C à 75 °C. La quantité de NaPSS ajoutée est maintenue constante tandis que celle en calcium est augmentée de 8 ppm à 11 ppm. L'objectif est de maintenir une concentration en calcium dans les cristaux d'environ 100 ppm. Comme une diminution de la température engendre une augmentation des MES, il faut par conséquent ajouter plus de calcium. En étudiant la morphologie des cristaux (figure 4.30), on constate qu'à 75°C, les cristaux sont plus arrondis avec des arêtes moins marquées. Cela engendre une augmentation très sensible de la masse volumique apparente qui passe de 1087 à 1213 kg.m⁻³. De plus, les cristaux sont moins concentrés en NaPSS car la teneur passe de 70 à 53 ppm. L'augmentation de la concentration en MES engendre cette diminution de la teneur en NaPSS. L'autre

conséquence de la diminution de température est une augmentation de la taille des cristaux (figure 4.31). Malgré une augmentation de la concentration en MES à 75 °C, on observe une baisse de la vitesse de nucléation qui est liée à l'augmentation de la taille des cristaux. L'obtention de cristaux plus gros est confirmé par une vitesse linéaire de croissance cristalline plus importante à 75°C.

En résumé, si on compare les expériences A, B et C, on constate que la température et la quantité de NaPSS ajoutée jouent un rôle important sur la morphologie cristalline, tout comme la quantité de calcium ajoutée. En injectant trop de NaPSS, on aura la production de cristaux avec des faces trop lisses et des arêtes trop prononcées. Au niveau de la concentration en NaPSS dans les cristaux, la valeur de 50 ppm semble être un bon compromis malgré le faible nombre d'essais expérimentaux. Ce paramètre mériterait encore d'être affiné. Concernant la température de cristallisation, une température de 75 °C par rapport à 80 °C permet de produire plus de cristaux avec une meilleure morphologie plus "sphérique". Ainsi, une température de 75°C est préférable en utilisant un mélange de calcium et de NaPSS savamment dosés.

4.7 Expériences en conditions industrielles

Les différents essais réalisés précédemment utilisaient une solution de carbonate de sodium synthétique préparée à partir de NaOH et de CO₂. Cela permettait d'éviter la présence involontaire et incontrôlée d'impuretés dans le réacteur ouvert MSMPR. Cependant en pratique on a toujours la présence d'impuretés car c'est une solution de carbonate de sodium de qualité industrielle qui est utilisé pour cristalliser le bicarbonate de sodium. Afin de voir l'effet de ces impuretés sur la cristallisation du bicarbonate de sodium, les essais suivants sont réalisés en utilisant comme matière première du carbonate de sodium provenant de la société Novacarb.

4.7.1 Alimentation en carbonate de sodium

Au lieu d'utiliser de la soude de très haute pureté, la matière première utilisée est constituée de carbonate de sodium solide de qualité industrielle. Dans le tableau 4.26, on retrouve les caractéristiques standard de cette poudre.

Tableau 4.26 – Analyse type de la poudre de carbonate de sodium industrielle

Paramètres	Unités	Valeurs
Apparence		Poudre blanche cristallisée
D50	μm	90
Titre	% massique	99,70
NaCl	% massique	0,13
Na ₂ SO ₄	ppm	170
Fe	ppm	4
Ca	ppm	15
Mg	ppm	9

On constate la présence d'impuretés de type inorganique comme le calcium ou encore le magnésium. Pour préparer la solution de carbonate de sodium destinée aux essais en conditions industrielles, la poudre est dissoute dans de l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'une solution avec les caractéristiques du tableau 4.1. L'objectif est d'obtenir une solution contenant 18,8 % massique en Na_2CO_3 .

Une fois cette solution préparée, il est nécessaire de la filtrer. En effet, industriellement la solution de carbonate de sodium passe sur des filtres pour éliminer les particules en suspension avant d'entrer dans les carbonateurs. Pour reproduire cette filtration, on utilise un système de filtration en ligne comprenant un porte filtre et un filtre en fibre de verre de porosité $1 \mu\text{m}$. A l'aide d'une pompe péristaltique, on fait circuler la solution de carbonate de sodium à travers ce système et on réinjecte la solution filtrée dans la cuve de dissolution. Grâce à ce système en boucle, les particules de taille supérieure à $1 \mu\text{m}$ sont éliminées.

4.7.2 Essais avec ajout de calcium

Expériences réalisées

La première série d'essais est réalisée uniquement avec ajout de calcium dans le réacteur ouvert MSMPR. Pour étudier l'influence des impuretés présentes dans le milieu industriel, il faut comparer des essais réalisées avec différentes puretés de solution carbonate de sodium :

- une solution préparée à partir de NaOH et de CO_2 ;
- une solution préparée à partir de Na_2CO_3 de qualité industrielle non filtrée ;
- une solution préparée à partir de Na_2CO_3 de qualité industrielle et filtrée à $1 \mu\text{m}$.

Afin d'étudier le seul effet de l'ajout de calcium, les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Seule la quantité en calcium ajoutée dans le réacteur ouvert MSMPR doit être ajustée, car la solution de Na_2CO_3 préparée à partir de la poudre industrielle contient déjà du calcium. Les paramètres opératoires utilisés sont ceux qui ont donné de bon résultats en terme de morphologie des cristaux, et sont résumés dans le tableau 4.27.

Tableau 4.27 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Pureté de la solution de Na_2CO_3		variable
Débit de CO_2	NL.min^{-1}	2,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	81,5
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	80
Durée totale de l'expérience	min	500
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000
Concentration calcium totale	ppm	8

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

Par le terme "concentration calcium totale", on cumule la quantité de calcium apportée par la solution industrielle de Na_2CO_3 et par la solution d'additif. En l'occurrence, lors de ces expériences, la solution industrielle de Na_2CO_3 contient 3 ppm de calcium totalement dissous ce qui signifie que l'on ajoute seulement 5 ppm. La forme sous laquelle le calcium est ajoutée est par le biais d'une solution molaire de CaCl_2 .

Résultats obtenus

Dans le tableau 4.28 sont synthétisés les résultats des analyses effectuées sur le produit fini. Sur la figure 4.32 sont présentées les différentes distributions granulométriques obtenues par tamisage. Enfin les photographies MEB réalisées avec différents grossissements des cristaux de bicarbonate de sodium sont présentées sur la figure 4.33.

Tableau 4.28 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium

Paramètres	Unités	NaOH + CO_2	Na_2CO_3 industriel non filtré	Na_2CO_3 industriel filtré 1 μm
MES	g.L^{-1}	79	77	78
% Na_2CO_3	% massique	5,6	5,7	5,6
Facteur de forme volumique		0,47	0,51	0,51
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	1091	1055	1045
D50 tamisage	μm	261	259	227
Calcium dans les cristaux	ppm	94	115	107
Vitesse nucléation	$\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$8,4.10^6$	$7,8.10^6$	$1,0.10^7$
Vitesse croissance cristalline	m.s^{-1}	$1,58.10^{-8}$	$1,60.10^{-8}$	$1,42.10^{-8}$

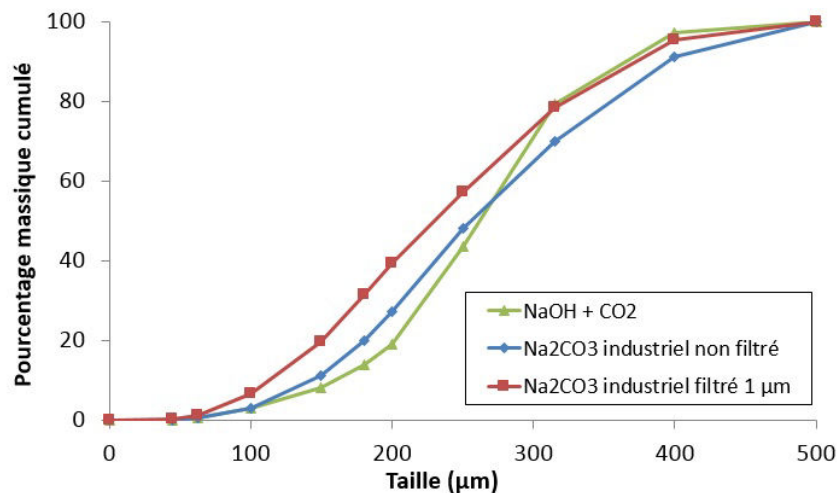


FIGURE 4.32 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR avec ajout de calcium

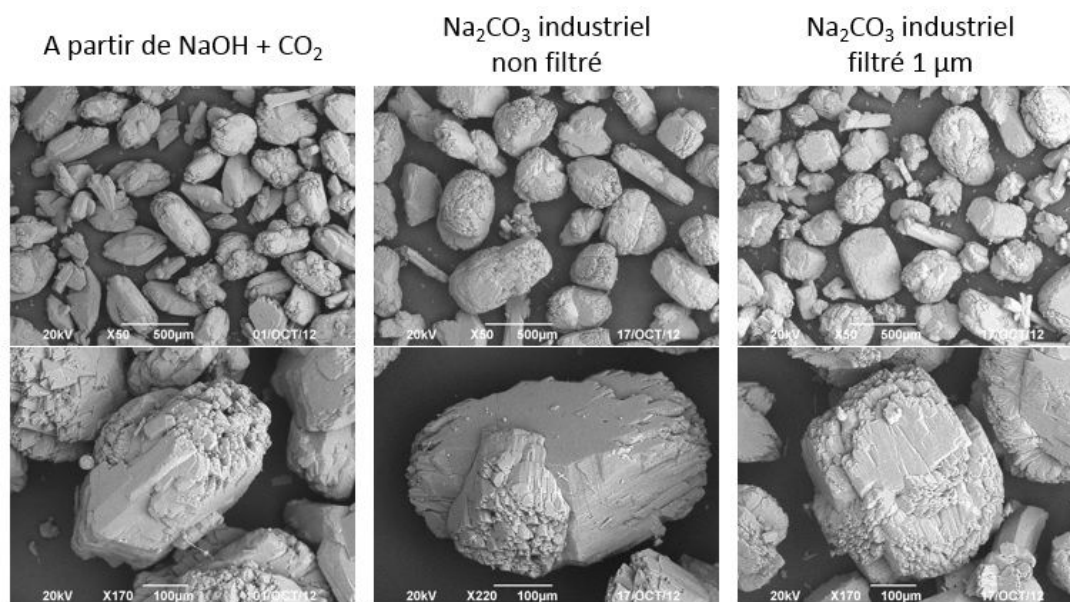


FIGURE 4.33 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium

Interprétations

Quand on compare les photographies des cristaux (figure 4.33), on ne remarque pas de changement notable de morphologie. Ce sont globalement les mêmes cristaux qui sont obtenus avec les trois expériences. On constate cependant quelques petites différences au niveau des distributions de taille. Les cristaux les plus petits sont obtenus dans le cas de la solution industrielle filtrée, tandis que la taille reste relativement similaire dans les deux autres cas. Cependant, la différence sur le D50 n'est que de $30 \mu\text{m}$. C'est pourquoi, dans le cas de la solution filtrée, la vitesse linéaire de croissance cristalline est un peu plus faible, $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ contre environ $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ pour les autres expériences. De même pour les vitesses de nucléation, les cristaux sont plus petits lors de l'expérience avec la solution filtrée, et on retrouve une la vitesse de nucléation associée plus importante.

Le dernier point concerne la masse volumique apparente non tassée. D'après les valeurs du tableau 4.28, la valeur la plus importante (1091 kg.m^{-3}) est obtenue pour l'expérience utilisant une solution quasi pure. Pour les expériences utilisant une solution industrielle filtrée ou non, elle est légèrement plus faible de l'ordre de 1050 kg.m^{-3} .

En conclusion, l'utilisation d'une solution industrielle ne modifie pas sensiblement les résultats et donne des valeurs quasi similaires à la solution préparée à partir de NaOH et CO_2 . On notera cependant une baisse de la masse volumique apparente non tassée signifiant que la morphologie cristalline est un peu moins bonne quand on utilise une solution industrielle. En revanche, le fait de filtrer ou non la solution industrielle ne semble pas impacter la masse volumique apparente non tassée. Le seul effet lié à la filtration est une diminution du D50 des cristaux de $30 \mu\text{m}$.

4.7.3 Essais avec ajout de calcium + NaPSS

Après avoir étudié l'effet du calcium, une nouvelle série d'essai est réalisée cette fois-ci, en présence de calcium et de NaPSS.

Expériences réalisées

Pour cette série d'essais, 2 expériences sont réalisées avec comme seule variable la pureté de la solution d'alimentation en Na_2CO_3 . Dans un cas, on utilise une solution préparée à partir de NaOH et de CO_2 , et dans l'autre cas, on utilise une solution industrielle filtrée de Na_2CO_3 . Les paramètres opératoires utilisés sont ceux qui ont donné de bon résultats avec un mélange de calcium et de NaPSS en terme de morphologie des cristaux. Les données sont résumées dans le tableau 4.29.

Tableau 4.29 – Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS

Paramètres	Unités	Expériences
Concentration initiale en Na_2CO_3	g.L^{-1}	220
Pureté de la solution de Na_2CO_3		variable
Débit de CO_2	NL.min^{-1}	2,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	76
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	75
Durée totale de l'expérience	min	500
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1 000
Concentration calcium totale	ppm	11
Concentration NaPSS	ppm	7,5

Par le terme "concentration calcium totale", on cumule la quantité de calcium apportée par la solution de Na_2CO_3 et par la solution d'additif. En l'occurrence, lors de ces expériences, la solution initiale de Na_2CO_3 contient 3 ppm de calcium, ce qui signifie que l'on ajoute seulement 8 ppm.

Résultats obtenus

Sur la figure 4.34 sont présentées les photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 avec différents grossissements. Dans le tableau 4.30 sont regroupées les analyses effectuées sur le produit fini. Les distributions de taille des différents essais sont présentées sur la figure 4.35.

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU BICARBONATE DE SODIUM EN RÉACTEUR OUVERT MSMPR

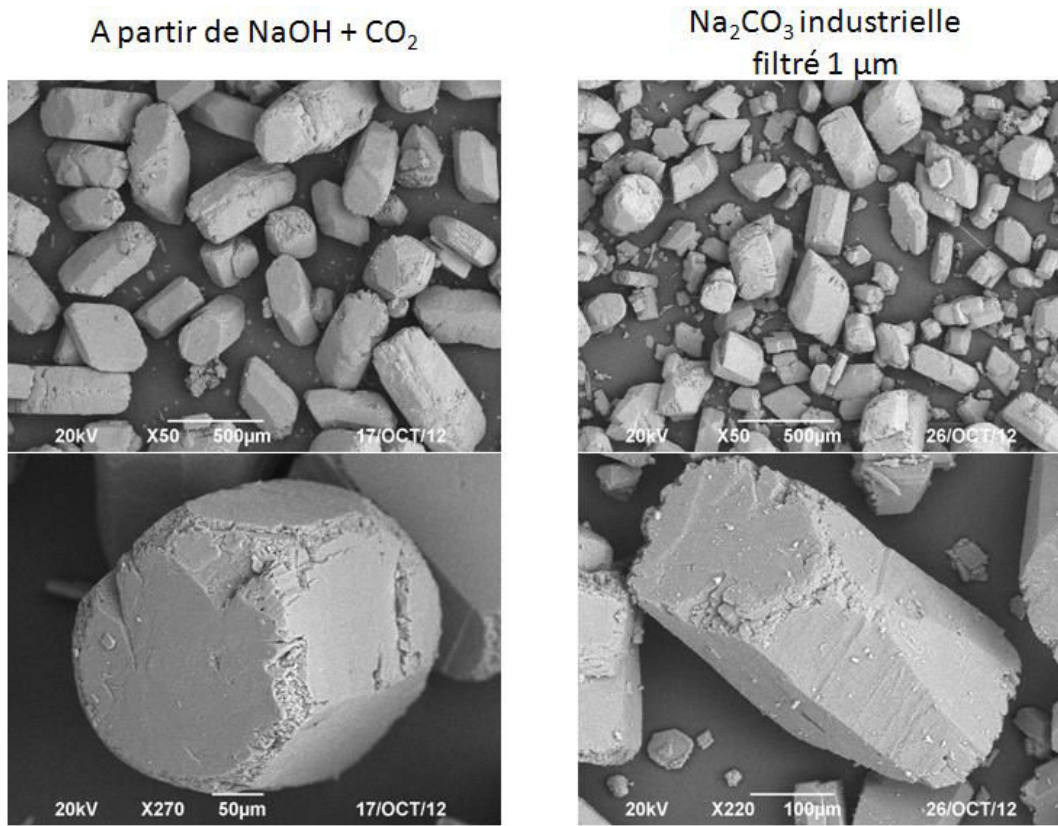


FIGURE 4.34 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS

Tableau 4.30 – Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium+ NaPSS

Paramètres	Unités	NaOH + CO_2	Na_2CO_3 industriel filtré 1 μm
MES	g.L^{-1}	112	108
% Na_2CO_3	% massique	4,2	4,3
Facteur de forme volumique		0,53	0,58
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	1213	1193
D50 tamisage	μm	249	262
Calcium dans les cristaux	ppm	106	115
NaPSS dans les cristaux	ppm	53	57
Vitesse nucléation	$\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$8,8.10^6$	$9,2.10^6$
Vitesse croissance cristalline	m.s^{-1}	$1,56.10^{-8}$	$1,59.10^{-8}$

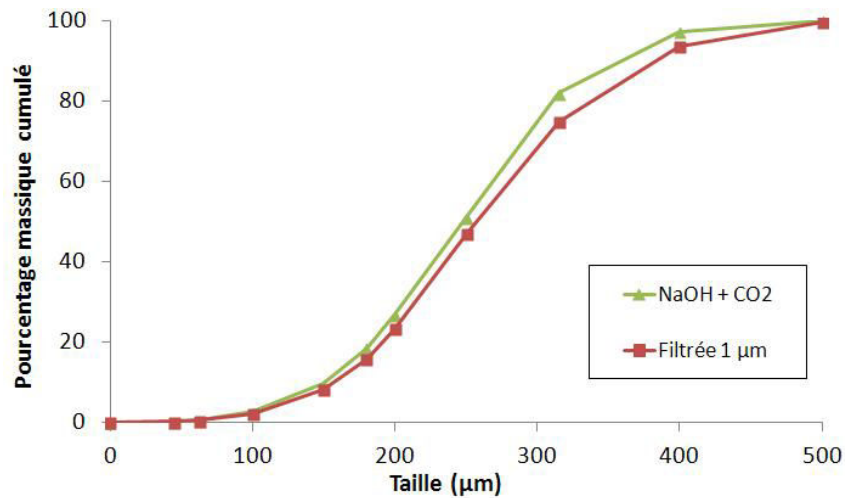


FIGURE 4.35 – Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS

Interprétations

La comparaison des deux essais montre des résultats relativement similaires. La morphologie cristalline et l'aspect des faces des cristaux ne varient pas beaucoup (figure 4.34). Les distributions de taille sont quasiment identiques (figure 4.35). Quelle que soit la pureté de la solution, la teneur finale en NaPSS dans les cristaux est stable à environ 55 ppm. On notera cependant une petite baisse de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 1213 kg.m^{-3} à 1193 kg.m^{-3} quand on utilise la solution industrielle filtrée. Au niveau de la vitesses de nucléation et de la vitesse linéaire de croissance cristalline, les valeurs sont elles aussi très proches.

En résumé, le fait d'utiliser une solution industrielle filtrée au lieu d'une solution de grande pureté préparée à partir de NaOH et de CO_2 n'influence pas beaucoup la qualité du produit cristallisé. Cependant, tout comme pour les essais réalisés avec du calcium, on observe une légère petite baisse de la masse volumique apparente non tassée.

4.8 Conclusions

Les expériences réalisées sur le réacteur MSMPR ont clairement montré que l'utilisation d'un additif contenant du calcium améliore significativement la morphologie des cristaux de bicarbonate de sodium. Ce bicarbonate est produit par la réaction de carbonatation du carbonate de sodium en présence de CO_2 . L'ajout d'additif à base de calcium, excepté le citrate de calcium, permet de passer de cristaux allongés et peu épais à des cristaux compacts avec une morphologie relativement sphérique dans certains cas. En revanche, l'utilisation de citrate de calcium donne de très mauvais résultats en termes de morphologie et de granulométrie. Ainsi, les additifs chelatant le calcium comme les ions citrate doivent être évités dans les gammes de concentrations que nous avons testées.

En utilisant du chlorure du calcium comme additif, les résultats montrent que le calcium n'est pas reparti de manière homogène dans les cristaux. Cela est dû à la variation

du coefficient de transfert de masse entre les petits et les gros cristaux de NaHCO_3 . Les différents essais réalisés avec du chlorure de calcium ont montré qu'une augmentation de température de 70°C à 85°C engendre une diminution de la vitesse de nucléation. Cependant, à iso température, l'ajout de calcium engendre une diminution de la vitesse de nucléation. Cela est dû à des cristaux sont plus compacts et plus résistants aux chocs. Cette augmentation de température engendre aussi une augmentation de la vitesse linéaire de croissance cristalline avec et sans additif, sauf à 85°C en présence de calcium.

L'utilisation de NaPSS et de calcium permet l'obtention d'une qualité de cristaux de NaHCO_3 encore supérieure. Ce mélange d'additifs permet d'atteindre une masse volumique apparente non tassée de 1200 kg.m^{-3} tout en conservant une taille de cristaux similaire à celle obtenue avec du calcium seul.

De plus, les résultats obtenus avec une solution quasi pure préparée à partir de NaOH et de CO_2 ont été reproduits en utilisant une solution industrielle de Na_2CO_3 contenant des impuretés. Ainsi, les conclusions des expériences réalisées en milieu quasi-pur peuvent être extrapolées à l'échelle industrielle pour améliorer la qualité des cristaux de NaHCO_3 .

Chapitre 5

Réacteur à lit fluidisé

Sommaire

5.1 Réacteur à lit fluidisé	140
5.1.1 Montage expérimental	140
5.1.2 Réacteur à lit fluidisé	141
5.1.3 Alimentation en carbonate de sodium	142
5.1.4 Alimentation en additif	143
5.1.5 Alimentation en gaz réactif	143
5.1.6 Température	144
5.2 Hydrodynamique solide-liquide	144
5.2.1 Particule isolée	144
5.2.2 Lit de particules	147
5.3 Déroulement d'une expérience	148
5.4 Distribution de temps de séjour	150
5.4.1 Montage expérimental	150
5.4.2 Exploitation des résultats	152
5.5 Expériences sur 10h	153
5.5.1 Essai préliminaire sans canalisation du gaz dans le décanteur	153
5.5.2 Expérience sans ensemencement	156
5.6 Expérience longue durée	159
5.6.1 Protocole expérimental	159
5.6.2 Ensemencement contrôlé le premier jour	160
5.6.3 Résultats obtenus	160
5.6.4 Effet de l'ensemencement	162
5.6.5 Analyse de l'essai longue durée	162
5.7 Comparatif des réacteurs ouvert MSMPR et à lit fluidisé	163
5.7.1 Phases liquide et gazeuse	163
5.7.2 Cristaux de NaHCO_3	164

5.1 Réacteur à lit fluidisé

Le chapitre précédent était axé sur l'utilisation d'un réacteur ouvert MSMPR pour la cristallisation du bicarbonate de sodium. Les expériences réalisées sur ce réacteur ont permis d'optimiser plusieurs paramètres opératoires comme la température du milieu réactionnel, les additifs les plus adéquats, leur concentration optimale, et de voir l'influence de la qualité de la solution de carbonate de sodium utilisée sur les caractéristiques des cristaux de NaHCO_3 .

Cependant, on se rend compte qu'on atteint une limite concernant la qualité des cristaux de NaHCO_3 produits notamment en utilisant seulement du calcium comme additif.

Afin d'améliorer encore la qualité du produit, nous allons changer de technologie de réacteur afin de modifier l'hydrodynamique et la concentration en cristaux dans la zone réactionnelle. En lieu et place du réacteur ouvert MSMPR, des essais sont réalisés sur un réacteur à lit fluidisé qui est une technologie couramment utilisée en cristallisation [56, 57, 58, 59]

Les avantages du réacteur à lit fluidisé sont multiples. Il est notamment possible de contrôler la taille des cristaux en sortie basse du réacteur grâce à une jambe d'élutration. De plus, la concentration en cristaux dans le réacteur est beaucoup plus importante que dans le réacteur ouvert MSMPR. Cela permet d'augmenter le temps de passage des cristaux sans modifier le temps de passage du liquide, ce qui devrait favoriser la production de cristaux de NaHCO_3 avec une morphologie encore plus intéressante plus proche de la sphère.

Le préambule de ce chapitre concerne la mise au point du réacteur. Ensuite, quelques essais préliminaires sont conduits pour voir l'influence sur la qualité des cristaux. Enfin, un comparatif entre les résultats obtenus sur le réacteur ouvert MSMPR et le réacteur à lit fluidisé est réalisé.

5.1.1 Montage expérimental

Le plan complet du montage expérimental est présenté sur la figure 5.1. Le principe reste relativement similaire par rapport au réacteur ouvert MSMPR. On a d'une part l'alimentation en gaz réactif qui passe dans un système de chauffage et d'humidification, et d'autre part l'alimentation en additif et en carbonate de sodium.

Les changements principaux par rapport au fonctionnement du réacteur MSMPR résident dans les caractéristiques de la solution de carbonate de sodium et du réacteur de cristallisation.

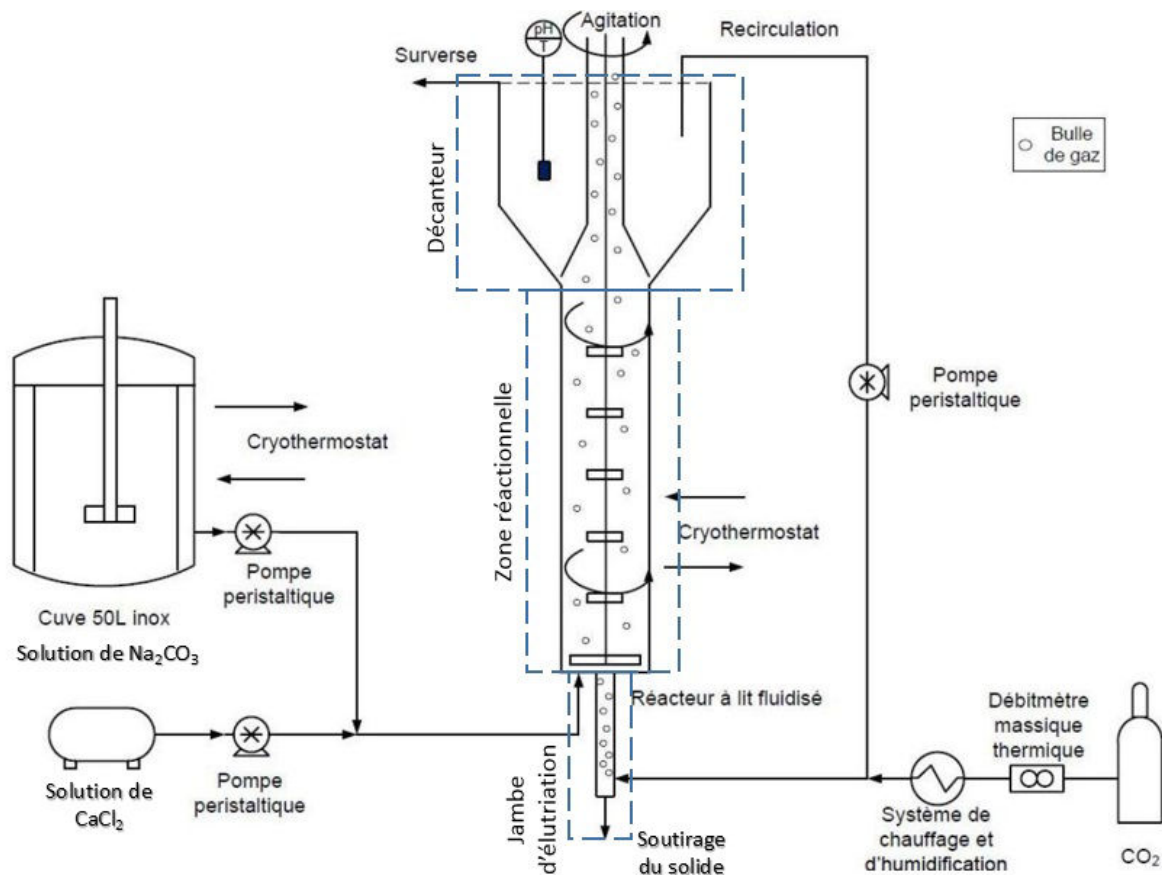


FIGURE 5.1 – Schéma de fonctionnement du réacteur à lit fluidisé

5.1.2 Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé peut se décomposer en trois parties.

Tout d'abord la zone centrale qui est la zone réactionnelle principale. Dans cette zone a lieu la réaction de carbonatation entre le CO_2 et le Na_2CO_3 pour former du NaHCO_3 . Il s'agit d'un cylindre creux en inox 316L avec une double enveloppe. La double enveloppe est reliée à un thermocryostat. Le diamètre intérieur du cylindre est de 10 cm et sa hauteur de 80 cm. Le volume total de cette zone est de 6,3 litres. Afin d'éviter un phénomène de colmatage au fond du cylindre, on utilise un système d'agitation. Grâce à ce système, les cristaux restent en suspension et on évite tout bouchage. La vitesse d'agitation est relativement faible : 200 min^{-1} .

En dessous de cette zone réactionnelle se trouve la jambe d'élutriation. D'un diamètre interne de 4 cm et d'une hauteur de 40 cm elle n'est pas en acier inox 316L mais fabriquée en polymère chimiquement résistant à nos conditions de fonctionnement (alcalinité forte et température importante). L'avantage de ce type de matériau est qu'il limite fortement l'adhésion des cristaux sur la paroi par rapport à l'acier. Ainsi, on limite le phénomène d'encrustage qui conduirait à un bouchage de la jambe d'élutriation. La jambe d'élutriation est alimentée par le bas avec un mélange de liquide provenant du décanteur et du gaz réactif. Ce mélange remonte dans la jambe jusqu'à atteindre la zone réactionnelle.

C'est cette poussée qui permet de classer les cristaux. Ainsi, seuls les cristaux ayant une certaine taille peuvent s'engager dans la jambe d'éluvation. Les autres sont repoussés dans la zone réactionnelle du réacteur. Tout au fond de cette jambe se trouve un système de soutirage. Pour récupérer la suspension contenant les cristaux de NaHCO_3 , il suffit d'ouvrir temporairement la vanne de soutirage.

Enfin, au dessus de la zone réactionnelle se situe un décanteur d'un volume total de 8 litres. A l'intérieur se trouve une cheminée de canalisation du gaz. Ainsi, à la sortie de la zone réactionnelle, le gaz est entraîné le long de ce conduit jusqu'à l'air atmosphérique. Grâce à ce système, il n'y a pas de remous dans le décanteur. Cela permet de récupérer à la surface du décanteur un liquide clair ne contenant pas de cristaux de NaHCO_3 . Une surverse permet de canaliser le liquide clarifié. Une partie de ce liquide clair est ensuite pompé jusqu'à la jambe d'éluvation à l'aide d'une pompe péristaltique dédiée. La mesure du pH et de la température du milieu réactionnel s'effectue dans le décanteur.

5.1.3 Alimentation en carbonate de sodium

A la différence du réacteur ouvert MSMPR, on n'utilise pas une solution contenant uniquement du carbonate de sodium. En effet, afin de se rapprocher des conditions opératoires rencontrées dans l'industrie, on utilise une solution sous-saturée contenant un mélange de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium. Ainsi, une partie de la carbonatation est déjà réalisée en amont, ce qui réduit le travail à effectuer par le réacteur à lit fluidisé. Le schéma présentant la préparation de cette solution est présenté sur la figure 5.2.

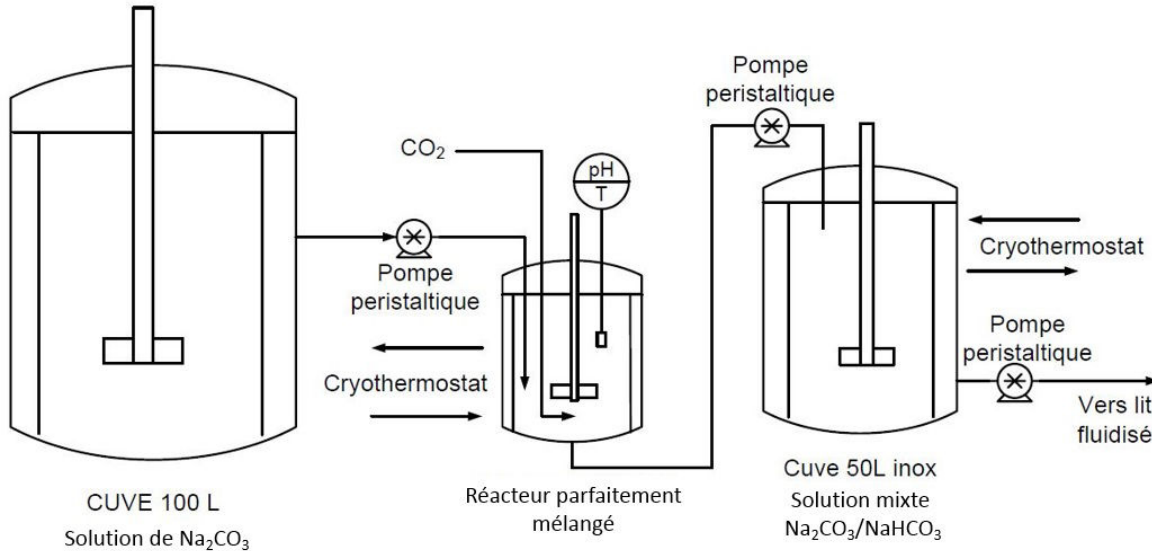


FIGURE 5.2 – Préparation de la solution d'alimentation pour le réacteur à lit fluidisé

On prépare une solution de carbonate de sodium dans une cuve de 100 litres. Cette solution est pré carbonatée en passant dans un réacteur parfaitement mélangé d'un volume utile de 2,5 litres dans lequel du CO_2 est injecté. Le suivi du pH permet de contrôler la

conversion du carbonate en bicarbonate de sodium. Le réacteur parfaitement mélangé est alimenté et soutiré en continu à l'aide de pompes péristaltiques dédiées. La solution pré-carbonatée est ensuite stockée dans la cuve en acier inox thermostatée de 50 litres qui sert à alimenter le réacteur à lit fluidisé. Les caractéristiques de la solution d'alimentation avant et après cette étape de pré-carbonatation sont présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Pre carbonatation de la solution d'alimentation

Paramètres	Unités	Cuve 100 L	Cuve inox 50 L
[Na ₂ CO ₃]	% massique	18,5	14,3
[NaHCO ₃]	% massique	0,0	7,0
Température	°C	30	75
Masse volumique	kg.L ⁻¹	1,200	1,209

Cette solution est préparée à partir de carbonate de sodium solide provenant de la société Novacarb. Les essais sur le réacteur MSMPR ont montré que l'utilisation de Na₂CO₃ de qualité industrielle n'influence pas beaucoup la qualité des cristaux de NaHCO₃. L'utilisation de NaOH rendrait la réalisation des essais expérimentaux trop onéreuse car le débit d'alimentation du réacteur à lit fluidisé est plus important que celui du réacteur ouvert MSMPR.

Sur le réacteur ouvert MSMPR, le débit était de 31 mL.min⁻¹ tandis que sur le réacteur ouvert à lit fluidisé, il est triplé pour atteindre 90 mL.min⁻¹. L'objectif est de conserver un temps de passage relativement similaire entre les deux pilotes. Avec ce débit, le temps de passage est de 70 min pour le lit fluidisé contre 73 min pour le MSMPR. Dans le calcul du temps de passage, on ne tient compte que de la zone réactionnelle de 6,3 litres pour le réacteur à lit fluidisé et des alimentations sans la recirculation.

5.1.4 Alimentation en additif

Pour les essais sur le réacteur à lit fluidisé, seul du calcium est ajouté par le biais d'une solution de CaCl₂ avec une concentration en calcium de 1 mol.L⁻¹. L'alimentation s'effectue en ajoutant dans le tube d'alimentation en carbonate de sodium une petite quantité de CaCl₂ toutes les 15 minutes. Il s'agit du même protocole d'ajout d'additif que pour le réacteur ouvert MSMPR. Seule la quantité de CaCl₂ change pour être adaptée au débit plus important en carbonate de sodium.

5.1.5 Alimentation en gaz réactif

Le gaz réactif pour les essais provient de bouteille de CO₂ (pur). Avant injection dans le réacteur à lit fluidisé, le gaz passe dans deux flacons d'hydratation et de chauffage du gaz qui sont placés en série. Le débit de gaz réactif étant beaucoup plus important avec ce réacteur, il est nécessaire d'utiliser deux flacons en série pour garantir un chauffage et une hydratation optimale. Sur ce réacteur, le débit injecté est de 20 NL.min⁻¹ contre 1-2 NL.min⁻¹ sur le réacteur ouvert MSMPR. Tout comme pour le réacteur ouvert MSMPR,

les flacons sont plongés dans un bain thermostaté. Cette augmentation importante du débit est liée au fait que dans le réacteur ouvert MSMPR, le gaz réactif était très bien dispersé en raison d'une agitation mécanique rapide et efficace tandis que dans le réacteur à lit fluidisé, le gaz réactif est moins bien dispersé. Ainsi, il est nécessaire d'injecter un débit beaucoup plus important dans le réacteur à lit fluidisé.

5.1.6 Température

Les essais sur le réacteur ouvert MSMPR ont montré qu'une température de l'ordre de 75-80°C permettait la production de cristaux de NaHCO₃ avec la meilleure morphologie. Par conséquent, pour les premiers essais sur le réacteur à lit fluidisé, la température dans le milieu réactionnel a été fixée à 75°C.

5.2 Hydrodynamique solide-liquide

5.2.1 Particule isolée

Dans un réacteur à lit fluidisé, l'hydrodynamique joue un rôle important. Nous allons tout d'abord étudier le cas de la fluidisation solide-liquide en traitant le comportement d'une particule isolée. La taille des cristaux de bicarbonate de sodium étant relativement importante (200-400 μm), cela les rend insensibles au mouvement brownien ainsi qu'au caractère aléatoire de l'écoulement. De plus, on suppose que la particule est sensiblement sphérique et uniforme ce qui permet de la caractériser par un diamètre moyen. Le déplacement de la particule dans un fluide dépend des différentes forces en présence.

Ici, on cherche à déterminer la vitesse terminale de chute de la particule. Selon [60], les différentes forces agissant sur la particule sont :

- la force de gravité F_{vol} ;
- la poussée d'Archimède F_A ;
- les forces de frottement F_f .

L'expression de la force de gravité est :

$$F_{vol} = \rho_S \cdot V_P \cdot g = \rho_S \cdot \frac{\pi \cdot d_P^3}{6} \cdot g \quad (5.1)$$

L'expression de la poussée d'Archimède est :

$$F_A = -\rho_F \cdot V_P \cdot g = -\rho_F \cdot \frac{\pi \cdot d_P^3}{6} \cdot g \quad (5.2)$$

L'expression de la résultante des forces de pesanteur est :

$$F_g = F_{vol} - F_A = (\rho_S - \rho_F) \cdot V_P \cdot g = (\rho_S - \rho_F) \cdot \frac{\pi \cdot d_P^3}{6} \cdot g \quad (5.3)$$

L'expression des forces de frottement :

$$F_f = \frac{-C_X \cdot a_P \cdot \rho_F \cdot u_t^2}{2} \quad (5.4)$$

Où :

- ρ_S est la masse volumique du solide ;
- ρ_F est la masse volumique du fluide ;
- V_P est le volume de la particule ;
- d_P est le diamètre de la particule ;
- C_X est le coefficient de traînée ;
- u_t est la vitesse terminale de chute de la particule ;
- d_P est le diamètre de la particule ;
- a_P est la surface de la particule.

La valeur du C_X dépend de la valeur du Reynolds de la particule Re_P et est fonction du régime :

- régime laminaire pour $Re < 1$ avec $C_X = 24/Re_P$
- régime intermédiaire pour $1 < Re < 500$ avec $C_X = 18,5.Re_P^{-0.6}$
- régime turbulent pour $Re > 500$ avec $C_X = 0,44$

La valeur du Reynolds de la particule Re_P est fonction de la vitesse terminale de chute de la particule :

$$Re_P = \frac{\rho_F \cdot u_t \cdot d_P}{\mu_F} \quad (5.5)$$

Où :

- u_t est la vitesse terminale de chute ;
- μ_F est la viscosité dynamique du liquide.

L'écriture globale du bilan des forces est :

$$F_f + F_g = 0 \quad (5.6)$$

Soit :

$$(\rho_S - \rho_F) \cdot \frac{\pi \cdot d_P^3}{6} \cdot g = \frac{C_X \cdot \rho_F \cdot u_t^2}{2} \cdot \frac{\pi \cdot d_P^2}{4} \quad (5.7)$$

A partir de l'équation 5.7 nous pouvons déterminer la formule permettant de calculer u_t en fonction de C_X :

$$u_t = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p}{C_X} \cdot \left(\frac{\rho_S}{\rho_F} - 1 \right) \cdot g} \quad (5.8)$$

Pour un diamètre de particule d_p donné, les valeurs de Re_P , C_X et u_t sont inconnues. Il faut procéder par itération pour pouvoir les déterminer. Pour cela on commence par fixer arbitrairement une valeur de Re_P pour calculer la valeur de C_X . Grâce à la valeur de C_X on calcule la valeur de u_t . Et enfin à partir de u_t on calcule la valeur de Re_P et on regarde si on est loin de la valeur fixée arbitrairement. Si nécessaire on recommence le processus en changeant la valeur de Re_P jusqu'à ce que la valeur fixée au départ soit égale à la valeur calculée. Cette opération est effectuée pour différentes valeurs de diamètre de particule entre 25 et 500 μm .

L'évolution de Re_P en fonction de d_p est présentée sur la figure 5.3.

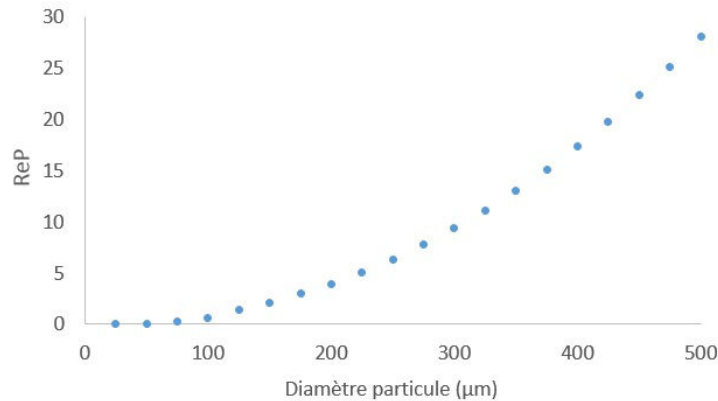


FIGURE 5.3 – Calcul de Re_P en fonction de d_P

On constate sur la figure 5.3 que pour un diamètre de particule inférieur à $100 \mu\text{m}$, la valeur de Re_P est inférieure à 1, ce qui signifie que nous sommes en régime laminaire. Et pour une taille de particule comprise entre 100 et $500 \mu\text{m}$, le régime est intermédiaire car la valeur de Re_P est comprise entre 1 et 30.

La vitesse du fluide dans le réacteur à lit fluidisé n'est pas constante en fonction du point où l'on se situe. Il y a d'une part la jambe d'éluvation dont le diamètre interne est de $0,04 \text{ m}$ et d'autre part la zone centrale du pilote avec un diamètre interne de $0,10 \text{ m}$. On connaît le débit circulant dans chacune des deux zones, le débit entrant dans la jambe d'éluvation correspond au débit de recirculation qui est de $1\,000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le débit entrant dans la zone centrale correspond à la somme du débit de recirculation et du débit d'injection de réactif soit au total $1\,090 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir du diamètre interne et du débit circulant dans chaque zone, il est aisé de calculer la vitesse du fluide. Elle est de $0,0023 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la zone centrale et de $0,0132 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la jambe d'éluvation.

La figure 5.4 représente l'évolution de la vitesse terminale de chute de la particule en fonction de son diamètre. De plus, la vitesse du fluide dans la jambe d'éluvation et dans la zone centrale a été ajoutée sur la figure.

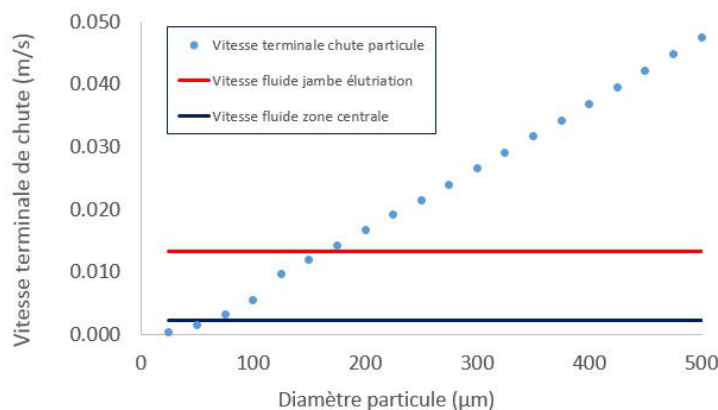


FIGURE 5.4 – Calcul de u_t en fonction de d_P

L'analyse de la figure 5.4 montre que dans la zone centrale du pilote, la vitesse termi-

nale de chute de la particule est égale à la vitesse du fluide pour un diamètre de particule d'environ $50 \mu\text{m}$. Dans la jambe d'élutriation, le diamètre de particule permettant une égalité des vitesses est d'environ $160 \mu\text{m}$. Cela signifie que dans la jambe d'élutriation, toute particule avec un diamètre inférieur à $160 \mu\text{m}$ sera entraînée hors de la jambe d'élutriation.

5.2.2 Lit de particules

Généralement, on a rarement des particules isolées mais plutôt une quantité importante de particules qui forment un "lit". C'est pourquoi il est important de connaître la vitesse minimale de fluidisation. Elle correspond à la vitesse superficielle minimale nécessaire pour fluidiser le lit de particules.

Cette vitesse peut être estimée en égalant le poids apparent du lit de particules et la poussée du fluide, estimée à partir de l'équation semi empirique d'Ergun [61] :

$$(1 - \epsilon_{mf}) \cdot (\rho_S - \rho_F) \cdot g = 150 \cdot \frac{(1 - \epsilon_{mf})^2}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_F \cdot U_{mf}}{(\Phi_{Spher} \cdot dp)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_F \cdot U_{mf}^2}{(\Phi_{Spher} \cdot dp)} \quad (5.9)$$

Où :

- ϵ_{mf} est la porosité du lit ;
- U_{mf} est la vitesse minimale de fluidisation ;
- Φ_{Spher} est le facteur de sphéricité des particules.

La valeur de U_{mf} est reliée au nombre de Reynolds Re_{mf} :

$$Re_{mf} = \frac{\rho_F \cdot U_{mf} \cdot dp}{\mu_F} \quad (5.10)$$

Enfin, la valeur de Re_{mf} est liée au nombre d'Archimède Ar selon l'équation suivante :

$$Re_{mf}^2 \cdot \frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \Phi_{Spher}} + Re_{mf} \cdot \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \Phi_{Spher}^2} = Ar \quad (5.11)$$

Et la formule permettant de calculer la valeur du nombre d'Archimède Ar est :

$$Ar = \frac{\rho_F \cdot (\rho_S - \rho_F) \cdot dp^3 \cdot g}{\mu_F^2} \quad (5.12)$$

Dans le cas d'un lit de particule, on utilise comme valeur de dp le diamètre moyen en surface des particules \bar{dp} en utilisant la formule suivante :

$$\frac{1}{\bar{dp}} = \sum_i \frac{w_i}{dp_i} \quad (5.13)$$

Où w_i est la fraction massique de la coupe granulométrique i de diamètre moyen dp_i . L'application de l'équation 5.13 sur une distribution de taille obtenue à la suite d'un essai sur le réacteur à lit fluidisé donne un \bar{dp} de $290 \mu\text{m}$. La valeur du nombre d'Archimède, calculée grâce à l'équation 5.12 est de 288.

Les valeurs de ϵ_{mf} et Φ_{Spher} n'étant pas connues, nous allons utiliser les approximations de Wen et Yu [62] qui sont :

$$\frac{1}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \Phi_{Spher}} = 14 \text{ et } \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \Phi_{Spher}^2} = 11 \quad (5.14)$$

Ainsi, l'équation 5.9 devient :

$$Re_{mf} = (33.7^2 + 0,0408 \cdot Ar)^{0,5} - 33,7 \quad (5.15)$$

L'application de l'équation 5.15 nous donne une valeur de Re_{mf} égale à 0,174. Enfin la valeur de U_{mf} est obtenue grâce à l'équation 5.10, elle est de $0,0005 \text{ m.s}^{-1}$. On notera que la valeur obtenue est inférieure à la vitesse terminale de chute d'une particule seule de même taille ce qui est normal car il faut une vitesse plus faible quand on cherche à fluidiser un lit de particules. Comme la valeur de U_{mf} est inférieure à la vitesse du fluide dans la zone centrale du pilote, cela signifie que le lit de particules sera fluidisé.

5.3 Déroulement d'une expérience

Au début de chaque expérience, l'ensemble du pilote est mis en chauffe. L'objectif est de maintenir une température de 75°C dans le milieu réactionnel. Pour cela, les thermocryostats sont réglés à 80°C . Le temps nécessaire à la mise en chauffe est d'environ 2 heures.

Le réacteur est ensuite chargé avec la solution sous-saturée contenant un mélange de Na_2CO_3 et NaHCO_3 . On remplit l'ensemble du réacteur jusqu'à la surverse. La pompe de recirculation est mise en route avec un débit de 1000 mL.min^{-1} et l'agitation est démarrée à 200 min^{-1} . La sonde de pH/température est plongée dans le décanteur pour suivre l'évolution de la carbonatation dans le réacteur.

La manipulation démarre quand le CO_2 commence à être injecté dans le réacteur. L'évolution du pH au cours d'une expérience sur le réacteur à lit fluidisé est représentée sur la figure 5.5.

On peut distinguer 3 zones tout comme lors des essais sur le réacteur ouvert MSMPR :

- zone 1 : on est encore sous saturé, le carbonate de sodium est converti en bicarbonate de sodium jusqu'à l'atteinte de la saturation.
- zone 2 : apparition des premiers cristaux en solution par nucléation. La conversion du carbonate en bicarbonate de sodium se poursuit.
- zone 3 : le régime stationnaire est atteint dans la phase liquide. Les concentrations en carbonate de sodium et bicarbonate de sodium ne varient plus en solution.

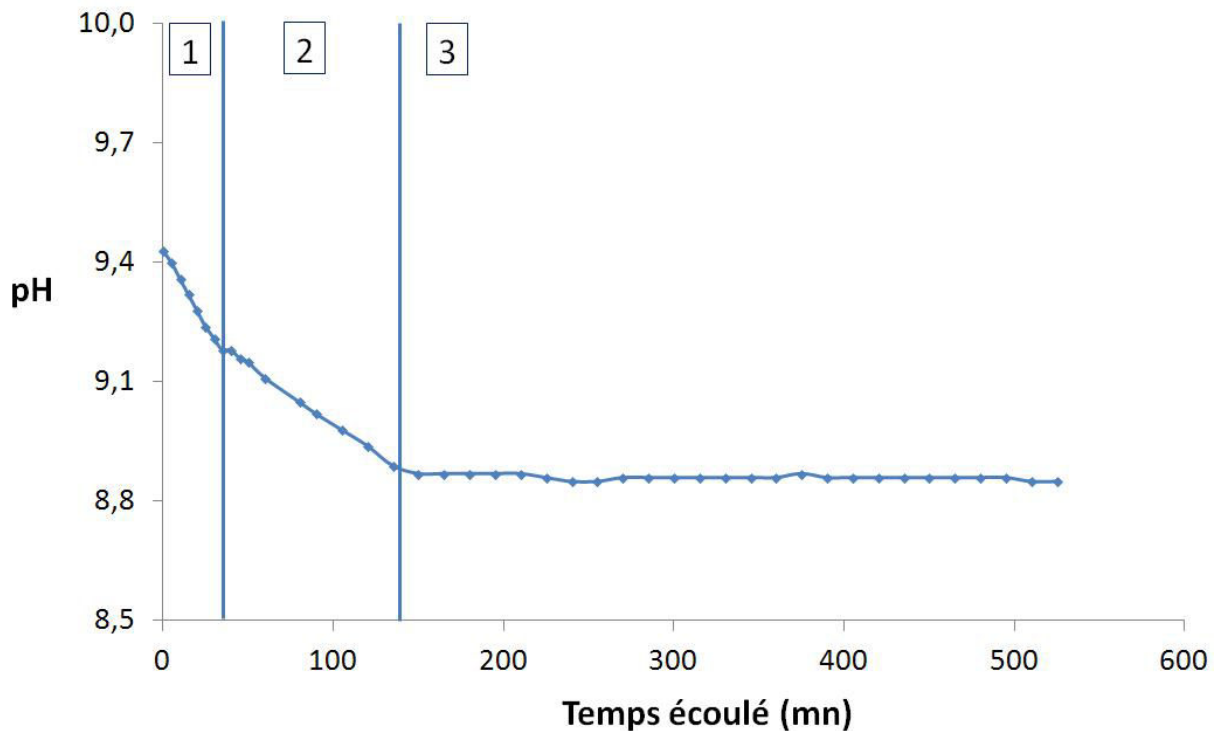


FIGURE 5.5 – Evolution du pH lors d’une expérience de cristallisation sur le réacteur à lit fluidisé

Dans le cas du réacteur à lit fluidisé, il y a une étape d’accumulation de cristaux. En effet, l’objectif est d’obtenir une concentration importante en cristaux de l’ordre de 300 g.L^{-1} dans la zone réactionnelle. C’est pourquoi tant que la masse de cristaux accumulée est insuffisante, on ne soutire pas de cristaux. Sachant que le volume de la zone réactionnelle est de 6,3 litres, cela correspond à une masse totale en cristaux d’environ 1 900 g.

L’accumulation en cristaux s’effectue en deux étapes, les calculs sont présentés dans l’annexe G

La première étape est la conversion de tout le volume du réacteur (zone réactionnelle et décanteur) ce qui va produire une certaine quantité de cristaux. Durant cette première phase le réacteur tourne en mode fermé. L’alimentation en carbonate de sodium ne commence que quand la concentration résiduelle en carbonate de sodium dans le réacteur est à environ 6 % en masse. A la fin de cette étape, la masse de cristaux dans le réacteur est d’environ 1 100 g. Il manque donc 800 g.

Lors de la deuxième étape, la solution de carbonate de sodium qui alimente le réacteur est convertie pour produire un débit continu de cristaux de bicarbonate de sodium. Durant cette phase, on produit environ 414 g.h^{-1} , le temps nécessaire pour atteindre les 800 g manquant est d’environ 2 heures.

Une fois cette phase d’accumulation terminée, les cristaux sont soutirés à intervalle régulier pour renouveler le lit de cristaux.

5.4 Distribution de temps de séjour

Après avoir détaillé le fonctionnement du réacteur à lit fluidisé, il est nécessaire d'étudier la DTS (Distribution de Temps de Séjour). Elle permet de caractériser l'hydrodynamique du réacteur et de définir quel réacteur idéal se rapproche le plus du fonctionnement de notre réacteur.

Généralement, on utilise deux types de réacteurs ouverts idéaux :

- le réacteur tubulaire avec un écoulement piston où il n'y a pas de rétro-mélange ;
- le réacteur parfaitement mélangé où le mélange est considéré comme parfait en tout point du réacteur.

En utilisant des combinaisons variables de ces deux réacteurs idéaux, il est possible de modéliser des systèmes relativement complexes. La distribution de temps de séjour permet donc de définir dans quelle proportion le réacteur dévie d'un modèle dit "idéal".

5.4.1 Montage expérimental

Le montage utilisé présenté sur la figure 5.6 est simplifié par rapport au fonctionnement réel car il ne comporte pas certains éléments :

- la jambe d'élutriation ;
- le système de recirculation du décanteur vers le bas du réacteur ;
- la cheminée de canalisation du gaz.

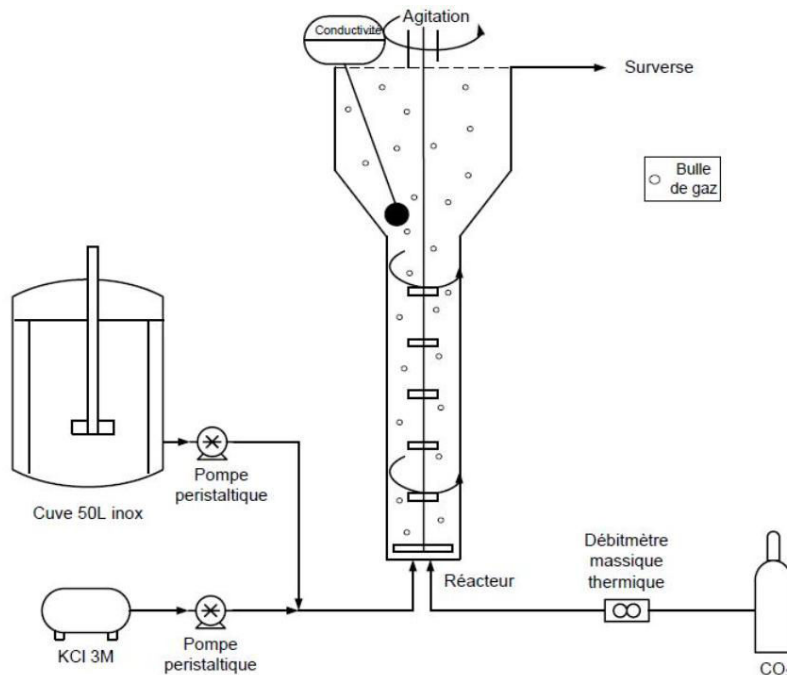


FIGURE 5.6 – Schéma du montage utilisé pour la mesure de distribution de temps de séjour

Le but est de se mettre dans les conditions les moins idéales pour un bon mélange afin de voir comment se comporte le réacteur. Pour effectuer la mesure de la distribution de temps de séjour, on utilise un traceur que l'on injecte dans un intervalle de temps très court à l'entrée du réacteur. Une caractéristique importante pour le traceur utilisé est qu'il ne doit pas modifier le milieu dans lequel il est injecté. Dans notre cas, on utilise comme traceur du KCl 3M et la grandeur qui est suivie est la conductivité. Les conditions opératoires utilisées lors de l'essai sont les suivantes :

- température dans le réacteur : 21°C ;
- débit d'alimentation liquide : 80 mL.min⁻¹ ;
- débit de gaz : 10 NL.min⁻¹ ;
- gaz utilisé : CO₂ ;
- vitesse d'agitation : 100 min⁻¹ ;
- volume de traceur utilisé : 100 mL de KCl 3M ;
- durée totale de l'expérience : 500 min ;
- liquide utilisé : eau de ville stockée dans une cuve de 50 litres ;
- alimentation gaz et liquide : par le fond de la colonne ;
- position de la sonde conductivité : à l'interface haut de colonne / bas du décanteur ;
- sonde de mesure : conductivité de type inductive ;
- mesure : enregistrée automatiquement avec le transmetteur M700 toutes les secondes.

La manipulation commence d'abord à "blanc" pour connaître la conductivité de la solution avant ajout du KCl. Ensuite, à $t = 0$, on injecte 100 mL de KCl 3M dans le réacteur et on suit l'évolution de la conductivité au cours du temps. Afin d'exploiter les données, on retranche aux conductivités mesurées la conductivité de l'eau de ville. Les résultats sont présentés sur la figure 5.7.

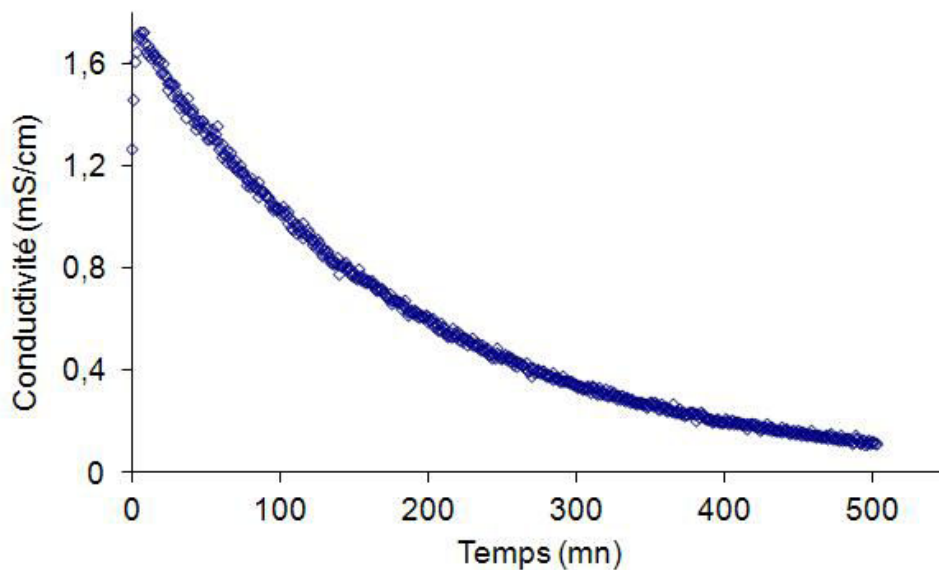


FIGURE 5.7 – Évolution de la conductivité après ajout de KCl 3M

On observe peu de temps après l'injection une forte augmentation de la conductivité jusqu'à atteindre la valeur maximale de $1,75 \text{ mS.cm}^{-1}$. Ensuite, il y a une diminution progressive de la conductivité de la solution au cours du temps.

5.4.2 Exploitation des résultats

Afin de voir quel type de réacteur idéal caractérise le pilote, il est nécessaire de passer les valeurs de conductivité en logarithme. La figure 5.8 montre l'exploitation des données.

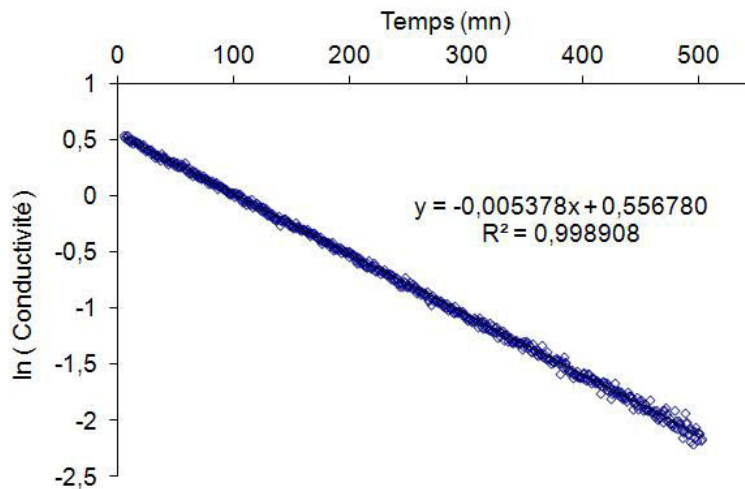


FIGURE 5.8 – Exploitation des données de conductivité pour l'analyse de la distribution de temps de séjour

Le graphique 5.8 montre que les points forment une droite, ce qui est caractéristique d'un réacteur parfaitement mélangé. Grâce à cette courbe et ses caractéristiques (pente et ordonnée à l'origine) on peut déterminer le temps de passage du liquide. L'équation caractérisant l'évolution de la conductivité après un ajout bref d'une quantité importante de traceur est :

$$C(t) = C(0).exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.16)$$

En passant en logarithme :

$$\ln[C(t)] = -\frac{1}{\tau}.t + \ln[C(0)] \quad (5.17)$$

Où :

- $C(t)$ est la conductivité mesurée à l'instant t ;
- $C(0)$ est la conductivité maximale à l'instant 0 ;
- t est le temps écoulé ;
- τ est le temps de passage du liquide.

On en déduit les paramètres $C(0)$ et τ :

$$C(0) = \exp(0,556780) = 1,745 \text{ mS.cm}^{-1};$$
$$\tau = \frac{-1}{0,005378} = 186 \text{ min.}$$

Le volume total du pilote est de 14,4 litres et le débit d'alimentation en liquide de 80 mL.min⁻¹. Si le réacteur se comporte comme un réacteur de type MSMPR, le temps de passage est de 180 min. Le résultat concorde avec le temps de passage déterminé par l'expérience avec le traceur. Ainsi cette expérience montre que l'ensemble du pilote (colonne + décanteur) se comporte comme un seul réacteur parfaitement mélangé pour le liquide.

Sachant que lors des expériences de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé, le débit de gaz est plus important, tout comme la vitesse d'agitation, et qu'une recirculation du liquide à l'aide d'une pompe péristaltique est effectuée, on peut considérer que l'ensemble du pilote se comporte comme une cuve parfaitement agité pour la phase liquide.

En revanche, la phase solide dans nos conditions de fonctionnement ne sera pas répartie de manière homogène. La phase solide sera quasi-absente dans le décanteur, ce qui signifie que les cristaux ne seront présents que dans la zone réactionnelle et dans la jambe d'élutriation.

5.5 Expériences sur 10h

Lors des expériences sur le réacteur à lit fluidisé, on considère que la zone réactionnelle correspond à la zone centrale du pilote d'un volume de 6,3 litres. Afin d'avoir un temps de passage similaire au réacteur MSMPR qui était de 73 min, on va utiliser un débit de 90 mL.min⁻¹. Ainsi, le temps de passage dans la zone réactionnelle du réacteur à lit fluidisé est de 71 min. Mais avant d'effectuer des essais avec ces conditions opératoires, un premier essai est réalisé sans utilisation de la cheminée de canalisation du gaz afin de voir quel est l'impact sur la cristallisation du bicarbonate de sodium.

5.5.1 Essai préliminaire sans canalisation du gaz dans le décanteur

Conditions opératoires

Le premier essai est réalisé sans le système de canalisation du gaz dans le décanteur et sans l'étape d'accumulation de cristaux pour obtenir un lit important de cristaux. Ainsi, la zone réactionnelle correspond à l'ensemble du réacteur soit un volume de 14,4 litres et le fonctionnement ressemble à celui d'un réacteur ouvert de type MSMPR. L'objectif est d'obtenir une concentration résiduelle en carbonate de sodium d'environ 7 % massique en solution. Les paramètres opératoires utilisés pour l'expérience sont résumés dans le tableau 5.2.

CHAPITRE 5. RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ

Tableau 5.2 – Conditions opératoires de l’essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé sans canalisation du gaz dans le décanteur

Paramètres	Unités	Valeurs
Débit alimentation	mL.min ⁻¹	120
Volume zone réactionnelle	L	14,4
Débit de CO ₂	NL.min ⁻¹	20,0
% de CO ₂	%	100
Consigne thermocryostat	°C	80,0
Température milieu réactionnel	°C	75,0
Durée totale de l’expérience	min	600
Débit de recirculation du liquide	L.min ⁻¹	1,0
Vitesse d’agitation	min ⁻¹	200
Concentration calcium totale	ppm	10

Le temps de passage du liquide pour cet essai dans la zone réactionnelle est de 120 min. Le décanteur est moins efficace que la zone centrale pour convertir le Na₂CO₃ en NaHCO₃ car le gaz réactif est mal dispersé à cause de l’augmentation de diamètre interne. C’est pourquoi il a été nécessaire d’augmenter le temps de passage du liquide pour compenser cette perte d’efficacité. C’est pourquoi il n’est pas de 71 min pour cet essai mais de 120 min.

Résultats obtenus

Dans le tableau 5.3 sont rassemblés les résultats des mesures effectuées sur le produit fini. Les photographies MEB des cristaux avec différents zooms sont ensuite présentées sur la figure 5.9. Enfin la distribution de taille des cristaux de NaHCO₃ obtenue par tamisage est représentée sur la figure 5.10.

Tableau 5.3 – Résultat de l’essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz

Paramètres	Unités	Valeurs
Masse du lit de cristaux	g	900
% Na ₂ CO ₃	% massique	7,9
Mv app non tassée	kg.m ⁻³	512
D50 tamisage	μm	267
Calcium dans les cristaux	ppm	120

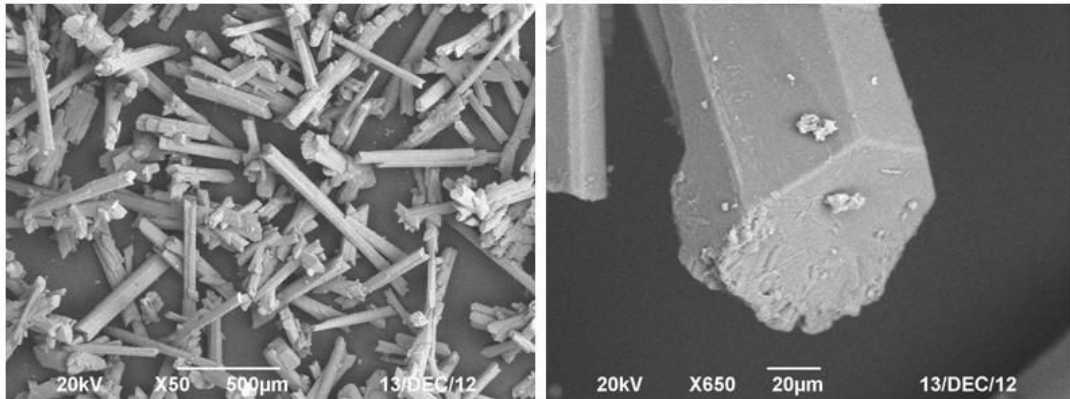


FIGURE 5.9 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz

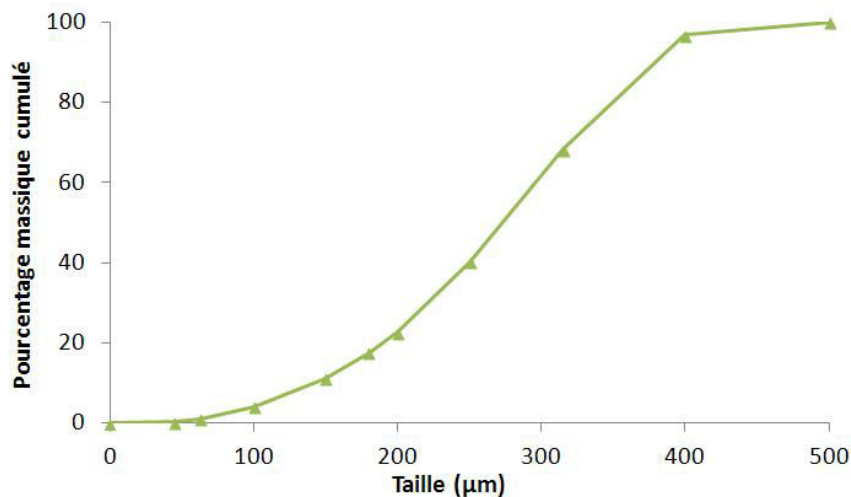


FIGURE 5.10 – Distribution de taille cumulée obtenue par tamisage pour l’essai avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz

Interprétations

Les photographies des cristaux obtenus (figure 5.9) montrent une morphologie relativement allongée avec une épaisseur équivalente à la largeur. Visuellement, au cours de l’essai, on constate que le contenu du décanteur est trouble et que des cristaux passent dans le système de recirculation. De plus, les cristaux passant dans la recirculation traversent une pompe péristaltique, ce qui engendre une brisure importante. Ainsi, on injecte des petits cristaux dans la jambe d’élu-triation provenant du décanteur et ce de manière continue.

Un autre point pouvant expliquer les résultats est une masse de cristaux trop faible dans le réacteur, la masse totale du lit de cristaux est de 900 g ce qui correspond à une concentration moyenne en cristaux de 62.5 g.L^{-1} dans la zone réactionnelle ce qui est largement inférieur à l’objectif de 300 g.L^{-1} . Cela s’explique d’une part par un taux de

conversion insuffisant du carbonate de sodium et d'autre part par un temps insuffisant d'accumulation de cristaux. De plus, les seules turbulences sont provoquées par l'injection de gaz, la circulation du liquide et l'agitation mécanique de 200 min^{-1} . Une hypothèse serait de dire que comme les cristaux subissent peu ou pas de brisure dans la zone réactionnelle, cela favorise cette morphologie allongée.

La conclusion de cet essai préliminaire est que l'utilisation d'un système permettant de canaliser le gaz est nécessaire pour avoir une décantation efficace dans le réacteur et ne pas entraîner de cristaux dans la recirculation. De plus, l'accumulation de cristaux dans le réacteur pour former un lit dense devrait permettre une amélioration de la morphologie cristalline.

5.5.2 Expérience sans ensemencement

Conditions opératoires

Pour cette expérience, le système de canalisation du gaz est installé, ce qui réduit la zone réactionnelle à la zone cylindrique centrale. Les conditions opératoires de l'essai sont résumées dans le tableau 5.4. Tout comme l'essai précédent, l'objectif est d'obtenir une concentration en Na_2CO_3 d'environ 7 % massique en solution. La quantité de calcium injectée a été réduite à 8 ppm afin d'obtenir une concentration proche des 100 ppm en calcium dans les cristaux.

Tableau 5.4 – Conditions opératoires de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur

Paramètres	Unités	Valeurs
Débit alimentation	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	90
Volume zone réactionnelle	L	6,4
Débit de CO_2	$\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$	20,0
% de CO_2	%	100
Consigne thermocryostat	$^{\circ}\text{C}$	80,0
Température milieu réactionnel	$^{\circ}\text{C}$	74,7
Durée totale de l'expérience	min	613
Débit de recirculation du liquide	$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	1,0
Vitesse d'agitation	min^{-1}	200
Concentration calcium totale	ppm	8

Résultats obtenus

L'évolution de la distribution de taille des cristaux de NaHCO_3 au cours du temps est présentée sur la figure 5.11. Les résultats des analyses du produit fini sont synthétisés dans le tableau 5.5. Les photographies MEB réalisées à différents temps d'expérience ainsi qu'en fin de manipulation avec un zoom variable sont respectivement présentées sur les figures 5.12 et 5.13 pour des échantillons prélevés au niveau du soutirage. Enfin les résultats des analyses du produit fini sont synthétisés dans le tableau 5.5.

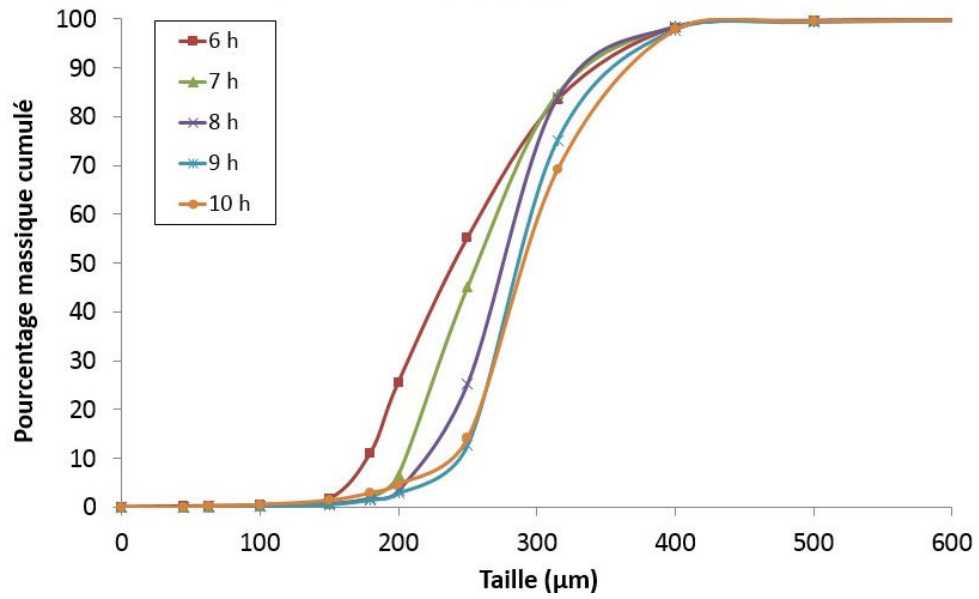


FIGURE 5.11 – Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur

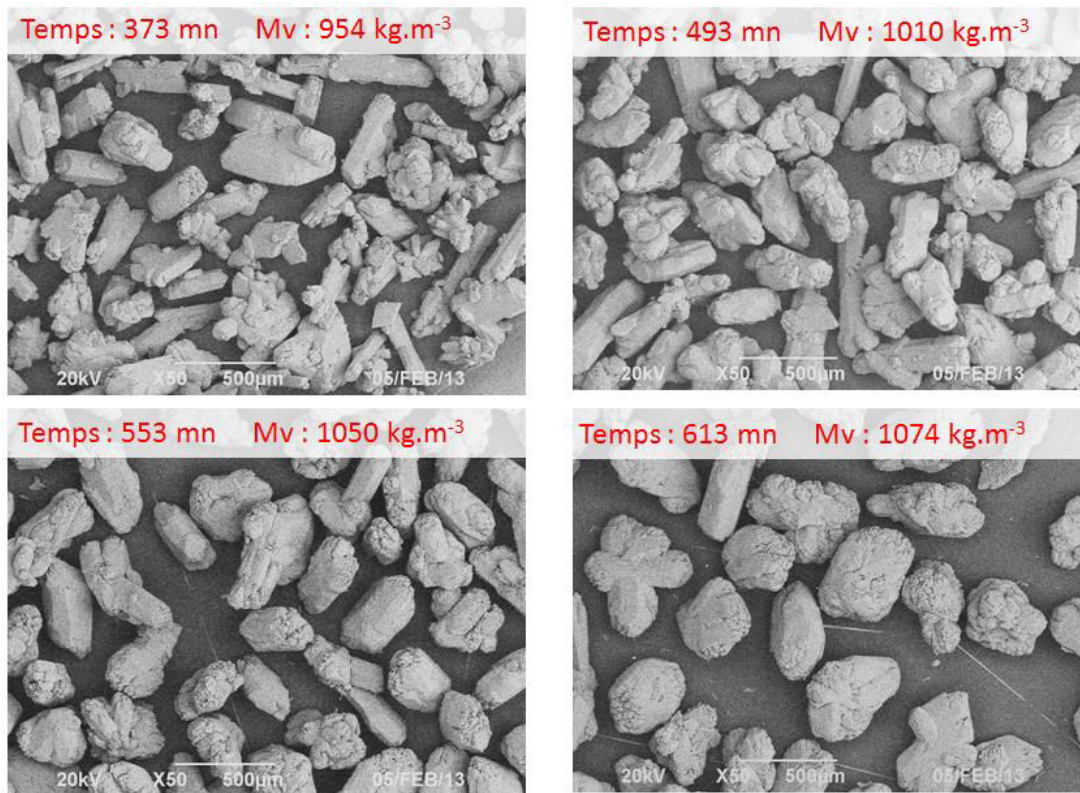


FIGURE 5.12 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO₃ obtenus avec le réacteur à lit fluidisé à différents temps

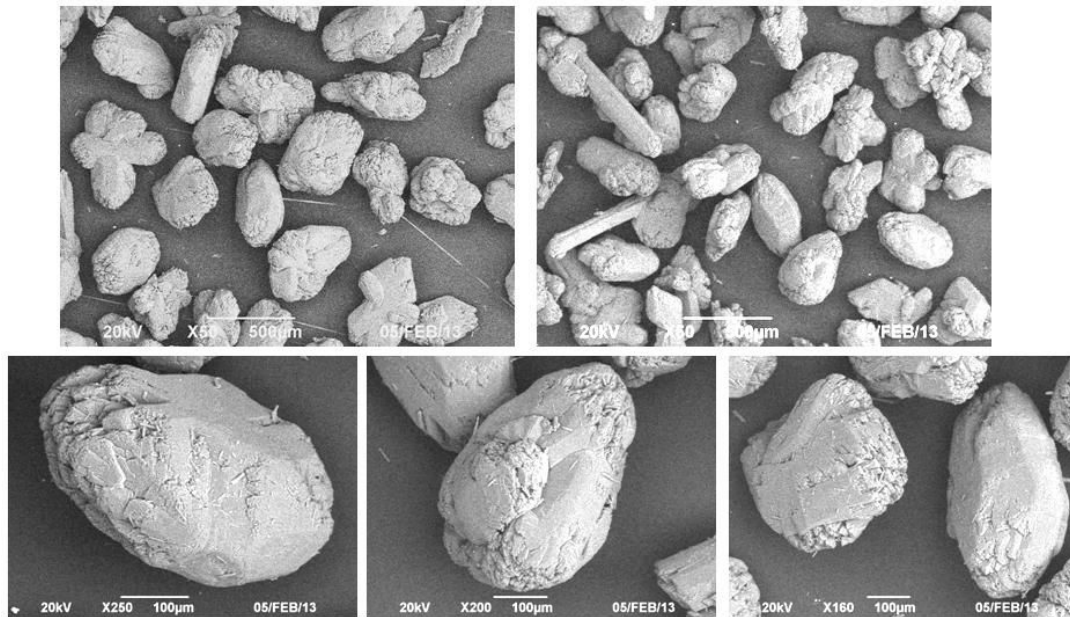


FIGURE 5.13 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec le réacteur à lit fluidisé en fin d'expérience

Tableau 5.5 – Résultats de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur

Paramètre	Unité	Valeur
Masse du lit de cristaux	g	1 860
% Na_2CO_3	% massique	5,8
Mv app non tassée	kg.m^{-3}	1074
D50 tamisage	μm	298
Calcium dans les cristaux	ppm	88

Interprétations

Par rapport à l'essai précédent, on a une très bonne sédimentation des cristaux dans le décanteur grâce au système de canalisation du gaz. Cela permet de recirculer un liquide clair, visuellement exempt de cristaux, vers la jambe d'élutriation du pilote. De plus, le temps nécessaire a été attendu pour cumuler une masse d'environ 1 900 g de cristaux dans le réacteur avant de commencer à soutirer des cristaux. Grâce à ses changements, on constate une modification importante de la morphologie cristalline.

En fin d'expérience (figure 5.13), les cristaux obtenus sont très compacts à tendance sphérique avec une surface relativement lisse. Durant l'expérience, la morphologie des cristaux évolue (figure 5.12), ils deviennent de mieux en mieux définis et plus compacts d'où une augmentation progressive de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 954 kg.m^{-3} à 1074 kg.m^{-3} entre 6 h et 10 h d'expérience.

Au niveau de la taille des cristaux (figure 5.11), on constate qu'elle évolue tout au long de l'expérience. 6 heures après le début de l'expérience, un échantillon de cristaux est prélevé toutes les heures au niveau du soutirage, filtré, lavé et séché. On constate que le D50 des cristaux augmente progressivement au cours du temps. Cela signifie donc que le régime stationnaire est loin d'être atteint dans le réacteur car après 10 h d'expérience, on commence seulement à avoir une légère stabilisation de la taille des cristaux. Une autre observation en étudiant les distributions de taille est qu'il n'y a quasiment pas de cristaux de taille inférieure à $150 \mu\text{m}$ au niveau du soutirage. Cela peut s'expliquer par l'action de la jambe d'élutriation qui empêche les petits cristaux de s'y introduire et donc d'être soutirés.

5.6 Expérience longue durée

Le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire étant très important, une expérience d'une durée de 10 heures ne permet pas de l'atteindre. Une méthode simple consiste à manipuler sur une durée importante de l'ordre de 24 h- 48 h, mais cela nécessite d'être plusieurs pour surveiller le pilote. De plus, le travail de nuit est relativement compliqué à envisager en laboratoire, car cela nécessite la présence simultanée d'au moins deux personnes en cas d'incident. Pour palier à cela, il a été décidé de réaliser une expérience de longue durée en travaillant de jour pendant plusieurs journées.

5.6.1 Protocole expérimental

Pour réaliser cette expérience sur plusieurs jours, la première méthode testée est de mettre en veille le pilote en fin de journée en laissant simplement la recirculation et l'agitation pour éviter les phénomènes de sédimentation et de prise en masse. Cette méthode ne fonctionne pas car les cristaux dans la jambe d'élutriation finissent par prendre en masse, car l'agitation provoquée par le gaz n'est plus présente. Ainsi, il a été décidé de vidanger et de filtrer l'ensemble du contenu de la colonne chaque soir pour le réinjecter en amorçage le lendemain. Le temps de manipulation chaque journée est d'environ 10 heures.

Pour réaliser cet amorçage, chaque matin, le pilote est tout d'abord chargé avec la solution de carbonate de sodium puis du CO_2 est injecté. Quand on est proche du moment d'apparition des premiers cristaux, les cristaux récupérés la veille sont injectés dans le réacteur. Si les cristaux étaient injectés dès le début de l'expérience, ils seraient partiellement dissouts jusqu'à ce que la solution atteigne la saturation en NaHCO_3 .

De plus, afin d'étudier l'effet d'un ensemencement, le premier jour de cette expérience longue durée, une masse précise de cristaux calibrés est injectée dans le réacteur juste avant l'apparition des premiers cristaux. Cela a un double objectif, tout d'abord de voir l'influence d'un ensemencement contrôlé le premier jour sur la cristallisation du bicarbonate de sodium et ensuite de voir si le pilote arrive à se stabiliser en cumulant plusieurs jours d'expériences. Hormis l'ensemencement, les autres paramètres opératoires sont identiques à l'expérience précédente.

5.6.2 Ensemencement contrôlé le premier jour

Quand on fonctionne en réacteur fermé, la formule permettant de calculer la masse et la taille des cristaux d'ensemencement est :

$$\frac{M_C}{M_{Seed}} = \left(\frac{d_C}{d_E} \right)^3 \quad (5.18)$$

Où :

- M_C est la masse de cristaux en fin d'expérience ;
- M_{Seed} est la masse d'ensemencement ;
- d_C est le diamètre final des cristaux ;
- d_E est le diamètre des cristaux d'ensemencement.

La masse de cristaux d'ensemencement est généralement comprise entre 0,5 et 2 % de la masse finale en cristaux [63]. Pour cette expérience, nous allons prendre une valeur de 1 %. Sachant que la masse finale en cristaux est de 1 900 g, cela signifie que la masse de cristaux d'ensemencement est de 19 g. Il reste maintenant à déterminer le diamètre des cristaux d'ensemencement. L'objectif est d'obtenir des cristaux avec un diamètre de l'ordre de 300 μm . L'application de l'équation 5.18 nous donne un diamètre pour les cristaux d'ensemencement de 64 μm . Pour obtenir des cristaux de cette taille, nous allons tamiser des grains de bicarbonate de sodium entre 44 et 85 μm à l'aide de tamis ce qui permettra d'obtenir une taille moyenne de 64 μm .

5.6.3 Résultats obtenus

L'expérience est réalisée sur une durée de 4 jours. Les analyses réalisées sur le produit fini à la fin de chaque journée d'expérience sont synthétisées dans le tableau 5.6. Les photographies MEB réalisées à la fin de chaque journée d'expérience sont présentées sur la figure 5.14. Les cristaux obtenus en fin d'expérience ont été séparés par tamisage et les photographies MEB des fractions 180-250, 250-315, 315-400 et 400-500 μm sont regroupées sur la figure 5.15. Enfin l'évolution de la distribution de taille au cours des différentes journées de l'expérience est affichée sur la figure 5.16.

Tableau 5.6 – Résultats de l'essai de cristallisation sur le réacteur à lit fluidisé

Paramètre	Unité	J1	J2	J3	J4
Masse du lit de cristaux	g	1 820	1 950	1 850	1 910
% Na ₂ CO ₃	% massique	6,4	6,1	6,2	6,3
Mv app non tassée	kg.m ⁻³	812	1 005	1 101	1 120
D50 tamisage	μm	227	275	296	311
Calcium dans les cristaux	ppm	106	108	108	112

CHAPITRE 5. RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ

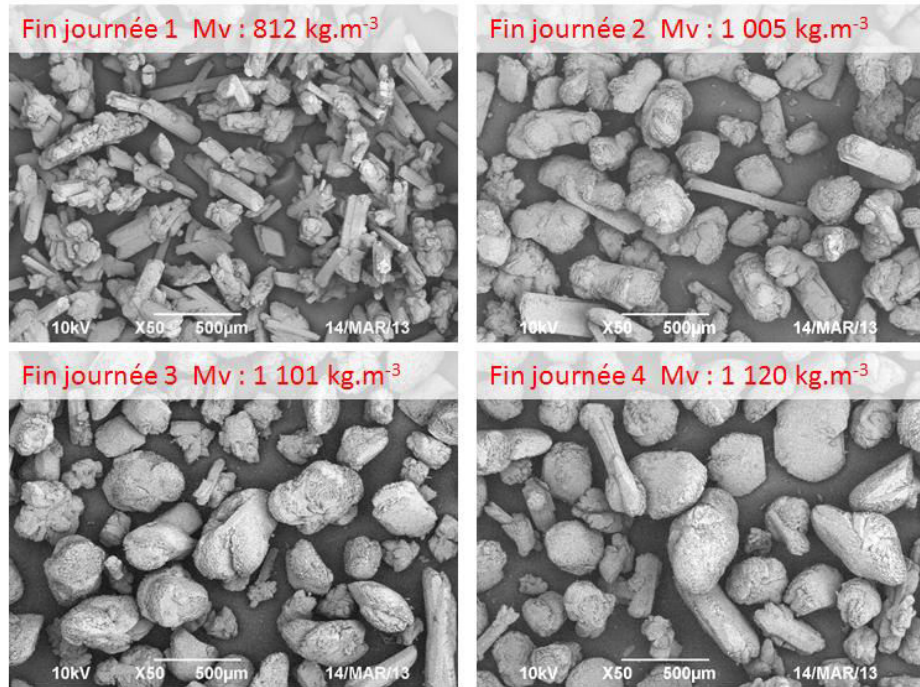


FIGURE 5.14 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en réacteur à lit fluidisé durant l'expérience

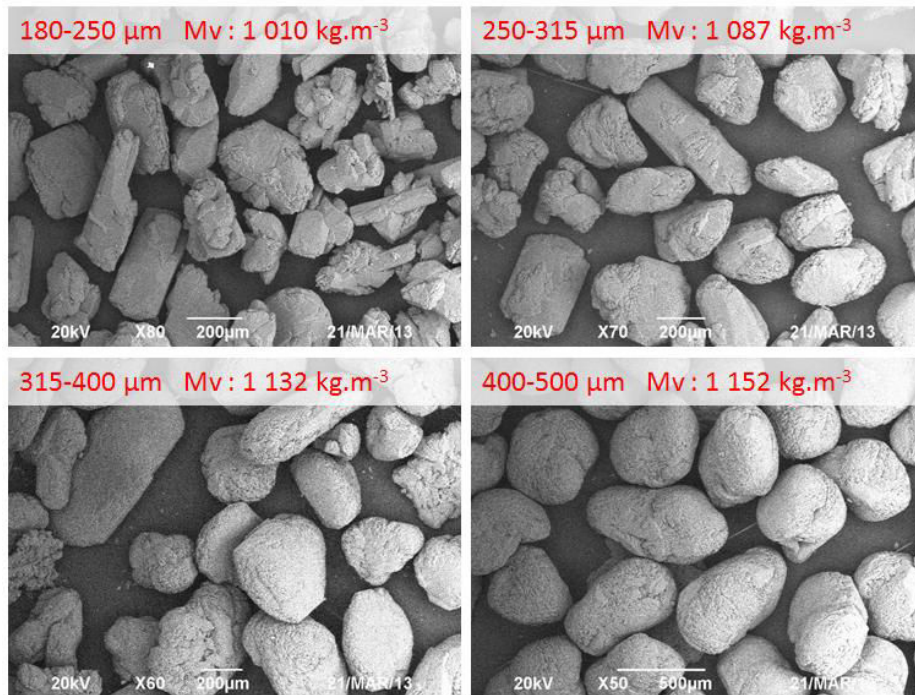


FIGURE 5.15 – Photographies MEB des différentes fractions cristaux de NaHCO_3 obtenus en réacteur à lit fluidisé en fin d'expérience

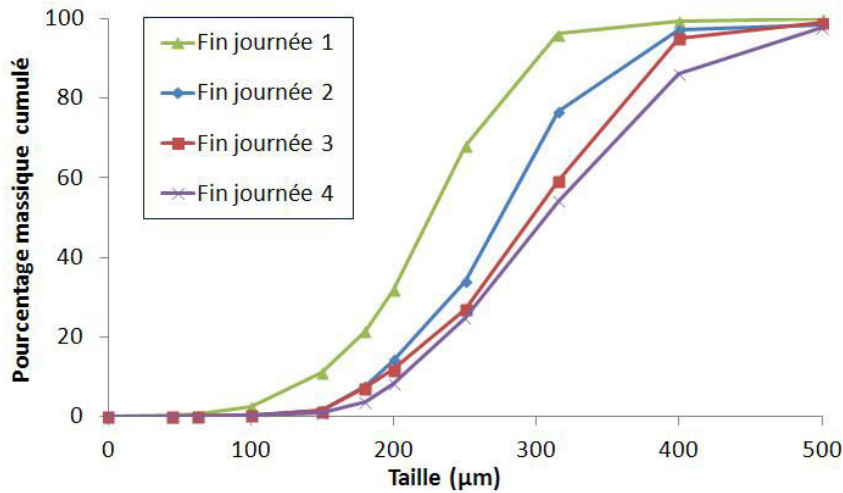


FIGURE 5.16 – Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai en réacteur à lit fluidisé

5.6.4 Effet de l'ensemencement

Étudions tout d'abord l'impact d'un ensemencement contrôlé en début d'expérience. Le premier constat quand on compare les photographies MEB obtenues à l'issue de la première journée (figure 5.14 première photographie) par rapport à celles obtenues dans les mêmes conditions mais sans ensemencement (figure 5.12 quatrième photographie) est une différence de morphologie. En effet, dans le cas de l'ensemencement, les cristaux ont une morphologie moins régulière et ils sont plus petits. Le D50 passe de $298 \mu\text{m}$ à $227 \mu\text{m}$ quand on ensemence le réacteur. Cette morphologie moins régulière engendre une diminution de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 1074 à $812 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'utilisation d'un ensemencement permet de contrôler le phénomène de nucléation. On aurait dû s'attendre en fin de première journée d'expérience à obtenir des cristaux de bicarbonate de sodium plus gros que ceux obtenus lors de l'expérience sans ensemencement. Le résultat obtenu est étonnant car nous observons l'effet inverse. Il est difficile d'expliquer ce résultat avec les données dont nous disposons d'autant plus que nous sommes en régime transitoire lors des expériences.

5.6.5 Analyse de l'essai longue durée

Un essai longue durée a été réalisé pendant une quarantaine d'heure au total à raison de 10 heures par jours durant 4 jours. Chaque soir, les cristaux sont récupérés par filtration, rincés à l'éthanol saturé en NaHCO_3 et séchés à l'acétone. Ils sont ensuite remis dans le réacteur le lendemain quand l'expérience redémarre. Les conditions opératoires sont relativement similaires chaque journée puisque la concentration résiduelle en carbonate de sodium en solution dans le réacteur reste quasiment constante vers $6,2 \%$ massique. Le soutirage des cristaux lors de l'essai a été contrôlé pour que la masse totale du lit de cristaux reste invariante proche de $1\,900 \text{ g}$ afin d'obtenir une concentration en cristaux dans la zone réactionnelle d'environ $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Il en est de même pour la teneur en calcium

qui reste elle aussi constante aux alentours de 110 ppm dans les cristaux de NaHCO_3 .

Les photographies MEB (figure 5.14) montrent une évolution continue de la morphologie cristalline. Au fil des jours, les cristaux deviennent de plus en plus compacts, mieux finis et voient leur taille augmenter. La surface devient plus lisses et les arêtes sont moins marquées. Cela se traduit par une augmentation de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 812 à 1 120 kg.m^{-3} entre la fin de la première journée et de la quatrième journée.

L'analyse des distributions de taille (figure 5.16) confirme cette augmentation de la taille moyenne des cristaux puisque le D_{50} augmente au fil des jours passant de 227 μm à 311 μm . L'évolution de la distribution de taille est plus marquée les premiers jours tandis qu'entre la fin du troisième et du quatrième jour, elle évolue peu. Il en est de même pour l'évolution de la masse volumique apparente non tassée. Cela signifie que le régime stationnaire n'est pas encore atteint au bout de 40 heures d'expérience, mais que l'on commence à s'en approcher car les caractéristiques des cristaux évoluent plus lentement.

Enfin, si on étudie le produit obtenu en fin d'expérience, on constate tout d'abord qu'il n'y a quasiment pas de cristaux avec une taille inférieure à 150 μm ce qui concorde avec ce qui avait été observé lors de l'essai précédent. Au niveau de la morphologie cristalline (figure 5.15), des photographies MEB des différentes fractions sont réalisées. On observe une évolution de la morphologie cristalline quand la taille de la fraction étudiée augmente. En effet, plus les cristaux sont gros et plus ils ont une morphologie se rapprochant de la sphère. Cela se traduit par une augmentation de la masse volumique apparente non tassée qui passe de 1 010 kg.m^{-3} pour la fraction 180-250 μm à 1 152 kg.m^{-3} pour la fraction 400-500 μm . L'explication est liée au temps durant lequel les cristaux sont restés dans le réacteur pour croître. Plus un cristal a une taille importante et plus il a séjourné longtemps dans le réacteur. La concentration en cristaux dans la zone réactionnelle est importante de l'ordre de 300 g.L^{-1} . Les cristaux ont donc une vitesse de croissance faible du fait de leur nombre important et leur proximité peut engendrer un phénomène d'érosion semblable à un "polissage". C'est pourquoi la morphologie cristalline s'améliore avec la taille des cristaux.

En conclusion, cet essai longue durée nous a permis de nous approcher de l'état stationnaire sans pour autant l'atteindre. Les résultats obtenus sont très encourageants car les cristaux produits ont une morphologie très régulière. Afin de réaliser un essai longue durée dans de meilleures conditions, il serait nécessaire de pouvoir le faire fonctionner de manière continue sur une durée d'au moins 48 heures.

5.7 Comparatif des réacteurs ouvert MSMPR et à lit fluidisé

5.7.1 Phases liquide et gazeuse

La grande différence entre le réacteur ouvert MSMPR et le réacteur à lit fluidisé est l'hydrodynamique. Dans le cas du réacteur ouvert MSMPR, du fait de la vitesse d'agitation importante, on est dans un régime de type turbulent où le Re est égal à $1,1.10^5$ dans nos conditions de fonctionnement. Dans ce réacteur, le gaz est bien dispersé

ce qui permet de réaliser la réaction de carbonatation du carbonate de sodium avec un débit de CO₂ relativement faible de l'ordre de 1-2 NL.min⁻¹.

Si on compare le réacteur MSMPR au réacteur à lit fluidisé où le temps de passage du liquide est similaire, il faut injecter un débit de CO₂ beaucoup plus important de 20 NL.min⁻¹ pour obtenir un taux de conversion équivalent. En plus, dans le cas du réacteur à lit fluidisé, la solution d'alimentation a déjà été pré carbonatée avec du CO₂. Cela signifie que la dispersion du gaz et donc l'hydrodynamique est totalement différente entre les deux réacteurs.

Si on calcule le pourcentage de CO₂ consommé pour chacun des pilotes dans des conditions similaires :

- une température dans le réacteur de 75°C ;
- une concentration résiduelle en Na₂CO₃ en solution d'environ 7 % massique ;
- un temps de passage similaire proche de 73 mn pour la phase liquide, on obtient les valeurs du tableau 5.7 :

Tableau 5.7 – Comparatif de la consommation en CO₂

Paramètres	Unités	MSMPR	Lit Fluidisé
<i>Q_{CO2,alim}</i>	mol.h ⁻¹	2,68	53,57
<i>Q_{CO2,conso}</i>	mol.h ⁻¹	2,47	4,60
% consommé	%	92	8,6

On constate que le pourcentage de consommation du CO₂ diffère totalement entre les deux réacteurs. Dans le cas du réacteur MSMPR, la quasi totalité du CO₂ est consommée pour un débit entrant de 1NL.min⁻¹ tandis que dans le cas du réacteur à lit fluidisé moins de 10 % a réagi.

5.7.2 Cristaux de NaHCO₃

L'un des objectifs de ce travail de thèse est l'amélioration de la qualité du produit fini. Afin de comparer les deux technologies, nous allons comparer les cristaux obtenus dans des conditions similaires avec les deux réacteurs, c'est-à-dire à 75°C, avec une concentration résiduelle en Na₂CO₃ d'environ 7 % massique et environ 100 ppm de calcium dans les cristaux de NaHCO₃. Les photographies MEB comparatives sont présentées sur la figure 5.17.

En comparant les cristaux obtenus, on constate qu'avec le réacteur à lit fluidisé les cristaux sont plus compacts que ceux obtenus en réacteur MSMPR. Cette différence est liée à la technologie de réacteur utilisé. La comparaison visuelle des cristaux montre bien qu'il est possible d'optimiser la morphologie cristalline en passant avec le réacteur à lit fluidisé dont la mise en oeuvre est plus complexe que le réacteur MSMPR.

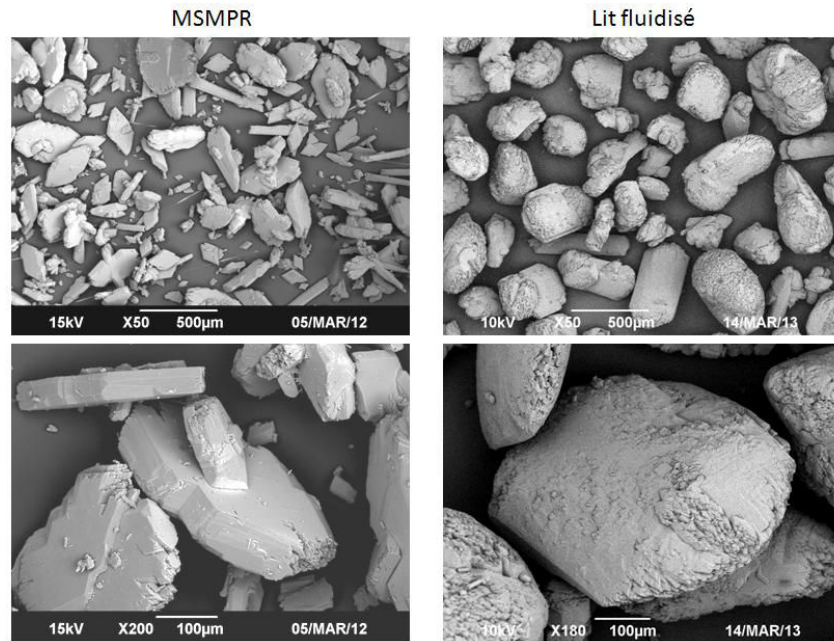


FIGURE 5.17 – Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur à lit fluidisé et le réacteur MSMPR dans des conditions similaires

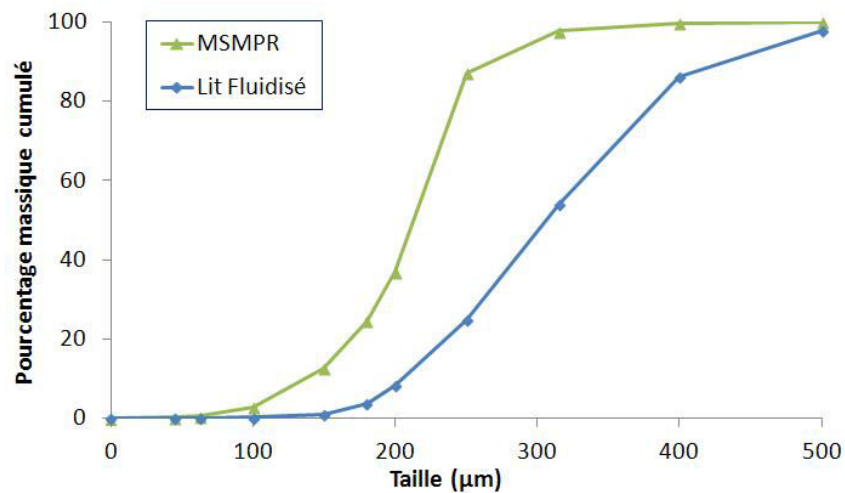


FIGURE 5.18 – Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai sur le réacteur à lit fluidisé et le réacteur MSMPR dans des conditions similaires

Si on compare maintenant les distributions de taille présentées sur la figure 5.18, on constate que le réacteur à lit fluidisé permet la production de cristaux de NaHCO_3 plus gros par rapport au réacteur MSMPR. De plus, la quantité de cristaux avec une taille inférieure à $150 \mu\text{m}$ est très nettement réduite. Tout cela en conservant un temps de passage du liquide constant dans les deux cas et donc une productivité similaire.

Ainsi, cet unique essai de longue durée sur le réacteur à lit fluidisé montre qu'il est possible de produire des cristaux de meilleure qualité tout en réduisant la quantité de

finies par rapport au réacteur MSMPR. De plus, les différents paramètres opératoires du réacteur à lit fluidisé comme la vitesse d'agitation et le débit de recirculation du liquide clair n'ont pas encore subi d'optimisation et le régime stationnaire n'a pas été réellement atteint.

En conclusion, d'un point de vue application industrielle cette technologie de réacteur s'avère très prometteuse pour améliorer la qualité des cristaux de NaHCO_3 .

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les paramètres pouvant influencer la cristallisation du bicarbonate de sodium afin d'obtenir des cristaux avec une taille importante et une masse volumique apparente non tassée élevée. Pour cela, les paramètres opératoires usuels ont été étudiés, tout comme l'influence de certains additifs ainsi que la technologie du réacteur de cristallisation. Cette compréhension a permis un meilleur contrôle de la qualité du produit fini en vue d'une application sur l'outil de production dans l'industrie.

Le premier chapitre a montré que pour la cristallisation de molécules autres que le bicarbonate de sodium, l'utilisation d'additif a de nombreux impacts. En fonction de l'additif et de sa concentration, il est en effet par exemple possible d'augmenter ou de diminuer la vitesse de croissance cristalline voire dans certains cas de la rendre nulle.

Le second chapitre était focalisé sur le système réactionnel. L'analyse des courbes de solubilité du mélange carbonate de sodium/bicarbonate de sodium nous a montré les concentrations à ne pas dépasser pour cristalliser du bicarbonate de sodium. Afin de suivre l'évolution des concentrations en carbonate de sodium et bicarbonate de sodium durant les réactions de cristallisation, une méthode basée sur la variation de la valeur du pH et de la conductivité a été mise en place. Elle permet un suivi en temps réel de la carbonatation de la solution de carbonate de sodium. Concernant l'analyse du produit fini, plusieurs méthodes analytiques ont été décrites dans ce chapitre afin d'étudier la distribution de taille et la morphologie cristalline. Une méthode spécifique et rapide de détermination du facteur de forme volumique des cristaux a aussi été mise au point. Ces méthodes ont été appliquées avec succès durant la thèse et elles peuvent trouver une utilisation directe dans l'industrie afin d'améliorer le suivi des unités de production.

Dans le troisième chapitre, nous avons pu voir que de nombreux additifs ont été testés dans la littérature ainsi que dans des brevets industriels. Ceux qui se sont montrés les plus intéressants pour cette étude par rapport à des critères comme la toxicité sont les ions de calcium et le polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS). En effet, selon les publications, ils permettent une amélioration significative de la morphologie des cristaux de bicarbonate de sodium en les rendant plus compacts. Afin de pouvoir parfaitement quantifier les concentrations en additif dans les cristaux lors des essais, une technique d'analyse par ICP OES a été mise au point pour l'analyse du calcium. Elle permet de doser des concentrations très faibles avec une grande précision. Concernant le NaPSS, une méthode basée sur la

spectrométrie UV a été mise au point.

Dans la seconde partie du chapitre, des essais de cristallisation en réacteur fermé ont été réalisés. Ils ont montré qu'une diminution de la vitesse d'agitation ou du débit de gaz réactif permettait une amélioration de la morphologie cristalline. Cependant, les cristaux produits avec ce type de réacteur ont une taille et une masse volumique apparente non tassée trop faibles. C'est pourquoi on ne recommande pas ce type de réacteur par rapport à notre objectif.

Le quatrième chapitre est axé sur le réacteur ouvert MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) et sur les essais de cristallisation réalisés. Ces essais ont montré que les additifs à base de calcium permettent une amélioration significative de la morphologie et de la distribution de taille des cristaux. Cependant, les additifs chélatant le calcium comme le citrate sont à proscrire car ils produisent des cristaux avec des mauvaises propriétés (morphologie allongée, faible taille). En mettant au point une approche originale, nous avons montré que le calcium n'est pas réparti de manière homogène dans les cristaux de bicarbonate de sodium lors de l'ajout de CaCl_2 dans le milieu réactionnel. Le cœur des cristaux est plus concentré en calcium que l'enveloppe extérieure. Cela est lié au coefficient de transfert de matière qui est différent entre les petits et les gros cristaux de bicarbonate de sodium.

A l'aide de la modélisation du procédé avec les bilans de matière, la vitesse de nucléation r_N ainsi que la vitesse linéaire de croissance cristalline G ont été déterminées pour les différentes expériences que nous avons réalisées. Nous avons constaté qu'en augmentant la température du milieu réactionnel, cela engendre une diminution de la vitesse de nucléation et une augmentation de la vitesse linéaire de croissance cristalline. De plus, nous avons montré qu'un ajout d'additif diminue fortement la vitesse de nucléation ce qui est remarquable. Ces résultats s'expliquent par le fait que le mécanisme de nucléation est la nucléation secondaire qui dépend de la solidité des cristaux, elle-même liée aux défauts cristallins. L'utilisation d'additif comme les ions calcium augmente la solidité des cristaux de bicarbonate de sodium en réduisant les défauts cristallins ce qui est un résultat original. L'effet de la température s'explique lui par le fait que la concentration en solide est plus faible lors d'une augmentation de la température d'où une diminution de la vitesse de nucléation.

Le cinquième chapitre traite de l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé. L'étude du fonctionnement du réacteur par une analyse de distribution de temps de séjour a montré qu'il se comporte comme un réacteur parfaitement mélangé pour la phase liquide. Les essais de cristallisation, réalisés sur ce réacteur en présence de calcium, ont permis de produire des cristaux de bicarbonate de sodium avec une qualité supérieure à celle obtenue dans des conditions similaires avec le réacteur MSMPR. Afin de bien pouvoir comparer les deux réacteurs, les conditions opératoires telles que la température et le temps de passage du liquide sont similaires. Dans le réacteur à lit fluidisé, on a une concentration en cristaux beaucoup plus importante que dans le réacteur MSMPR. Cela engendre donc un temps de séjour des cristaux dans le réacteur plus long. Ainsi, les cristaux ont une vitesse linéaire de croissance cristalline plus faible ce qui leur permet d'avoir une morphologie

plus régulière à tendance sphérique ce qui augmente la masse volumique apparente non tassée du produit fini. Parmi les trois types de réacteur utilisés durant la thèse, celui-ci est le plus adapté pour atteindre notre objectif.

Les perspectives principales qui se dégagent de cette étude sont réparties en deux catégories.

Tout d'abord il y a les perspectives liées au réacteur à lit fluidisé. Les premiers résultats obtenus sur ce réacteur sont très prometteurs c'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer de nouveaux essais de longue durée pour optimiser les différents paramètres opératoires. Ces essais permettront d'une part de voir jusqu'où il est possible d'améliorer la qualité du produit fini. D'autre part, cela permettra de mieux comprendre et de modéliser les phénomènes de transfert de matière qui ont lieu dans ce type de réacteur.

L'autre catégorie concerne la modélisation qui n'a pas pu être beaucoup abordée durant la thèse. En réalisant un modèle prenant en compte les aspects de transferts de matière, les cinétiques des différentes réactions chimiques ainsi que les vitesses de nucléation et de croissance cristalline, cela permettrait de prédire, sans nécessiter de nouvelles expériences, l'effet des paramètres opératoires.

Annexe A

Dosage du calcium à l'EDTA

Une méthode pour doser les ions calcium dans une solution est le dosage complexométrique. Il s'agit d'une méthode de titrage qui est basée sur la formation de complexes. Un complexe est formé d'une part d'un ion central, dans notre cas l'ion Ca^{2+} , et d'autre part de molécules appelées ligands, ici l'EDTA. L'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique), dont la molécule est représentée sur la figure A.1, a pour formule $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$. Cette molécule a un fort pouvoir complexant, ce qui permet la formation de complexes métalliques très stables en solution.

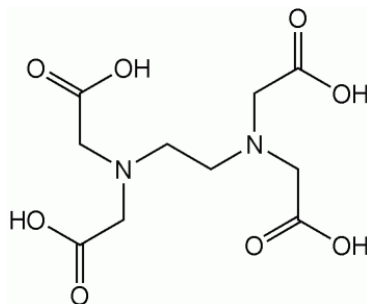


FIGURE A.1 – Molécule d'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique)

En présence d'ions Ca^{2+} en solution, l'EDTA se combine avec les ions Ca^{2+} dans un rapport molaire de 1 :1. Afin de visualiser le point d'équivalence qui correspond au volume nécessaire d'EDTA pour complexer tous les ions Ca^{2+} présents, il faut utiliser un indicateur coloré qui est l'acide calconcarboxylique (Acide 3 hydroxy 4 (2 hydroxy 4 sulfo 1 naphtylazo) naphthalène 2 carboxylique) dont la molécule est représentée sur la figure A.2. L'acide calconcarboxylique est un agent complexant dont la couleur est rouge en présence de Ca^{2+} et bleu lorsque les ions Ca^{2+} sont absents ce qui est le cas lors d'une complexation forte avec l'EDTA.

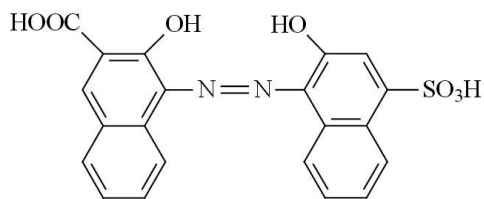


FIGURE A.2 – Molécule d'acide calconcarboxylique

Le protocole opératoire est le suivant :

- étape 1 : ajout d'une pointe de spatule d'acide calconcarboxylique ;
- étape 2 : acidification de l'échantillon avec du HNO_3 concentré afin de solubiliser la totalité de l'échantillon. Les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont transformés en CO_2 ;
- étape 3 : passage en milieu basique à l'aide de KOH concentrée ;
- étape 4 : dosage avec de l'EDTA 0,02M à l'aide d'un titreur automatique (Titrimo Metrohm) équipé d'une phototrode (Mettler Toledo).

La phototrode suit l'évolution de la coloration de la solution et détermine avec précision le point d'équivalence correspondant au passage d'une coloration rouge-violet à une coloration bleue.

La concentration en calcium dans l'échantillon est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$[Ca]_{ech} = \frac{V_{eq} \cdot [EDTA] \cdot M_{Ca} \cdot 10^6}{m_{ech}} \quad (\text{A.1})$$

Avec :

- $[Ca]_{ech}$ en $\text{mg}_{Ca} \cdot \text{kg}$ échantillon $^{-1}$;
- V_{eq} en L ;
- $[EDTA]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- M_{Ca} en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- m_{ech} en g.

La précision de la mesure est de 2-3 ppm et nécessite un échantillon contenant au moins plusieurs ppm de Ca pour obtenir un résultat fiable. Cette méthode est donc inadaptée si on désire analyser des échantillons contenant peu de calcium (<5-10 ppm).

Annexe B

Dosage du calcium par ICP OES

L'ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) est une technique analytique permettant le dosage de quasiment tous les éléments du tableau de Mendeleïev. L'échantillon est tout d'abord dissous dans le cas d'une poudre ou dilué dans le cas d'une solution avant d'être acidifié à l'aide d'acide nitrique de très haute pureté. Après avoir été filtré (filtre seringue 0,45 μm) pour éliminer les insolubles, l'échantillon est analysé par ICP OES, dont la limite supérieure de détection est de l'ordre de quelques ppm, ce qui nécessite de devoir diluer les échantillons contenant des concentrations importantes en calcium.

L'échantillon introduit dans l'appareil analytique sera ionisé en étant injecté sous la forme d'un aérosol fin dans un plasma d'argon fonctionnant à une température de l'ordre de 6 000 - 8 000 K. L'échantillon, initialement sous forme liquide, est donc vaporisé puis ionisé. Lors du phénomène d'ionisation des différents atomes, les électrons sont dans un état dit "excité" de plus haute énergie. Lorsque les électrons retournent à leur état fondamental, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome. Ces photons sont détectés et analysés par un réseau de polychromateur et l'intensité est comparée aux photons émis par des solutions étalons contenant le même élément dans des concentrations connues. Ainsi, la concentration de l'élément dans l'échantillon est déterminée grâce à la courbe d'étalonnage.

Cette technique analytique nécessite donc au préalable la préparation de plusieurs solutions étalons avec l'élément à analyser. Les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} ne seront pas présents dans la matrice d'analyse car ils auront été transformés en CO_2 lors de l'étape d'acidification.

Solutions étalons

Une gamme de solutions étalons allant de 10 à 2 000 ppb a été réalisée en effectuant différentes dilutions d'une solution à pH acide de concentration connue (1M) de nitrate de calcium. Pour toutes les analyses, on utilisera les mêmes solutions étalons qui sont conservées au froid lorsqu'elles ne sont pas utilisées.

Etalonnage sans matrice

La première étape a été de créer des solutions synthétiques de concentrations variables ne contenant que de l'eau déminéralisée et du calcium provenant d'une solution 1M de

CaCl₂. Les solutions synthétiques contiennent des concentrations en ions calcium allant de 200 à 2 000 ppb. Après avoir acidifié les échantillons avec de l'acide nitrique très haute pureté et filtré avec un filtre seringue 0,45 μm, les échantillons sont analysés par ICP OES. L'appareil analytique a été réglé pour ne détecter que les photons correspondant aux ions calcium. Les résultats sont présentés sur la figure B.1.

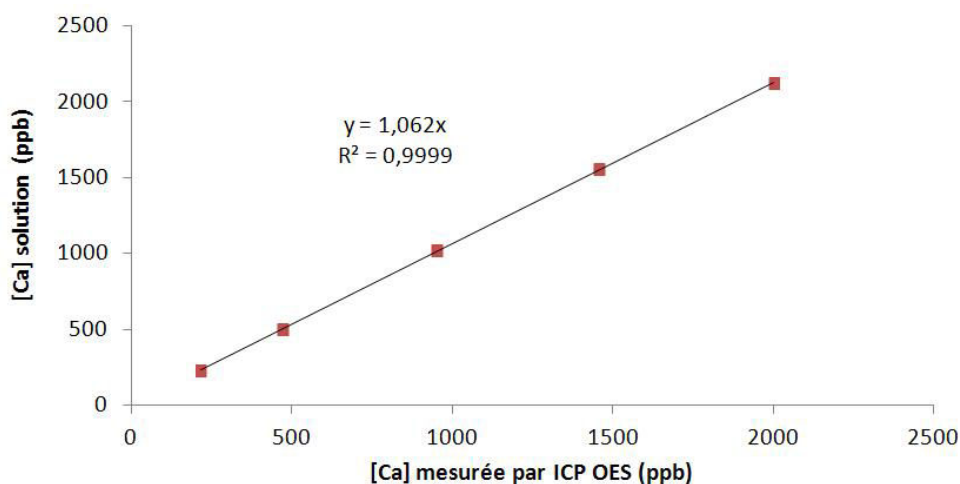


FIGURE B.1 – Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques H₂O + CaCl₂

On observe que la réponse de l'appareil corrèle à 5-6 % avec la concentration des solutions qui ont été préparées. Cela montre que l'ICP OES détecte la bonne concentration en calcium dans le cas où il n'y a pas d'autres éléments présents dans l'échantillon. Pour notre étude, on sera en présence d'une concentration très importante en sodium dans les échantillons à analyser, ce qui fait que les ions calcium seront minoritaires par rapport aux ions sodium. En fonction des échantillons, le ratio molaire des ions Na :Ca pourra atteindre 10 000 :1.

Etalonnage avec matrice variable

Afin de tenir compte de la présence d'ions Na⁺ en solution lors de l'analyse, une nouvelle série de solutions synthétiques a été créée en maintenant constante la concentration en calcium et en variant la concentration en ions sodium. Les ions sodium sont apportés par l'ajout de NaOH de très haute pureté. Il est à noter que les ions OH⁻ seront neutralisés et transformés en H₂O lors de l'étape d'acidification par l'acide nitrique. La concentration en ions calcium est maintenue à 1 000 ppb tandis que la concentration en ions sodium est variable de 1 000 ppm jusqu'à 12 500 ppm. Pour chaque échantillon analysé, on a calculé un facteur d'écart dont la formule est la suivante :

$$\text{Facteur d'écart} = \frac{[Ca]_{\text{solution}}}{[Ca]_{\text{mesurée par ICP OES}}} \quad (\text{B.1})$$

Les résultats sont présentés sur la figure B.2.

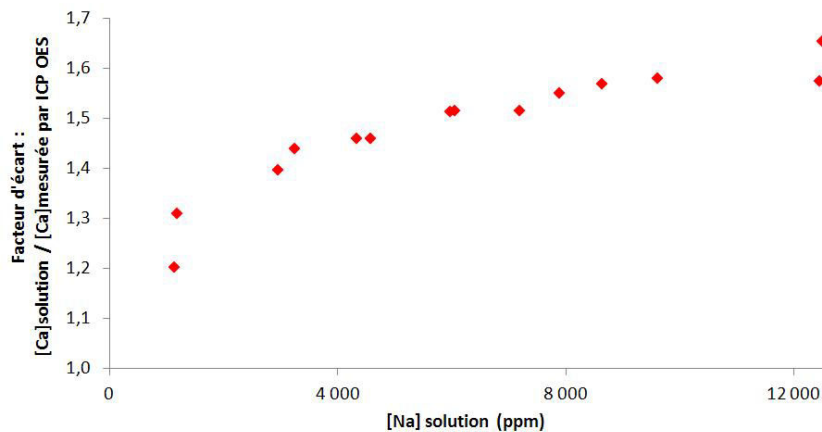


FIGURE B.2 – Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{CaCl}_2$ avec une teneur en Ca fixe et une teneur en Na variable

Les résultats montrent qu'il y a un écart entre la mesure obtenue par l'ICP OES et la concentration réelle de la solution analysée. Cela provient des ions sodium qui perturbent la mesure. On constate que plus la solution à analyser est concentrée en sodium et plus l'écart entre la mesure et la concentration réelle en calcium est important. Il faudra donc en tenir compte pour l'interprétation des analyses par ICP OES.

Etalonnage avec matrice fixe

Nous avons vu précédemment l'influence de la concentration en ions sodium sur la mesure d'échantillons avec une concentration fixe en calcium. Maintenant, nous allons maintenir fixe la concentration en sodium et faire varier la concentration en calcium. La concentration en ions sodium a été fixée à 6 000 ppm, ce qui correspond, sur la figure B.2, à un facteur d'écart de 1,5.

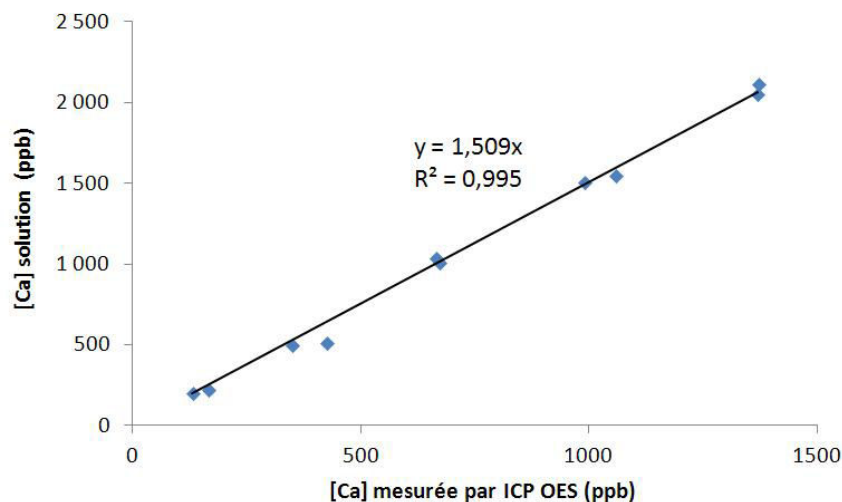


FIGURE B.3 – Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$ avec une teneur en Ca variable et une teneur en Na fixe

En analysant les résultats obtenus (figure B.3), on constate que l'écart entre la mesure de l'ICP OES et la concentration réelle en calcium reste constante quelque soit la concentration en calcium dans la solution pour des valeurs comprises entre 0 et 2 000 ppb. Le facteur d'écart (équation B.1) est égal à 1,5. Ce facteur sera toujours appliqué pour déterminer la concentration en calcium dans les échantillons analysés par ICP OES pour une teneur en sodium de 6 000 ppm. Ainsi, pour les analyses de la concentration en calcium de nos échantillons lors des expériences, on préparera des solutions à analyser contenant environ 6 000 ppm de sodium. Connaissant les concentrations en NaHCO_3 et Na_2CO_3 présents en solution, il est aisé de préparer par dilution des échantillons à analyser par ICP OES contenant 6 000 ppm de sodium.

Annexe C

Comparatif dosage du calcium à l'EDTA et par ICP OES

Les deux méthodes d'analyse de la teneur en calcium ont été appliquées sur 5 poudres de NaHCO_3 provenant d'essais de cristallisation en présence de calcium. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau C.1. On constate que les deux méthodes donnent bien la même concentration en calcium. Ainsi, la méthode à l'EDTA sera préférée pour doser des échantillons contenant des concentrations importantes en calcium ($>10\text{-}20$ ppm) et l'ICP OES pour les échantillons à faible teneur en calcium.

Tableau C.1 – Analyse de la teneur en calcium de 5 poudres de NaHCO_3 par EDTA et par ICP OES

Echantillon numéro	Dosage à l'EDTA ppm	Dosage par ICP OES ppm
1	98	97
2	86	87
3	95	100
4	97	94
5	90	94

Annexe D

Dosage du polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS)

Le polystyrène sulfonate de sodium peut s'acheter soit sous forme de poudre soluble dans l'eau soit sous forme de solution. Pour notre étude, on utilise une solution aqueuse de NaPSS de masse molaire $70\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ provenant de Sigma-Aldrich. Cette solution de couleur brune contient 30 % en masse de NaPSS. Tout comme pour le calcium, il est nécessaire de doser la concentration en NaPSS dans la phase liquide du milieu réactionnel et dans la phase solide (cristaux de NaHCO_3). La publication [48] indique que la concentration en groupements sulfoniques d'un échantillon s'obtient avec une analyse par spectrométrie UV avec un pic d'absorbance à 223 nm. Nous avons constaté lors de nos analyses par spectrométrie UV que le pic d'absorbance n'est pas à 223 nm mais à 224 nm. Pour les différentes analyses, nous allons donc prendre la valeur du pic à 224 nm.

Pic d'absorbance en spectrométrie UV

Tout d'abord, une solution est préparée en diluant avec de l'eau ultra-pure la solution de NaPSS. Cette solution est analysée par spectrométrie UV en utilisant une cuve en quartz et en balayant l'ensemble de la gamme UV-Visible. L'absorbance obtenue en fonction de la longueur d'onde est présentée sur la figure D.1.

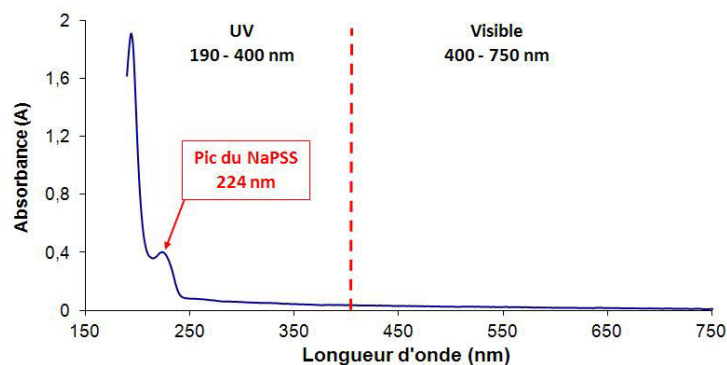


FIGURE D.1 – Absorbance d'une solution diluée de NaPSS analysée par spectrométrie UV-Visible entre 190 et 750 nm

On observe bien dans la zone UV (190 - 400 nm) un pic d'absorbance à 224 nm ce qui correspond aux groupements sulfoniques. Etant donné qu'il n'y a pas de réponse dans le visible, la suite des mesures s'effectuera uniquement dans la zone UV entre 190 et 250 nm.

Préparation des échantillons

La deuxième phase de la mise au point de la méthode analytique concerne la préparation des échantillons avant analyse. Afin de ne pas être limité par la solubilité du NaHCO_3 dans l'eau pure, les échantillons sont acidifiés par de l'acide sulfurique très haute pureté. Cela permet de dissoudre une quantité plus importante de cristaux de NaHCO_3 . On a vu précédemment qu'un échantillon contenant uniquement du NaPSS et de l'eau permet de détecter le pic du NaPSS à 224 nm. Pour connaître l'influence de la matrice d'analyse (les ions sodium) sur la mesure, 2 solutions sont préparées :

- 1 solution contenant du NaPSS + eau acidifiée avec de l'acide sulfurique ;
- 1 solution contenant du NaPSS + NaHCO_3 + eau acidifiée avec de l'acide sulfurique.

Le NaHCO_3 utilisé ne contient pas de NaPSS. Le spectre d'absorbance est identique pour les 2 solutions. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure D.2.

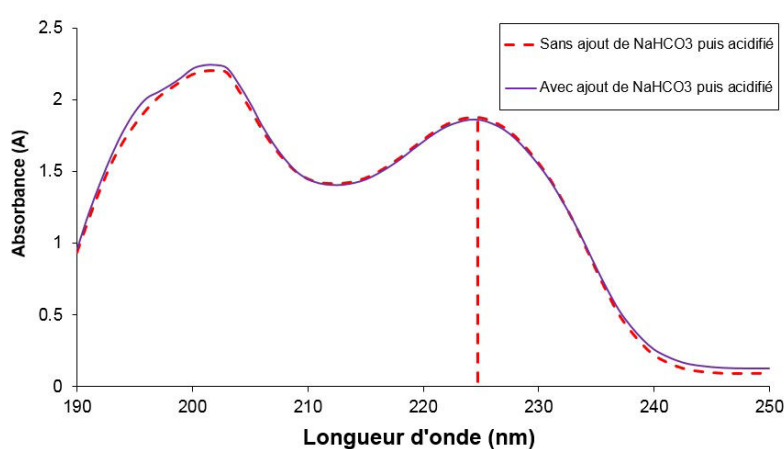


FIGURE D.2 – Absorbance avec et sans ajout de NaHCO_3 d'une solution acidifiée contenant du NaPSS par spectrométrie UV entre 190 et 250 nm

On constate que la présence de NaHCO_3 dans l'échantillon avant acidification n'influence pas la mesure. Ainsi, contrairement à la mesure du calcium, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la matrice de l'échantillon dans l'interprétation de la mesure d'absorbance obtenue par spectrométrie UV.

Étalonnage

La dernière phase est la préparation d'une gamme de solutions étalons pour obtenir une droite d'étalonnage. Cette droite d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration en NaPSS des échantillons qui sont analysés. Pour cela 4 solutions étalons ayant

des concentrations allant de 1 mg.L^{-1} à 7 mg.L^{-1} en NaPSS et acidifiées par de l'acide sulfurique sont préparées et analysées par spectrométrie UV. Cet étalonnage est réalisé 2 fois pour valider les résultats obtenus. La droite d'étalonnage obtenue est présentée sur la figure D.3.

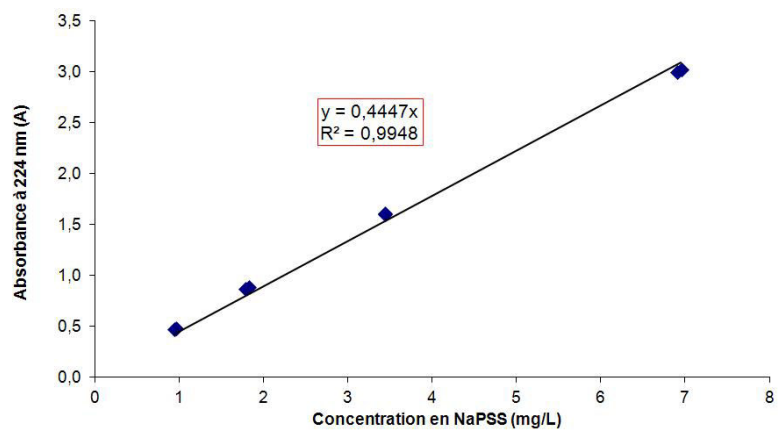


FIGURE D.3 – Absorbance de solutions étalons acidifiées de NaPSS obtenue par spectrométrie UV à 224 nm

Annexe E

Solubilité théorique du CaCO_3 en milieu $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

Le calcul de la solubilité théorique du CaCO_3 est effectué dans le cas d'une solution ne contenant que du carbonate de sodium avec une concentration de 220 g.L^{-1} . Cette solution de carbonate de sodium correspond à celle utilisée pour les expériences de cristallisation.

La première étape consiste à déterminer la force ionique de la solution. L'équation permettant d'obtenir la valeur de la force ionique est :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{E.1})$$

Où z_i est la valence de l'ion i .

On ne considère que les ions Na^+ et CO_3^{2-} pour le calcul de la force ionique car ce sont les ions majoritaires. Sachant que la masse molaire du Na_2CO_3 est de 106 g.mol^{-1} , la concentration en Na^+ est de $4,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et celle du CO_3^{2-} de $2,07 \text{ mol.L}^{-1}$. L'application de l'équation E.1 nous donne une force ionique I de $6,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation proposée par Bromley [55] pour déterminer le coefficient d'activité γ_{\pm} est la suivante :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A(T) \cdot (z_+ \cdot z_-) \cdot I^{0,5}}{1 + I^{0,5}} + \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B) \cdot (z_+ \cdot z_-) \cdot I}{\left(1 + \frac{1,5}{(z_+ \cdot z_-)} \cdot I\right)^{0,5}} + B \cdot I \quad (\text{E.2})$$

Sachant que l'expression de B est la suivante :

$$B = B_+ + B_- + \delta_+ \cdot \delta_- \quad (\text{E.3})$$

Les valeurs de B_+ , B_- , δ_+ et δ_- ont été déterminées par Bromley [55] à 25°C :

$$- B_+ = B_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0374$$

$$- B_- = B_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,028$$

$$- \delta_+ = \delta_{\text{Ca}^{2+}} = 0,119$$

$$- \delta_- = \delta_{\text{CO}_3^{2-}} = -0,67$$

L'application des équations E.2 et E.3 nous donne une valeur de γ_{\pm} valable à 25°C : 0,037. Sachant que lors de nos expériences, la température varie généralement entre 70 et 80°C , soit une valeur moyenne de 75°C , nous allons utiliser l'approximation suivante :

$$\frac{\gamma_{\pm Bromley75C}}{\gamma_{\pm Bromley25C}} = \frac{\gamma_{\pm Davies75C}}{\gamma_{\pm Davies25C}} \quad (E.4)$$

Sachant que l'équation de Davies est la suivante :

$$\log \gamma_{\pm} = -A(T) \cdot |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + a' \sqrt{I}} + b'I \right) \quad (E.5)$$

La seule variable de l'équation E.5 qui est dépendante de la température étant A, on peut écrire différemment l'équation E.4 :

$$\frac{\gamma_{\pm Bromley75C}}{\gamma_{\pm Bromley25C}} = \frac{10^{-A(75C)}}{10^{-A(25C)}} \quad (E.6)$$

La variation de la valeur de A en fonction de la température est présentée dans le tableau E.1.

Tableau E.1 – Valeurs de la constante A en fonction de la température

T °C	A L ^{3/2} .mol ^{-1/3}	T °C	A L ^{3/2} .mol ^{-1/3}
0	0,4884	40	0,5242
10	0,4961	50	0,5352
18	0,5029	60	0,5472
20	0,5047	70	0,5599
25	0,5092	80	0,5740
30	0,5041	90	0,5892

L'application de l'équation E.6 nous donne une valeur de γ_{\pm} à 75°C de 0,033.

Nous allons calculer la solubilité du CaCO₃ dans notre milieu réactionnel en supposant que la structure cristalline du CaCO₃ est celle de la vaterite car il s'agit de la forme rencontrée lorsque l'on ajoute du CaCl₂ dans notre milieu réactionnel.

Selon la forme cristalline du CaCO₃, sa solubilité varie de manière importante comme le montre le tableau E.2.

Tableau E.2 – Produit de solubilité du CaCO₃ à 25°C en fonction de la structure cristalline [64]

Structure cristalline	K _{SP}
ACC (Amorphous Calcium Carbonate)	10 ^{-6,40}
HCC (Heavy Calcium Carbonate)	10 ^{-6,59}
MCC (Modified Calcium carbonate)	10 ^{-7,15}
Vaterite	10 ^{-7,91}
Aragonite	10 ^{-8,34}
Calcite	10 ^{-8,48}

Ce produit de solubilité voit sa valeur varier avec la température [36]. Dans le cas de la vaterite, une expression empirique a été déterminée (la température T est exprimée en K) :

$$\log(K_{SP}) = -172,1295 - 0,077993.T + \frac{3074,688}{T} + 71,595.\log(T) \quad (\text{E.7})$$

Ainsi, à 75°C la valeur du produit de solubilité K_{SP} de la vaterite est de $10^{-8.47}$. En tenant compte du coefficient d'activité et en supposant que le coefficient d'activité est identique pour les deux ions, l'équation du produit de solubilité est :

$$K_{SP} = \gamma_{\pm}^2.[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] \quad (\text{E.8})$$

Sachant que la concentration en ion CO_3^{2-} est connue et égale à 2,07 mol.L⁻¹ et que le coefficient d'activité est égal à 0,033, la seule inconnue de l'équation E.8 est la concentration en ions calcium. Le calcul nous donne une concentration en ions calcium de 1,5.10⁻⁶ mol.L⁻¹. En convertissant cette valeur en ppm, elle est de 0,06 ppm. Ainsi, selon les calculs effectués avec la méthode de Bromley, dans une solution de carbonate de sodium concentrée, la solubilité des ions calcium est relativement faible.

Annexe F

Solubilité expérimentale du CaCO_3 en milieu $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

Il a été nécessaire durant la thèse de mesurer expérimentalement la solubilité des cristaux de CaCO_3 dans notre milieu réactionnel. Etant donné qu'on aura des concentrations a priori relativement faibles, la teneur en ions calcium sera mesurée par ICP OES.

Le montage expérimental est constitué d'un réacteur agité et thermostaté à 70°C d'un volume utile de 2,5 litres. Afin de voir l'influence de la source de calcium, 2 matières premières différentes sont utilisées :

- une solution aqueuse de CaCl_2 ;
- une poudre contenant des cristaux de calcite (taille moyenne des cristaux 5-10 μm).

De plus, des solutions contenant différentes concentrations en Na_2CO_3 et NaHCO_3 sont utilisées :

- une solution contenant 18,6 % massique de Na_2CO_3 sans NaHCO_3 ;
- une solution contenant 10,0 % massique de Na_2CO_3 saturée en NaHCO_3 ;
- une solution contenant 3,0 % massique de Na_2CO_3 saturée NaHCO_3 .

Les 3 solutions permettent d'étudier la variation de la solubilité des ions Ca^{2+} sur une plage étendue de concentration de Na_2CO_3 et saturée ou non en NaHCO_3 .

Ajout de cristaux de calcite

Dans le cas de l'ajout de calcite, des prélèvements réguliers de la solution sont effectués pour mesurer la concentration en ions Ca^{2+} . L'objectif est de voir au bout de combien de temps la concentration en ions calcium devient stable. La masse de calcite injectée pour chaque expérience est de 1 gramme pour un volume de solution d'environ 2 litres. Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une seringue dans le réacteur. Ensuite, la solution passe à travers un filtre seringue de porosité 0,45 μm . Enfin, la solution est diluée puis acidifiée à l'aide d'acide nitrique de très haute pureté avant d'être analysée par ICP OES. Chaque prélèvement est réalisé deux fois. Les résultats sont présentés sur la figure F.1.

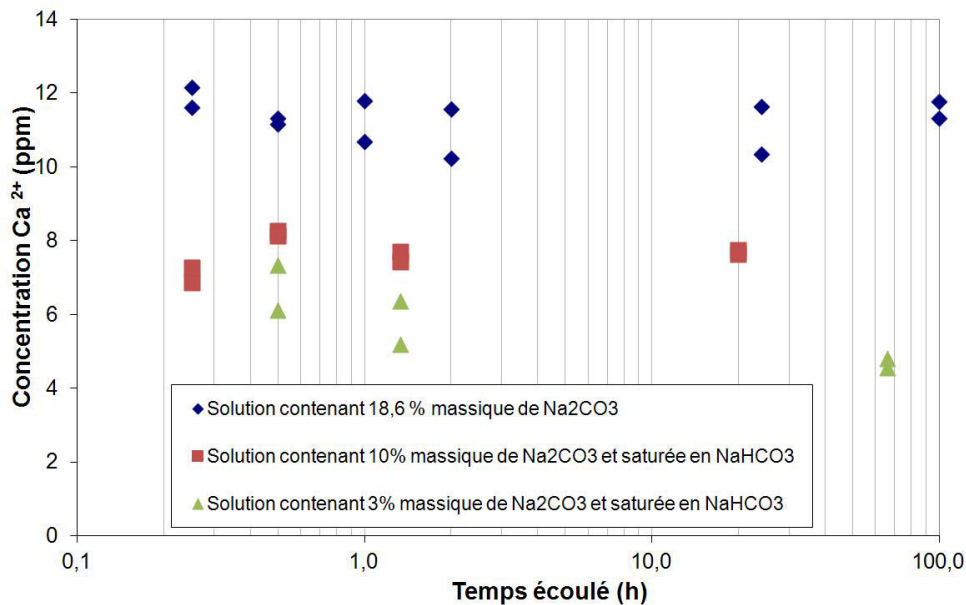


FIGURE F.1 – Evolution de la concentration en ions calcium lors de l’ajout de cristaux de calcite

On observe qu’au cours du temps, pour chaque expérience, la concentration en ions calcium évolue peu. Cela signifie que l’état d’équilibre est atteint rapidement après l’ajout de cristaux de calcite en solution sachant que la première analyse est réalisée au bout de 15 minutes. On constate aussi des valeurs différentes de la concentration en ions calcium en fonction de la composition de la solution. En effet, la solubilité du CaCO_3 diminue avec la concentration en Na_2CO_3 . Elle passe de 12 ppm à 5 ppm quand la concentration diminue de 18,6 % massique à 3 % massique.

Mesure de la solubilité par ajout d’une solution de CaCl_2 ou de cristaux de CaCO_3

Pour cette série d’expériences, on ajoute une solution concentrée de CaCl_2 dans un réacteur contenant une solution de concentrations variables en Na_2CO_3 qui sont identiques aux expériences précédentes :

- une solution contenant 18,6 % massique de Na_2CO_3 sans NaHCO_3 ;
- une solution contenant 10,0 % massique de Na_2CO_3 saturée en NaHCO_3 ;
- une solution contenant 3,0 % massique de Na_2CO_3 saturée NaHCO_3 .

Pour chaque expérience, on laisse la solution sous agitation pendant au moins 24 heures pour être sûr d’atteindre l’équilibre. Comme précédemment, les prélèvements destinés aux analyses sont réalisés 2 fois. Les résultats sont présentés sur la figure F.2, sur laquelle on ajoute les résultats de solubilité obtenus par ajout de cristaux de CaCO_3 :

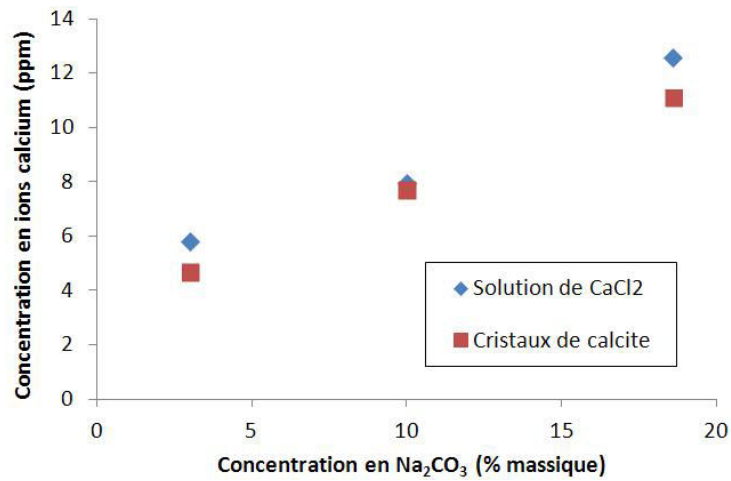


FIGURE F.2 – Evolution de la concentration en ions calcium en fonction de la source de calcium après 24H de mélange

Pour les deux sources de calcium, on constate un bon accord entre les mesures. La solubilité des ions calcium diminue quand la concentration en carbonate de sodium diminue. Dans le cas d'un ajout de solution de CaCl_2 , on a une concentration légèrement plus importante en ions calcium en solution. Cela s'explique vraisemblablement par la formation de cristaux de vaterite dans le réacteur. La vaterite étant plus soluble que la calcite, on a une plus grande concentration en ions calcium en solution. Cependant, si on attendait un temps suffisamment long (plusieurs jours), les cristaux de vaterite seraient transformés en calcite et la concentration mesurée en ions calcium serait ainsi légèrement plus faible.

Annexe G

Bilan de matière du réacteur à lit fluidisé en régime transitoire

A l'aide d'un bilan de matière, il est possible de calculer le temps nécessaire pour accumuler une masse suffisante de cristaux dans le réacteur à lit fluidisé lors de sa mise en route pour obtenir une valeur de 300 g.L^{-1} dans la zone réactionnelle.

Le tableau G.1 résume les caractéristiques de la solution d'alimentation du réacteur ainsi que les caractéristiques désirées en sortie de réacteur lorsque la conversion voulue est atteinte.

Tableau G.1 – Bilan de matière sur le réacteur à lit fluidisé

Paramètres	Unités	Alimentation	Conversion atteinte
$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$	% massique	14,3	7,0
$[\text{NaHCO}_3]$	% massique	7,0	13,0
Température	°C	75	75
Masse volumique de la solution	kg.L^{-1}	1,181	1,146

Afin d'effectuer un bilan de matière, on calcule en entrée et en sortie dans la phase liquide la concentration molaire en Na_2CO_3 et NaHCO_3 :

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{w_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Liq}} \cdot \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad (\text{G.1})$$

et

$$[\text{NaHCO}_3] = \frac{w_{\text{NaHCO}_3, \text{Liq}} \cdot \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{NaHCO}_3}} \quad (\text{G.2})$$

Où :

- w_i est la fraction massique du composé i dissout dans la solution ;
- M_i est la masse molaire du composé i .

Le tableau G.2 récapitule les concentrations :

Tableau G.2 – Récapitulatif des concentrations molaires des différentes phases

	Phase liquide		Phase solide
entrée	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,E}$	$[\text{NaHCO}_3]_{liq,E}$	pas de solide
sortie	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,S}$	$[\text{NaHCO}_3]_{liq,S}$	$[\text{NaHCO}_3]_{solide,S}$

Où :

- $[\text{NaHCO}_3]_{solide,S}$ est la concentration en NaHCO_3 dans la phase solide en sortie ;
- $[\text{NaHCO}_3]_{liq,E}$ et $[\text{NaHCO}_3]_{liq,S}$ sont les concentrations en NaHCO_3 dans la phase liquide en entrée et en sortie respectivement ;
- $[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,E}$ et $[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,S}$ sont les concentrations en Na_2CO_3 dans la phase liquide en entrée et en sortie respectivement ;

Comme le solide est uniquement constitué de NaHCO_3 , la concentration molaire par volume de solide est :

$$[\text{NaHCO}_3]_{solide,S} = \frac{\rho_{cristal}}{M_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{2200}{84} = 26,19 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{G.3})$$

Toutes les autres valeurs sont connues en utilisant les données du tableau G.1. On suppose que le volume est invariant entre l'entrée et la sortie et que l'alimentation est uniquement composée de liquide :

$$Q_{alim} = Q_{sortie} = Q_{liq,S} + Q_{solide,S} \quad (\text{G.4})$$

Le Na_2CO_3 consommé est transformé en NaHCO_3 dont une partie se retrouve en solution et l'autre partie sous forme de cristaux :

$$Conso\text{Na}_2\text{CO}_3 = Q_{alim} \cdot ([\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,E}) - Q_{liq,sortie} \cdot ([\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,S}) \quad (\text{G.5})$$

$$Prod\text{NaHCO}_3 = Q_{liq,sortie} \cdot ([\text{NaHCO}_3]_{liq,S} - [\text{NaHCO}_3]_{liq,E}) + Q_{solide,S} \cdot [\text{NaHCO}_3]_{solide,S} \quad (\text{G.6})$$

Sachant que selon l'équation de carbonatation (voir chapitre 2 équation 2.1) du Na_2CO_3 , une mole de Na_2CO_3 produit deux moles de NaHCO_3 , on peut calculer les inconnues que sont les débits volumiques de liquide et de solide en sortie. Les équations G.3, G.4, G.5 et G.6 permettent de calculer le débit volumique de phase solide :

$$Q_{solide,S} = Q_{alim} \frac{2 \cdot ([\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,S} - [\text{Na}_2\text{CO}_3]_{liq,E}) - ([\text{NaHCO}_3]_{liq,S} - [\text{NaHCO}_3]_{liq,E})}{[\text{NaHCO}_3]_{solide,S} - ([\text{NaHCO}_3]_{liq,S} - [\text{NaHCO}_3]_{liq,E})} \quad (\text{G.7})$$

L'application numérique de l'équation G.7 donne un débit volumique en solide de $0,188 \text{ L.h}^{-1}$. Cela correspond à un débit massique de production de cristaux de 414 g.h^{-1} , soit encore une production de 77 g.L^{-1} .

Grâce à ces valeurs, on peut tout d'abord calculer la quantité de cristaux formée lors de la première phase quand le pilote fonctionne en régime "fermé". Le volume total est de $6,3 + 8 = 14,3$ litres. Une fois le taux de conversion du Na_2CO_3 en NaHCO_3 désiré atteint, correspondant aux valeurs du tableau G.1, on a une masse de cristaux produits dans le réacteur de $14,3 \times 77 = 1\ 100$ g.

Ensuite, le réacteur est alimenté en continu durant la deuxième phase, mais les cristaux ne sont pas soutirés. L'objectif est d'atteindre une masse totale en cristaux d'environ 1 900 g. Sachant que l'on produit 414 g.h^{-1} , le temps nécessaire pour atteindre les 800 g manquant est d'environ 2 heures.

Enfin, dans une troisième phase, une fois la charge solide établie dans le réacteur à lit fluidisé, les cristaux sont soutirés à intervalle régulier pour renouveler le lit de cristaux et permettre l'atteinte du régime stationnaire.

Bibliographie

- [1] M. Le Page Mostefa, H. Muhr, E. Plasari, and M. Fauconet. A purification route of bio-acrylic acid by melt crystallization respectful of environmental constraints. *Powder Technology*, 255(0) :98 – 102, 2014.
- [2] Y. Suzuki, E. Konda, H. Hondoh, and K. Tamura. Effects of temperature, pressure, and ph on the solubility of triclinic lysozyme crystals. *Journal of Crystal Growth*, 318(1) :1085 – 1088, 2011.
- [3] B. Coto, C Martos, J.L. Peña, R. Rodríguez, and G. Pastor. Effects in the solubility of CaCO_3 : Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, 324(0) :1 – 7, 2012.
- [4] J.W. Mullin. *Crystallization, Fourth Edition*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [5] L. S.M. Khaddour, I. A.and Bento, A. M.A. Ferreira, and F. A.N. Rocha. Kinetics and thermodynamics of sucrose crystallization from pure solution at different initial supersaturations. *Surface Science*, 604(13 - 14) :1208 – 1214, 2010.
- [6] Mersmann A. Calculation of interfacial tensions. *Journal of Crystal Growth*, 102(4) :841 – 847, 1990.
- [7] O. Söhnel and J. Garside. *Precipitation : Basic Principles and Industrial Applications*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.
- [8] J.A. Dirksen and T.A. Ring. Fundamentals of crystallization : Kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chemical Engineering Science*, 46(10) :2389 – 2427, 1991.
- [9] K. Sangwal. *Additives and Crystallization Processes*. Wiley, 2007.
- [10] W.K. Burton, N. Cabrera, and F.C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 243(866) :299 – 358, 1951.
- [11] P.M. Armenante and D.J. Kirwan. Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, 44(12) :2781 – 2796, 1989.
- [12] J. Costes 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 units. mean flow and turbulence. *Chemical Engineering Science*, 43(10) :2751 – 2764, 1988.

- [13] H. Wu and G.K. Patterson. Laser-doppler measurements of turbulent-flow parameters in a stirred mixer. *Chemical Engineering Science*, 44(10) :2207 – 2221, 1989.
- [14] Villermaux J. *Micromixing Phenomena in Stirred Reactors, Encyclopedia of fluid mechanics*. Gulf Publishing Company, 1986.
- [15] T.R. Camp and P.C. Stein. *Velocity Gradients in Internal Work in Fluid Motion*. Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [16] N. Cabrera and D.A. Vermilyea. *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, 1958.
- [17] B. Simon and R. Boistelle. Crystal growth from low temperature solutions. *Journal of Crystal Growth*, 52, Part 2(0) :779 – 788, 1981.
- [18] R. Boistelle and B. Simon. Epitaxies de CdCl_2 , 2NaCl , $3\text{H}_2\text{O}$ sur les faces (100), (110) et (111) des cristaux de chlorure de sodium. *Journal of Crystal Growth*, 26(1) :140 – 146, 1974.
- [19] R.J. Davey and J.W. Mullin. Growth of the 100 faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species. *Journal of Crystal Growth*, 26(1) :45 – 51, 1974.
- [20] R.J. Davey and J.W. Mullin. The effect of supersaturation on growth features on the 100 faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals. *Journal of Crystal Growth*, 29(1) :45 – 48, 1975.
- [21] Z. Berkovitch-Yellin, J. Van Mil, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, and L. Leiserowitz. Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors ; a new probe to fine intermolecular interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 107(11) :3111 – 3122, 1985.
- [22] S.N. Black, R.J. Davey, and Halcrow M. The kinetics of crystal growth in the presence of tailor-made additives. *Journal of Crystal Growth*, 79(1 - 3, Part 2) :765 – 774, 1986.
- [23] K. Sangwal and E. Mielniczek-Brzóška. Study of copper complexes in saturated and unsaturated aqueous ammonium oxalate solutions containing cu(ii) impurity. *Fluid Phase Equilibria*, 258(2) :199 – 205, 2007.
- [24] K. Sangwal and E. Mielniczek-Brzóška. Effect of cationic impurities on solubility and crystal growth processes of ammonium oxalate monohydrate : Role of formation of metal-oxalate complexes. *Crystal Research and Technology*, 42(6) :531–543, 2007.
- [25] M. Rauls, K. Bartoschb, M. Kindc, St. Kuchd, R. Lacmanne, and A. Mersmannb. The influence of impurities on crystallization kinetics - a case study on ammonium sulfate. *Journal of Crystal Growth*, 213(1-2) :116 – 128, 2000.
- [26] K. Sangwal. Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems. *Journal of Crystal Growth*, 311(16) :4050 – 4061, 2009.
- [27] A.S. Myerson and S.M. Jang. A comparison of binding energy and metastable zone width for adipic acid with various additives. *Journal of Crystal Growth*, 156(4) :459 – 466, 1995.
- [28] E. Mielniczek-Brzóška and K. Sangwal. Growth kinetics of ammonium oxalate monohy-

- drate single crystals from aqueous solutions containing co(ii) and ni(ii) impurities. *Crystal Research and Technology*, 39(11) :993–1005, 2004.
- [29] E.K. Kirkova and G.M. Bliznakov. Der einfluß der adsorption auf das kristallwachstum. *Z Phys Chem*, 206 :271, 1957.
- [30] K.V.R Prasad, R.I. Ristic, D.B. Sheen, and J.N. Sherwood. Crystallization of paracetamol from solution in the presence and absence of impurity. *International Journal of Pharmaceutics*, 215(1-2) :29 – 44, 2001.
- [31] The European Chemical Industry Council. Soda ash and sodium bicarbonate statistics, 2013.
- [32] IHS Chemical. Chemical economics handbook sodium bicarbonate, 2013.
- [33] N. Bénét, J. Muhr, E. Plasari, and J.M. Rousseaux. New technologies for the precipitation of solid particles with controlled properties. *Powder Technology*, 128(2 - 3) :93 – 98, 2002.
- [34] J.J. Carroll, J.D. Slupsky, and A.E. Mather. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *The Journal of Physical Chemistry*, 20(6) :3111 – 3122, 1991.
- [35] Stephen K.L. Carbonate equilibria in natural waters. *Simon Fraser University*, 2001.
- [36] L.N. Plummer and E. Busenberg. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6) :1011 – 1040, 1982.
- [37] Whitfield M. *Chemical Oceanography*, volume 1. J. P. Riley and Skirrow, Eds, 1975.
- [38] R.D. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84th edition, 2001.
- [39] Y. Zhu, P. Demilie, P. Davoine, and M.P. Delplancke-Ogletree. Application of density meter in the supersaturation determination of the two-component equilibrium systems. *Journal of Crystal Growth*, 263(1) :459 – 465, 2004.
- [40] Mettler Toledo. Fiche technique - Electrodes pH InPro4800/InPro4800SG [en ligne]. <http://fr.mt.com/fr/fr/home/products/Process-Analytics/pH-sensor.html>. Accessed : 2013-01-10.
- [41] Mettler Toledo. Fiche technique sondes de conductivité inductive série In-Pro7250 [en ligne]. <http://fr.mt.com/fr/fr/home/products/Process-Analytics/conductivity-sensor.html>. Accessed : 2013-01-10.
- [42] Y. Zhu, P. Demilie, P. Davoine, T. Cartage, and M.P. Delplancke-Ogletree. Influence of calcium ions on the crystallization of sodium bicarbonate. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2) :1333–1339, 2005.
- [43] D. Hansen and T. Wilson. Sodium bicarbonate product with excellent flowability and its method of manufacture. WO 2012/164072 A1, December 2012.

- [44] R. Hoffman and L. Gould. Sodium bicarbonate spherulites from sodium sesquicarbonate. U.S. Patent No. 3,852,427, April 1973.
- [45] W. Bauer, A. McCue, and K. Rule. Method of crystallizing sodium bicarbonate. U.S. Patent No. 3,072,466, August 1960.
- [46] Day R. Process for control of crystallization of inorganics from aqueous solutions. U.S. Patent No. 6,660,049 B1, December 2003.
- [47] Larsen D. Process for crystallization of alkali metal bicarbonate salts. U.S. Patent No. 6,042,622, March 2000.
- [48] N. Martinez-Cruz, F. Carrillo-Romo, and D. Jaramillo-Vigueras. Effect of molecular weight of polystyrenesulfonic acid sodium salt polymers on the precipitation kinetics of sodium bicarbonate. *J. Cryst. Growth*, 270(3 - 4) :573 – 581, 2004.
- [49] P. Penicot, E. Muhr, E. Plasari, and J. Villiermaux. Influence of the internal crystallizer geometry and the operational conditions on the solid product quality. *Chemical Engineering and Technology*, 21(6) :507–514, 1998.
- [50] I. Houcine, E. Plasari, R. David, and J. Villiermaux. Influence of mixing characteristics on the quality and size of precipitated calcium oxalate in a pilot scale reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(2) :252 – 256, 1997.
- [51] K. Shimizu, T. Nomura, and K. Takahashi. Crystal size distribution of aluminum potassium sulfate in a batch crystallizer equipped with different types of impeller. *Journal of Crystal Growth*, 191(1-2) :178 – 184, 1998.
- [52] J. Piet and F. Nicolas. Method of crystallizing sodium bicarbonate. WO 2013/092754 A1, June 2013.
- [53] A.W. Nienow. *Mixing in the Process Industries*. Butterworth Heinemann, London, 2nd ed. edition, 1997.
- [54] F. Salvatori, E. Muhr, E. Plasari, and J.M. Bossoutrot. Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate. *Powder Technology*, 128(2 - 3) :114 – 123, 2002.
- [55] L. A. Bromley. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19(2) :313–320, 1973.
- [56] C.C. Su, L. D. Dulfo, M. L. P. Dalida, and M.C. Lu. Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor : Effects of pH, Mg :P molar ratio and seed. *Separation and Purification Technology*, 125(0) :90 – 96, 2014.
- [57] V.C. Taty Costodes and E. Alison Lewis. Reactive crystallization of nickel hydroxycarbonate in fluidized-bed reactor : Fines production and column design. *Chemical Engineering Science*, 61(5) :1377 – 1385, 2006.

- [58] R. Aldaco, A. Garea, and A. Irabien. Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 62(11) :2958 – 2966, 2007.
- [59] L. Jun, L. Guohua, and W. Fei. Efficient production of Mg_2Si in a fluidized-bed reactor. *Powder Technology*, 229(0) :152 – 161, 2012.
- [60] S. Ergun and A.A. Orning. Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. *Industrial And Engineering Chemistry*, 41(6) :1179–1184, 1949.
- [61] S. Ergun and A. A. Orning. Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. *Industrial And Engineering Chemistry*, 41(6) :1179–1184, 1949.
- [62] C. Y. Wen and Y. H. Yu. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, 12(3) :610–612, 1966.
- [63] J.-P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua. *Cristallisation industrielle - Aspects pratiques (J 2 788)*. Editions techniques de l'ingénieur, 1994.
- [64] H. Elfil and H. Roques. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination*, 137(1-3) :177 – 186, 2001.

Liste des symboles

ABBREVIATIONS

<i>ACC</i>	Amorphous Calcium Carbonate
<i>DTS</i>	Distribution de Temps de Séjour
<i>EDTA</i>	Acide Ethylène Diamine Tétracétique
<i>HCC</i>	Heavy Calcium Carbonate
<i>HWM</i>	High Weight Molecular
<i>ICPOES</i>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
<i>LWM</i>	Low Weight Molecular
<i>MCC</i>	Modified Calcium carbonate
<i>MEB</i>	Microscope Electronique à Balayage
<i>MSMPR</i>	Mixed Suspension Mixed Product Removal
<i>NaPSS</i>	Polystyrène Sulfonate de Sodium
<i>pH</i>	Potentiel hydrogène
<i>ppb</i>	Partie Par Billion
<i>ppm</i>	Partie par million
<i>UV</i>	Ultra Violet

SYMBOLES GRECS

ϵ	Puissance spécifique consommée par le mobile d'agitation (kW.m^{-3})
ϵ_{mf}	Porosité du lit au minimum de fluidisation
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
γ	Tension de surface (N.m^{-1})
γ_{\pm}^{m+n}	Coefficient d'activité moyen des espèces m et n
μ_L	Potentiel chimique du soluté dans la phase liquide (J.mol^{-1})
μ_S	Potentiel chimique du soluté dans le cristal (J.mol^{-1})
ν	Viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Φ_{Spher}	Facteur de sphéricité des particules

ϕ_S	Facteur de forme surfacique
ϕ_V	Facteur de forme volumique
ρ	Masse volumique (kg.m^{-3})
ρ_{crist}	Masse volumique de la phase cristalline (kg.m^{-3})
τ	Temps de passage du liquide (s)

INDICES

<i>crist</i>	Cristaux
<i>E</i>	Entrée
<i>liq</i>	Liquide
<i>S</i>	Sortie
<i>S</i>	Surface
<i>V</i>	Volume

SYMBOLES LATINS

<i>a</i>	Activité de l'espèce
$A(T)$	Constante de Debye-Hückel à une température T ($\text{L}^{3/2}.\text{mol}^{-1/3}$)
<i>B</i>	Coefficient d'interaction de l'équation de Bromley
<i>C</i>	Concentration de l'espèce (mol.L^{-1})
C_C	Concentration massique en cristaux en solution (g.L^{-1})
C_X	Coefficient de traînée
D_{50}	Diamètre médian de la population cristalline (m)
<i>Da</i>	Nombre de Damköhler
<i>dn</i>	Variation du nombre de moles (mol)
<i>dS</i>	est la variation d'entropie (J.K^{-1})
<i>G</i>	Enthalpie libre (J.mol^{-1})
<i>G</i>	Vitesse linéaire de croissance cristalline (m.s^{-1})
<i>g</i>	Accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
H_{diss}	Enthalpie de dissolution (J.mol^{-1})
<i>I</i>	Force ionique (mol.L^{-1})
k_B	Constante de Boltzmann (J.K^{-1})
k_G	Constante cinétique de la vitesse linéaire de croissance cristalline
K_H	Constante de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
k_N	Constante cinétique de la vitesse de nucléation

K_{sp}	Constante d'équilibre de solubilité d'un sel
L	Taille caractéristique du cristal (m)
L_e	Diamètre équivalent du cristal (m)
l_k	Dimension de Kolmogorov (m)
M	Masse molaire (G.mol ⁻¹)
m	Masse (g)
Mv_{app}	Masse volumique apparente (kg.m ³)
N	Vitesse d'agitation (min ⁻¹)
n	Nombre de moles (mol)
N_A	Nombre d'Avogadro (mol ⁻¹)
N_P	Nombre de puissance
P	Pression (Pa)
Q	Débit volumique (m ³ .s ⁻¹)
R	Constante des gaz parfait (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r_N	Vitesse de nucléation (m ⁻³ .s ⁻¹)
Re	Nombre de Reynolds
S	Rapport de sursaturation
S	Surface (m ²)
s	Sursaturation absolue
S_Z	Facteur de Zwietering
T	Température (K)
t	Temps (s)
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation (m.s ⁻¹)
V	Volume (m ³)
w	Pourcentage massique
z_i	Valence de l'ion i
dp_i	Diamètre moyen en surface des particules (m)

Liste des tableaux

2.1	Évolution des constantes K_1 , K_2 et K_w avec la température	38
2.2	Détermination du facteur de forme volumique par deux méthodes différentes	61
3.1	Conditions opératoires des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l'effet du débit de gaz réactif	79
3.2	Résultats des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l'effet du débit de gaz réactif	80
3.3	Conditions opératoires des expériences réalisées pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif	81
3.4	Résultats des expériences en réacteur fermé réalisées pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif	82
3.5	Conditions opératoires des expériences réalisées en réacteur fermé pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation	84
3.6	Résultats des expériences réalisées en réacteur fermé pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation	84
4.1	Caractéristiques de l'alimentation en carbonate de sodium	90
4.2	Caractéristiques de la solution mère de CaCl_2	90
4.3	Caractéristiques de la solution mère de NaPSS	90
4.4	Valeurs utilisées pour déterminer la vitesse minimale de fluidisation	91
4.5	Résumé de l'essai de cristallisation	100
4.6	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité	101
4.7	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité	102
4.8	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures"	103
4.9	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures"	103
4.10	Caractéristiques du mélange contenant l'additif	110
4.11	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium	110
4.12	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium	110
4.13	Résumé des analyses calcium pour les 4 expériences	114
4.14	Résumé des analyses calcium pour les 4 expériences	115
4.15	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions "quasi-pures" avec ajout de calcium provenant de différentes sources . .	116

4.16	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 1)	116
4.17	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 2)	116
4.18	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources (partie 3)	118
4.19	Analyses calcium sur un essai de dissolution partielle de cristaux de NaHCO_3	121
4.20	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec du NaPSS	124
4.21	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR sans et avec ajout de NaPSS	125
4.22	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec du NaPSS et du calcium	126
4.23	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de Ca ou Ca + NaPSS	127
4.24	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium et NaPSS	128
4.25	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium + NaPSS	130
4.26	Analyse type de la poudre de carbonate de sodium industrielle	131
4.27	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium	132
4.28	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium	133
4.29	Conditions opératoires des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS	135
4.30	Résultats des essais de cristallisation sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS	136
5.1	Pre carbonatation de la solution d'alimentation	143
5.2	Conditions opératoires de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé sans canalisation du gaz dans le décanteur	154
5.3	Résultat de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz	154
5.4	Conditions opératoires de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur	156
5.5	Résultats de l'essai de cristallisation avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur	158
5.6	Résultats de l'essai de cristallisation sur le réacteur à lit fluidisé	160
5.7	Comparatif de la consommation en CO_2	164
C.1	Analyse de la teneur en calcium de 5 poudres de NaHCO_3 par EDTA et par ICP OES	177
E.1	Valeurs de la constante A en fonction de la température	184
E.2	Produit de solubilité du CaCO_3 à 25°C en fonction de la structure cristalline [64]	184
G.1	Bilan de matière sur le réacteur à lit fluidisé	191
G.2	Récapitulatif des concentrations molaires des différentes phases	192

Liste des figures

1.1	Courbes de solubilité de différents sels dans l'eau : (a) courbes lissées (b) avec indications des changements de phase [4]	2
1.2	Nucléation primaire homogène par refroidissement	8
1.3	Présentation schématique de l'angle de mouillage entre le germe et la particule solide	11
1.4	Représentation schématique d'un cristal avec des faces planes (F), en escaliers (S) et en crans (K) [9]	15
1.5	Représentation schématique du mécanisme de croissance cristalline dû à la présence de dislocations ¹	15
1.6	Représentation schématique du mécanisme de croissance cristalline de type "naissance et de propagation" ¹	16
1.7	Evolution du facteur d'efficacité en fonction de la valeur de Damköhler	19
1.8	Représentation schématique de la collision entre deux particules i et j	21
1.9	Evolution du pH en fonction de la concentration en oxalate d'ammonium en présence de différentes concentrations en Cu(II) [23]	23
1.10	Evolution de la solubilité de l'oxalate d'ammonium en fonction de la concentration de différents additifs [24]	24
1.11	Evolution de la vitesse de croissance de la face (100) de l'oxalate d'ammonium en fonction de la sursaturation relative en présence de différentes concentrations en Co(II) [28]	26
1.12	Evolution de la vitesse de croissance des faces (100) et (111) de Pb(NO ₃) ₂ en présence de différentes concentrations en bleu de méthyle [29]	27
1.13	Différents effets d'un additif sur le réseau cristallin : substitution (cercle grisé), site vacant et molécule interstitielle (petit disque noir) [9]	28
2.1	Principaux flux d'exportation du bicarbonate de sodium dans le monde [32]	32
2.2	Répartition des différentes utilisations du bicarbonate de sodium en 2012 dans le monde [32]	33
2.3	Liste des différents procédés de fabrication du bicarbonate de sodium [32]	34
2.4	Schéma de principe du procédé de fabrication du bicarbonate de sodium à partir de trona [32]	34
2.5	Schéma de principe du procédé de fabrication de carbonate de sodium à partir de NaCl et CaCO ₃	35
2.6	Évolution de la constante de Henry en fonction de la température [34]	37
2.7	Evolution de la solubilité du CO ₂ dans l'eau sous pression atmosphérique	37
2.8	Evolution des concentrations des différentes espèces en fonction du pH dans un système fermé à 25°C	39

2.9	Evolution de la solubilité du bicarbonate de sodium dans l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique (données provenant de [38])	39
2.10	Evolution de la solubilité du carbonate de sodium dans l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique (données provenant de [38])	40
2.11	Diagramme de phase simplifié carbonate-bicarbonate de sodium en milieu aqueux à la température de 70°C	40
2.12	Diagramme de phase carbonate-bicarbonate de sodium en milieu aqueux pour trois températures différentes obtenues	41
2.13	Domaines de prédominance des espèces en fonction du pH à 25°C	42
2.14	Évolution du pH en fonction du volume d'H ₂ SO ₄ (0.5 M) ajouté dans une solution contenant du carbonate et du bicarbonate de sodium	42
2.15	Détermination des deux volumes équivalents lors d'un dosage d'une solution de carbonate-bicarbonate	43
2.16	Relation entre la masse volumique d'une solution saturée et la température de saturation (a) la concentration en NaHCO ₃ à 48°C (b) [39]	44
2.17	Schéma de la sonde pH InPro 4800 Mettler Toledo [40]	45
2.18	Schéma de principe du pilote batch	46
2.19	Evolution du pH et de la teneur en carbonate de sodium en solution lors d'essais en réacteur fermé à 70°C	46
2.20	Schéma de la sonde inductive de conductivité InPro 7250 [41]	47
2.21	Schéma de principe d'une sonde de conductivité inductive	48
2.22	Evolution du pH et de la conductivité lors d'un essai batch à 70°C	48
2.23	Schéma de principe de la granulométrie laser	50
2.24	Schéma de principe du granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern	51
2.25	Exemple de distribution de taille en volume obtenue avec le granulomètre laser en voie humide	51
2.26	Principe du tamisage	52
2.27	Exemple de distribution de taille obtenue par tamisage	52
2.28	Dimension mesurée par le tamisage	53
2.29	Analyse de la plus grande taille (gauche) et de la seconde plus grande taille (droite) de cristaux de NaHCO ₃ grâce à une image MEB	53
2.30	Schéma de principe d'un microscope optique	54
2.31	Exemple de photographies de cristaux de NaHCO ₃ obtenues avec le microscope optique	55
2.32	Exemple de photographies de cristaux de NaHCO ₃ obtenues avec le MEB	56
2.33	Détermination du facteur de forme volumique des cristaux par la méthode du scotch double face	58
2.34	Evolution du nombre d'ouvertures par surface de toile de tamis en fonction de l'ouverture de maille du tamis	59
2.35	Détermination des caractéristiques d'un cristal de NaHCO ₃	59
2.36	Séparation par tamisage de différentes fractions de l'échantillon de poudre de NaHCO ₃	60
3.1	Schéma du montage utilisé dans la publication [42]	64
3.2	Concentration en ions Ca ²⁺ lors des essais de cristallisation du NaHCO ₃ avec la zone métastable et la solubilité du CaCO ₃ [42]	65
3.3	Cinétiques de nucléation secondaire et de croissance cristalline lors des essais MSMMPR avec ajout de CaCl ₂ [42]	66

3.4	Images MEB de cristaux de NaHCO_3 obtenus (a) avec une concentration mesurée de 22 ppm de Ca^{2+} en solution (b) sans ajout de Ca^{2+} [42]	66
3.5	Images des cristaux de NaHCO_3 obtenus au microscope (a) sans additif (b) avec ajout de $(\text{NaPO}_3)_6$ [44]	67
3.6	Image 2D de la molécule de dodecyl benzène sulfonate	68
3.7	Cristaux de NaHCO_3 obtenus à l'aide du procédé à l'ammoniac (a) sans ajout d'additif (b) avec ajout de 240 ppm de dodecyl benzène sulfonate [45]	69
3.8	Exemple d'une molécule de lécithine	69
3.9	Réaction de sulfonation du polystyrène en présence d'acide sulfurique concentré	71
3.10	Image des cristaux de NaHCO_3 obtenus sans et avec utilisation du HWM-NaPSS (a) sans additif (b) 8 ppm (c) 16 ppm (d) 20 ppm [48]	71
3.11	Image des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec (a) 10 ppm de LWM-NaPSS (b) 10 ppm de HWM-NaPSS (c) 15 ppm de LWM-NaPSS [48]	72
3.12	Montage expérimental pour la cristallisation de NaHCO_3 en réacteur fermé	74
3.13	Photographie et dimensions du réacteur de cristallisation d'un volume de 2,5 L	75
3.14	Photographie du mobile d'agitation Lightnin A315	75
3.15	Image 3D et photographie du système d'humidification et de chauffage du gaz réactif	77
3.16	Images MEB des essais réalisés pour étudier l'effet du débit de gaz réactif	79
3.17	Distributions de taille cumulées obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l'effet du débit de gaz réactif	80
3.18	Images MEB des essais réalisés pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif	82
3.19	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l'effet du moment d'ajout de l'additif	83
3.20	Images MEB des essais réalisés pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation	85
3.21	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais réalisés pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation	85
4.1	Schéma de fonctionnement du réacteur ouvert MSMPR	89
4.2	Evolution du pH et de la conductivité lors d'une expérience de cristallisation en réacteur ouvert MSMPR	93
4.3	Evolution de la distribution de taille (granulomètre Laser) lors d'une expérience de cristallisation en réacteur ouvert MSMPR	94
4.4	Suivi de l'avancement de la conversion de NaOH en Na_2CO_3	95
4.5	Exemple de l'allure de $\text{Ln } \Psi_S(L)$ en fonction de L pour un cas parfait	99
4.6	Résultats de l'application du bilan de population sur les cristaux obtenus lors d'un essai de cristallisation	100
4.7	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR, essais de répétabilité	101
4.8	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR, essais de répétabilité	102
4.9	Images MEB des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures	104
4.10	Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures	104
4.11	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés sans additif en conditions quasi pures	104
4.12	Spectres Raman de cristaux de la vaterite et de la calcite	106
4.13	Photographie MEB des cristaux de CaCO_3 obtenus après 3h de mélange lors de l'ajout d'une solution de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3	107

4.14	Spectre Raman des cristaux de CaCO_3 obtenus après 3h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3	107
4.15	Photographie MEB des cristaux de CaCO_3 obtenus après 24h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3	108
4.16	Spectre Raman des cristaux de CaCO_3 obtenus après 24h de mélange lors de l'ajout de CaCl_2 dans une solution de Na_2CO_3	108
4.17	Images MEB des essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium	111
4.18	Distributions de taille obtenues par tamisage pour les essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium	111
4.19	Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline pour les essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec ajout de calcium	112
4.20	Vitesse de nucléation et vitesse linéaire de croissance cristalline des essais MSMPR réalisés en conditions quasi pures avec et sans ajout de calcium	113
4.21	Images MEB des essais MSMPR réalisés avec ajout de calcium provenant de différentes sources, zoom x30	117
4.22	Images MEB des essais MSMPR réalisés avec ajout de calcium provenant de différentes sources, zoom variable	117
4.23	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR avec ajout de calcium provenant de différentes sources	118
4.24	Evolution de la distribution de taille (granulométrie laser) avant et après la dissolution partielle des cristaux de NaHCO_3	120
4.25	Évolution de la concentration en calcium des cristaux de NaHCO_3 en fonction du pourcentage de dissolution (concentration initiale moyenne avant dissolution : 85 ppm)	122
4.26	Evolution de k_d en fonction de la taille des cristaux	123
4.27	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de NaPSS avec le réacteur MSMPR	125
4.28	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés avec Ca ou Ca + NaPSS	126
4.29	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de Ca et Ca + NaPSS avec le réacteur MSMPR	127
4.30	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en présence de Ca + NaPSS avec le réacteur MSMPR	129
4.31	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR réalisés avec Ca + NaPSS	129
4.32	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR avec ajout de calcium	133
4.33	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR avec ajout de calcium	134
4.34	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS	136
4.35	Distributions de taille obtenues par tamisage des essais MSMPR en conditions industrielles avec ajout de calcium + NaPSS	137
5.1	Schéma de fonctionnement du réacteur à lit fluidisé	141
5.2	Préparation de la solution d'alimentation pour le réacteur à lit fluidisé	142
5.3	Calcul de Re_P en fonction de d_P	146

5.4	Calcul de u_t en fonction de d_p	146
5.5	Evolution du pH lors d'une expérience de cristallisation sur le réacteur à lit fluidisé	149
5.6	Schéma du montage utilisé pour la mesure de distribution de temps de séjour . . .	150
5.7	Évolution de la conductivité après ajout de KCl 3M	151
5.8	Exploitation des données de conductivité pour l'analyse de la distribution de temps de séjour	152
5.9	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz	155
5.10	Distribution de taille cumulée obtenue par tamisage pour l'essai avec le réacteur à lit fluidisé sans le système de canalisation du gaz	155
5.11	Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai avec le réacteur à lit fluidisé avec canalisation du gaz dans le décanteur	157
5.12	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec le réacteur à lit fluidisé à différents temps	157
5.13	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus avec le réacteur à lit fluidisé en fin d'expérience	158
5.14	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus en réacteur à lit fluidisé durant l'expérience	161
5.15	Photographies MEB des différentes fractions cristaux de NaHCO_3 obtenus en réacteur à lit fluidisé en fin d'expérience	161
5.16	Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai en réacteur à lit fluidisé .	162
5.17	Photographies MEB des cristaux de NaHCO_3 obtenus sur le réacteur à lit fluidisé et le réacteur MSMPR dans des conditions similaires	165
5.18	Distributions de taille obtenues par tamisage de l'essai sur le réacteur à lit fluidisé et le réacteur MSMPR dans des conditions similaires	165
A.1	Molécule d'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique)	171
A.2	Molécule d'acide calconcarboxylique	172
B.1	Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$.	174
B.2	Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{CaCl}_2$ avec une teneur en Ca fixe et une teneur en Na variable	175
B.3	Réponse de l'ICP OES lors de l'analyse de solutions synthétiques $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$ avec une teneur en Ca variable et une teneur en Na fixe	175
D.1	Absorbance d'une solution diluée de NaPSS analysée par spectrométrie UV-Visible entre 190 et 750 nm	179
D.2	Absorbance avec et sans ajout de NaHCO_3 d'une solution acidifiée contenant du NaPSS par spectrométrie UV entre 190 et 250 nm	180
D.3	Absorbance de solutions étalons acidifiées de NaPSS obtenue par spectrométrie UV à 224 nm	181
F.1	Evolution de la concentration en ions calcium lors de l'ajout de cristaux de calcite	188
F.2	Evolution de la concentration en ions calcium en fonction de la source de calcium après 24H de mélange	189

Cristallisation du bicarbonate de sodium : étude pratique et théorique

Résumé

Mots-clés : cristallisation, bicarbonate de sodium, additif, calcium, croissance, nucléation

Récemment, il y a une demande accrue pour des cristaux de bicarbonate de sodium de propriétés d'usage spécifiques. Dans l'étude présentée, la réaction de cristallisation du bicarbonate de sodium est abordée et s'effectue dans un milieu triphasique dans lequel interviennent de nombreux phénomènes tels que le transfert de matière, la nucléation et la croissance cristalline. L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact des paramètres opératoires, des additifs et de la technologie du réacteur sur la cristallisation du bicarbonate de sodium afin d'obtenir des cristaux avec une taille importante et une masse volumique apparente non tassée élevée. Les essais réalisés dans un réacteur ouvert de type MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) ont permis d'optimiser les conditions opératoires du procédé et ont montré que l'ajout de calcium par le biais d'une solution de chlorure de calcium dans le milieu réactionnel améliore sensiblement la morphologie des cristaux, réduit la vitesse de nucléation tout en influençant légèrement la vitesse de croissance cristalline. Lorsque du polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS) est ajouté au chlorure de calcium, sont obtenus des cristaux encore plus compacts avec des surfaces plus lisses et des arêtes marquées. A contrario, l'utilisation d'additifs chélatant le calcium comme le citrate de calcium dégrade la qualité des cristaux de bicarbonate de sodium et est donc proscrite pour une utilisation industrielle car les étapes de filtration et de séchage sont plus difficiles. Enfin, le passage d'un réacteur MSMPR à un réacteur à lit fluidisé a conduit, dans des conditions opératoires identiques, à une amélioration notable de la qualité du produit fini en produisant des cristaux avec une morphologie relativement sphérique et une taille importante.

Sodium bicarbonate crystallization : theoretical and practical study

Abstract

Keywords : crystallization, sodium bicarbonate, additive, calcium, growth, nucleation

Recently, there is an increased demand for sodium bicarbonate crystals with specific properties. In the present study, the crystallization reaction of sodium bicarbonate is performed in a three-phase medium in which many phenomena such as mass transfer, nucleation and crystal growth occurred. The objective of this work is to study the impact of operating parameters, additives and reactor technology on the crystallization of sodium bicarbonate in order to obtain crystals with important size and high bulk density. The experiments carried out in a MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) reactor have shown that the addition of calcium through a calcium chloride solution in the reaction mixture improves the crystal morphology, reduces the nucleation rate and weakly influences the crystal growth rate. When a mixture of sodium polystyrene sulfonate (NaPSS) and calcium chloride is used, more compact crystals with smoother surfaces and marked edges are obtained. Conversely, the use of calcium chelating additives such as calcium citrate affects the quality of sodium bicarbonate crystals and thus is prohibited for industrial use because the filtration and drying steps are much more difficult. Finally, the transposition from a MSMPR reactor to a fluidized bed reactor allows, under the same operating conditions, a significant improvement of the solid quality by producing big spheroidal particles.