



**HAL**  
open science

# Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium

Mathilde Schnebelen

► **To cite this version:**

Mathilde Schnebelen. Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0131 . tel-01752062

**HAL Id: tel-01752062**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752062v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

---

# Etude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium

## THÈSE

présentée et soutenue le 3 novembre 2015

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

**Mathilde SCHNEBELEN**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

**Thèse soutenue devant le jury :**

*Rapporteurs :* F. GRUY            Professeur, EMSE-Saint-Etienne  
S. CHARTON            Chercheur-HDR, CEA-Marcoule

*Examineurs :* G. COQUEREL    Professeur Université de Rouen, UFR SMS - Mt St-Aignan  
H. MUHR            Directeur de Recherche CNRS, LRGP - Nancy  
E. PLASARI           Professeur Université de Lorraine, LRGP - Nancy  
A. JAKOB            Ingénieure de recherche, SOLVAY - Salin de Giraud

Mis en page avec la classe thesul.

## Résumé

---

Le carbonate de calcium précipité (CCP) est un additif multi-fonctionnel que l'on trouve dans de nombreuses applications telles que les peintures, la papeterie, l'encre, la pharmacie, la cosmétique etc. Il peut être synthétisé industriellement par différents procédés mais la voie la plus commune est la carbonatation. Ce procédé consiste à faire barboter du dioxyde de carbone dans une suspension d'hydroxyde de calcium afin de produire des particules de CCP. Toutefois, la problématique inhérente à la synthèse et à l'utilisation de ce précipité est la maîtrise de l'agglomération des monoparticules. En effet, ces dernières sont de taille nanométrique et s'agglomèrent en structures "ouvertes" de taille micrométrique.

Cette agglomération a des conséquences directes sur la conduite du procédé ainsi que sur les propriétés d'usage du produit final. Ainsi, le but de ce travail est d'appréhender les mécanismes de ce phénomène, de déterminer sa cinétique et d'étudier l'impact de différents paramètres opératoires dans des conditions industrielles complexes, caractérisées par une forte concentration en solides et une turbulence intense par agitation mécanique et bullage du gaz.

Dans le but d'étudier l'agglomération, une installation pilote a été développée. Le dispositif expérimental est un modèle réduit du réacteur industriel comprenant toute l'instrumentation et l'équipement nécessaire au suivi des différents paramètres opératoires du procédé. Des échantillons sont collectés tout au long de la réaction afin de suivre l'évolution de la granulométrie des particules de CCP. La méthode pour déterminer le noyau d'agglomération  $\beta$  et la constante d'agglomération  $\beta_0$  est basée sur la résolution d'un bilan de population exprimé en moments tenant compte de la nucléation, la croissance cristalline et l'agglomération. Sous réserve que les cinétiques de nucléation et croissance cristalline soient connues, le noyau d'agglomération peut être obtenu grâce à un traitement mathématique des distributions de tailles expérimentales.

Des expériences menées avec une forte concentration en chlorure de sodium (2 M) montrent que la modification de l'environnement électrostatique de la réaction n'occasionne aucun changement dans la distribution de taille des particules ou la morphologie de ces dernières. Ce ne sont donc pas les interactions électrostatiques qui sont responsables de l'agglomération : le principal mécanisme d'agglomération est la formation de ponts cristallins entre les particules de carbonate de calcium induits par la croissance cristalline.

Ainsi, grâce à un modèle d'agglomération prenant en compte la croissance cristalline, il est possible de déterminer la valeur de la constante d'agglomération en utilisant un traitement mathématique des distributions de taille expérimentales. Dans une dernière étape, il apparaît en faisant varier différents paramètres du procédé, que la constante d'agglomération augmente avec la température alors qu'il existe un optimum par rapport au taux de cisaillement. En se basant sur cette conclusion, une expression de la constante d'agglomération est proposée en fonction du taux de cisaillement, qui pourra être utilisée pour contrôler l'agglomération dans le réacteur industriel.

## Abstract

---

Precipitated calcium carbonate (PCC) is a mineral additive of various applications in paints, paper, ink, pharmacy, cosmetics, etc. It can be industrially synthesized through several ways but the most common one is the carbonation route. It consists in bubbling carbon dioxide in a suspension of calcium hydroxide to get particles of precipitated calcium carbonate. However, the challenge related to the synthesis and the use of this precipitate is the control of the agglomeration of the monoparticles. Indeed, they are agglomerated in micrometric "loose" structures.

This agglomeration has consequences on the run of the process and the end use properties of the final product. Thus, the aim of this work is to understand the mechanisms of this phenomenon, to determine its kinetics and to study the impact of different process parameters under complex industrial conditions characterized by a high concentration in solid phase and intensive mechanical stirring and gas bubbling.

To study the agglomeration, an experimental pilot installation has been developed, which is a scale down of the industrial reactor including all the equipment and instrumentation necessary to monitor the different operating parameters of the process. Furthermore, samples are collected all along the reaction in order to follow the evolution of the PCC particle size distribution. The method to determine the agglomeration kernel  $\beta$  and constant  $\beta_0$  is based on the resolution of a population balance using the moment approach and including the terms of nucleation, growth and agglomeration. Provided that the kinetic rates of nucleation and growth are known, the agglomeration kernel can be obtained from a mathematical treatment of the experimental particle size distributions.

Experiments performed with a high concentration in sodium chloride (2 M) show that the modification of the electrostatic environment does not change the particle size distribution and the morphology of the agglomerates, so the electrostatic interactions are not responsible of the agglomeration. The main mechanism of agglomeration is the building of crystalline bridges between the elementary particles of calcium carbonate induced by the crystal growth.

Thus, thanks to an agglomeration kernel model including the crystal growth, it is possible to determine the value of the agglomeration constant  $\beta_0$  using a mathematical treatment of the experimental particle size distributions. Finally, by varying different process parameters, it also appears that the agglomeration constant increases with temperature whereas an optimum is observed for the shear rate. Regarding to this fact, we can also propose an expression of the agglomeration constant  $\beta_0$  as a function of the shear rate, which can be used to control the agglomeration in the industrial reactor.

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1 Notions fondamentales - Application à la carbonatation</b>	<b>7</b>
1.1 Le contexte industriel	9
1.1.1 Le polymorphisme du carbonate de calcium	9
1.1.2 Le carbonate de calcium naturel ou précipité	10
1.1.3 Charge minérale ou additif	10
1.1.4 Applications du CCP	10
1.1.5 Procédé de synthèse du carbonate de calcium	11
1.2 Force motrice des procédés	17
1.2.1 Solution	17
1.2.2 Solubilité	17
1.2.3 Sursaturation	18
1.3 Les mécanismes principaux	19
1.3.1 La nucléation	19
1.3.2 La croissance cristalline	21
1.3.3 L'agglomération	25
1.3.4 Autres évolutions des systèmes	25
1.4 L'agglomération	26
1.4.1 Définition	26
1.4.2 Les différentes étapes	26
1.4.3 Agrégation - Théorie des colloïdes	27
1.4.4 La cinétique d'agglomération	31
1.5 Etude des mécanismes d'agglomération	37
1.5.1 Sources bibliographiques	37
1.5.2 Démarche retenue pour cette étude	37
Conclusion	39

Références . . . . .	39
<b>2 Etude globale du procédé de carbonatation par plan d'expériences</b>	<b>47</b>
2.1 Installation pilote et méthodes expérimentales . . . . .	49
2.1.1 Etablissement du cahier des charges . . . . .	49
2.1.2 Conditions opératoires de référence . . . . .	49
2.1.3 Vue d'ensemble du pilote . . . . .	49
2.2 Matière première . . . . .	52
2.2.1 Granulométrie . . . . .	53
2.2.2 Surface spécifique et faciès en microscopie électronique à balayage (MEB)	54
2.2.3 Composition . . . . .	54
2.3 Mode opératoire . . . . .	56
2.3.1 Préparation de l'installation . . . . .	56
2.3.2 Déroulement d'une carbonatation . . . . .	56
2.4 Plan d'expériences . . . . .	64
2.4.1 Contexte et objectif de l'étude par plan d'expériences . . . . .	64
2.4.2 Notions théoriques . . . . .	64
2.4.3 Etablissement du plan d'expériences pour les essais de carbonatation .	67
2.4.4 Déroulement des essais . . . . .	70
2.4.5 Traitement des données . . . . .	70
2.4.6 Impact sur le rendement . . . . .	83
2.4.7 Discussion . . . . .	89
Conclusion . . . . .	96
Références . . . . .	98
<b>3 Etude in situ par spectroscopie Raman de la précipitation de carbonate de calcium par carbonatation</b>	<b>101</b>
3.1 Principe de la spectroscopie Raman . . . . .	103
3.2 Le gel dans la littérature . . . . .	105
3.3 Partie expérimentale . . . . .	106
3.3.1 Installation . . . . .	106
3.3.2 Mode opératoire . . . . .	106
3.4 Résultats . . . . .	107
3.4.1 Etablissement des spectres de référence . . . . .	107
3.4.2 Suivi de la cinétique de carbonatation . . . . .	111



3.5	Discussion	112
3.5.1	La phase gel	112
3.5.2	Présence d'une autre forme lors de la carbonatation	112
	Conclusion	116
	Références	116
<b>4</b>	<b>Etude du transfert de matière gaz-liquide de la réaction de carbonatation</b>	<b>121</b>
4.1	Energie spécifique totale injectée dans le système	123
4.1.1	Energie spécifique injectée par bullage de gaz	123
4.1.2	Energie spécifique injectée par agitation mécanique	124
4.2	Corrélation expérimentale de la perte de puissance transmise par bullage	129
4.2.1	Corrélation de Michel et Miller	129
4.2.2	Corrélation de Nagata	129
4.2.3	Corrélation pour le carbonateur	130
4.3	Coefficient de transfert de matière $k_L a$	134
4.3.1	Notions théoriques	134
4.3.2	Calcul du nombre de Hatta et détermination du régime de réaction	135
4.3.3	Détermination du coefficient de transfert de matière $k_L a$	136
	Conclusion	142
	Références	143
<b>5</b>	<b>Détermination de la cinétique de cristallisation et des paramètres de la distribution de taille des nanoparticules agglomérées</b>	<b>147</b>
5.1	Mode opératoire	149
5.2	Résultats	149
5.3	Détermination des vitesses de nucléation et de croissance cristalline	151
5.3.1	Résolution d'un bilan de population	151
5.3.2	Cas particulier de la carbonatation	153
5.4	Influence des paramètres opératoires sur les vitesses de nucléation et de croissance cristalline	157
5.4.1	Température initiale de la suspension	157
5.4.2	Vitesse d'agitation	159
5.4.3	Débit de gaz	161
5.5	Distribution de taille des particules élémentaires	163
5.6	Discussion	166

5.6.1	Allure des courbes . . . . .	166
5.6.2	Comparaison des valeurs obtenues avec les micrographies MEB . . . . .	167
	Conclusion . . . . .	168
	Références . . . . .	170
<b>6</b>	<b>Etude du phénomène d'agglomération</b>	<b>173</b>
6.1	Mode opératoire . . . . .	175
6.2	Ecriture du bilan de population . . . . .	175
6.3	La gélification . . . . .	176
6.3.1	Etablissement du modèle . . . . .	176
6.3.2	Détermination de la durée et de la constante d'agglomération de la phase gel . . . . .	178
6.4	L'agglomération des monoparticules . . . . .	183
6.4.1	Mécanisme d'agglomération . . . . .	183
6.4.2	Méthode numérique . . . . .	186
6.4.3	Détermination de la constante d'agglomération . . . . .	187
6.4.4	Influence des paramètres opératoires sur la constante d'agglomération . . . . .	191
	Conclusion . . . . .	195
	Références . . . . .	196
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>201</b>
	<b>A Etude du mûrissement d'Ostwald</b>	<b>207</b>
	<b>B Traitement acide : images de diffraction X et de microscopie électronique à balayage</b>	<b>209</b>
	<b>C Descriptif technique détaillé du pilote</b>	<b>211</b>
	<b>D Caractéristiques industrielles de la chaux</b>	<b>221</b>
D.1	Vitesse d'Extinction de la Chaux VEC . . . . .	221
D.2	Temps de chauffe t60 . . . . .	221
	<b>E Matériel et méthode pour la détermination de la surface spécifique et des images de micrographie</b>	<b>223</b>
E.1	Surface spécifique . . . . .	223
E.2	Micrographie . . . . .	224

F	Analyse statistique des réponses du plan d'expériences	225
G	Etude par plan d'expériences du temps de carbonatation	227
H	Calcul des indices de corrélation entre les caractéristiques du gel et du produit final	231
	Liste des symboles	235
	Liste des tableaux	241
	Liste des figures	243



# INTRODUCTION



# Introduction

La procédé étudié dans ce travail est la synthèse de particules nanométriques de carbonate de calcium lors d'une carbonatation, c'est-à-dire par bullage de dioxyde de carbone dans une suspension d'hydroxyde de calcium (aussi appelée lait de chaux). Le produit obtenu, du carbonate de calcium précipité (CCP) est un additif minéral dont les domaines d'application sont nombreux comme par exemple les peintures, les mastics ou encore la pharmacie, la cosmétique ou l'agroalimentaire. Toutefois, il existe un défi inhérent à la synthèse et à l'utilisation de ce précipité : l'agglomération. En effet, les monoparticules nanométriques s'agglomèrent en structures « lâches » d'une dizaine de microns.

Bien que la réaction de carbonatation soit étudiée depuis de nombreuses décennies, certaines questions n'en restent pas moins ouvertes et ce notamment en raison du milieu réactionnel complexe : système polyphasique, forte concentration en solides et intense turbulence par agitation mécanique et bullage du gaz.

Ce travail a pour objectif de présenter l'étude de l'agglomération lors d'un procédé de carbonatation, en traitant les concepts essentiels à l'examen d'un tel phénomène, sans oublier les enjeux industriels sous-jacents d'une amélioration de la qualité du produit et d'un meilleur contrôle du procédé. L'étude s'appuiera entre autres sur deux grandeurs d'intérêt, auxquelles on fera appel pour juger de l'état d'agglomération du produit : la surface spécifique  $a_s$  qui est liée à la taille des monoparticules et le diamètre médian  $D_{50}$  de la distribution de taille des agglomérats.

Ainsi, après avoir introduit dans le premier chapitre les notions théoriques relatives à la précipitation, le second chapitre présente l'approche expérimentale de la précipitation de carbonate de calcium utilisée dans ce travail et notamment une première analyse, de type plan d'expériences, pour étudier l'impact des conditions opératoires sur nos deux grandeurs « témoin » que sont la surface spécifique et le diamètre médian.

Pour poursuivre l'étude de l'agglomération de manière plus approfondie, il est ensuite nécessaire d'appréhender la réaction de carbonatation sous différents angles de vue. En effet, pour parvenir à l'obtention de la cinétique d'agglomération, il faut réaliser au préalable certaines études ciblées sur le procédé afin de proposer des modèles cohérents et de déterminer le noyau d'agglomération. C'est pourquoi les chapitres trois, quatre et cinq du manuscrit, développent trois études distinctes du procédé qui sont trois étapes du cheminement vers l'étude de l'agglomération.

Le troisième chapitre présente de ce fait un suivi de la réaction de carbonatation par spectroscopie Raman in situ. Une phase de gel se produit lors des premières minutes de réaction et le but de l'utilisation d'une telle technologie est de comprendre les mécanismes intervenant lors de la carbonatation, et ce surtout par rapport au polymorphisme pour pouvoir proposer un modèle d'agglomération cohérent.

Par ailleurs, la réaction de carbonatation étant une réaction gaz-liquide, il était important de s'intéresser à l'hydrodynamique ainsi qu'au transfert de matière lors de la précipitation du carbonate de calcium. Le quatrième chapitre présente donc le calcul du coefficient du transfert de matière et de l'énergie injectée dans le système, afin d'accéder au taux de cisaillement au sein du réacteur qui est un paramètre clé du phénomène d'agglomération.

Le chapitre cinq, quant à lui, est la dernière pierre indispensable à la détermination de la cinétique d'agglomération. Il décrit la méthode, développée pour cette étude, qui a permis de proposer les expressions des vitesses de nucléation et de croissance cristalline. Bien que de nombreuses expressions de ces vitesses soient présentes dans des publications scientifiques, celles-ci ne correspondaient pas à nos conditions expérimentales. Or l'agglomération s'appuyant sur ces deux mécanismes, il était fondamental de connaître ces deux cinétiques.

Enfin, le dernier chapitre aborde le thème central de ce travail, vers lequel convergent tous les chapitres du manuscrit : l'agglomération. Grâce aux différentes études réalisées en amont, un traitement mathématique des distributions de taille expérimentales permet finalement de déterminer la valeur du noyau et de la constante d'agglomération et de développer une étude paramétrique afin d'estimer l'impact de certains paramètres opératoires (température et taux de cisaillement) sur la cinétique d'agglomération.



# CHAPITRE 1

Notions fondamentales - Application  
à la carbonatation



# Chapitre 1

## Notions fondamentales - Application à la carbonatation

Ce premier chapitre a pour but de rappeler les notions théoriques importantes qui sont liées à la précipitation. Depuis la germination des premiers nucléi jusqu'à l'agglomération des cristaux qui se sont développés par croissance cristalline, cette section propose un aperçu des connaissances et des études menées sur ces mécanismes. On s'attardera également à replacer ces concepts fondamentaux dans le contexte industriel de cette étude et détailler les étapes du procédé d'élaboration du carbonate de calcium précipité.

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Le contexte industriel</b>	<b>9</b>
1.1.1	Le polymorphisme du carbonate de calcium	9
1.1.2	Le carbonate de calcium naturel ou précipité	10
1.1.3	Charge minérale ou additif	10
1.1.4	Applications du CCP	10
1.1.5	Procédé de synthèse du carbonate de calcium	11
<b>1.2</b>	<b>Force motrice des procédés</b>	<b>17</b>
1.2.1	Solution	17
1.2.2	Solubilité	17
1.2.3	Sursaturation	18
<b>1.3</b>	<b>Les mécanismes principaux</b>	<b>19</b>
1.3.1	La nucléation	19
1.3.2	La croissance cristalline	21
1.3.3	L'agglomération	25
1.3.4	Autres évolutions des systèmes	25
<b>1.4</b>	<b>L'agglomération</b>	<b>26</b>
1.4.1	Définition	26
1.4.2	Les différentes étapes	26
1.4.3	Agrégation - Théorie des colloïdes	27
1.4.4	La cinétique d'agglomération	31

<b>1.5 Etude des mécanismes d'agglomération</b> . . . . .	<b>37</b>
1.5.1 Sources bibliographiques . . . . .	37
1.5.2 Démarche retenue pour cette étude . . . . .	37
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>39</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>39</b>

---

## 1.1 Le contexte industriel

Le carbonate de calcium fait partie de ces produits usuels que l'on retrouve dans des usages industriels comme quotidiens. Il n'est resté pas moins un composé complexe, tant par son polymorphisme, ses origines ou ses voies de production.

### 1.1.1 Le polymorphisme du carbonate de calcium

Le polymorphisme est l'aptitude d'un composé chimique à adopter différentes structures internes en réponse à des conditions de température et/ou pression différentes ou des impuretés présentes dans le milieu. Bien plus qu'un simple changement d'apparence, les variations polymorphiques entraînent des modifications importantes dans les caractéristiques des cristaux et leurs propriétés d'usage.

Le carbonate de calcium possède trois polymorphes vrais :

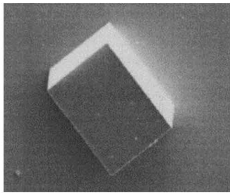
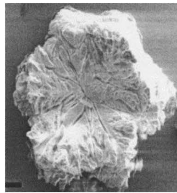
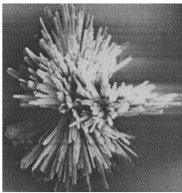
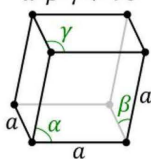
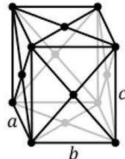
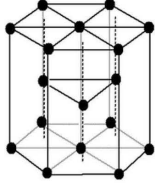
Calcite	Aragonite	Vaterite
		
rhomboédrique $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 	orthorhombique $a \neq b \neq c$ 	hexagonal 
densité : 2,71	densité : 2,94	densité : 2,51
dureté : 3	dureté : 3,5-4	dureté : 3
très stable	stable	instable

Tableau 1.1 – Polymorphes du carbonate de calcium

### 1.1.2 Le carbonate de calcium naturel ou précipité

Si l'on s'intéresse aux carbonates de calcium que l'on retrouve dans nos industries, on distingue deux origines possibles :

- les **Carbonates de Calcium Naturels (CCN)** qui peuvent être issus :
  - de calcaires massifs qui sont d'anciens dépôts marins d'origine chimique (parmi les plus célèbres, en France, les calcaires de la région d'Orgon dans les Bouches du Rhône)
  - de craie, anciens dépôts d'origine biologique constitués d'éléments de squelette externe (coccolithes) de végétaux unicellulaires (parmi les plus célèbres, en France, les craies de Champagne)
  - de marbres, calcaires d'origine métamorphique, issus de la transformation des calcaires sous l'effet de la température et de la pression (compression) liées à la poussée des chaînes de montagnes (parmi les plus célèbres, en Italie, les marbres de Carrare en Toscane).

D'une manière générale, après extraction, ces CCN sont broyés, soit en voie sèche soit en voie humide, en fonction de la granulométrie recherchée et peuvent être, ou non, enrobés (par des acides gras le plus souvent).

- les **Carbonates de Calcium Précipités (CCP)** qui sont des carbonates de synthèse issus de réaction de reconstitution ou recomposition.

### 1.1.3 Charge minérale ou additif

Une **charge** est une matière (usuellement minérale) retenue pour son faible prix qui permet d'abaisser le coût d'une formulation, en augmentant son volume (ou sa masse) sans abaisser notablement ses caractéristiques et/ou propriétés.

À cet égard, les CCN sont utilisés comme charges minérales alors que les CCP qui ont un prix plus élevé, ne sont utilisés qu'en faibles proportions (quelques pourcents sauf exception) et sont recherchés pour les propriétés qu'ils confèrent aux milieux auxquels on les incorpore, n'en sont pas.

Dans le cas des CCP, on peut parler d'**additif multi-fonctionnel** puisque dans chacun des domaines où ils sont utilisés, les CCP sont recherchés pour diverses propriétés qui leur sont associées.

### 1.1.4 Applications du CCP

On trouve justement les CCP dans de très nombreuses applications dans des domaines variés :

- bâtiment : peintures, mastics, gainage de câbles électriques, ou encore PVC rigides (goulottes électriques, châssis de portes et fenêtres, évacuation d'eau usées ou d'eau de pluie)
- automobile : plastisols de protection ou de calage, mastics, polymères, câblerie, etc
- vie quotidienne : papier, encres d'imprimerie, (para)pharmacie, cosmétiques, ou alimentaire

Ils sont choisis quelquefois pour leurs propriétés chimiques, mais le plus souvent pour les propriétés physiques qu'ils confèrent aux matériaux auxquels ils sont incorporés.

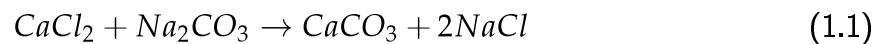
### 1.1.5 Procédé de synthèse du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium peut être obtenu via de nombreuses voies de synthèse, possédant chacune leurs propres particularités de réaction qui influencera la qualité et les propriétés d'usage du produit final.

#### Réactions avec le carbonate dissous

La réaction de double décomposition, réaction d'un sel de calcium et d'un carbonate, est la plus utilisée dans les travaux de recherche en solution. En effet, elle permet de connaître exactement la composition de la solution. Elle est donc parfaitement adaptée à des études cinétiques de nucléation et croissance. La difficulté de cette méthode réside généralement dans le mélange des réactifs au vu des sursaturations très élevées qui peuvent être obtenues. L'homogénéisation du mélange représente alors l'étape critique.

On peut citer comme exemple de réaction de double décomposition la réaction entre du chlorure de calcium et du carbonate de sodium :

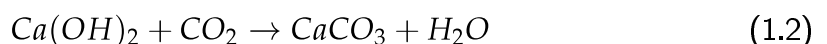


Cette précipitation s'accompagne toujours d'une diminution du pH de la solution en cours de réaction, due à la diminution des espèces basiques en solution (carbonate).

#### Réactions avec le dioxyde de carbone gazeux

Les réactions utilisant le  $CO_2$  gazeux comme co-réactif (Vucak et al., 1998; Song et al., 2000; Wei et al., 1997; Agnihotri et al., 1999; Jung et al., 2000; Vacassy et al., 2000) sont effectuées dans des réacteurs bi- voire triphasiques. La source de calcium peut être soit :

- une suspension d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ , nécessitant l'usage d'un réacteur triphasique vu la faible solubilité de ce composé ( $1,7 \text{ g.L}^{-1}$  pour  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) :



- une solution de nitrate ou de chlorure de calcium additionnée de base pour éviter un pH trop bas qui ne permettrait pas de précipiter du carbonate de calcium :



Le mélange gazeux est introduit dans la phase liquide contenant du calcium sous forme de suspension ou de solution.

Juvekar et Sharma (1973), qui ont étudié l'absorption du dioxyde de carbone dans une suspension d'hydroxyde de calcium, suggèrent que la réaction de carbonatation comporte cinq étapes :

1. Dissolution de l'hydroxyde de calcium :  $Ca(OH)_{2,s} = Ca_{aq}^{2+} + 2OH_{aq}^{-}$
2. Absorption du dioxyde de carbone :  $CO_{2,g} = CO_{2,aq}$
3. Formation de l'ion hydrogénocarbonate :  $CO_{2,aq} + OH_{aq}^{-} = HCO_{3,aq}^{-}$
4. Formation de l'ion carbonate :  $HCO_{3,aq}^{-} + OH_{aq}^{-} = H_2O + CO_{3,aq}^{2-}$
5. Formation du carbonate de calcium :  $Ca_{aq}^{2+} + CO_{3,aq}^{2-} = CaCO_{3,s}$

Les étapes 3 à 5 étant très rapides, les mécanismes limitants peuvent être soit la dissolution de l'hydroxyde de calcium, soit l'absorption du dioxyde de carbone, soit les deux comme le supposent Juvekar et Sharma (1973) ou Laine (1980).

### Procédé de synthèse du carbonate de calcium utilisé sur le site de Salin de Giraud

Le procédé de synthèse du carbonate de calcium précipité au sein de l'usine SOLVAY de Salin de Giraud se scinde en quatre étapes (Figure 1.1) :

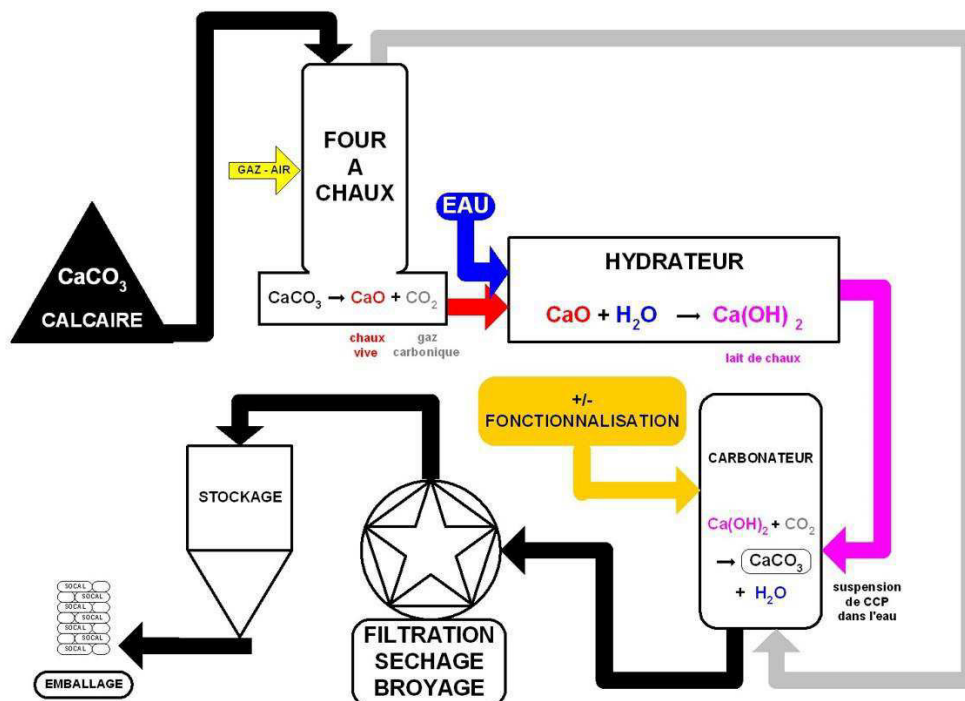


Figure 1.1 – Schéma d'ensemble du procédé de carbonatation à l'usine de Salin de Giraud



Calcination du carbonate de calcium naturel

Des blocs de calcaire (de taille de l'ordre de 50 mm en moyenne) provenant d'une carrière sont introduits dans un four à chaux (Figure 1.2) et portés à une température supérieure à 900 °C afin d'être calcinés et transformés en oxyde de calcium (chaux vive) et en dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



L'enthalpie de cette réaction est de  $166 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

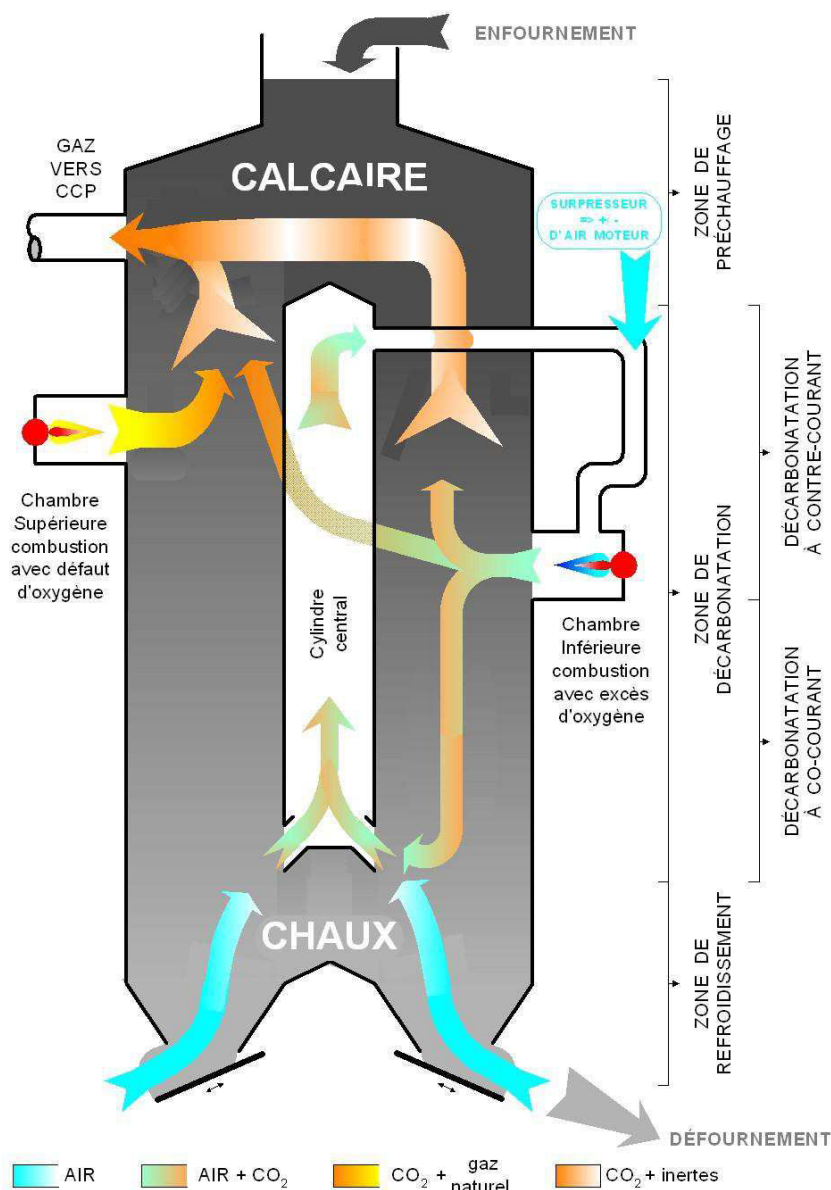
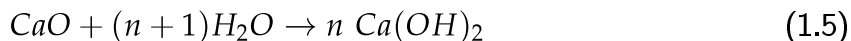


Figure 1.2 – Schéma du four de décarbonatation à l'usine de Salin de Giraud

### Hydratation de la chaux vive

La deuxième étape consiste à former une suspension d'hydroxyde de calcium (lait de chaux) par hydratation de la chaux vive (Figure 1.3). La taille des particules du lait de chaux est typiquement de l'ordre du micromètre. L'opération s'effectue dans un hydrateur :



Cette réaction est fortement exothermique avec une enthalpie  $\Delta H = -65 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

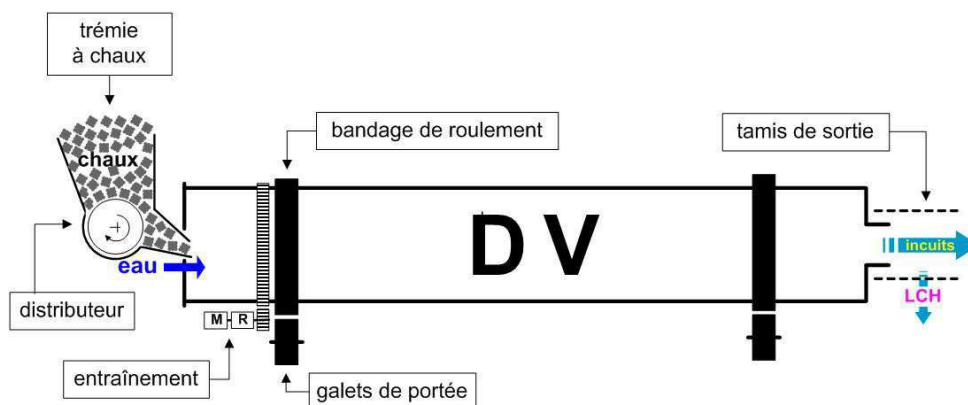
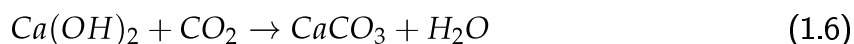


Figure 1.3 – Schéma de l'hydrateur de l'usine de Salin de Giraud

### Carbonatation et recomposition

La carbonatation du lait de chaux (Figure 1.4) se fait par le dioxyde de carbone provenant de la première étape du procédé (calcination du carbonate de calcium naturel). L'introduction du gaz provoque la précipitation du carbonate de calcium et l'obtention d'une suspension de CCP :



C'est sur cette étape que le travail de la thèse se concentrera afin d'étudier la variété polymorphique du carbonate de calcium, la morphologie des cristaux ainsi que la taille des particules en suspension obtenues lors de la carbonatation.

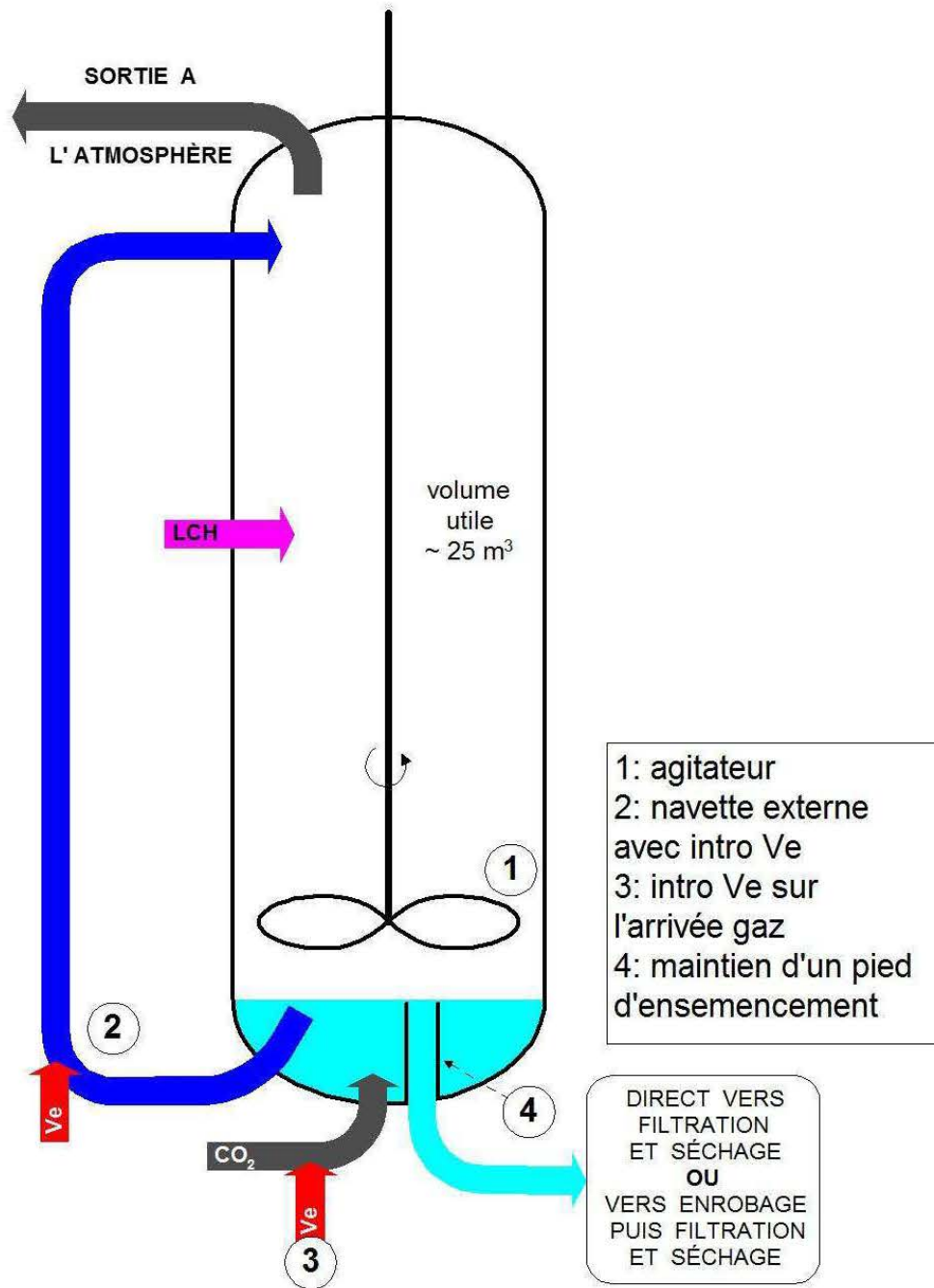


Figure 1.4 – Schéma du réacteur de carbonatation de l'usine de Salin de Giraud (Ve = Vapeur)

### Filtration, séchage et broyage

La filtration du brouet conduit à l'obtention d'un gâteau de CCP dont la fraction solide massique est d'environ 25 à 75 %. Le CCP en tant que milieu granulaire sec résulte de l'évaporation de l'eau du gâteau de filtration dans un sécheur. Enfin, le procédé se finit par une étape de broyage et de conditionnement.

### **Etudes précédentes sur le procédé de carbonatation à Salin de Giraud**

Ce travail de thèse s'inscrit dans le prolongement de deux autres études : Ricaud (2004) et Gerbier (2008).

Lors de ses travaux, Ricaud (2004) avait testé l'influence qualitative des paramètres opératoires sur l'agglomération et la surface spécifique des monoparticules. Grâce à cette étape de screening préalable, il nous sera possible de réaliser un plan d'expériences ciblé sur quatre paramètres (température, débit de gaz, pourcentage de gaz réactif et vitesse d'agitation), pour déterminer de façon plus quantitative quels sont les facteurs qui ont l'impact le plus important sur l'agglomération et la surface spécifique des monoparticules (Chapitre 2).

Ricaud (2004) étudia d'autre part la présence d'un gel lors des premières minutes de réaction sans pouvoir pour autant le caractériser de manière satisfaisante. Puisque cette phase représente un aspect important du phénomène de précipitation, nous avons donc réalisé une étude *in situ* par spectroscopie Raman (Chapitre 3) de la carbonatation afin d'appréhender les espèces et les mécanismes mis en jeu.

## 1.2 Force motrice des procédés

Que ce soit dans les industries chimiques, pharmaceutiques ou métallurgiques, les produits finis sous forme de cristaux sont devenus incontournables et avec eux les procédés de cristallisation et précipitation. Ces poudres doivent notamment répondre à des critères de qualité stricts puisque cette dernière impacte directement les propriétés d'usage finales du produit. Afin de pouvoir maîtriser les caractéristiques du produit synthétisé, il est alors nécessaire d'appréhender les différents phénomènes qui régissent la formation des solides recherchés.

Les termes cristallisation et précipitation sont assez proches mais peuvent être distingués selon leur mode de fonctionnement : la cristallisation est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, à un solide appelé cristal. On parle en revanche plus spécifiquement de précipitation lorsque la cristallisation est réalisée par mélange de solutions réactives menant à la formation d'un composé insoluble.

### 1.2.1 Solution

Une solution est définie comme un mélange homogène de deux ou plusieurs substances, initialement dans un des trois états : solide, liquide ou gazeux. On parle toutefois rarement de solution pour un gaz, un mélange de gaz étant homogène après un court instant. La substance majoritaire est appelée solvant alors que les substances minoritaires prennent le nom de soluté et il existe un nombre infini de combinaisons puisqu'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.

### 1.2.2 Solubilité

Lorsque l'on cherche à mélanger plusieurs substances, on se heurte donc à la limite représentée par la solubilité. Pour une température donnée, c'est la quantité maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant. Elle dépend fortement des impuretés présentes en solution et de la taille des particules. La Figure 1.5 ci-après illustre l'évolution de la concentration d'un soluté en fonction de la température. La courbe de saturation, appelée également courbe d'équilibre ou de solubilité, indique la limite de solubilité : le solvant est dit « saturé » lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique alors qu'au delà de cette limite, la solution est dite sursaturée. Elle tend alors à se déplacer vers l'équilibre en éliminant le soluté en excès par cristallisation/précipitation : c'est dans ce phénomène que réside la force motrice de ces procédés. On ajoutera que, dans la zone métastable, la concentration en solution est supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique mais la cinétique d'apparition des cristaux est lente.

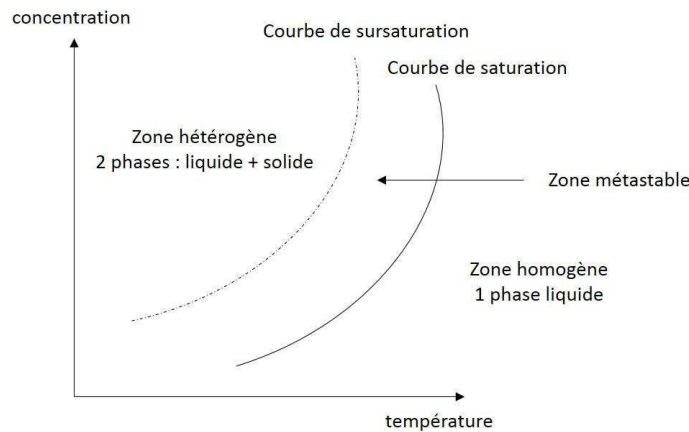


Figure 1.5 – Diagramme général illustrant le concept de sursaturation

### 1.2.3 Sursaturation

La sursaturation représente donc la force motrice de la précipitation et elle mesure l'écart à l'état d'équilibre du système. Elle intervient dans les lois cinétiques de divers phénomènes ayant lieu au cours de la précipitation et peut s'exprimer de différentes manières.

Considérons la formation du précipité  $M_mX_n$  à partir des ions libres  $M^{v+}$  et  $X^{v-}$  en solution :



On appelle produit de solubilité noté  $P_S$ , le produit des activités ioniques dans une solution à l'équilibre :

$$P_S = a_{M^{v+},eq}^m a_{X^{v-},eq}^n \quad (1.8)$$

D'après les notations internationales, on désigne par :

–  $\Delta C$  ou  $s$  la sursaturation absolue

$$s = (a_{M^{v+}}^m a_{X^{v-}}^n)^{\frac{1}{m+n}} - P_S^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.9)$$

–  $\sigma$  la sursaturation relative

$$\sigma = \frac{(a_{M^{v+}}^m a_{X^{v-}}^n)^{\frac{1}{m+n}} - P_S^{\frac{1}{m+n}}}{P_S^{\frac{1}{m+n}}} = \left( \frac{a_{M^{v+}}^m a_{X^{v-}}^n}{P_S} \right)^{\frac{1}{m+n}} - 1 = S - 1 \quad (1.10)$$

- S le rapport de sursaturation

$$S = \left( \frac{a_{M^{v+}}^m a_{X^{v-}}^n}{P_S} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (1.11)$$

En général, la nucléation est exprimée à partir du rapport de sursaturation S alors que les lois cinétiques de croissance et d'agglomération font intervenir la sursaturation absolue s.

## 1.3 Les mécanismes principaux

Cinq mécanismes principaux peuvent être considérés durant la précipitation :

- la nucléation ou germination,
- la croissance,
- l'agglomération,
- la brisure,
- le mûrissement d'Ostwald.

### 1.3.1 La nucléation

La nucléation est l'apparition, dans une solution sursaturée, des plus petits cristaux thermodynamiquement stables appelés germes ou nucléi : ce phénomène résulte d'une suite de collisions bimoléculaires entre molécules de soluté donnant naissance à des amas lâches. Lorsque ces amas atteignent une taille critique  $L_C$ , ces derniers forment la première structure présentant les caractéristiques d'une phase solide. La vitesse de nucléation  $r_N$  est alors définie comme le nombre de particules élémentaires formées par unité de temps et de volume de suspension, exprimée en  $m^{-3}.s^{-1}$ . Il existe plusieurs mécanismes de nucléation qui sont classés en deux grands groupes.

On distingue (Figure 1.6) :

- la **nucléation primaire** lors de la formation spontanée de cristaux dans une solution claire (i.e. exempte de cristaux). Lorsque la nucléation primaire a lieu au contact de paroi solide du réacteur, sur l'agitateur ou à partir d'impuretés présentes dans la suspension, elle est dite hétérogène.
- la **nucléation secondaire** lorsque les cristaux naissent dans une solution contenant déjà d'autres cristaux de la même substance. Elle est due principalement à la brisure des cristaux sous l'effet du cisaillement et des chocs entre particules et paroi ou entre cristaux.

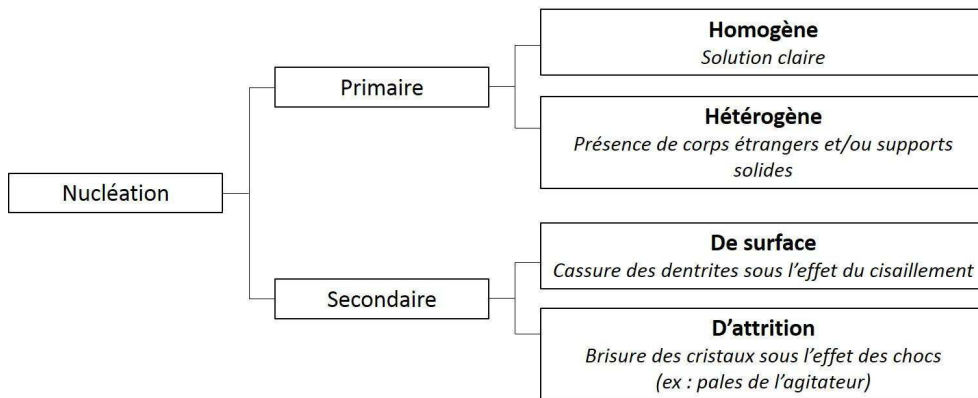


Figure 1.6 – Les différents mécanismes de nucléation

Tous les mécanismes de nucléation sont présents mais, en fonction de la valeur de la sursaturation, certains mécanismes seront prépondérants par rapport à d'autres.

La Figure 1.7 illustre ce phénomène, selon lequel la vitesse de nucléation est la somme de tous les termes des différents mécanismes de nucléation :

$$r_N = r_{\text{somme}} = r_{\text{hom}} + r_{\text{het}} + r_{\text{surf}} + r_{\text{att}} \quad (1.12)$$

Ainsi, en fonction de la valeur de la sursaturation, certains termes de l'équation 1.12 seront négligeables. On remarque par exemple que, lorsque la sursaturation est élevée, c'est la nucléation primaire qui domine alors qu'à de faibles valeurs de sursaturation, c'est la nucléation secondaire qui peut représenter le phénomène majoritaire.

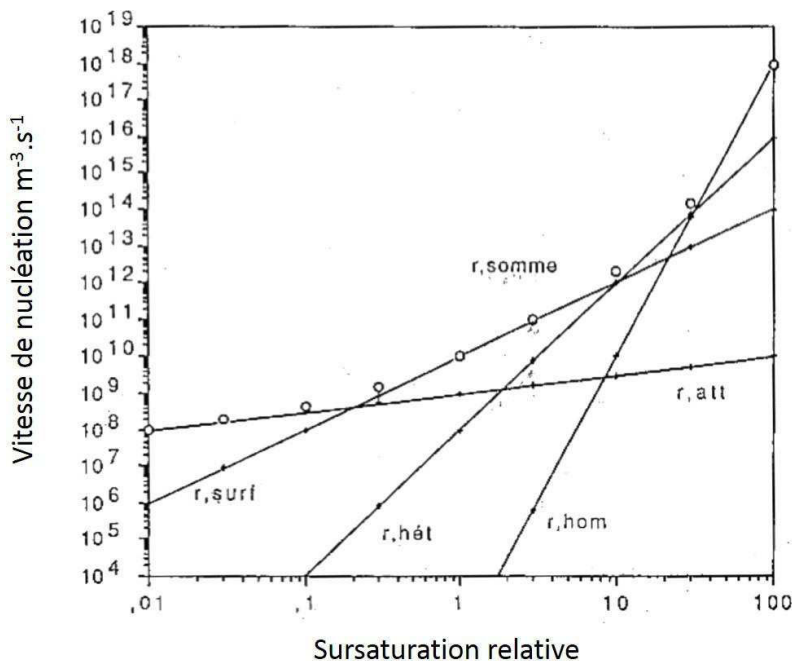


Figure 1.7 – Domaine de prédominance des différents types de nucléation en fonction de la sursaturation (Plasari, 2014)



### 1.3.2 La croissance cristalline

Après la nucléation, qui a conduit à la formation de germes de taille critique, la matière est incorporée dans ces éléments afin de diminuer leur énergie libre et de former des cristaux bien développés : c'est l'étape de croissance. Ce mécanisme influence sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est à dire la distribution de tailles des cristaux, la morphologie ou encore la structure cristalline de ces derniers. L'approche mécanistique décompose la croissance en trois étapes successives se déroulant en série :

- transfert du soluté vers la surface du cristal (étape de diffusion),
- intégration du soluté dans le réseau cristallin (étape d'intégration),
- dissipation de la chaleur libérée par l'intégration.

D'un point de vue cinétique, la dernière étape n'est généralement pas prise en compte car elle est très rapide en solution comparée aux deux autres étapes. Elle ne représente donc pas une étape limitante (Garside, 1985).

Différents mécanismes de croissance existent donc et chaque face d'un cristal possède sa propre vitesse de croissance. Toutefois, on exprime de manière générale la vitesse de croissance cristalline par rapport à une taille caractéristique  $L$ . Cette vitesse de croissance globale sera limitée par la vitesse de croissance du phénomène limitant.

Soit  $G$  la vitesse de croissance cristalline linéaire exprimée par :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (1.13)$$

#### Mécanisme de croissance par intégration ou régime chimique

Dans le cas où le transfert diffusionnel n'est pas limitant, on parle de régime d'intégration ou régime chimique.

En 1951, Burton, Cabrera et Franck ont proposé un mécanisme (BCF, Figure 1.8) qui s'accorde de manière assez satisfaisante avec les observations expérimentales : selon eux, la croissance d'une face de cristal est due à l'existence sur sa surface de dislocations en forme de marches d'escalier. Des molécules venant de la solution sont premièrement adsorbées sur la surface du cristal et migrent ensuite vers la dislocation où elles s'intègrent dans le réseau cristallin.

Dans le cas d'un tel mécanisme, la loi de croissance cristalline a pour expression :

$$G = \alpha s^2 \tanh\left(\frac{\beta}{s}\right) \quad (1.14)$$

où  $s$  est la sursaturation absolue et  $\alpha, \beta$  des constantes cinétiques.

Cette expression se simplifie selon la valeur du rapport de sursaturation :

- quand  $s$  est faible, le rapport  $\beta/s$  est élevé donc  $\tanh(\beta/s)$  est proche de 1 :  $G = \alpha s^2$
- quand  $s$  est élevé, le rapport  $\beta/s$  est faible donc  $\tanh(\beta/s)$  est proche de  $\beta/s$  :  $G = \alpha\beta s$

D'une façon générale, la vitesse de croissance par intégration est reliée à la sursaturation par une loi puissance :

$$G = k_G s^g \quad (1.15)$$

Avec :

$$k_G = k_{G,0} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (1.16)$$

- $s$  : sursaturation absolue
- $k_G$  : constante cinétique de croissance avec  $10^{-12} < k_G < 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$
- $g$  : exposant qui dépend du mécanisme de croissance en général avec  $1 < g < 2$

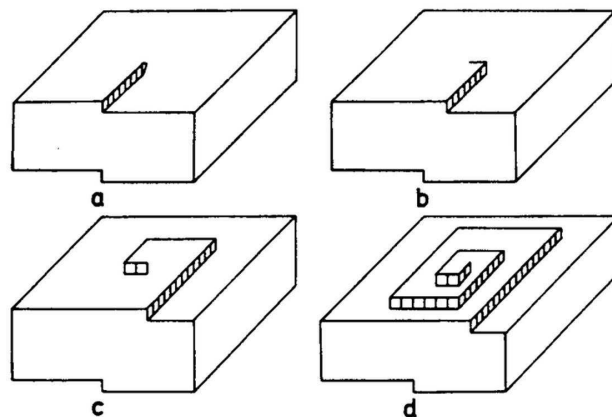


Figure 1.8 – Mécanisme de croissance en spirale - Théorie BCF

D'après Burton, Cabrera et Franck (1951), on trouve  $g = 2$  pour les valeurs de sursaturations faibles alors que  $g = 1$  pour les valeurs plus élevées de sursaturation.

Pour de très fortes sursaturations, un autre mécanisme plus probable est celui de la naissance et propagation (B+S pour Birth and Spread, Ohara et Reid (1973), Figure 1.9) : une nouvelle couche cristalline naît et s'étale sur la couche existante.

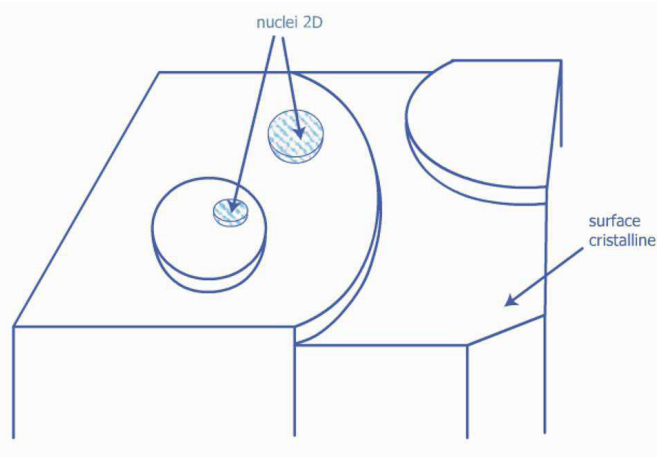


Figure 1.9 – Mécanisme de croissance par propagation - Théorie B+S

### Mécanisme de croissance par transfert de matière ou régime diffusionnel

Quand le processus de transfert de matière est sensiblement plus lent que le processus d'intégration dans le réseau cristallin, la croissance est limitée par la diffusion. La concentration de la solution au contact du cristal ( $C_i$ ) est pratiquement égale à la concentration à l'équilibre ( $C_{eq}$ ) c'est-à-dire :  $C_i \simeq C_{eq}$ .

Le transfert de matière est alors de la forme :

$$R = \frac{1}{A_{cristal}} \frac{dm_{cristal}}{dt} = k_d(C - C_{eq}) = k_d s \quad (1.17)$$

où :

- $R$  est la vitesse massique de croissance cristalline
- $A_{cristal}$  est la surface externe du cristal
- $k_d$  est le coefficient de transfert de matière

Or il existe une relation entre la vitesse de croissance massique et linéaire :

$$G = \frac{\phi_s}{3\phi_V\rho_c} R = \frac{k_d\phi_s}{3\phi_V\rho_c} s \quad (1.18)$$

où :

- $\rho_c$  est la masse volumique du cristal
- $\phi_V$  et  $\phi_S$  sont les facteurs de forme volumique et surfacique respectivement

Ainsi, lorsque le transfert de matière est le processus limitant, la formule générale  $G = k_G s^g$  reste valable avec  $g = 1$  et  $k_G = \frac{k_d\phi_s}{3\phi_V\rho_c}$ .

Armenante et Kirwan (1989) ont proposé une loi pour des particules de moins de  $30 \mu m$  qui permet de déterminer le coefficient  $k_d$  :

$$\frac{k_d L}{D} = 2 + 0,52 \left( \frac{\rho L_e^{\frac{4}{3}} \epsilon^{\frac{1}{3}}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,33} \quad (1.19)$$

où :

- $L_e$  : diamètre équivalent du cristal (m)
- $D$  : diffusivité moléculaire dans la couche limite ( $m^2.s^{-1}$ )
- $\mu$  : viscosité de la solution (Pa.s)
- $\rho$  : masse volumique de la solution ( $kg.m^{-3}$ )
- $\epsilon$  : puissance spécifique ( $W.kg^{-1}$ )

Il est à noter que le régime diffusionnel est facilement identifiable expérimentalement puisque la constante de croissance dépend de la vitesse d'agitation par l'intermédiaire du coefficient de transfert.

Dans le cas de très petites particules (nanoparticules), le régime hydrodynamique du fluide par rapport aux particules est laminaire, donc le premier terme de l'équation de Armenante et Kirwan (1989) est prédominant : le coefficient de transfert de matière est alors égal à

$$k_d = \frac{2D}{L}.$$

En revanche, pour des particules plus grandes (particules milli et micrométriques), le régime hydrodynamique du fluide par rapport aux particules est turbulent ; cette fois c'est le second terme de l'expression de Armenante et Kirwan (1989) qui est prédominant. En négligeant le chiffre 2, on peut obtenir :  $k_G \propto k_d \propto \frac{N^{0,5}}{L^{0,3}}$ .

Type de particule	Nanométrique	Milli et micrométrique
Régime fluide/particule	Laminaire	Turbulent
Expression de $k_d$	$k_d = \frac{2D}{L}$	$k_G \propto k_d \propto \frac{N^{0,5}}{L^{0,3}}$

**Tableau 1.2** – Expression du coefficient de transfert en fonction du régime de fonctionnement

Ainsi, d'un point de vue pratique :

- les petits cristaux, les valeurs de sursaturation faibles et une agitation intense rendent limitant le processus d'intégration dans le réseau cristallin.
- les gros cristaux, les valeurs de sursaturation élevées et une agitation modérée rendent limitant le processus de transfert de matière.

### Croissance du carbonate de calcium

Plusieurs auteurs ont étudié la précipitation du carbonate de calcium et déterminé les cinétiques de croissance de ce composé :

	$k_G$ ( $m.s^{-1}$ )	g
Sohnel et Mullin (1982)	–	2
Tai et al. (1993)	$4,18.10^{-11}$	2
Gomez-Morales et al. (1996)	$4,05.10^{-11}$	–
Collier et Hounslow (1999)	$6.14,10^{-11}$	2
Zhang et Dawe (2000)	–	2

Tableau 1.3 – Cinétiques de croissance du carbonate de calcium selon divers auteurs

### 1.3.3 L'agglomération

L'agglomération des cristaux est le processus le plus important en matière de grossissement des particules. En effet, dans les systèmes à faible solubilité, les particules élémentaires formées par nucléation ont une tendance forte à s'agglomérer et la distribution de taille des particules est souvent contrôlée par l'agglomération. Négliger ce phénomène peut ainsi conduire à de grosses erreurs sur l'estimation des distributions granulométriques et/ou le dimensionnement des unités de précipitation. L'agglomération, qui reste difficile à étudier dans la mesure où elle a lieu simultanément avec la nucléation et la croissance cristalline, est l'objet même de cette thèse. C'est pourquoi ce mécanisme sera abordé plus en détails dans la section suivante.

### 1.3.4 Autres évolutions des systèmes

Les suspensions cristallines sont des systèmes fragiles soumis à une évolution du nombre total de cristaux en solution.

- la **brisure**, qui correspond à une diminution de taille des cristaux formés, est causée par les contraintes hydrodynamiques au sein du réacteur. Toutefois, la petite taille des particules de carbonate de calcium précipité permet de négliger ce phénomène.
- le **mûrissement d'Ostwald** est un phénomène lent qui est actif à de faibles valeurs de sursaturation. Il consiste en une croissance préférentielle des gros cristaux par dissolution des plus fines. En effet, les petites particules étant globalement plus solubles que les grosses, le soluté généré par redissolution des plus petits cristaux contribue à la croissance des plus grosses particules. Ce phénomène a été étudié pendant cette thèse et les résultats, portés en Annexe A, ont permis de négliger ce mécanisme d'évolution dans nos conditions de travail.

## 1.4 L'agglomération

### 1.4.1 Définition

Dans la littérature traitant de la précipitation, les termes agrégation et agglomération sont souvent utilisés sans distinction : il est cependant important de différencier les agrégats qui forment des structures fragiles et dont les particules élémentaires sont facilement redispersables sous l'effet de contraintes hydrodynamiques, des agglomérats redissociables uniquement sous l'effet de contraintes mécaniques. L'agglomération est donc le mécanisme par lequel des particules solides entrent en collisions et adhèrent les unes aux autres par formation de liaisons physiques. Ces dernières peuvent résulter d'interactions électrostatiques (agrégats) ou alors de ponts cristallins induits par la croissance cristalline (agglomérats).

### 1.4.2 Les différentes étapes

Le mécanisme d'agglomération (Figure 1.10) peut être divisé en trois étapes (David et al., 2003; Ilievski et White, 1994) :

- approche des particules,
- collision entre les particules,
- formation des ponts cristallins.

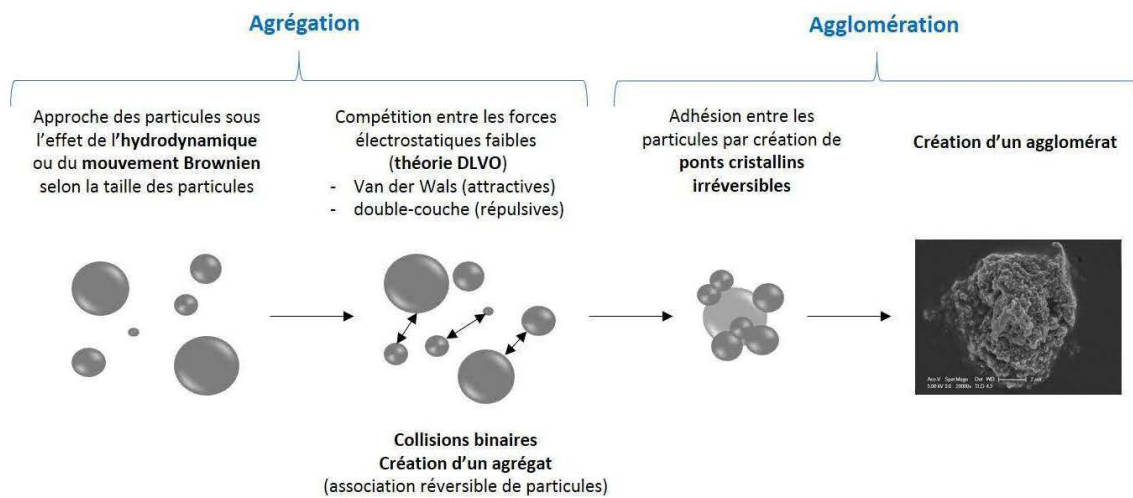


Figure 1.10 – Mécanismes de formation d'un agglomérat - Image MEB d'un agglomérat de CCP

### L'approche des particules

Celle-ci est due à deux mécanismes principaux :

- au mouvement Brownien pour les particules de taille nanométrique, donc insensibles à la turbulence,
- à l'hydrodynamique du réacteur pour les plus grandes particules.

## La collision

Une collision entre plus de deux particules étant statistiquement peu probable, la collision est supposée binaire. Au cours du rapprochement, les forces électrostatiques à faible portée entrent en jeu :

- les forces d'attraction de type Van der Waals,
- les forces répulsives dues à l'existence d'une double couche électrique enveloppant des particules.

Si les forces de répulsion sont faibles, les forces d'attraction favorisent le rapprochement et les collisions entre les particules. Celles-ci sont dites efficaces si elles mènent effectivement à l'adhésion des particules entre elles. L'agrégat alors formé est une structure fragile, dont les forces de cohésion sont de type électrostatique et dont les éléments sont facilement redispersables sous l'effet de contraintes mécaniques.

## La formation des ponts cristallins

Une fois l'agrégat formé, et uniquement si la sursaturation et le temps de contact sont suffisants, l'agglomération peut avoir lieu par formation de ponts cristallins irréversibles eux mêmes dus à la croissance au niveau du joint de grains.

Les mécanismes d'agrégation de particules colloïdales en solutions ioniques ont été décrits il y a plusieurs dizaines d'années. On pourra citer à titre d'exemple les recherches de Derjaguin et Kussakov (1939). Ces mêmes mécanismes sont cependant mal connus dans le cas d'une précipitation en milieu sursaturé : ceci tient à la difficulté d'isoler le phénomène d'agglomération d'un autre processus responsable de l'augmentation de la taille des cristaux, à savoir la croissance cristalline. A défaut d'informations dans la littérature, la théorie des colloïdes permet une première approche dans la compréhension de l'agglomération et des forces mises en jeu au cours de ce mécanisme.

### 1.4.3 Agrégation - Théorie des colloïdes

Les notions présentées ci-après sont issues des ouvrages de Verwey et Overbeek (1948), Everett (1988) et Hunter (2005).

#### Qu'est ce qu'une dispersion colloïdale

Une dispersion colloïdale consiste en une phase finement divisée dispersée dans une phase continue. En pratique, un système présente un caractère colloïdal lorsque les dimensions de la phase dispersée se situent entre 1 et 1000 nanomètres, soit de 10 Å à 1 µm. Ces limites ne sont cependant pas rigides car certains systèmes colloïdaux présentent des particules dont les dimensions sont à l'extérieur de ce domaine. D'autre part, il suffit qu'une seule dimension des particules soit située dans cette gamme de taille pour que le système soit dit colloïdal.

## Bilan des interactions entre particules colloïdales

### Forces d'attraction - Théorie des forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont la résultante des interactions s'exerçant entre les dipôles électriques instantanés des molécules. On distingue :

- les forces de Keesom qui s'établissent entre deux molécules dites "polaires" (i.e. qui possèdent un dipôle permanent),
- les forces de Debye entre une molécule naturellement polaire et une autre non polaire mais susceptible de le devenir sous l'influence du champ électrique de sa voisine,
- les forces de London, ou forces de dispersion, entre molécules non polaires non chargées. Pour ce type de molécules, une fluctuation de la charge d'un atome entraîne la naissance d'un dipôle électrique fluctuant. Ce dipôle temporaire induit alors un dipôle dans un atome voisin et crée une force d'attraction. Le dipôle fluctuant du deuxième atome induit en retour un dipôle dans le premier.

Pour le développement ultérieur, on notera  $E_{vdw}$  l'énergie d'attraction résultante entre deux sphères de rayons  $R_1$  et  $R_2$  séparées d'une distance  $R$ .

### Forces de répulsion

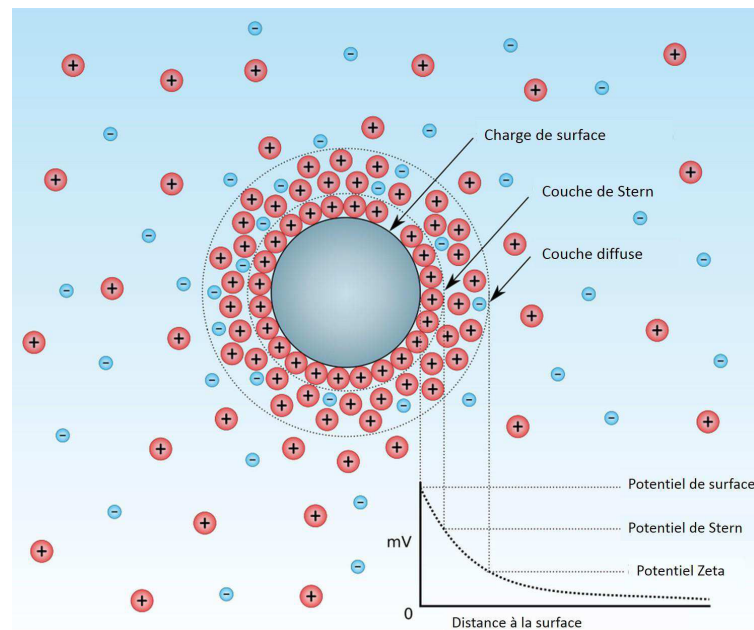
#### *Les forces de Born ou de Pauli*

Lorsque les molécules se rapprochent à une distance voisine ou inférieure à celle des diamètres moléculaires, des forces de répulsion empêchant l'interpénétration et la fusion des molécules s'exercent et dominent les forces d'attraction. Ces forces de répulsion varient avec l'inverse de la distance à la puissance douze.

#### *Forces électrostatiques*

A l'interface entre deux phases, on peut observer une tendance à l'accumulation de charges. Les affinités des cations et anions étant généralement différentes, une phase tend à acquérir une charge positive et l'autre une charge négative. Considérons une particule solide au sein d'une matrice liquide et chargée négativement en surface (Figure 1.11). La charge accumulée en surface attire les contre-ions positifs qui, en entourant la particule, créent la couche de Stern. En s'éloignant de la particule, la concentration locale de contre-ions, donc le potentiel électrostatique, diminue sous l'effet de la diffusion qui tend à homogénéiser les milieux : cette seconde couche est dite diffuse. L'ensemble des deux couches forme la double-couche électrique à l'origine de forces de répulsion entre les particules et dont l'épaisseur  $\kappa^{-1}$  (longueur de Debye) dépend de la force ionique du milieu : lorsque le milieu est concentré, l'épaisseur de la double couche est réduite par écrasement de la couche diffuse. Les forces de répulsion entre les particules étant atténuées, l'agrégation des particules est favorisée. La résultante des forces électrostatiques de répulsion est notée  $E_{rep}$ .





**Figure 1.11** – Potentiel électrostatique à proximité d'une particule colloïdale électriquement chargée

## Théorie DLVO

La théorie DLVO du nom des quatre scientifiques Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (Derjaguin et Landau (1941), Verwey et Overbeek (1948)), qui ont largement contribué à son développement dans les années 1940, permet d'expliquer l'instabilité de certaines suspensions colloïdales, et plus particulièrement, l'agrégation des particules. Elle est basée sur la compétition de deux types de forces :

- les forces de répulsion électrostatiques dues à l'existence des doubles-couches électriques et qui s'opposent à l'agrégation,
- une force universelle d'attraction de type Van der Waals, qui tend à maintenir l'adhésion entre particules.

L'énergie d'interaction totale  $E_{DLVO}$  est alors simplement la somme des énergies  $E_{vdw}$  et  $E_{rep}$ . Selon la force ionique du solvant, plusieurs configurations sont possibles (Figure 1.12) :

- A force ionique faible, les forces de répulsion dominent grâce à l'existence d'une double-couche électrique épaisse. Une haute barrière énergétique limite le contact entre molécules et par conséquent l'agrégation.
- A force ionique élevée, les forces de répulsion sont atténuées par écrasement de la double-couche. La barrière énergétique disparaît et le système se dirige spontanément vers les potentiels les plus bas aux courtes distances : l'agrégation est favorisée.
- Il arrive parfois qu'il existe un "minimum secondaire" peu profond avant d'atteindre le puits primaire.

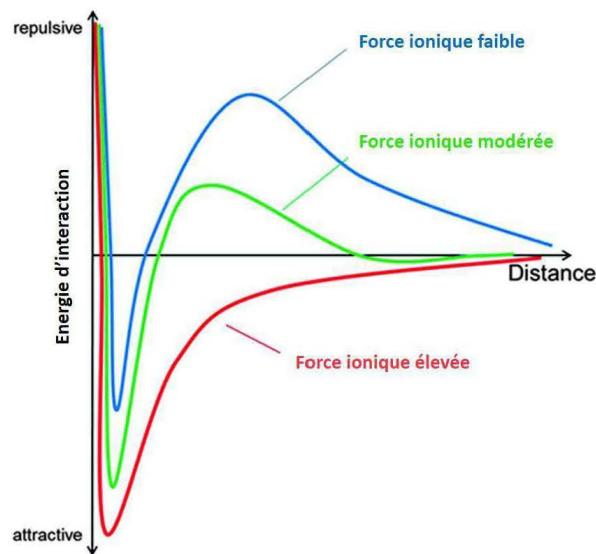


Figure 1.12 – Illustration de la théorie DLVO

Lorsqu'un système se trouve dans ce puits secondaire, l'agglomération peut avoir lieu mais elle produit des agglomérats de petite taille, faiblement liés et donc facilement redispersables.

Cette théorie permettrait également d'expliquer la structure ouverte ou non des agglomérats.

- Lorsque l'attraction est faible (i.e. la répulsion est forte) : le régime d'agrégation est lent mais il forme des structures très compactes contenant peu de solvant emprisonné.
- Lorsque l'attraction est forte (i.e. la répulsion est faible) : le régime d'agrégation est rapide et conduit à des structures volumineuses et poreuses, contenant une quantité importante de solvant.

Cette hypothèse a été également proposée par Collier et Hounslow (1999) lors de l'étude de l'agglomération de l'oxalate de calcium monohydraté. A force ionique élevée, les particules s'agrègent très rapidement et n'ont alors aucune liberté de rotation pour atteindre une orientation favorable, que ce soit durant ou après la collision. A force ionique faible, deux explications sont proposées :

- soit l'épaisseur de la double-couche électrique réduit l'approche des particules, ce qui leur permet de s'orienter favorablement,
- soit cette double-couche maintient les particules suffisamment éloignées les unes des autres de telle sorte que seuls les agrégats pour lesquels la collision s'est effectuée dans une orientation favorable sont capables de résister aux contraintes hydrodynamiques.

Si elle permet une première approche dans la compréhension des mécanismes d'agrégation, certains auteurs tels que Lewis et al. (2011) mettent toutefois en avant la limite de la théorie DLVO, qui ne s'appliquerait plus pour les très fortes sursaturations par exemple. Mumtaz et Hounslow (2000) ajoutent que dans le cas où les particules sont relativement grosses, les effets de la théorie DLVO sont négligeables.

### 1.4.4 La cinétique d'agglomération

#### Définition

Hulburt et Katz (1964) proposent d'exprimer la vitesse d'agglomération  $R_{aggllo}$  dans l'intervalle de volume  $[v, v + dv]$  comme la somme de deux termes, en supposant une conservation de volume :

- une vitesse d'apparition (Birth) d'une particule de volume  $v$  par agglomération de particules de volumes  $v'$  et  $v - v'$  :  $B'(v, t)$
- une vitesse de disparition (Death) d'une particule de volume  $v$  par agglomération avec une particule de volume quelconque  $v'$  :  $D'(v, t)$

Ces expressions sont inspirées de la théorie cinétique des gaz et basées sur l'hypothèse d'une collision bimoléculaire.

$$R_{aggllo} = B'(v, t) - D'(v, t) \quad (1.20)$$

$$B'(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v - v', v') n(v - v', t) n(v', t) dv' \quad (1.21)$$

$$D'(v, t) = n(v, t) \int_0^\infty \beta'(v, v') n(v', t) dv' \quad (1.22)$$

avec  $\beta'(v, v')$  le noyau d'agglomération en termes de volume et  $n(v, t)$  la densité de population en volume.

Toutes les collisions ne menant pas à la formation d'un agglomérat, le noyau d'agglomération est une mesure de la fréquence des collisions et de leur efficacité. Le facteur 1/2 permet de s'assurer que les collisions entre deux particules ne sont pas comptées deux fois dans le bilan. Il est d'usage d'effectuer un changement de variable ( $v = \phi_V L^3$ ) au sein de l'intégrale afin de conserver la taille  $L$  comme coordonnée interne,  $\phi_V$  étant le facteur de forme volumique des particules. Pour la démonstration, on pourra se référer à l'article de David et al. (1995). Les expressions des vitesses d'agglomération deviennent alors :

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta[(L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}}, t] n(\lambda, t) d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{\frac{2}{3}}} \quad (1.23)$$

$$D(L) = n(L, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (1.24)$$

avec  $\beta(L, \lambda)$  le noyau d'agglomération en termes de taille et  $n(L, t)$  la distribution de taille en nombre des particules.

D'après les équations 1.23 et 1.24, obtenir l'expression de la cinétique d'agglomération revient à déterminer l'expression du noyau  $\beta$  qui dépend de nombreux paramètres.

## Expression générale du noyau d'agglomération

Toutes les collisions ne menant pas systématiquement à la formation d'un agglomérat, il est d'usage dans la littérature d'écrire le noyau d'agglomération comme le produit :

- d'un noyau de collision  $\beta_{coll}$  dépendant ou non de la taille des particules et représentant le nombre total de collisions entre particules,
- d'une efficacité  $\psi$  permettant de ne tenir compte que des collisions menant à la formation d'un agglomérat stable.

$$\beta = \psi \beta_{coll} \quad (1.25)$$

## Noyaux théoriques

Ces noyaux, basés sur la théorie des collisions, s'attachent à décrire la probabilité des collisions. Trois types de collisions agissant dans des domaines de taille de particules peuvent ainsi être distingués :

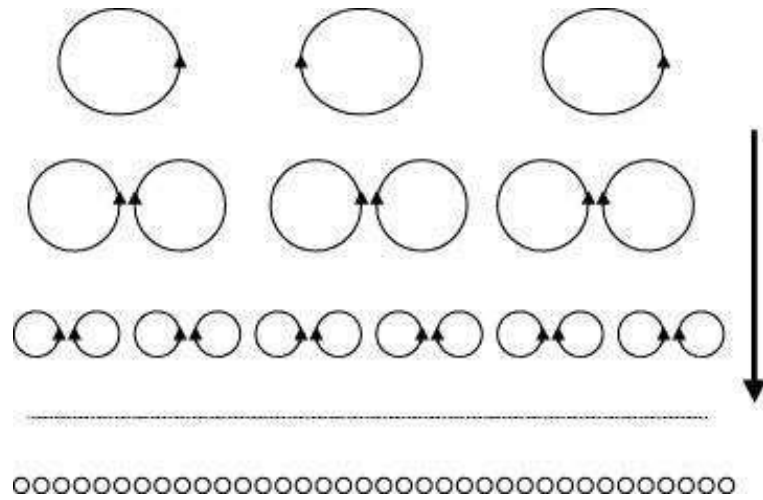
- la collision dite brownienne ou péricinétique proposée par Smoluchowski (1917) générée par le mouvement brownien des particules,
- la collision dite orthocinétique proposée par Smoluchowski (1917) et due aux forces de cisaillement en régime laminaire,
- la collision dite turbulente selon David et al. (2003).

Avant de présenter ces différents modèles de noyau, il est toutefois nécessaire de rappeler préalablement les différentes échelles de turbulence dans un mélange.

### Echelle de turbulence et taille limite d'agglomérat

Au sein d'un écoulement, le fluide se déplace par paquets de dimensions extrêmement variables qui s'entremêlent et se mélangent les uns aux autres à leur frontière. Entre les paquets se forment des tourbillons intenses où le fluide subit des variations brusques de vitesse. Dans ces zones de fort gradient, les paquets de fluide sont déformés, fragmentés puis disséminés pour participer, ensuite, à la vie d'autres tourbillons : les paquets de fluide évoluent ainsi de structures importantes vers des structures plus fines. Dans cette décroissance, trois régimes sont généralement distingués.

On observe tout d'abord une zone de gros tourbillons produits et renouvelés par le mobile d'agitation. Ces tourbillons participent principalement à la production de l'énergie turbulente. Apparaît ensuite un large spectre de tourbillons intermédiaires qui diminuent de taille en transmettant de proche en proche l'énergie des plus gros tourbillons vers les plus petits : il s'agit de la cascade de Kolmogorov. Dans cette représentation, les gros tourbillons interagissent pour créer de plus petits tourbillons par étirement (cf Figure 1.13) :



**Figure 1.13** – Phénoménologie proposée par Kolmogorov : Diminution de l'échelle des tourbillons

Les plus petits tourbillons interagissent à leur tour et la cascade se termine lorsque les forces de frottement visqueux sur les agglomérats deviennent prépondérantes. La taille des agglomérats est donnée par l'échelle de Kolmogorov qui constitue la taille des plus petits tourbillons :

$$l_K = \left( \frac{\nu^3}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.26)$$

Selon l'article d'Ilievski et White (1994), certains auteurs font état d'une limite hydrodynamique à la taille des agglomérats formés. Ainsi, Akers et al. (1987) montrent que la taille moyenne des agglomérats de sphères de latex est proche de la microéchelle de Kolmogorov. Sohnel (1991) obtient également une taille moyenne de particule du même ordre de grandeur que  $l_K$ , pour trois systèmes de précipitation différents. Enfin Sohnel et Garside (1992) suggèrent une taille maximale d'agglomérats comparable à  $l_K$ .

A contrario, Ilievski et White obtiennent des agglomérats de taille supérieure à l'échelle de Kolmogorov qu'ils expliquent par une éventuelle étape de cémentation au cours de la précipitation : ce phénomène serait à l'origine d'agglomérats dont les forces de cohésion seraient suffisantes pour résister aux forces de cisaillement. En général, les auteurs considèrent un taux de cisaillement moyen alors que ce dernier est en réalité distribué dans le réacteur : c'est pourquoi, même si cela est rare, certains agglomérats obtenus expérimentalement présentent une taille supérieure à l'échelle de Kolmogorov calculée.

#### La collision brownienne ou péricinétique

Les particules de tailles très faibles évoluent au sein du milieu sous l'effet du mouvement brownien. Smoluchowski (1917) propose une première expression du noyau d'agglomération pour deux particules sphériques de tailles respectives  $L$  et  $\lambda$  :

$$\beta_{Br} = \frac{2k_B T (L + \lambda)^2}{3 \mu L \lambda} = \beta_0 \frac{(L + \lambda)^2}{L \lambda} \quad (1.27)$$

où :

- $\mu$  est la viscosité dynamique,
- $k_B$  est la constante de Boltzman,
- T est la température,
- $\beta_0$  est un terme constant dépendant de la température.

A cette échelle de taille, les particules ne sont pas sensibles à la turbulence : c'est pourquoi aucun terme traduisant une quelconque influence de l'hydrodynamique sur les collisions n'apparaît dans le noyau  $\beta_{Br}$ . Toutes les collisions ne menant pas systématiquement à la formation d'un agglomérat, David et al (2003) proposent de prendre en compte l'efficacité de collision en faisant intervenir la vitesse de croissance cristalline G :

$$\beta_{Br} = k_{A,Br} G \frac{k_B T (L + \lambda)^2}{\mu L \lambda} \quad (1.28)$$

où  $k_{A,Br}$  est une constante d'agglomération et G la vitesse de croissance cristalline.

En effet, la formation des agglomérats peut être considérée comme issue de la croissance de ponts cristallins entre les éléments constituant un agrégat. Dans ce cas, la loi cinétique d'agglomération doit présenter un ordre par rapport à la sursaturation identique à celui de la loi de croissance.

#### La collision orthocinétique

Lorsque la taille des particules augmente, les particules subissent l'effet du cisaillement. Smoluchowski (1917) propose une expression du noyau d'agglomération en régime laminaire :

$$\beta_{ortho} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} \left( \frac{L + \lambda}{2} \right)^3 \quad (1.29)$$

Avec  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

La théorie de Smoluchowski (1917) est développée sur la base d'arguments géométriques simples, à savoir que les particules sphériques s'approchent les unes vers les autres sur des chemins linéaires et qu'aucune force n'agit sur elles tant qu'elles ne sont pas en contact.

Cette approche en régime laminaire a ensuite été étendue au régime turbulent pour les particules de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov sensibles à la turbulence dans les plus petits tourbillons (Camp et Stein, 1943; Saffman et Turner, 1956) en substituant le cisaillement  $\dot{\gamma}$  par  $\sqrt{\epsilon/\nu}$  :

$$\beta_{ortho} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \left( \frac{L + \lambda}{2} \right)^3 \quad (1.30)$$

Comme dans le cas de la collision brownienne, certains auteurs proposent de tenir compte de l'efficacité de collision. Ainsi David et al (2003) proposent une expression faisant intervenir la vitesse de croissance cristalline G :

$$\beta_{ortho} = k_{A,ortho} G \dot{\gamma} \left( \frac{L + \lambda}{2} \right)^3 \quad (1.31)$$

où  $k_{A,ortho}$  est une constante d'agglomération en  $s.m^{-1}$ .

Dans leurs travaux, Lindenberg et al. (2008) étudient l'influence de la taille de particules et de l'agitation sur la vitesse d'agglomération lors de la précipitation en réacteur fermé de l'acide L-glutamique. Selon leurs résultats, seul un modèle basé sur un noyau de collision de type orthocinétique dépendant de la taille et la notion d'efficacité de collision décrivent correctement la précipitation globale avec nucléation, croissance et agglomération :

$$\beta = \psi \beta_{coll} \quad \psi = \left( 1 + \frac{k_{\psi} t_C}{t_r} \right)^{-1} \quad t_C = k_C \frac{\gamma L^2}{G} \quad t_r = \frac{C_{\mu}^{\frac{3}{4}} k}{\sqrt{2} \epsilon} \quad (1.32)$$

$$\beta_{coll} = \beta_{ortho} = \dot{\gamma} \left( \frac{L + \lambda}{2} \right)^3 \quad (1.33)$$

avec :

- $\psi$  l'efficacité d'agglomération,
- $t_C$  le temps de cémentation,
- $t_r$  le temps d'interaction,
- $C_{\mu} = 0,09$  une constante du modèle de turbulence  $k - \epsilon$ ,
- $k$  l'énergie cinétique turbulente,
- $k_{\psi}$  le paramètre de l'efficacité,
- $k_C$  une constante combinant les paramètres hydrodynamiques, les propriétés du matériau et les géométries en contact.

#### La collision turbulente selon David et al. (2003)

Le modèle de collision orthocinétique en régime turbulent n'a été proposé que pour des particules de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov. David et al. (2003) proposent alors un modèle de noyau d'agglomération pour des particules plus grosses, de tailles supérieures à l'échelle de Kolmogorov. Le noyau proposé dépend des grandeurs caractéristiques de l'agitation :

$$\beta_{turb} = k_{A,turb} G \frac{(L + \lambda)^2}{\lambda} f \left( \frac{L}{\lambda} \right) N D \left( 1 - \frac{(L + \lambda)^2}{\lambda_C} \right) \quad (1.34)$$

avec :

- $k_{A,turb}$  une constante,
- $G$  la vitesse de croissance cristalline,
- $N$  la vitesse d'agitation,
- $f$  la fonction de taille relative de Marchal (David et al., 1991),
- $L$  et  $\lambda$  les tailles de particules,

–  $\lambda_C$  l'échelle de Taylor définie par :

$$\lambda_C = \left( \frac{10k\nu}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.35)$$

Cette échelle est utilisée pour définir le nombre de Reynolds basé sur l'échelle de Taylor servant à caractériser l'amplitude de la turbulence.

### Noyau hybride

Certains auteurs proposent un noyau d'agglomération alliant :

- un terme théorique, emprunté à la théorie des collisions présentée plus haut, et faisant généralement apparaître une fonction  $f(L, \lambda)$  de la taille des particules,
- un terme empirique dont le rôle est de décrire l'efficacité de ces collisions. Cette dernière est en effet toujours empirique dans la mesure où elle dépend du matériau, de la forme des particules, de l'angle de contact lors des chocs, etc.

Le Tableau 1.4 regroupe les fonctions  $f(L, \lambda)$  recensées dans la littérature. Le noyau indépendant de la taille reste cependant le noyau le plus couramment retenu (Hounslow et al., 1988; Hounslow, 1990; Hostomsky et Jones, 1991; Rohani et Chen, 1993; Ilievski et White, 1994; Mumtaz et al., 1997; Marchisio et al., 2000, 2002; Doss et al., 2005) car il permet une bonne estimation des grandeurs d'agglomération en moyennant tous les phénomènes compétitifs qui influent de manière opposée sur la taille des particules : réarrangement des particules, remplissage des pores d'un gros agglomérat par de petites particules, passage dans des zones de cisaillement et/ou sursaturation très différente... La forme  $f(L, \lambda) = 1$  suppose alors que le noyau est le même pour toutes les paires de particules dans la suspension, pour des conditions opératoires données.

Mécanisme	$f(L, \lambda)$
Indépendant de la taille	1
Mouvement Brownien	$(L + \lambda)(L^{-1} + \lambda^{-1})$
Gravitationnel	$(L + \lambda)^2  L - \lambda $
Cisaillement	$(L + \lambda)^3$
Inertiel	$(L + \lambda)^2  L^2 - \lambda^2 $
Thompson	$\frac{ L^3 - \lambda^3 }{(L^3 + \lambda^3)}$

**Tableau 1.4** – Fonction de la taille des particules dans l'expression du noyau d'agglomération (Bramley et al., 1996)



## 1.5 Etude des mécanismes d'agglomération

### 1.5.1 Sources bibliographiques

Différentes approches sont proposées dans la littérature pour déterminer le noyau d'agglomération. Celles-ci sont classées en quatre catégories :

**Catégorie 1** - les méthodes permettant de déterminer le noyau d'agglomération en même temps que les lois cinétiques de nucléation et de croissance (Liao et Hulburt, 1976; Tavare et al., 1985; Hounslow, 1990; Hostomsky et Jones, 1991; Rohani et Chen, 1993; Wojcik et Jones, 1997; Li et al., 2001; Georgieva et al., 2003).

**Catégorie 2** - les méthodes permettant de déterminer le noyau d'agglomération, connaissant déjà les lois cinétiques de nucléation et croissance (Zauner et Jones, 2000; Lalleman et al., 2012; Ilievski et Livk, 2006; Lindenberg et al., 2008).

**Catégorie 3** - les méthodes permettant de déterminer les constantes cinétiques d'agglomération et de croissance en l'absence de nucléation (Hounslow et al., 1988; Ilievski et White, 1994; Bramley et al., 1996; Collier et Hounslow, 1999).

**Catégorie 4** - les méthodes permettant de déterminer le noyau dans un système uniquement soumis à l'agglomération (Tourbin et Frances, 2008; Lemanowicz et al., 2008).

### 1.5.2 Démarche retenue pour cette étude

Toutes les méthodes détaillées ci-dessus sont basées sur des distributions de taille expérimentales et la résolution d'un bilan de population (i.e. équation décrivant l'évolution de la taille des particules dans un système soumis à la nucléation, croissance, agglomération et brisure). Les méthodes de catégorie 3 et 4 ne peuvent être appliquées dans le cadre de cette étude. En effet, l'objectif était d'étudier l'agglomération dans des conditions industrielles, il est impossible de s'affranchir des phénomènes de nucléation et croissance. D'autre part, les méthodes de catégorie 1 nécessitent l'ajustement simultané de nombreux paramètres cinétiques, ce qui ne paraît pas optimal.

Concernant le carbonate de calcium, des cinétiques de nucléation et croissance ont déjà été identifiées dans la littérature (Chapitre 1.3). Toutefois ces grandeurs ne se plaçaient pas dans le contexte particulier de la carbonatation de la chaux : mélange polyphasique, forte concentration en solides et turbulence importante. C'est pourquoi un chapitre de ce manuscrit sera consacré à la détermination des cinétiques de nucléation et croissance (Chapitre 5). Etant donnée la petite taille des particules obtenues, le phénomène de brisure peut être négligé et le noyau d'agglomération constituera alors la seule inconnue du système. C'est pourquoi une méthode de catégorie 2 sera retenue. Ces méthodes sont principalement développées en réacteur parfaitement mélangé afin de simplifier l'hydrodynamique du système et considérer qu'à chaque instant, la composition est uniforme dans toute la masse réactionnelle. Ce type

de réacteur peut fonctionner selon deux régimes :

- en **régime continu**, tous les réactifs sont introduits en continu dans le précipiteur et les produits soutirés en continu. Ce régime a fait l'objet de nombreuses applications (Hounslow, 1990; Hostomsky et Jones, 1991; Rohani et Chen, 1993; Doss et al., 2005; Zauner et Jones, 2000; Liao et Hulburt, 1976; Tavare et al., 1985; Wojcik et Jones, 1997) car il permet un traitement mathématique simple et robuste des données expérimentales en régime stationnaire, menant ainsi à des résultats fiables. La difficulté réside toutefois dans la possibilité de balayer de larges gammes de sursaturations car des temps de passages très courts (de l'ordre de la minute) doivent être appliqués pour atteindre des sursaturations élevées. Enfin l'inconvénient majeur d'un tel fonctionnement est la consommation de matière et la génération de grandes quantités d'effluents.
- en **régime discontinu ou batch** (cas de la carbonatation), le réacteur est alimenté à un temps initial  $t_0$  puis laissé sous agitation sans soutirage des produits de la réaction. Ce régime a pour avantage de consommer peu de matière et de générer peu d'effluents. Néanmoins, le traitement mathématique en régime instationnaire est beaucoup plus complexe. Il reste cependant largement utilisé dans la littérature (Lindenberg et al., 2008; Hounslow et al., 1988; Bramley et al., 1996; Collier et Hounslow, 1999; Li et al., 2001).

## Conclusions

L'étude porte sur la synthèse de particules nanométriques de carbonate de calcium précipité (CCP) par le procédé de carbonatation de chaux. Ce procédé, qui représente la voie industrielle la plus commune, consiste à faire barboter du dioxyde de carbone dans une suspension d'hydroxyde de calcium. Cette dernière provient de l'hydratation de chaux vive produite par calcination de calcaire. Le CCP, auquel on fait généralement appel pour ses propriétés physiques, est un additif multifonctionnel que l'on retrouve dans de nombreuses applications : peintures, mastics, papiers, cosmétiques, (para)pharmacie etc. En sa qualité d'additif, il est alors important pour l'industriel de maîtriser l'agglomération des monoparticules puisque la redispersibilité du CCP dans des matrices externes en dépend.

Ce procédé de carbonatation compte trois des principaux mécanismes de précipitation : la nucléation, la croissance cristalline et l'agglomération. L'objet de cette thèse étant d'appréhender les mécanismes et d'identifier les cinétiques d'agglomération au cours du procédé (Chapitre 6), il sera dans un premier temps incontournable de déterminer les cinétiques de nucléation et croissance cristalline qui ont lieu dans le milieu réactionnel complexe de la carbonatation (Chapitre 5) : système multiphasique, forte concentration en solides et turbulence intense due à l'agitation mécanique et au bullage du gaz.

Puisque le procédé repose sur l'injection d'un gaz, la réaction de carbonatation ne devra pas seulement être traitée d'un point de vue précipitation mais également sous l'angle d'une réaction gaz-liquide. En effet, les conditions dans lesquelles se déroule la précipitation sont issues de phénomènes de transfert qu'il faudra appréhender. Le Chapitre 4 présentera donc une étude hydrodynamique du réacteur pilote ainsi que la détermination des coefficients de transfert gaz-liquide.

Les deux thèses précédentes (Ricaud, 2004 ; Gerbier, 2008) réalisées sur le procédé de carbonatation à l'usine de Salin de Giraud ont mis d'autre part en évidence plusieurs éléments qu'il sera nécessaire d'approfondir : le phénomène de gel qui sera étudié in situ par spectroscopie Raman (Chapitre 3) et une étude paramétrique pour quantifier l'impact des conditions opératoires sur la surface spécifique des particules et le diamètre médian des agglomérats (Chapitre 2).

## Références

- Agnihotri, R., Mahuli, S. K., Chauk, S. S., Fan, L. S., Jun. 1999. Influence of surface modifiers on the structure of precipitated calcium carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (6), 2283–2291.
- Akers, R. J., Rushton, A. G., Stenhouse, J. I. T., 1987. Flocc breakage : The dynamic response of the particle size distribution in a flocculated suspension to a step change in turbulent energy dissipation. *Chemical Engineering Science* 42 (4), 787–798.
- Armenante, P., Kirwan, D., 1989. Mass-Transfer to Microparticles in Agitated Systems. *Chemical Engineering Science* 44 (12), 2781–2796.
- Bramley, A. S., Hounslow, M. J., Ryall, R. L., Oct. 1996. Aggregation during Precipitation from Solution : A Method for Extracting Rates from Experimental Data. *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1), 155–165.
- Burton, W., Cabrera, N., Franck, F., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 243, 299–358.
- Camp, T., Stein, P., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers* 30, 219–237.
- Collier, A., Hetherington, C., Hounslow, M., 2000. Alignment mechanisms between particles in crystalline aggregates. *Journal of Crystal Growth* 208 (1–4), 513–519.
- Collier, A. P., Hounslow, M. J., 1999. Growth and aggregation rates for calcite and calcium oxalate monohydrate. *AIChE Journal* 45 (11), 2298–2305.
- David, R., Marchal, P., Klein, J., Villermaux, J., 1991. Crystallization and Precipitation Engineering .3. a Discrete Formulation. *Chemical Engineering Science* 46 (1), 205–213.
- David, R., Marchal, P., Marcant, B., Oct. 1995. Modeling of Agglomeration in Industrial Crystallization from Solution. *Chemical Engineering & Technology* 18 (5), 302–309.
- David, R., Paulaime, A.-M., Espitalier, F., Rouleau, L., Feb. 2003. Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process. *Powder Technology* 130 (1–3), 338–344.
- Derjaguin, B., Kussakov, M., 1939. Anomalous properties of thin polymolecular films v. an experimental investigation of polymolecular solvate (adsorbed) films as applied to the development of a mathematical theory of the stability of colloids. *Acta Physicochimica URSS* 10 (1), 25–44.
- Derjaguin, B., Landau, L., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim URSS* (14), 633.
- Doss, N., Muhr, H., Plasari, E., 2005. Influence du mode de mise en contact des fluides reactifs

- sur la qualite des precipites. cas du carboante de baryum. Recents Progres en Genie des Procedes 92, 444.
- Everett, D., 1988. Basic principles of colloid science. Ed. Royal Society of Chemistry.
- Garside, J., 1985. Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science* 40 (1), 3–26.
- Georgieva, P., Meireles, M. J., de Azevedo, S. F., Aug. 2003. Knowledge-based hybrid modeling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. *Chemical Engineering Science* 58 (16), 3699–3713.
- Gerbier, M., 2008. Synthèse de carbonate de calcium précipité par carbonatation de lait de chaux : étude de l'agrégation et de la dispersion des particules. These, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Gomez-Morales, J., Torrent-Burgues, J., Rodriguez-Clemente, R., Nov. 1996. Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions. *Journal of Crystal Growth* 169 (2), 331–338.
- Hostomsky, J., Jones, A., Feb. 1991. Calcium-Carbonate Crystallization, Agglomeration and Form During Continuous Precipitation from Solution. *Journal of Physics D-Applied Physics* 24 (2), 165–170.
- Hounslow, M., Nov. 1990. Nucleation, Growth, and Aggregation Rates from Steady-State Experimental-Data. *Aiche Journal* 36 (11), 1748–1752.
- Hounslow, M., Ryall, R., Marshall, V., Nov. 1988. A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation. *Aiche Journal* 34 (11), 1821–1832.
- Hulburt, H., Katz, S., 1964. Some problems in particle technology. a statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science* 19, 555.
- Hunter, R., 2005. Foundations of colloids science. 2nd Edition, Oxford University Press.
- Ilievski, D., Livk, I., Mar. 2006. An agglomeration efficiency model for gibbsite precipitation in a turbulently stirred vessel. *Chemical Engineering Science* 61 (6), 2010–2022.
- Ilievski, D., White, E., Oct. 1994. Agglomeration during precipitation : agglomeration mechanism identification for  $\text{Al}(\text{OH})_3$  crystals in stirred caustic aluminate solutions. *Chemical Engineering Science* 49 (19), 3227–3239.
- Jung, W. M., Kang, S. H., Kim, W. S., Choi, C. K., Feb. 2000. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. *Chemical Engineering Science* 55 (4), 733–747.
- Juvekar, V., Sharma, M., Mar. 1973. Absorption of  $\text{CO}_2$  in a suspension of lime. *Chemical Engineering Science* 28 (3), 825–837.

- Laine, J., 1980. Manufacture of precipitated calcium carbonate. *Paperi ja Puu* 11, 725–734.
- Lalleman, S., Bertrand, M., Plasari, E., 2012. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. *Journal of Crystal Growth* 342, 42–49.
- Lemanowicz, M., Al-rashed, M., Gierczycki, A., 2008. Application of qmom in mathcad software for research on the behavior of solid-liquid suspensions. In : *Proceedings ISIC 17*.
- Lewis, A., Mangere, M., Monoke, T., Van Hille, R., Randall, D., Hendricks, U., Sept 2011. Precipitation at very high supersaturation - a challenge for classical theory and industrial applications. In : *Proceedings ISIC 18, Zurich, Suisse*.
- Li, T. S., Livk, I., Ilievski, D., Apr. 2001. The influence of crystalliser configuration on the accuracy and precision of gibbsite crystallisation kinetics estimates. *Chemical Engineering Science* 56 (7), 2511–2519.
- Liao, P., Hulburt, H., 1976. Agglomeration process in suspension crystallization. In : *Proceedings 69th annual meeting American Institute of Chemical Engineers*.
- Lindenberg, C., Scholl, J., Vicum, L., Mazotti, M., Brozio, J., 2008. L-glutamic acid precipitation : agglomeration effects. *Crystal Growth and Design* 8, 224–237.
- Marchisio, D., Barresi, A., Baldi, G., 2002. Comparison between the classes method and the quadrature method of moments for multiphase systems. In : *Proceedings 8th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plants, Italie*.
- Marchisio, D., Fox, R., Barresi, A., Baldi, G., 2000. A cfd approach to study the local importance of aggregation in precipitation. In : *Proceedings 7th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plants, Italie*.
- Mumtaz, H. S., Hounslow, M. J., Dec. 2000. Aggregation during precipitation from solution : an experimental investigation using Poiseuille flow. *Chemical Engineering Science* 55 (23), 5671–5681.
- Mumtaz, H. S., Hounslow, M. J., Seaton, N. A., Paterson, W. R., Feb. 1997. Orthokinetic aggregation during precipitation : A computational model for calcium oxalate monohydrate. *Chemical Engineering Research & Design* 75 (A2), 152–159.
- Ohara, M., Reid, R., 1973. Modeling crystal growth rates from solution. Prentice Hall - Englewood Cliffs New Jersey.
- Plasari, E., 2014. Génie de la cristallisation et de la précipitation industrielle. Université de Lorraine - ENSIC - Nancy.
- Ricaud, M., 2004. Etude et Contrôle du processus d'agrégation des particules de carbonate de calcium au cours du procédé de synthèse par carbonatation. These, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

- Rohani, S., Chen, M., Oct. 1993. Aggregation and Precipitation Kinetics of Canola Protein by Isoelectric Precipitation. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 71 (5), 689–698.
- Saffman, P., Turner, J., 1956. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mech* 1, 16–30.
- Smoluchowski, M., 1917. Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 19, 129–135.
- Sohnel, O., 1991. *Chemical Design of Precipitation Processes*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Sohnel, O., Garside, J., 1992. *Precipitation, basic principles and industrial applications*. Butterworth - Heinemann Ltd Oxford.
- Sohnel, O., Mullin, J., Dec. 1982. Precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* 60 (2), 239–250.
- Song, M. G., Kim, J. Y., Kim, J. D., Jun. 2000. The dispersion properties of precipitated calcium carbonate suspensions adsorbed with alkyl polyglycoside in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 226 (1), 83–90.
- Tai, C., Chen, P., Shih, S., Sep. 1993. Size-Dependent Growth and Contact Nucleation of Calcite Crystals. *Aiche Journal* 39 (9), 1472–1482.
- Tavare, N., Shah, M., Garside, J., 1985. Crystallization and Agglomeration Kinetics of Nickel Ammonium-Sulfate In. *Powder Technology* 44 (1), 13–18.
- Tourbin, M., Frances, C., Nov. 2008. Experimental characterization and population balance modelling of the dense silica suspensions aggregation process. *Chemical Engineering Science* 63 (21), 5239–5251.
- Vacassy, R., Lemaitre, J., Hofmann, H., Gerlings, J. H., Jun. 2000. Calcium carbonate precipitation using new segmented flow tubular reactor. *Aiche Journal* 46 (6), 1241–1252.
- Verwey, E., Overbeek, W., 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer*. Dover Publications Inc.
- Vucak, M., Pons, M. N., Peric, J., Vivier, H., Jun. 1998. Effect of precipitation conditions on the morphology of calcium carbonate : quantification of crystal shapes using image analysis. *Powder Technology* 97 (1), 1–5.
- Wei, S. H., Mahuli, S. K., Agnihotri, R., Fan, L. S., Jun. 1997. High surface area calcium carbonate : Pore structural properties and sulfation characteristics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (6), 2141–2148.
- Wojcik, J. A., Jones, A. G., Feb. 1997. Experimental investigation into dynamics and stability of continuous MSMPR agglomerative precipitation of CaCO<sub>3</sub> crystals. *Chemical Engineering Research & Design* 75 (A2), 113–118.

## Chapitre 1 RÉFÉRENCES

---

Zauner, R., Jones, A. G., Oct. 2000. Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data : the calcium oxalate system. *Chemical Engineering Science* 55 (19), 4219–4232.

Zhang, Y. P., Dawe, R. A., Feb. 2000. Influence of  $Mg^{2+}$  on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology* 163 (1-4), 129–138.



## CHAPITRE 2

Etude globale du procédé de  
carbonatation par plan d'expériences



# Chapitre 2

## Etude globale du procédé de carbonatation par plan d'expériences

La carbonatation représente la voie la plus commune de synthèse du carbonate de calcium précipité. Elle est également le procédé qui a été choisi par notre partenaire industriel. Pour mener l'étude de la réaction de carbonatation de façon approfondie, une installation pilote expérimentale a été développée. Ce chapitre présente donc les méthodes expérimentales ainsi que l'étude paramétrique qui a été réalisée à l'aide du pilote.

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Installation pilote et méthodes expérimentales</b>	<b>49</b>
2.1.1	Etablissement du cahier des charges	49
2.1.2	Conditions opératoires de référence	49
2.1.3	Vue d'ensemble du pilote	49
<b>2.2</b>	<b>Matière première</b>	<b>52</b>
2.2.1	Granulométrie	53
2.2.2	Surface spécifique et faciès en microscopie électronique à balayage (MEB)	54
2.2.3	Composition	54
<b>2.3</b>	<b>Mode opératoire</b>	<b>56</b>
2.3.1	Préparation de l'installation	56
2.3.2	Déroulement d'une carbonatation	56
<b>2.4</b>	<b>Plan d'expériences</b>	<b>64</b>
2.4.1	Contexte et objectif de l'étude par plan d'expériences	64
2.4.2	Notions théoriques	64
2.4.3	Etablissement du plan d'expériences pour les essais de carbonatation	67
2.4.4	Déroulement des essais	70
2.4.5	Traitement des données	70
2.4.6	Impact sur le rendement	83
2.4.7	Discussion	89

## Chapitre 2 Etude globale du procédé de carbonatation par plan d'expériences

---

<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>96</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>98</b>

---

## 2.1 Installation pilote et méthodes expérimentales

### 2.1.1 Etablissement du cahier des charges

L'objet de cette thèse porte sur la carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium (lait de chaux) dans le but de produire, en réacteur fermé, du carbonate de calcium précipité ayant des propriétés contrôlées (taille, morphologie, pureté). Le système mis oeuvre est un réacteur parfaitement agité de 6 L en verre (fourni par notre partenaire industriel Solvay Spécialités France) dans lequel la réaction gaz-liquide aura lieu. Le réacteur a une hauteur de 900 mm et un diamètre interne de 120 mm. Il convient d'équiper le réacteur afin de pouvoir procéder aux essais expérimentaux tout en ayant la mesure et le suivi en ligne des différents paramètres opératoires (températures, pH, conductivité, débits, pression). Une interface sera implémentée afin de pouvoir piloter le réacteur, récupérer et enregistrer les grandeurs mesurées depuis un ordinateur.

### 2.1.2 Conditions opératoires de référence

L'étude se base sur une réaction de référence qui permet d'obtenir des produits similaires à ceux de notre partenaire industriel :

- Temps de réaction : environ 90 min
- Température de la suspension de chaux : entre 12 °C et 24 °C
- Température du mélange gazeux : 25 °C
- Débits de gaz : entre 5 et 60  $NL.min^{-1}$  pour chacun des deux gaz (air et  $CO_2$ )
- Composition du gaz : entre 10 et 50 % de  $CO_2$
- pH : entre 6,5 et 14
- Conductivité : entre 750 et 7500  $\mu S.cm^{-1}$
- Les pertes de charge en fonction des débits seront mesurées dans le circuit gaz.

### 2.1.3 Vue d'ensemble du pilote

L'installation pilote qui a été développée est un modèle réduit du réacteur industriel (Figure 2.1 et 2.2). Comme mentionné plus haut, elle se compose d'un réacteur de 6 L en verre à double enveloppe ainsi que de toute l'instrumentation et des équipements nécessaires au suivi de la réaction :

- sonde de température (T)
- sonde de pH
- sonde de conductivité ( $\chi$ )
- débitmètre massique ( $Q_m$ )
- capteur de pression (P)



Figure 2.1 – Photographie du pilote

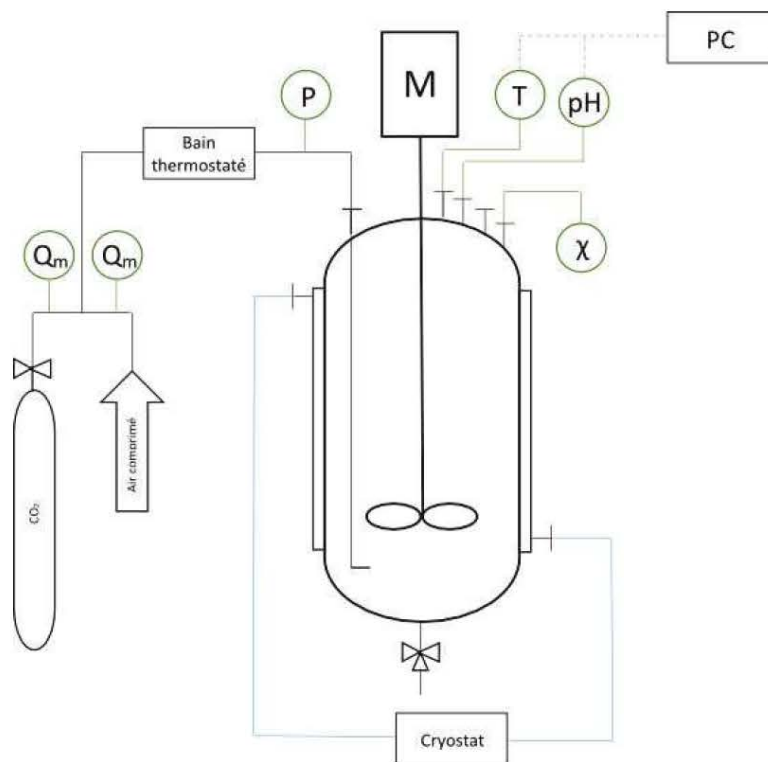


Figure 2.2 – Schéma du pilote

Le réacteur a une hauteur de 900 mm, un diamètre interne de 120 mm et est équipé de deux mobiles d'agitation de type Scaba (Figure 2.3). Ces deux mobiles de 70 mm de diamètre sont placés sur un axe entraîné par un moteur Eurostar 60 de la marque IKA. Le premier mobile est placé à l'extrémité de l'axe et le second à mi-hauteur du réacteur pour obtenir la même configuration que les réacteurs industriels.

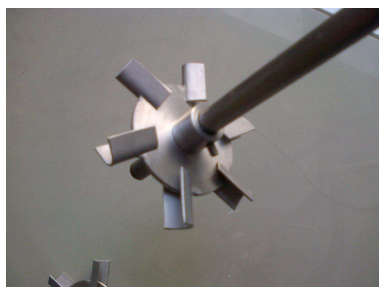


Figure 2.3 – Mobile d'agitation type Scaba

Le système fonctionnant en batch, le réactif initial (lait de chaux) est introduit en intégralité dans le réacteur avant le début des expériences.

Le mélange air/ $CO_2$  qui constitue le réactif gazeux sera envoyé vers le fond du réacteur au travers d'un tube inox traversant le couvercle. Il se termine par un embout coudé à  $90^\circ$  en téflon afin de limiter les dépôts de carbonate de calcium et le bouchage à court ou moyen terme de l'alimentation en gaz.

Le mélange sera d'autre part préalablement réchauffé au travers d'un échangeur de chaleur car la détente du  $CO_2$  à la sortie de la bouteille de gaz entraîne un refroidissement important de celui-ci. Le débit de chacun des deux gaz sera régulé par un débitmètre massique thermique. Le  $CO_2$  sera fourni par bouteille de type B50 de la société Messer. L'air est quant à lui fourni par le réseau d'air comprimé qui alimente le laboratoire.

Le réacteur en verre est doté d'une double paroi permettant de le thermostatier à la température voulue. Compte tenu des températures limites qui seront mises en oeuvre durant les expériences, le liquide caloporteur sera de l'eau déminéralisée. Celle-ci sera régulée en température par un cryothermostat équipé d'une pompe de circulation intégrée permettant un transfert rapide du liquide caloporteur entre le bain et le réacteur.

Le mélange gazeux, quant à lui, sera réchauffé au moyen d'un serpentin en inox à l'intérieur duquel il circulera. Le serpentin baignera intégralement dans la cuve d'un deuxième cryothermostat qui assurera la régulation en température du bain en circuit fermé.

Tout le descriptif technique détaillé des appareils utilisés est placé en Annexe C.

## 2.2 Matière première

L'hydroxyde de calcium ou chaux hydratée présente une masse molaire de  $74 \text{ g.mol}^{-1}$  et une masse volumique de  $2,24 \text{ g.cm}^{-3}$ . Sa solubilité dans l'eau décroît avec la température :

Température	Solubilité
0 °C	$1,85 \text{ g.L}^{-1}$
50 °C	$1,28 \text{ g.L}^{-1}$
100 °C	$0,71 \text{ g.L}^{-1}$

Tableau 2.1 – Solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau (Ricaud, 2004)

Pour réaliser la suspension d'hydroxyde de calcium ou lait de chaux pour les essais de ce travail, on hydrate avec de l'eau déminéralisée des roches de chaux vive issues du four de décarbonatation de Salin de Giraud (Figure 2.4). La concentration de la suspension est celle utilisée sur le site industriel, soit  $150 \text{ g}_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le lait de chaux est préparé par lot de 50 L pour éviter une trop grande disparité entre les lots de lait de chaux utilisés pour les expériences. Les caractéristiques industrielles de la chaux sont placées en Annexe D.

Le protocole de préparation du lait de chaux a été le suivant :

- pesée de 5,7 kg de CaO
- hydratation avec 50 L d'eau déminéralisée
- agitation avec un montage moteur/hélice

Avant chaque grande campagne expérimentale, le titre du bidon de lait de chaux est vérifié par un dosage acido/basique avec de l'acide chlorhydrique. On procède de plus à une carbonatation test pour vérifier que le CCP synthétisé à partir du lot de lait de chaux en cours répond bien au cahier des charges établi.



Figure 2.4 – Photographie de roches de chaux vive



## 2.2.1 Granulométrie

Le lait de chaux à  $150 \text{ g}_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  ainsi obtenu a été analysé en voie liquide par granulométrie laser. L'appareil de mesure est un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 avec une unité de dispersion à petit volume.

Le solvant employé pour cette mesure est une eau de chaux, préparée à l'aide des roches issues du four de décarbonatation.

La granulométrie des particules obtenue par le granulomètre laser est monomodale avec un léger épaulement au niveau des fines particules (Figure 2.5) et possède les caractéristiques suivantes (en  $\mu\text{m}$ ) :

- $D_{10} = 1,67 \mu\text{m}$
- $D_{50} = 5,42 \mu\text{m}$
- $D_{90} = 19,5 \mu\text{m}$
- $L_{4,3} = 9,23 \mu\text{m}$

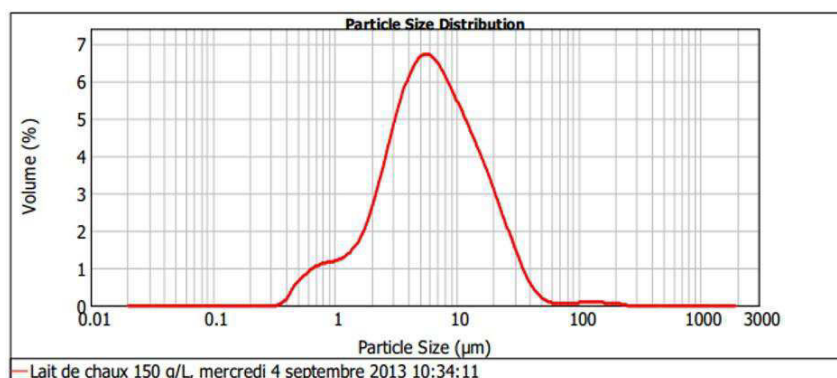


Figure 2.5 – Granulométrie (par granulomètre laser) du lait de chaux

La distribution de taille en masse  $g(L)$  quant à elle est bimodale :

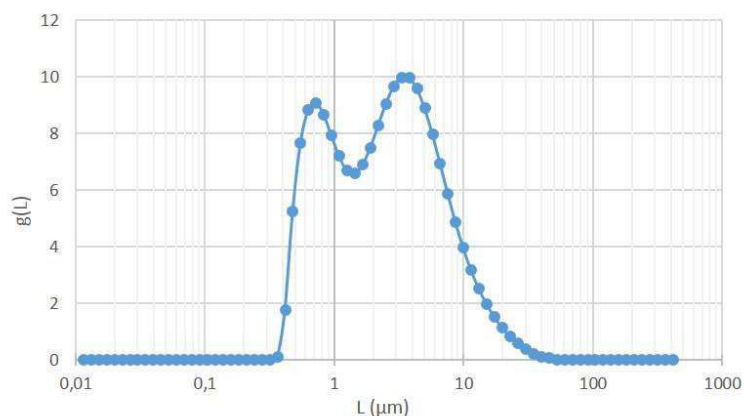


Figure 2.6 – Distribution de taille en masse  $g(L)$  des particules de lait de chaux

## 2.2.2 Surface spécifique et faciès en microscopie électronique à balayage (MEB)

Un échantillon de quelques millilitres de lait de chaux est filtré sur Büchner et séché à l'étuve ventilée à 110 °C pendant 24 heures.

L'adsorption d'azote par la méthode BET donne une surface spécifique de  $12,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Une partie de l'échantillon est ensuite préparée pour une observation au microscope électronique à balayage : remise en suspension dans l'éthanol, dépôt sur un plot d'observation et métallisation sous vide avec une source Au/Pd. L'aspect général qui ressort de la séance de MEB (Figure 2.7) est un lait de chaux sous forme de feuillets plus ou moins bien définis, qui se regroupent en agglomérats d'environ  $5 \mu\text{m}$ .

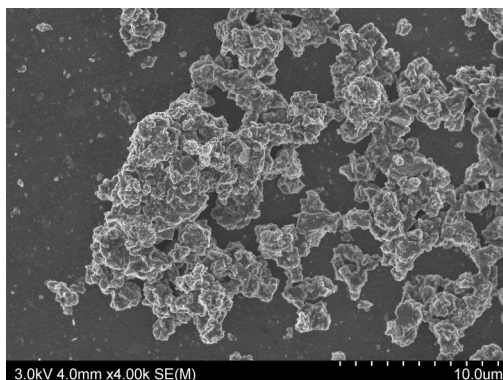


Figure 2.7 – Micrographie des particules de chaux dans le lait de chaux à  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Les détails du matériel et de la méthode d'adsorption d'azote et de micrographie sont placés en Annexe E.

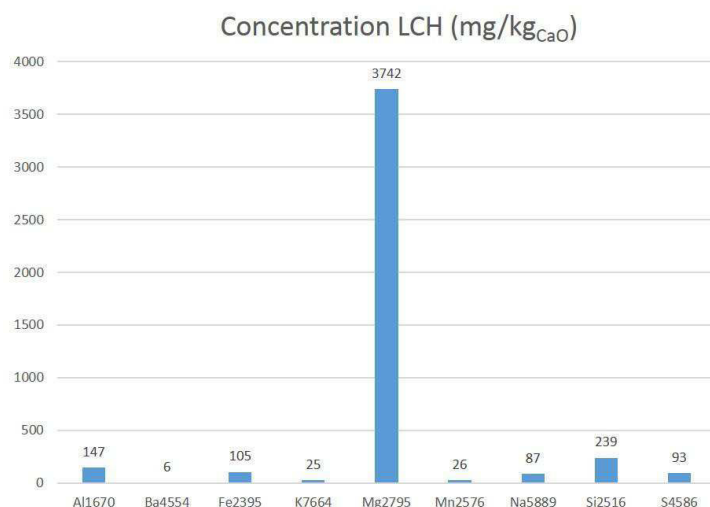
## 2.2.3 Composition

Pour réaliser l'analyse ICP (Inductively Coupled Plasma), une eau de chaux est réalisée à partir des roches issues du four de Salin de Giraud et d'eau ultra pure.

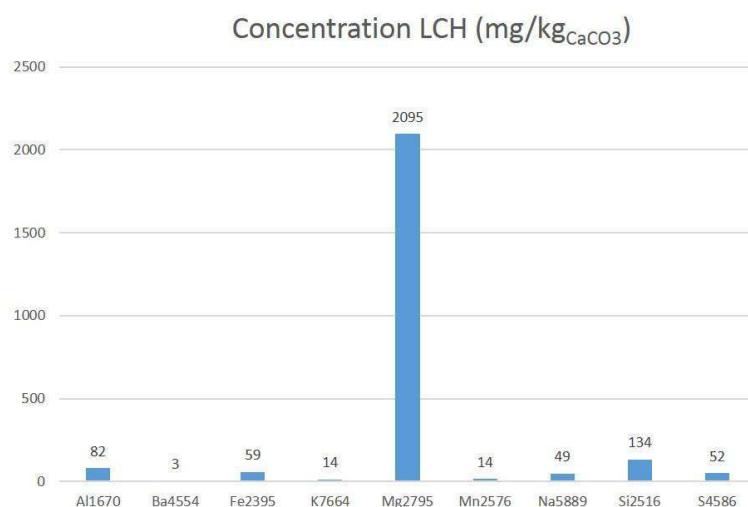
Le protocole de préparation de l'échantillon d'eau de chaux est le suivant :

- Pesée de 12,5 mg de CaO
- Dissolution de la chaux par ajout d'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge dans une fiole jaugée de 50 mL
- On prélève 4,6 mL de l'eau de chaux et on acidifie avec  $400 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  à 40%

Les résultats obtenus montrent que l'élément le plus présent dans la matrice Ca est le magnésium :



**Figure 2.8** – Histogramme des concentrations du lait de chaux ( $mg.kg_{CaO}^{-1}$ ) en éléments Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, S (exprimées par rapport à CaO)



**Figure 2.9** – Histogramme des concentrations du lait de chaux ( $mg.kg_{CaCO3}^{-1}$ ) en éléments Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, S (exprimées par rapport à CaCO<sub>3</sub>)

Les taux donnés par l'analyse correspondent aux taux habituels déterminés au sein de l'usine de Salin de Giraud.

## 2.3 Mode opératoire

### 2.3.1 Préparation de l'installation

Avant le début de la réaction, différentes étapes de préparation sont nécessaires pour lancer la carbonatation dans les meilleures conditions :

- le bidon de lait de chaux est mis sous agitation pendant 5 minutes afin de remettre en suspension les particules d'hydroxyde de calcium qui ont sédimenté,
- un échantillon de 20 mL du lait de chaux est ensuite prélevé pour être titré à l'acide chlorhydrique afin de vérifier que la concentration du lait de chaux est toujours celle attendue de  $150 \text{ g.L}^{-1}$ . Si celle-ci est conforme, on charge 4 L de la suspension dans le réacteur pilote, sinon on ajuste la concentration du batch de 4 L.
- la température de la double enveloppe est réglée à la valeur souhaitée via l'interface PC,
- l'agitation est mise en marche à une valeur de  $200 \text{ min}^{-1}$  pour homogénéiser la suspension et favoriser sa mise à température,
- les sondes de pH et de conductivité sont étalonnées et fixées par les piquages au niveau du couvercle du réacteur,
- l'agitation et les débits de gaz sont réglés à la valeur souhaitée,
- l'envoi du gaz est activé simultanément à l'acquisition des données via l'interface PC.

### 2.3.2 Déroulement d'une carbonatation

La carbonatation commence lorsque le gaz est envoyé au travers du lait de chaux. La durée de carbonatation, directement liée aux conditions opératoires et plus particulièrement au débit de gaz, est voisine des 90 minutes pour la réaction de référence.

#### Apparition d'un gel en début de carbonatation

Lors de la carbonatation de référence et pour chacune des expériences menée à l'aide du pilote, deux phases différentes d'agglomération ont été observées. Tout comme Ricaud (2004) le soulignait, dans les premières minutes de la réaction, le milieu réactionnel passe par une phase de gel avant de retrouver un aspect plus fluide jusqu'à la fin de la carbonatation. Cette phase gel se traduit par une prise en masse importante du contenu du réacteur, impliquant des répercussions caractéristiques au niveau du procédé telles que l'augmentation du couple du moteur et de la perte de charge, des perturbations de la courbe de conductivité ou un pallier de la température de la suspension.

Bien que Ricaud (2004) ait réalisé une étude sur les polymorphes présents au cours d'une carbonatation, la diffraction X réalisée sur des échantillons prélevés tout au long de la réaction, et surtout dans les premières minutes, ne montrait qu'une seule et unique variété polymorphique : la calcite.

Dans notre cas, l'hypothèse avancée pour expliquer l'apparition du gel est la suivante : dans les premiers instants de la précipitation, ce serait la forme amorphe du carbonate de calcium

qui serait synthétisée. Cette dernière viendrait ensuite se fixer sur les grains d'hydroxyde de calcium et jouerait alors le rôle de liant entre les particules de réactif.

Toutefois, le carbonate de calcium amorphe est une forme peu stable qui se transforme assez rapidement (quelques minutes) en calcite, entraînant la destruction du gel. Une fois ce changement de phase opéré, le carbonate de calcium qui est produit par la suite se présente sous la forme de calcite.

### Courbes « type » de suivi de procédé d'une réaction de carbonatation

Les résultats présentés ci-après correspondent à la carbonatation de référence dont les paramètres opératoires sont les suivants :

Paramètre	Valeur
Concentration de la suspension	150 $g.L^{-1}$
Volume de la suspension	4 L
Température initiale de la suspension	18 °C
Température du gaz réactionnel	25 °C
Débit du mélange gazeux	30 $NL.min^{-1}$
Pourcentage de $CO_2$	30%
Débit d'air	21 $NL.min^{-1}$
Débit de $CO_2$	9 $NL.min^{-1}$
Vitesse d'agitation	500 $min^{-1}$

**Tableau 2.2** – Conditions opératoires de la carbonatation de référence

#### Température et débit gazeux

Le débit gazeux et la température du gaz demeurent constants tout au long de la réaction à leur valeur consigne. La température de la suspension quant à elle, augmente en début de réaction jusqu'à atteindre une valeur de 25°C pendant quelques dizaines de minutes et de chuter en fin de réaction.

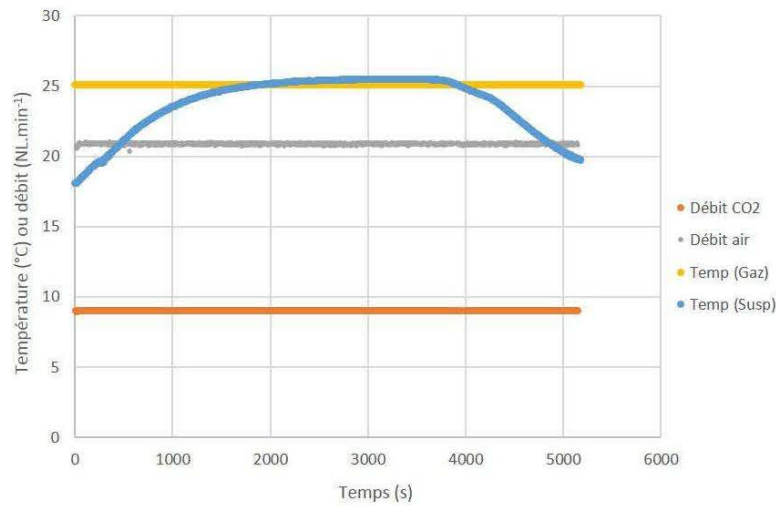


Figure 2.10 – Evolution des différents débits gazeux et températures lors de la carbonatation de référence

### Suivi du pH

Le pH demeure constant à environ 12,7 (qui correspond au pH d'une suspension saturée en hydroxyde de calcium) tout au long de la réaction avant de chuter brutalement en fin de réaction et de se stabiliser à une valeur voisine de 6,5. Cette diminution notable du pH en fin de carbonatation, également observée récemment par certains auteurs comme Wen et al. (2003) et Carmona et al. (2004) s'explique par la disparition des ions  $OH^-$  du milieu réactionnel. En effet, ces ions résultent de la dissolution de l'hydroxyde de calcium solide, qui a été complètement consommé en fin de synthèse.

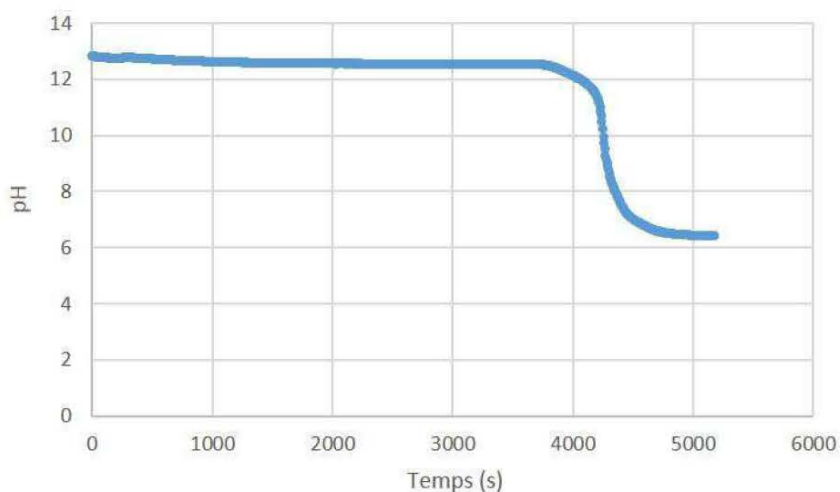


Figure 2.11 – Evolution du pH lors de la carbonatation de référence

### Conductivité

La conductivité observe un régime transitoire en début de réaction, et plus précisément lors des 10 premières minutes correspondant à l'apparition d'un phénomène de gel dans le réacteur. Après ces perturbations de début de réaction, la conductivité retrouve une valeur proche de la valeur initiale et décroît progressivement jusqu'à environ 70 minutes de réaction avant de chuter brutalement en fin de carbonatation. En fin de réaction, on observe une légère remontée de la conductivité due à l'envoi de gaz qui ne consomme plus de chaux mais produit du bicarbonate en solution.

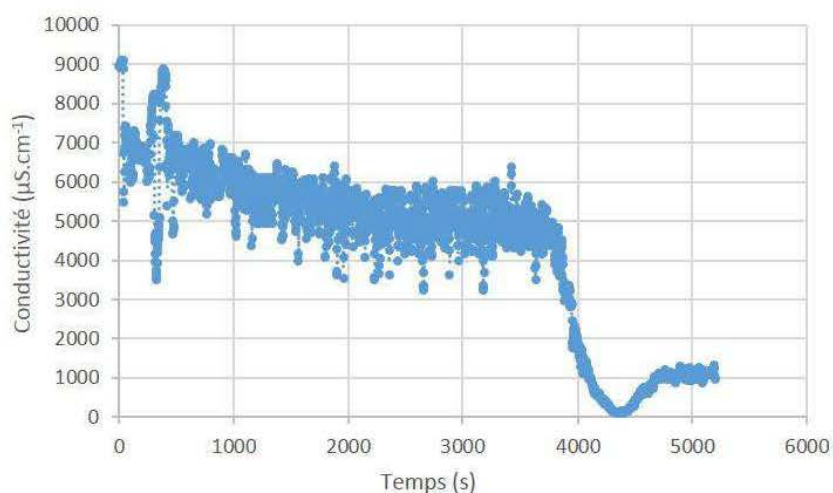


Figure 2.12 – Evolution de la conductivité lors de la carbonatation de référence

### Analyse au cours de la carbonatation

Au cours de certaines expériences, des prélèvements à intervalles réguliers sont effectués à 5 et 10 minutes puis toutes les 10 minutes jusqu'à la fin de réaction dans le but de déterminer :

- la masse de CCP produite,
- la surface spécifique des particules de CCP produites,
- la granulométrie des particules de CCP produites.

Afin d'obtenir suffisamment de produit solide lors de chaque prélèvement, la quantité prélevée évolue en fonction du temps de carbonatation, pour un total de 360 mL de suspension soit 9% du volume total de liquide réactionnel :

Temps de prélèvement (min)	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Quantité prélevée (mL)	100	50	50	50	30	30	20	20	10

Tableau 2.3 – Tableau des quantités à prélever au cours de la carbonatation

Pour ne traiter que le CCP produit, l'élimination chimique de l'hydroxyde de calcium dans les prélèvements réalisés au cours de la réaction de carbonatation est effectuée selon un mode opératoire développé par Ricaud (2004), qui a vérifié que l'attaque par de l'acide chlorhydrique 2 M n'endommageait pas les particules de CCP (Annexe B).

Ainsi, après prélèvement, chaque échantillon est versé dans un béccher maintenu sous agitation magnétique. Ce dernier est lui même placé dans une cuve contenant de la glace pilée, et ce afin d'empêcher toute élévation de température lors de l'ajout goutte à goutte à l'aide d'une burette d'acide chlorhydrique à 2 M. L'addition de cet acide est stoppée lorsque la valeur du pH de la suspension atteint la valeur de 7,5, ce qui correspond à la disparition de l'hydroxyde de calcium.

Chaque échantillon est alors divisé en deux aliquotes :

- la première est laissée sous forme de suspension pour être analysée au granulomètre Laser,
- la seconde est filtrée sur Büchner ( $0,45 \mu\text{m}$ ), lavée à l'eau distillée puis séchée en étuve ventilée à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures afin d'être analysée par adsorption d'azote (méthode BET).

Ces prélèvements nous permettent alors d'obtenir la masse de CCP produite (Figure 2.13), la surface spécifique du CCP (Figure 2.14) et le diamètre médian des agglomérats de CCP (Figure 2.15) en fonction du temps :

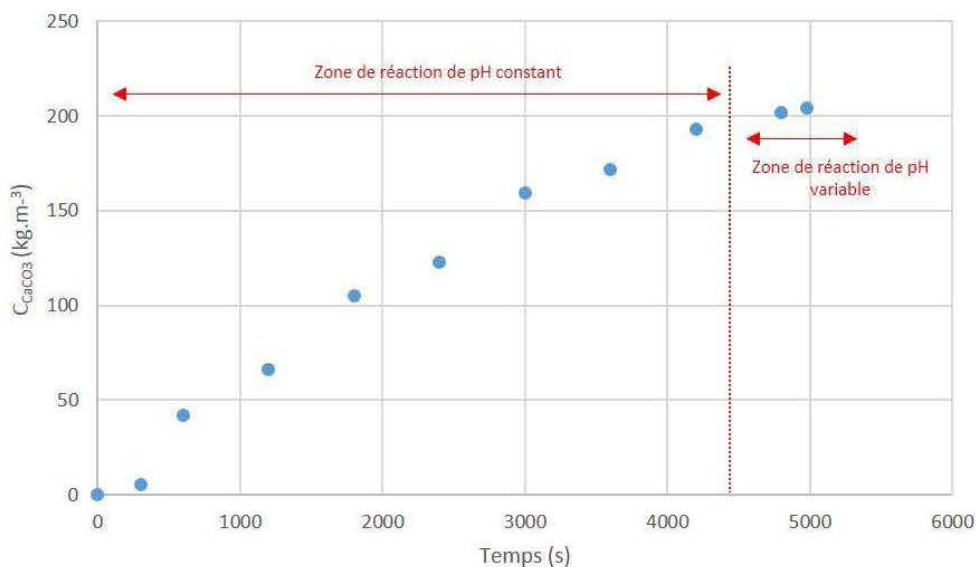


Figure 2.13 – Evolution de la masse de CCP produite lors de la carbonatation de référence

La Figure 2.13 montre que la vitesse de production massique est constante la majeure partie du temps de réaction avant de devenir très faible dans les dernières minutes de réaction. En effet, la vitesse de dissolution de l'hydroxyde de calcium solide est suffisamment rapide pour



compenser la consommation de l'hydroxyde de calcium solubilisé. Ceci stabilise le pH autour de 12,7 et assure des conditions de réaction constantes et donc une vitesse de production constante pendant cette période. En fin de réaction, lorsque la consommation d'hydroxyde de calcium est presque complète, le pH chute. Toutefois, ces derniers instants ne représentent qu'un faible pourcentage de la production de cristaux : la majeure partie de la matière a été transformée en solide et tous les mécanismes principaux ont déjà joué un rôle majeur. C'est pourquoi la modélisation des phénomènes de nucléation, croissance et agglomération ne se fera que sur la portion de réaction pendant laquelle le pH est constant.

Les Figures 2.14 et 2.15 montrent, respectivement, que les monoparticules de CCP croissent avec le temps (diminution de la surface spécifique avec le temps) et se réarrangent en agglomérats de plus en plus petits (diminution du diamètre médian des agglomérats avec le temps).

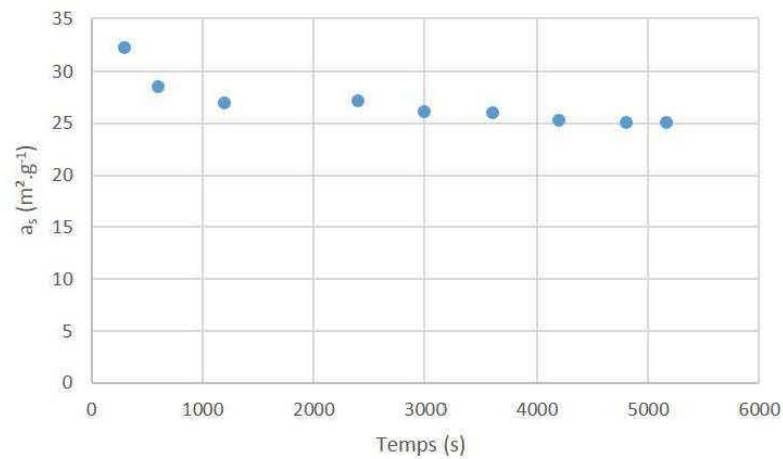


Figure 2.14 – Evolution de la surface spécifique lors de la carbonatation de référence

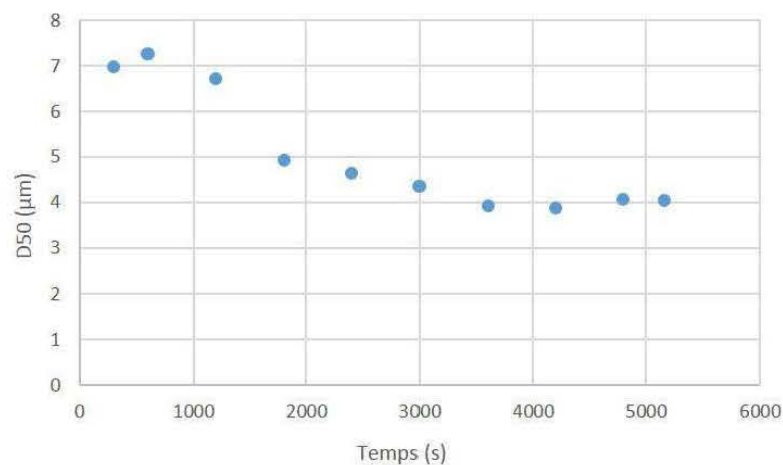


Figure 2.15 – Evolution du diamètre médian des agglomérats lors de la carbonatation de référence

### Fin de carbonatation et analyse du produit fini

La carbonatation est arrêtée lorsque le pH est stabilisé autour de la valeur de 6,5 pendant 5 minutes, généralement autour des 90 minutes. Toutes les entrées de gaz, les cryothermostats ainsi que l'agitation sont stoppés. Un échantillon de 200 mL de suspension de CCP est conservé dans un bidon de polyéthylène alors qu'un volume d'environ 50 mL est filtré (Büchner 0,45  $\mu\text{m}$ ), lavé à l'eau déminéralisée et séché à l'étuve ventilé à 110 °C pendant 24 heures.

On analyse la suspension par granulométrie Laser et la poudre obtenue par adsorption d'azote et microscopie électronique à balayage.

On nettoie également les sondes après chaque carbonatation puisqu'une légère couche de produit se dépose sur la tête des sondes. On plonge donc la tête des sondes dans de l'acide chlorhydrique dilué pour les nettoyer avant de les rincer à l'eau déminéralisée. Cette fine pellicule peut expliquer l'allure des courbes de conductivité puisque le produit solide qui se dépose sur la tête de la sonde perturbe certainement les mesures.

#### Microscopie électronique à balayage

Une fraction de la poudre de CCP est utilisée pour réaliser des micrographies MEB et on remarque que le CCP se trouve sous la forme de particules nanométriques de faciès rhomboédrique ou pseudo-sphérique (environ 50 à 100 nm) qui se regroupent en agglomérats lâches de taille micronique (de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ) :

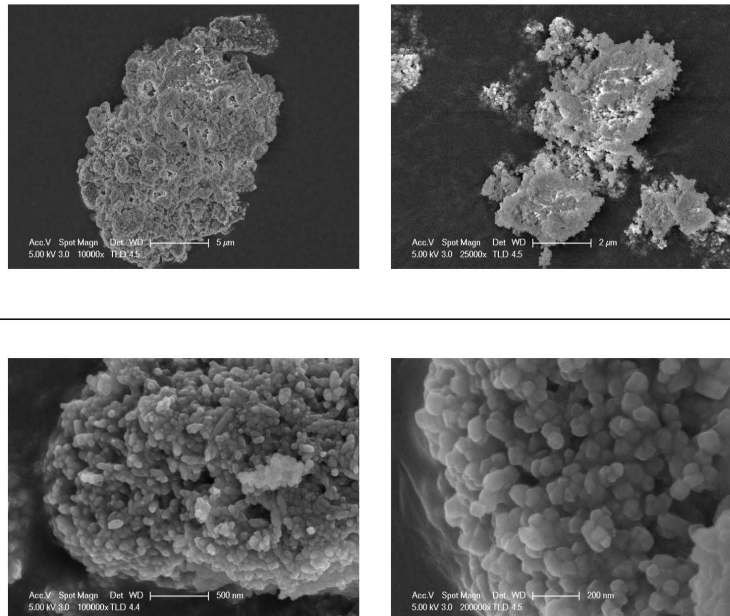
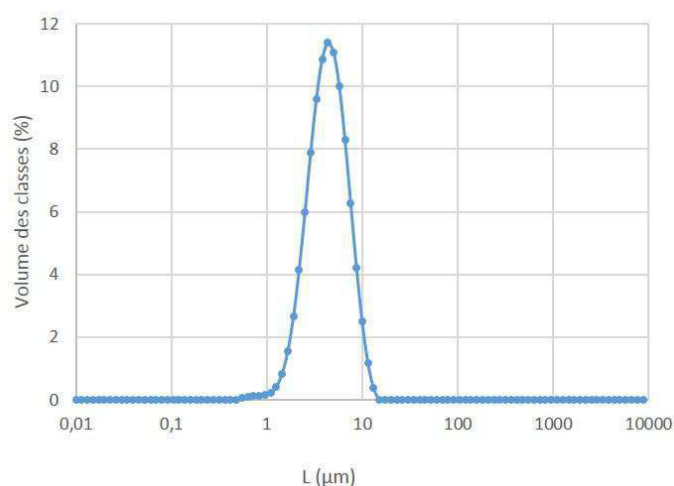


Tableau 2.4 – Tableau de micrographies MEB des particules de CCP à différentes échelles

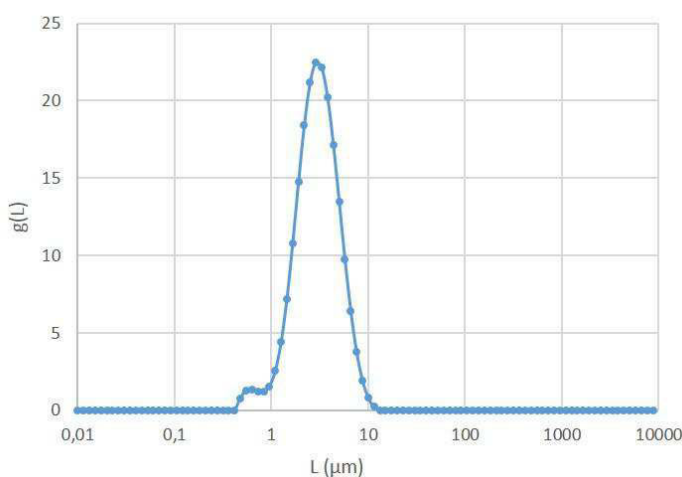
Granulométrie et surface spécifique du CCP

L'analyse par granulométrie Laser (Malvern Mastersizer 2000) de l'échantillon montre une distribution assez étroite des agglomérats (Figure 2.16 et 2.17) avec les longueurs caractéristiques suivantes :

- $D_{10} = 2,2 \mu m$ ,  $D_{50} = 4,1 \mu m$ ,  $D_{90} = 7,3 \mu m$
- $L_{4,3} = 4,4 \mu m$ ,  $L_{3,2} = 3,5 \mu m$



**Figure 2.16** – Granulométrie des agglomérats dans la suspension de CCP en fin de carbonatation



**Figure 2.17** – Distribution de taille en masse  $g(L)$  des agglomérats dans la suspension de CCP en fin de carbonatation

De plus, l'adsorption d'azote interprétée par le modèle BET donne une surface spécifique de  $25,14 m^2.g^{-1}$ .

## 2.4 Plan d'expériences

### 2.4.1 Contexte et objectif de l'étude par plan d'expériences

Les photographies par microscopie électronique à balayage ont montré que le CCP produit par carbonatation se composait de monoparticules nanométriques regroupées en agglomérats microniques. Ce phénomène d'agglomération impacte directement la qualité du produit final et notamment sa capacité à se redisperser dans des matrices externes, par exemple des polymères. La connaissance et la maîtrise de l'agglomération représentent donc un intérêt majeur pour notre partenaire industriel et c'est dans cet esprit qu'avaient été menées les études précédentes de Ricaud (2004) et Gerbier (2008). Il s'agissait notamment de tenter de découpler la surface spécifique et le diamètre médian des agglomérats dans le but de pouvoir répondre de façon ciblée à certaines demandes émanant de clients. En effet, l'expérience industrielle a montré que ces deux paramètres évoluaient en sens opposé : lorsque la surface spécifique augmentait et que des produits plus fins étaient synthétisés, ils présentaient une agglomération moins importante i.e. un diamètre médian des agglomérats plus petit ou vice versa.

Dans son étude, Ricaud (2004) avait entrepris de tester qualitativement l'impact des nombreux paramètres opératoires sur la surface spécifique et le diamètre médian. Il était ressorti de son étude que les quatre facteurs ayant le plus d'impact sur ces deux grandeurs étaient :

- la température initiale de la suspension,
- le débit du mélange gazeux,
- la concentration en  $CO_2$ ,
- l'agitation dans le réacteur.

Lorsque l'on recherche le lien entre des grandeurs d'intérêt et des variables qui peuvent modifier ces grandeurs, il peut être intéressant de se tourner vers les plans d'expériences. Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on s'intéresse à la fonction qui lie grandeurs d'intérêt et variables. D'autre part, ils permettent d'optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir des relations satisfaisantes avec le minimum d'expériences.

Nous avons donc opté pour l'étude par plan d'expériences de l'impact de quatre paramètres opératoires sur la surface spécifique et le diamètre médian.

### 2.4.2 Notions théoriques

Les notions présentées ci-dessous sont issues des articles de Goupy (2000), Sabre (2007) et Phan-Tan-Luu et Mathieu (2000).

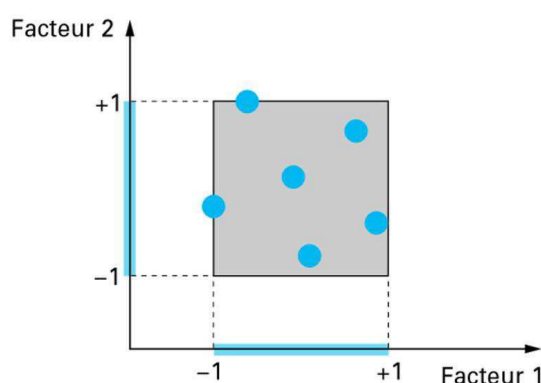
#### Espace expérimental

Soit un expérimentateur qui souhaite lancer une étude. Il s'intéresse à une grandeur y qu'il mesure à chaque essai : cette grandeur d'intérêt est appelée **réponse**. La valeur de cette réponse dépend de plusieurs variables  $x_i$ , que l'on nommera **facteur**.

Les facteurs peuvent être représentés par un axe gradué orienté (Figure 2.18). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelé **niveau** et lorsque l'on étudie l'influence d'un facteur, on le fait entre deux bornes :

- la borne supérieure est le **niveau haut**,
- la borne inférieure est le **niveau bas**.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux bornes est le **domaine** du facteur. Par convention, on note le niveau bas par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ . La réunion des domaines de chaque facteur définit l'**espace expérimental** :



Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude.

Figure 2.18 – Définition du domaine d'étude ou espace expérimental (Goupy, 2000)

### Modélisation mathématique

En l'absence d'information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on propose une formulation plus générale qui est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (2.1)$$

On peut approximer cette formulation générale par un développement en série de Taylor jusqu'à l'ordre 2. Comme les dérivées du développement de Taylor sont constantes au point de référence (centre de l'espace expérimental), le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ii} x_i^2 \quad (2.2)$$

où

- $y$  est la grandeur à laquelle on s'intéresse
- $x_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$
- $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté (terme constant, linéaire, d'interaction et quadratique respectivement). Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats du plan d'expériences.

### Coordonnées centrées réduites

Lorsque l'on attribue la valeur -1 ou +1 au niveau d'un facteur, on effectue deux modifications importantes :

- on change l'unité de mesure : par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 10 °C et le niveau haut 30 °C, il y a 20 °C entre ces deux valeurs, soit 20 unités de température. Entre -1 et +1, il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10 °C, on lui donne le nom de **pas**.
- on déplace l'origine des mesures : dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle [-1 +1] correspond à une température de 20 °C. La nouvelle origine, notée 0, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables appelées **variables centrées réduites** (centrées pour indiquer le changement d'origine et réduite pour signaler la nouvelle unité). Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x est donné par la formule suivante ( $A_0$  étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$x = \frac{A - A_0}{pas} \quad (2.3)$$

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études et les facteurs.

### Matrice d'expériences et système d'équations

A chaque point expérimental correspondent des niveaux pour chaque facteur et une valeur de la réponse. La **matrice d'expériences** permet de rassembler toutes ces informations dans un seul et même tableau :

N° essai	Facteur $x_1$	Facteur $x_2$	Réponse
1	+1	-1	$y_1$
2	-1	+1	$y_2$
3	+1	+1	$y_3$
4	-1	-1	$y_4$

Tableau 2.5 – Exemple d'une matrice d'expériences

A la fin du plan d'expériences, on obtient donc un système à n équations (s'il y a n essais) et p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$y = Xb + e \quad (2.4)$$

avec

- y : vecteur des réponses
- X : matrice de calcul qui dépend du modèle adopté

- b : vecteur de coefficients
- e : vecteur des résidus (erreurs relatives aux modèles)

Le vecteur des résidus doit être réparti de façon aléatoire, sinon, cela traduirait une erreur récurrente dans le modèle ou les expériences.

Ce système ne peut, en général, être résolu simplement car le nombre d'équations est inférieur au nombre d'inconnues. En effet, il y a n équations et p+n inconnues. Cette résolution ne peut être menée à bien que si l'on utilise une méthode de régression qui introduit p équations supplémentaires. La plupart du temps cette méthode est basée sur le critère d'optimisation des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations les plus probables des coefficients que l'on note  $\hat{b}$  par le calcul matriciel suivant :

$$\hat{b} = ({}^tXX)^{-1} {}^tX y \quad (2.5)$$

### 2.4.3 Etablissement du plan d'expériences pour les essais de carbonatation

#### Choix du modèle

Pour l'étude du procédé de carbonatation par plan d'expériences, nous avons opté pour le **plan central composite**. En effet, ce dernier permet d'obtenir un modèle complet : termes linéaires, d'interactions et quadratiques (Figure 2.19).

Le plan central composite pour 4 facteurs se divise en plusieurs séries d'expériences avec un total de 36 expériences :

- des répétitions au centre : 12 expériences
- un plan factoriel complet : 16 expériences
- des expériences pour la détermination des termes quadratiques : 8 expériences

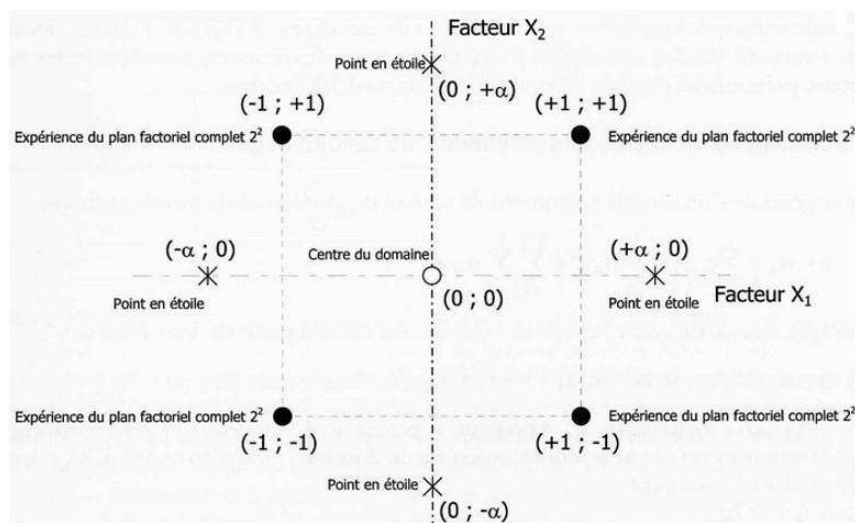


Figure 2.19 – Illustration du plan central composite pour deux facteurs

### Réponses, facteurs et niveaux

Les deux grandeurs d'intérêt i.e. les réponses du plan d'expériences sont :

- la surface spécifique des monoparticules :  $a_s$
- le diamètre médian des agglomérats :  $D_{50}$

Comme mentionné précédemment, les facteurs étudiés sont choisis d'après les travaux de Ricaud (2004) :

- le débit du mélange gazeux :  $Q_{gaz}$
- la vitesse d'agitation dans le réacteur :  $N$
- la concentration ou pression partielle en  $CO_2$  :  $p_{CO_2}$
- la température initiale de la suspension :  $T_{susp}$

Les niveaux des facteurs ont été fixés afin de balayer des plages de conditions opératoires raisonnables et présentant un intérêt pour notre partenaire industriel. Le plan central composite, pour 4 facteurs, donne 5 niveaux de facteurs :

Facteurs	Niveaux				
	-2	-1	0	+1	+2
$Q_{gaz}$ ( $NL.min^{-1}$ )	10	20	30	40	50
$N$ ( $min^{-1}$ )	300	400	500	600	700
$p_{CO_2}$ (bar)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$T_{susp}$ ( $^{\circ}C$ )	12	15	18	21	24

**Tableau 2.6** – Niveaux des facteurs pour un plan central composite

avec les variables centrées réduites :

- $X_Q = \frac{Q - Q_0}{\Delta_Q}$  avec  $Q_0 = 30 \text{ NL.min}^{-1}$  et  $\Delta_Q = 10 \text{ NL.min}^{-1}$
- $X_N = \frac{N - N_0}{\Delta_N}$  avec  $N_0 = 500 \text{ min}^{-1}$  et  $\Delta_N = 100 \text{ min}^{-1}$
- $X_p = \frac{p - p_0}{\Delta_p}$  avec  $p_0 = 0,3 \text{ bar}$  et  $\Delta_p = 0,1 \text{ bar}$
- $X_T = \frac{T - T_0}{\Delta_T}$  avec  $T_0 = 18 \text{ }^{\circ}C$  et  $\Delta_T = 3 \text{ }^{\circ}C$



**Programme des expériences**

Grâce au choix du modèle et à la valeur des différents niveaux, on peut mettre en place le programme des expériences à réaliser (Tableau 2.7 ci-après) :

Modèle				N° essai	$Q_{gaz}$ ( $NL.min^{-1}$ )	N ( $min^{-1}$ )	$T_{susp}$ ( $^{\circ}C$ )	$p_{CO_2}$ (bar)
Répétitions au centre : 12 essais								
0	0	0	0	PE01	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE02	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE03	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE04	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE05	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE06	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE07	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE08	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE09	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE10	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE11	30	500	18	0,3
0	0	0	0	PE12	30	500	18	0,3
Plan factoriel complet : 16 essais								
-1	-1	-1	-1	PE13	20	400	15	0,2
-1	-1	-1	+1	PE14	20	400	15	0,4
-1	-1	+1	-1	PE15	20	400	21	0,2
-1	-1	+1	+1	PE16	20	400	21	0,4
-1	+1	-1	-1	PE17	20	600	15	0,2
-1	+1	-1	+1	PE18	20	600	15	0,4
-1	+1	+1	-1	PE19	20	600	21	0,2
-1	+1	+1	+1	PE20	20	600	21	0,4
+1	-1	-1	-1	PE21	40	400	15	0,2
+1	-1	-1	+1	PE22	40	400	15	0,4
+1	-1	+1	-1	PE23	40	400	21	0,2
+1	-1	+1	+1	PE24	40	400	21	0,4
+1	+1	-1	-1	PE25	40	600	15	0,2
+1	+1	-1	+1	PE26	40	600	15	0,4
+1	+1	+1	-1	PE27	40	600	21	0,2
+1	+1	+1	+1	PE28	40	600	21	0,4
Termes quadratiques : 8 essais								
-2	0	0	0	PE29	10	500	18	0,3
+2	0	0	0	PE30	50	500	18	0,3
0	-2	0	0	PE31	30	300	18	0,3
0	+2	0	0	PE32	30	700	18	0,3
0	0	-2	0	PE33	30	500	12	0,3
0	0	+2	0	PE34	30	500	24	0,3
0	0	0	-2	PE35	30	500	18	0,1
0	0	0	+2	PE36	30	500	18	0,5

Tableau 2.7 – Programme des expériences du plan central composite pour 4 facteurs

## 2.4.4 Déroulement des essais

Le mode opératoire des essais suit celui présenté dans la section 2.3. Les conditions opératoires fixées selon le programme sont appliquées grâce à l'interface de l'installation pilote.

Puisque les deux réponses du plan d'expériences sont la surface spécifique et le diamètre médian des agglomérats du CCP synthétisé, on axera l'analyse sur la granulométrie (par granulomètre laser) de la suspension et l'adsorption d'azote (modèle BET) en fin de carbonatation.

Lors de l'étude, les paramètres physico-chimiques, tels que le pH ou la conductivité, mesurés in situ présentent une évolution sensiblement voisine de celle observée pour l'expérience de référence.

## 2.4.5 Traitement des données

### Mise en forme des résultats des essais

Afin de pouvoir exploiter les données expérimentales des essais, il est nécessaire de les mettre sous forme d'une matrice d'expériences qui regroupe les valeurs de chaque facteur et de la réponse associée atteinte en fin de réaction (valeur de  $D_{50}$  et  $a_s$ ).

Les données sont regroupées dans des fichiers Excel répondant à la mise en forme adéquate pour le retraitement avec le logiciel Matlab (Tableau 2.8).

### Méthode d'exploitation des résultats

Pour obtenir les valeurs des différents coefficients  $b$ , on réalise une régression multilinéaire selon l'équation 2.5 à l'aide de la bibliothèque de fonctions de traitement mathématique du logiciel Matlab. Les deux fonctions utilisées pour ce travail sont les suivantes :

- **mvregress** qui permet une régression multilinéaire : en fournissant au logiciel les matrices  $y$  et  $X$ , la fonction retourne le vecteur  $\hat{b}$  des coefficients du modèle
- **regstats** qui donne accès à tous les intermédiaires de calcul ainsi qu'aux tests statistiques sur les coefficients. Ces valeurs, notamment les valeurs-p permettent d'estimer si un coefficient est significatif dans le modèle ou non.

Cette régression fonctionne avec le critère d'optimisation des moindres carrés en ajustant les coefficients du modèle pour être au plus proche des valeurs expérimentales.

L'influence de chaque facteur est alors représentée sous la forme d'un diagramme en barres et les erreurs relatives à chaque facteur sont indiquées par des barres d'erreurs.

Le signe du coefficient  $b$  indique le sens d'évolution de la réponse :

- si  $b < 0$  : lorsque la valeur du facteur augmente, la valeur de la réponse diminue.
- si  $b > 0$  : lorsque la valeur du facteur augmente, la valeur de la réponse augmente.

$Q_{gaz}$ $NL.min^{-1}$	N $min^{-1}$	$T_{susp}$ °C	$p_{CO_2}$ bar	$D_{50}$ $\mu m$	$a_s$ $m^2.g^{-1}$
20	400	15	0,2	5,0	26,3
20	400	15	0,4	4,4	28,9
20	400	21	0,2	5,1	22,0
20	400	21	0,4	4,6	24,2
20	600	15	0,2	4,3	28,7
20	600	15	0,4	3,6	23,9
20	600	21	0,2	4,4	22,3
20	600	21	0,4	4,5	26,0
40	400	15	0,2	3,9	28,2
40	400	15	0,4	3,1	28,0
40	400	21	0,2	4,7	23,0
40	400	21	0,4	5,1	26,3
40	600	15	0,2	3,1	25,0
40	600	15	0,4	3,8	27,4
40	600	21	0,2	4,6	24,0
40	600	21	0,4	3,8	25,2
10	500	18	0,3	5,2	25,2
50	500	18	0,3	4,1	29,2
30	300	18	0,3	4,2	26,9
30	700	18	0,3	3,7	30,5
30	500	12	0,3	6,7	3,5
30	500	24	0,3	4,2	24,3
30	500	18	0,1	3,3	25,7
30	500	18	0,5	3,8	29,8
30	500	18	0,3	4,4	29,4
30	500	18	0,3	4,0	28,3
30	500	18	0,3	4,7	28,6
30	500	18	0,3	4,2	26,0
30	500	18	0,3	3,9	26,4
30	500	18	0,3	3,9	31,3
30	500	18	0,3	4,3	27,3
30	500	18	0,3	4,1	28,6
30	500	18	0,3	3,8	28,9
30	500	18	0,3	4,4	27,1
30	500	18	0,3	4,1	28,0
30	500	18	0,3	3,6	28,9

Tableau 2.8 – Matrice d'expériences

Si l'on trace l'évolution du diamètre médian en fonction de la surface spécifique (Figure 2.20), on remarque que le  $D_{50}$  tend à diminuer lorsque  $a_s$  augmente. Ce résultat expérimental est d'ailleurs bien connu de notre partenaire industriel, qui souhaiterait découpler ces deux grandeurs pour accéder à de nouveaux produits.

Cette tendance visuelle se confirme lorsque l'on calcule l'indice de corrélation de Bravais-Pearson  $R_{BP}$ . Ce dernier évolue entre -1 et +1, selon le sens d'évolution de deux grandeurs l'une par rapport à l'autre. Plus  $R_{BP}$  se rapproche de l'unité, plus la corrélation entre les deux grandeurs est importante. Pour les deux grandeurs d'intérêt, l'indice présente une valeur de -0,61.

Dans la section 2.3.2, nous avons observé que la surface spécifique des monoparticules et le diamètre médian des agglomérats diminuaient en fonction du temps. En revanche, si l'on fixe le temps (au cours de la carbonatation en fin de réaction par exemple) et que l'on fait varier les conditions opératoires comme dans le plan d'expériences, ces deux grandeurs sont liées et évoluent en sens opposé : lorsque l'une augmente, l'autre diminue et vice versa. Ce phénomène trouvera son explication plus tard lors de l'étude de l'agglomération.

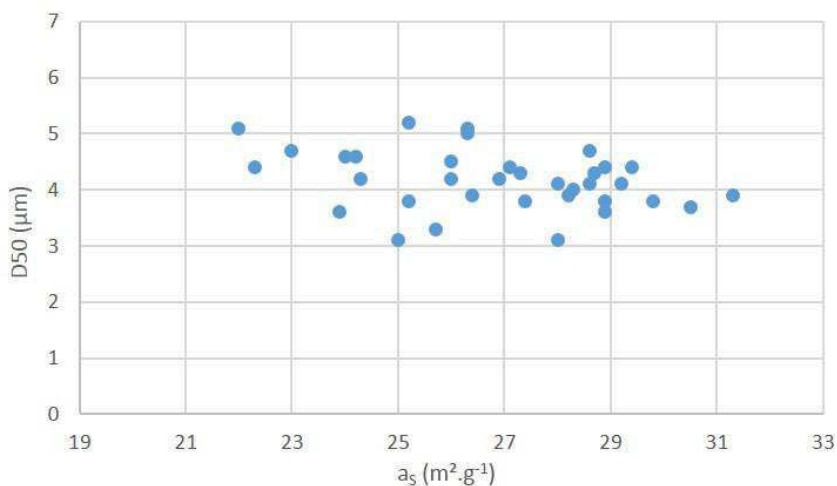


Figure 2.20 – Diamètre médian des agglomérats en fonction de la surface spécifique

### Analyse statistique des résultats

L'intervalle balayé par les deux réponses étant assez réduit, on a vérifié que les valeurs de  $a_s$  et  $D_{50}$  obtenues sont bien significatives par rapport à l'expérience pivot (Annexe F). Pour ce faire, on réalise un test de Student sur la moyenne obtenue pour chaque réponse sur les 12 répétitions réalisées au centre du domaine expérimental (pour la réaction de référence aussi appelée le **pivot**).

Sur les 24 expériences réalisées, un minimum de 19 ne sont pas assimilables à la moyenne, ce qui assure la solidité des réponses amenées par les expériences.

### Détermination du modèle pour le diamètre médian des agglomérats $D_{50}$

Le programme de régression multilinéaire traite une première fois les données et propose l'ensemble des 15 coefficients du modèle :

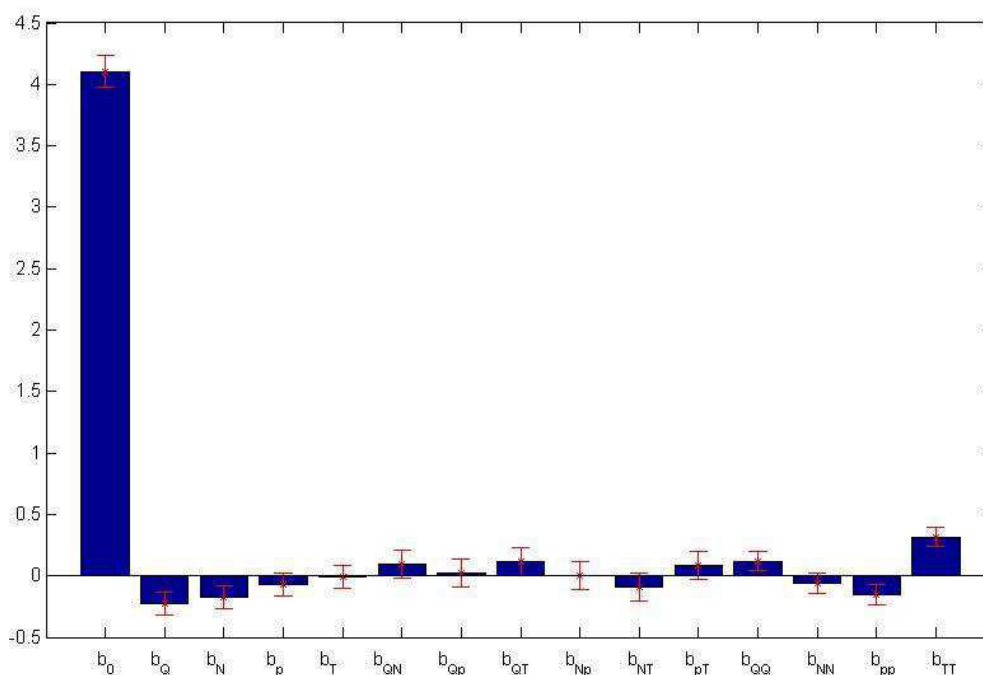


Figure 2.21 – Modèle complet -  $D_{50}$

On remarque que la valeur de la constante du modèle  $b_0$  est élevée par rapport aux valeurs des autres coefficients. Ceci met en évidence que, dans le domaine d'étude, les différents paramètres opératoires ne font pas varier de façon importante le  $D_{50}$ .

On observe également que certains coefficients ne sont pas significatifs puisqu'on peut visuellement se rendre compte que la barre d'erreur est plus grande que la valeur elle-même. Pour pouvoir éliminer les coefficients non significatifs, on fait appel à la fonction regstats qui donne la valeur-p de chaque coefficient :  $p$  est la probabilité que l'effet du facteur qui est

observé soit dû à des phénomènes aléatoires. Ainsi une valeur de p inférieure à 0,2 indique que le coefficient a plus de 80 % de probabilité d'introduire un changement dans la réponse qui n'est pas le résultat d'un processus aléatoire.

Coefficient	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{Qp}$	$b_{QT}$	$b_{Np}$	$b_{NT}$	$b_{pT}$	$b_{QQ}$	$b_{NN}$	$b_{pp}$	$b_{TT}$
Valeur-p	0,08	0,17	0,58	0,92	0,54	0,87	0,20	0,98	0,53	0,58	0,19	0,59	0,16	0,01
Retenu ?	x	x	-	-	-	-	x	-	-	-	x	-	x	x

Tableau 2.9 – Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du  $D_{50}$

Les coefficients qui ne sont pas significatifs sont retirés du modèle et un second traitement mathématique est lancé, avec un modèle affiné cette fois ci :

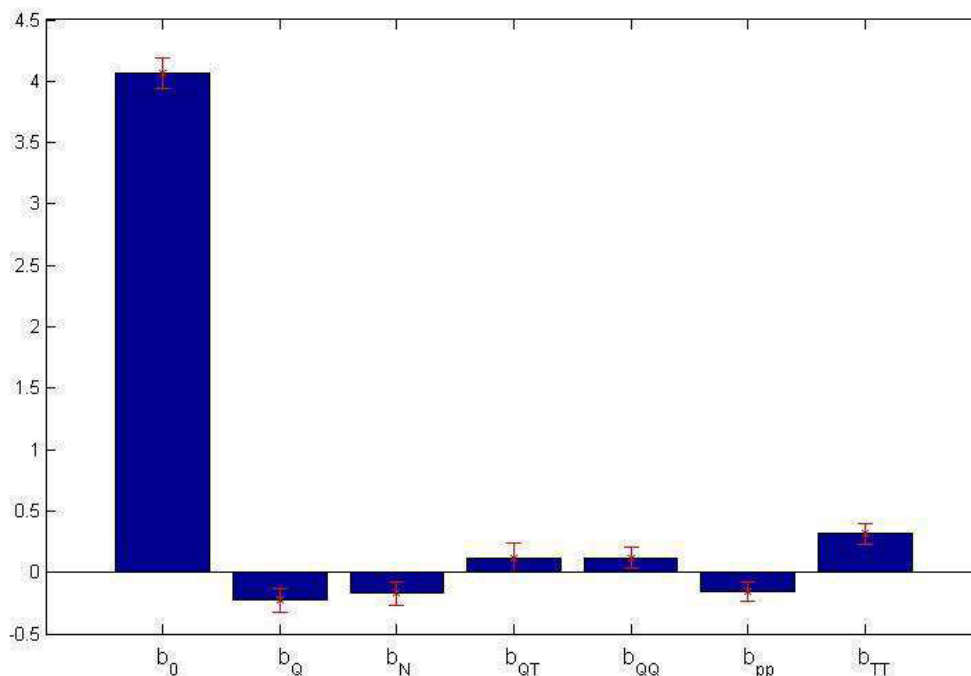


Figure 2.22 – Modèle affiné -  $D_{50}$

On obtient ainsi les coefficients du modèle pour les différents facteurs :

Coefficient	$b_0$	$b_Q$	$b_N$	$b_{QT}$	$b_{QQ}$	$b_{pp}$	$b_{TT}$
Valeur	4,062	-0,257	-0,202	0,164	0,111	-0,163	0,309

Tableau 2.10 – Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de  $D_{50}$

L'expression de  $D_{50}$  en fonction des différents paramètres normés est la suivante :

$$D_{50}(\mu m) = 4,062 - 0,257X_Q - 0,202X_N + 0,164X_QX_T + 0,111X_Q^2 - 0,163X_p^2 + 0,309X_T^2 \quad (2.6)$$

On peut noter que plus on augmente le débit de gaz et la vitesse d'agitation, plus le  $D_{50}$  diminue. Ceci peut être mis en relation avec le fait que la taille des agglomérats dépend de l'énergie injectée dans le réacteur, que ce soit sous la forme de l'agitation ou du bullage.

On peut évaluer la prédictibilité du modèle en réutilisant l'équation 2.6 pour calculer les valeurs des diamètres médians théoriques et les comparer avec les valeurs expérimentales obtenues. On obtient un écart type à la réponse de  $\sigma = 0,22\mu m$ .

Le diagramme de parité (Figure 2.23) montre que la prédictibilité du modèle est correcte : un grand nombre de points se situe dans l'intervalle  $\pm 2\sigma$ .

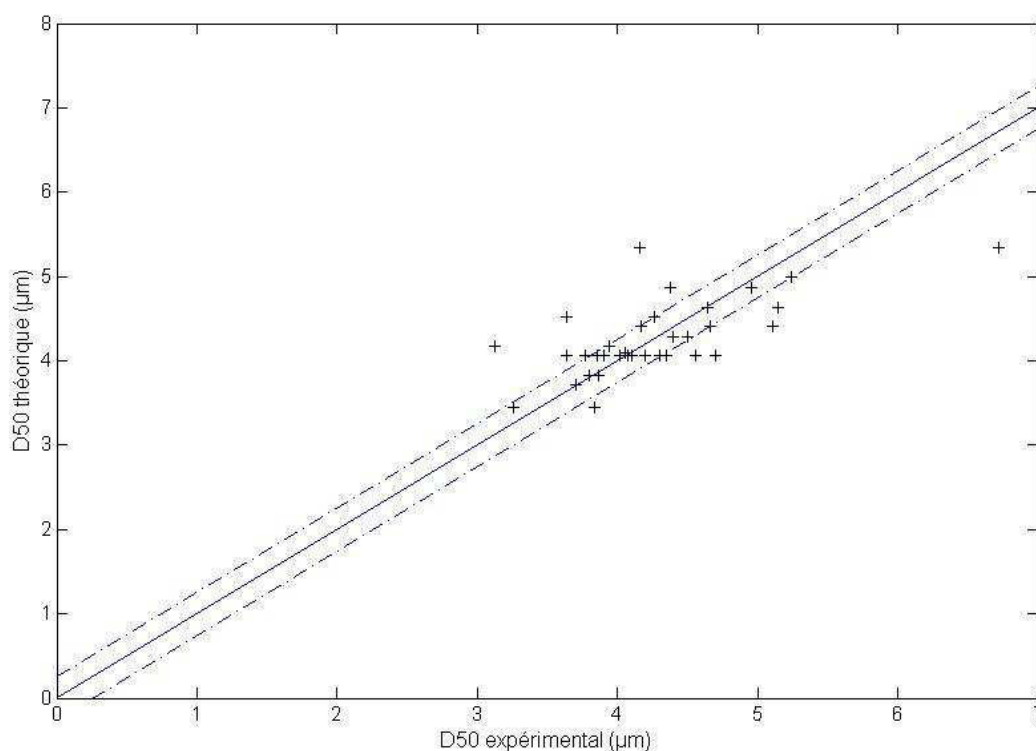


Figure 2.23 – Diagramme de parité -  $D_{50}$

### Optimisation

Il est possible de chercher un optimum pour chaque paramètre séparément en dérivant les expressions du  $D_{50}$  par rapport aux différents facteurs.

S'il n'existe pas de solutions à l'équation  $\frac{\partial y}{\partial x} = 0$ , c'est que les extrema se trouvent aux bornes du système.

En dérivant l'expression du  $D_{50}$  par rapport à chaque facteur, on obtient le système qui suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial D_{50}}{\partial X_p} = -2 * 0,163 X_p \\ \frac{\partial D_{50}}{\partial X_T} = 0,164 X_Q + 2 * 0,309 X_T \\ \frac{\partial D_{50}}{\partial X_N} = -0,202 \\ \frac{\partial D_{50}}{\partial X_Q} = -0,257 + 0,164 X_T + 2 * 0,111 X_Q \end{cases} \quad (2.7)$$

Le système 2.7 indique qu'en ce qui concerne la vitesse d'agitation, plus on augmente sa valeur, plus le  $D_{50}$  va diminuer.

Pour les autres facteurs, en annulant la dérivée, on obtient le système comme suit :

$$\begin{cases} 0,164 X_Q + 0,618 X_T = 0 \\ 0,164 X_T + 0,222 X_Q = 0,257 \\ X_p = 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

Finalement, le système 2.8 admet la solution suivante :

$$\begin{cases} X_{T,opt} = -0,382 \\ X_{Q,opt} = 1,44 \\ X_{p,opt} = 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

En repassant en coordonnées réelles, on obtient les valeurs optimales vraies des paramètres :

$$X_{Q,opt} = \frac{Q - 30}{10} \Leftrightarrow Q_{opt} = 10 X_Q + 30 \Rightarrow Q_{opt} = 44,4 \text{ NL.min}^{-1} \quad (2.10)$$

$$X_{T,opt} = \frac{T - 18}{3} \Leftrightarrow T_{opt} = 3 X_T + 18 \Rightarrow T_{opt} = 16,9^\circ\text{C} \quad (2.11)$$

$$X_{p,opt} = \frac{p - 0,3}{0,1} \Leftrightarrow p_{opt} = 0,1 X_p + 0,3 \Rightarrow p_{opt} = 0,3 \text{ bar} \quad (2.12)$$



On peut alors exprimer le  $D_{50}$  en fonction de la valeur de  $X_N$  :

$$D_{50}(X_{Q,opt}, X_{T,opt}, X_{p,opt}) = 4,062 - 0,257 * 1,44 - 0,202X_N - 0,164 * 1,44 * 0,382 + 0,111 * 1,44^2 + 0,309 * 0,382^2 \quad (2.13)$$

Pour :

- $X_N = +2$  ( $N = 700 \text{ min}^{-1}$ )  $\Rightarrow D_{50} = 3,5 \mu\text{m}$
- $X_N = -2$  ( $N = 300 \text{ min}^{-1}$ )  $\Rightarrow D_{50} = 4,3 \mu\text{m}$

Cet optimum représente un minimum puisque, en gardant la même valeur de  $X_N$  mais en faisant varier les trois autres facteurs, on trouvera des valeurs supérieures à celle de l'extremum :

$X_Q$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_T$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_N$	-2	-2	-2	2	2	2
$X_p$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$D_{50} (\mu\text{m})$	4,6	4,4	5,1	3,8	3,6	4,3

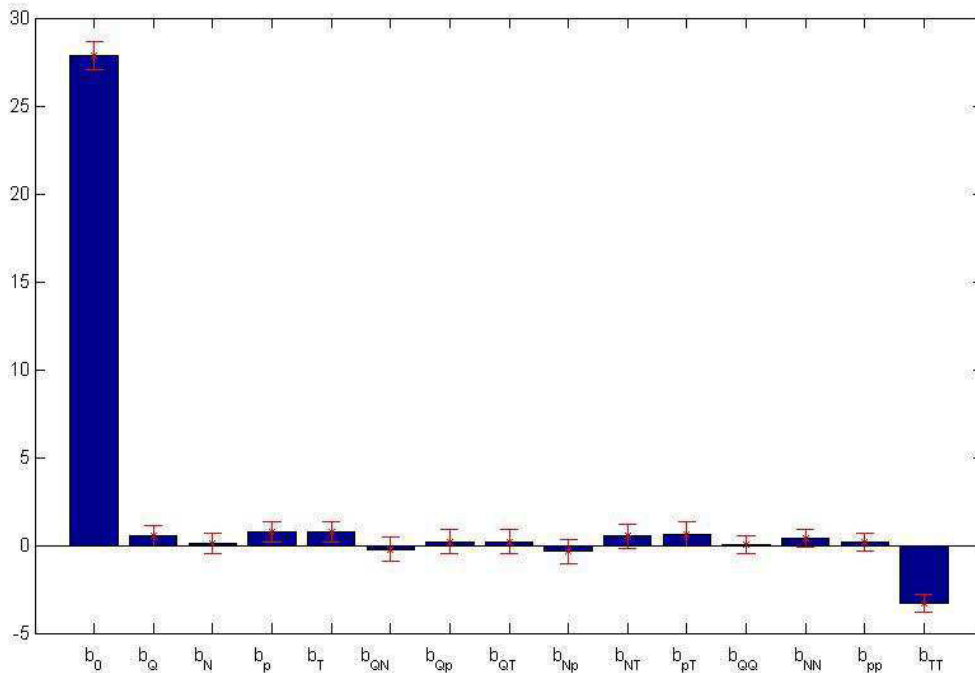
Tableau 2.11 – Exemple de calcul du  $D_{50}$

Ainsi, le diamètre médian minimal ( $D_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ ) selon le modèle mathématique devrait être obtenu pour les conditions opératoires suivantes :

- $Q = 44,4 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $p_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ bar}$
- $T = 16,9 \text{ }^\circ\text{C}$

**Détermination du modèle pour la surface spécifique des monoparticules  $a_s$**

Le programme de régression multilinéaire traite une première fois les données et propose l'ensemble des 15 coefficients du modèle :



**Figure 2.24 – Modèle complet -  $a_s$**

On remarque que la valeur de la constante du modèle  $b_0$  est élevée par rapport aux valeurs des autres coefficients. Ceci met en évidence que, dans le domaine d'étude, les différents paramètres opératoires ne font pas varier de façon importante la surface spécifique  $a_s$ .

On observe également que certains coefficients ne sont pas significatifs puisqu'on peut visuellement se rendre compte que la barre d'erreur est plus grande que la valeur elle-même. Pour pouvoir éliminer les coefficients non significatifs, on fait appel à la fonction regstats qui donne la valeur-p de chaque coefficient.

Coefficient	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{Qp}$	$b_{QT}$	$b_{Np}$	$b_{NT}$	$b_{pT}$	$b_{QQ}$	$b_{NN}$	$b_{pp}$	$b_{TT}$
Valeur-p	0,49	0,88	0,11	0,12	0,81	0,83	0,83	0,71	0,17	0,49	0,97	0,53	0,79	$10^{-5}$
Retenu ?	-	-	x	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	x

**Tableau 2.12 – Tableau des valeurs-p pour le modèle complet de  $a_s$**

Les coefficients qui ne sont pas significatifs sont retirés du modèle et un second traitement mathématique est lancé, avec un modèle affiné cette fois ci :

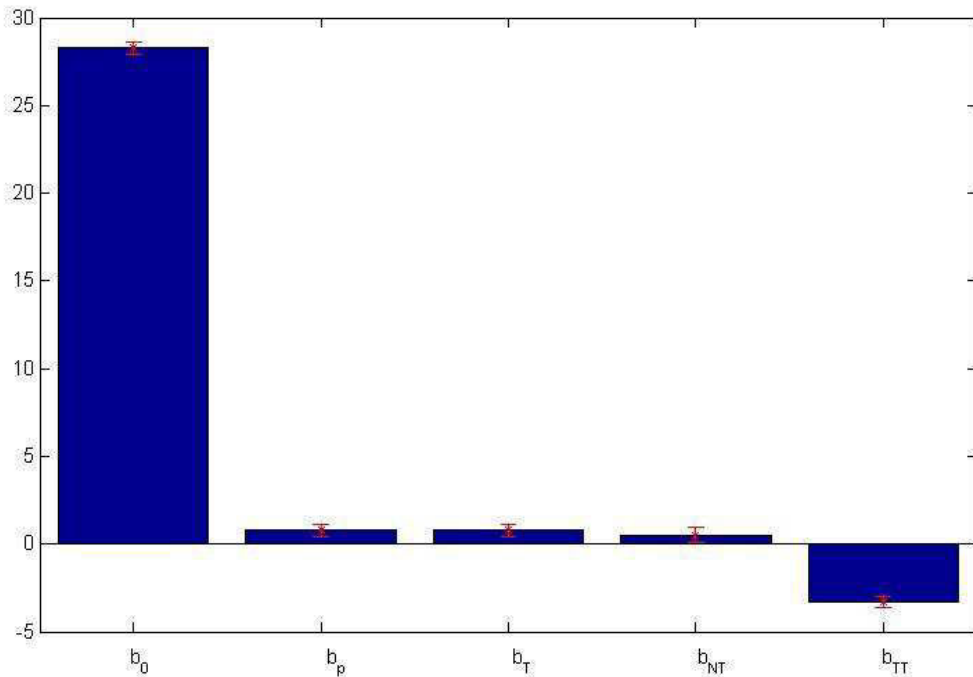


Figure 2.25 – Modèle affiné -  $a_s$

On obtient ainsi les coefficients du modèle pour les différents facteurs :

Coefficient	$b_0$	$b_p$	$b_T$	$b_{NT}$	$b_{TT}$
Valeur	28,247	1,218	1,2	1,166	-3,490

Tableau 2.13 – Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de  $a_s$

L'expression de  $a_s$  en fonction des différents paramètres normés est la suivante :

$$a_s(m^2.g^{-1}) = 28,247 + 1,218X_p + 1,2X_T + 1,166X_NX_T - 3,49X_T^2 \quad (2.14)$$

On peut noter que le paramètre qui impacte davantage la surface spécifique que les autres est celui de la température. En effet, il a une influence importante sur cette grandeur avec entre autre un coefficient  $b_{TT} = -3,49$ . Ainsi, plus on diminue la température, plus la surface spécifique augmente. Cette tendance est toutefois à modérer puisqu'abaisser de façon trop importante la température amène à des produits qui ne respectent plus le cahier des charges industriel : l'expérience menée à 12 °C a donné une surface spécifique beaucoup trop basse de  $3,5 m^2.g^{-1}$ . A partir d'une certaine température, d'autres phénomènes entrent en jeu comme la limitation du transfert de matière en raison d'une suspension d'hydroxyde de calcium qui devient très visqueuse avec l'abaissement de la température.

On peut évaluer la prédictibilité du modèle en réutilisant l'équation 2.14 pour calculer les valeurs des surfaces spécifiques théoriques et les comparer avec les valeurs expérimentales obtenues. On obtient un écart type à la réponse de  $\sigma = 4,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

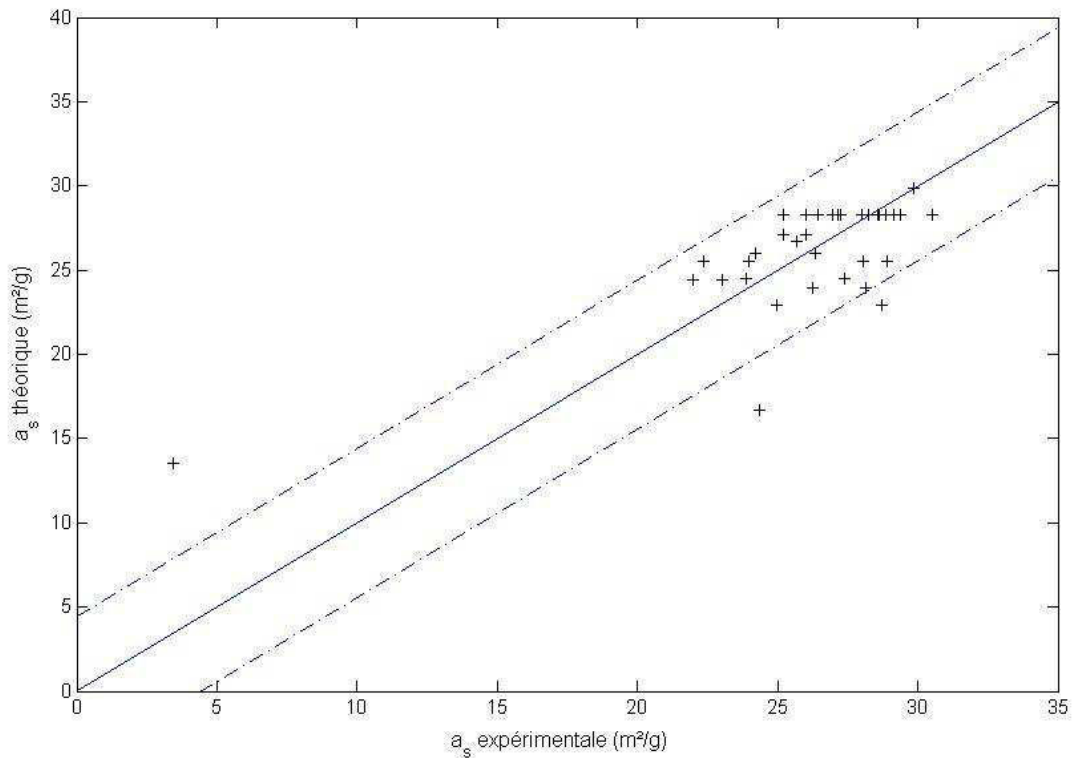


Figure 2.26 – Diagramme de parité -  $a_s$

Cette mauvaise valeur de  $\sigma$  peut être expliquée par le fait que le terme quadratique qui est très élevé, pèse dans le modèle. En effet, pour les termes quadratiques, le modèle ne calcule que 3 valeurs différentes puisque les coefficients négatifs et positifs sont lissés par la puissance 2 de l'expression 2.14.

### Optimisation

En dérivant l'expression de la surface spécifique par rapport à chaque facteur, on obtient le système qui suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial a_s}{\partial X_p} = 1,218 \\ \frac{\partial a_s}{\partial X_T} = 1,2 - 2 * 3,49X_T + 1,166X_N \\ \frac{\partial a_s}{\partial X_N} = 1,166X_T \\ \frac{\partial a_s}{\partial X_Q} = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

Le système 2.15 indique que le débit de gaz n'a pas d'influence sur la surface spécifique. En ce qui concerne la pression partielle de  $CO_2$ , plus on augmente sa valeur, plus  $a_s$  va augmenter.

Pour les autres facteurs, en annulant la dérivée, on obtient le système comme suit :

$$\begin{cases} 1,166X_N - 6,98X_T = -1,20 \\ 1,166X_T = 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

Finalement, le système 2.16 admet la solution suivante :

$$\begin{cases} X_{T,opt} = 0 \\ X_{N,opt} = 1,029 \end{cases} \quad (2.17)$$

En repassant en coordonnées réelles, on obtient les valeurs optimales vraies des paramètres :

$$X_{T,opt} = \frac{T - 18}{3} \Leftrightarrow T_{opt} = 3X_T + 18 \Rightarrow T_{opt} = 18^\circ\text{C} \quad (2.18)$$

$$X_{N,opt} = \frac{N - 500}{100} \Leftrightarrow N_{opt} = 100X_p + 500 \Rightarrow N_{opt} = 603 \text{ min}^{-1} \quad (2.19)$$

On peut alors exprimer la surface spécifique à cet extremum en fonction de la valeur de  $X_p$  :

$$a_s(X_{T,opt}, X_{N,opt}) = 28,247 + 1,218X_p \quad (2.20)$$

Pour :

- $X_p = +2$  ( $p_{CO_2} = 0,5 \text{ bar}$ )  $\Rightarrow a_s = 30,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- $X_p = -2$  ( $p_{CO_2} = 0,1 \text{ bar}$ )  $\Rightarrow a_s = 28,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Cet optimum représente un maximum puisque, en gardant la même valeur de  $X_p$  mais en faisant varier les trois autres facteurs, on trouvera des valeurs supérieures à celle de l'extremum :

$X_Q$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_T$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_p$	-2	-2	-2	2	2	2
$X_N$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$a_s \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	27,8	26,6	25,4	29,5	30,6	30,3

**Tableau 2.14** – Exemple de calcul de la surface spécifique

Ainsi, la surface spécifique maximale ( $a_s = 30,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) selon le modèle mathématique devrait être obtenue pour les conditions opératoires suivantes :

- $N = 603 \text{ min}^{-1}$
- $p_{CO_2} = 0,5 \text{ bar}$
- $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$

L'existence d'une valeur optimale de température peut être expliquée par le fait que lorsqu'on augmente la valeur de la température, on avantage la croissance par rapport à la nucléation. Pour une diminution de la température, on devrait voir le contraire mais avec la viscosité qui augmente lorsque la température diminue, on défavorise le transfert de matière, ce qui fait diminuer la sursaturation et donc la vitesse de nucléation.

## 2.4.6 Impact sur le rendement

### Détermination des coefficients du modèle

Pour chaque expérience du plan d'expériences, on peut calculer le rendement de carbonatation en comparant la quantité de  $CO_2$  effectivement consommée avec la quantité de  $CO_2$  introduite dans le réacteur :

$$\eta = \frac{n_{CaCO_3}}{\frac{Q_{gaz} t_{CB} y}{22,4}} \quad (2.21)$$

avec :

- $n_{CaCO_3}$  : quantité de  $CaCO_3$  produite (mol)
- $Q_{gaz}$  : débit de gaz
- $t_{CB}$  : temps de carbonatation
- $y$  : titre molaire de  $CO_2$  où  $y = \frac{P_{CO_2}}{P_{atm}}$

On obtient alors la matrice d'expériences relative au rendement (Tableau 2.15).

Les valeurs indiquées en gras sont les essais qui ont amené au minimum et maximum de rendement. Il semble que le débit de gaz impacte très fortement le rendement de carbonatation. En effet, plus la vitesse du gaz est importante, moins le temps de séjour dans le réacteur est élevé.

Le programme de régression multilinéaire traite une première fois les données et propose l'ensemble des 15 coefficients du modèle :

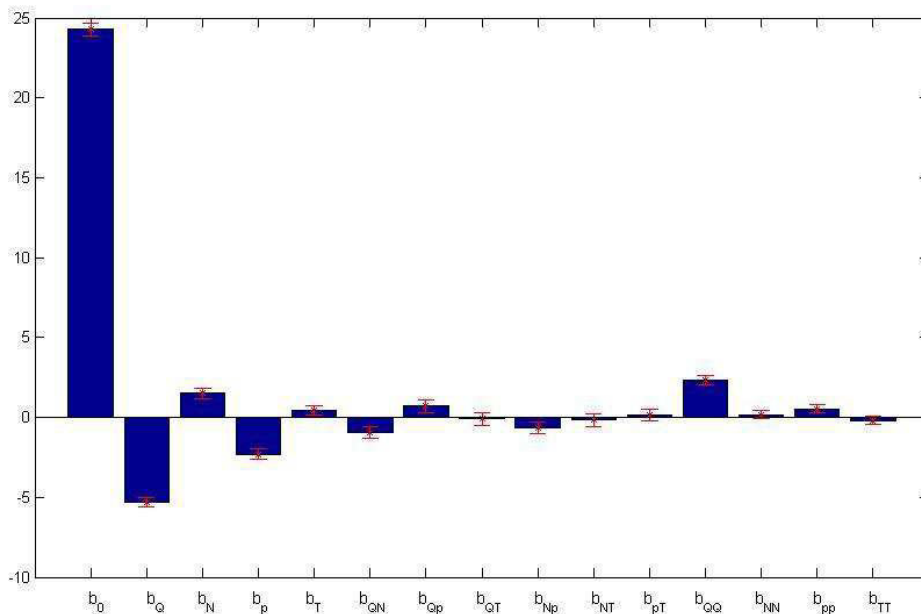


Figure 2.27 – Modèle complet - Rendement

$Q_{gaz}$ $NL.min^{-1}$	N $min^{-1}$	$T_{susp}$ °C	$p_{CO_2}$ bar	$t_{CB}$ min	$\eta$ %
20	400	15	0,2	150	30,3
20	400	15	0,4	89	25,5
20	400	21	0,2	148	30,7
20	400	21	0,4	81	28,0
20	600	15	0,2	122	37,2
20	600	15	0,4	77	29,5
20	600	21	0,2	119	38,2
20	600	21	0,4	78	29,1
40	400	15	0,2	95	23,9
40	400	15	0,4	57	19,9
40	400	21	0,2	96	23,6
40	400	21	0,4	53	21,4
40	600	15	0,2	108	21,0
40	600	15	0,4	53	21,4
40	600	21	0,2	90	25,2
40	600	21	0,4	52	21,8
10	500	18	0,3	123	<b>49,2</b>
50	500	18	0,3	64	<b>18,9</b>
30	300	18	0,3	90	22,4
30	700	18	0,3	71	28,4
30	500	12	0,3	89	22,7
30	500	24	0,3	80	25,2
30	500	18	0,1	194	31,2
30	500	18	0,5	54	22,4
30	500	18	0,3	84	24,0
30	500	18	0,3	85	23,7
30	500	18	0,3	82	24,6
30	500	18	0,3	85	23,7
30	500	18	0,3	89	22,7
30	500	18	0,3	85	23,7
30	500	18	0,3	81	24,9
30	500	18	0,3	84	24,0
30	500	18	0,3	82	24,6
30	500	18	0,3	81	24,9
30	500	18	0,3	82	24,6
30	500	18	0,3	78	25,9

Tableau 2.15 – Matrice d'expériences pour le rendement de carbonatation

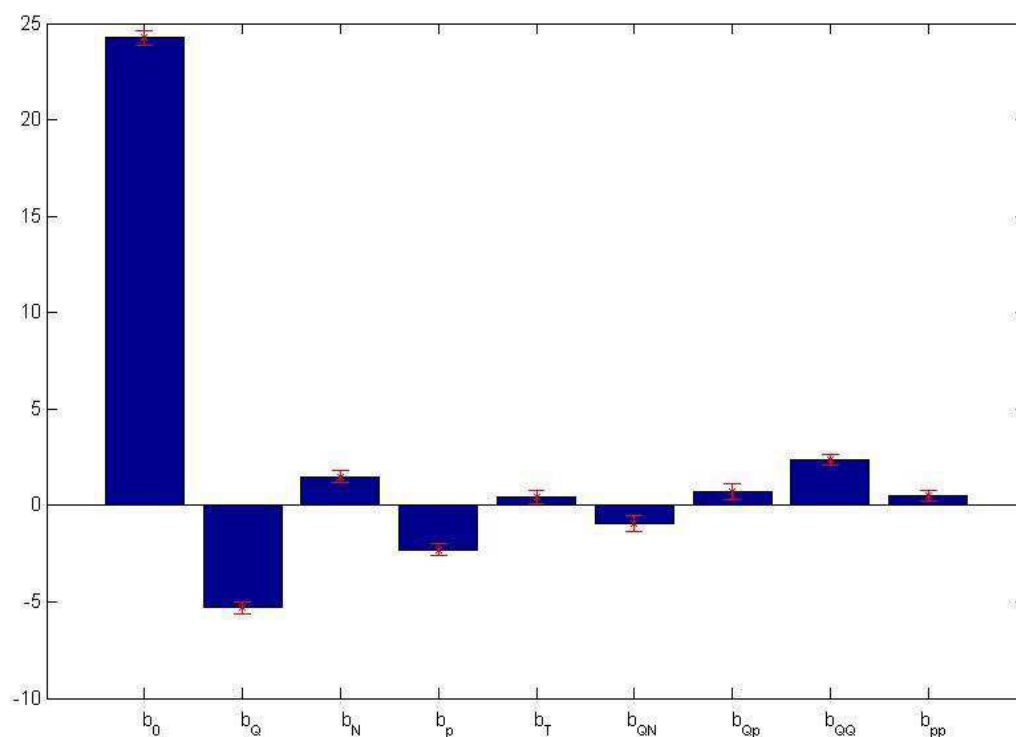


On observe sur la Figure 2.27 que certains coefficients ne sont pas significatifs puisqu'on peut visuellement se rendre compte que la barre d'erreur est plus grande que la valeur elle-même. Pour pouvoir éliminer les coefficients non significatifs, on fait appel aux valeurs-p :

Coefficient	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{Qp}$	$b_{QT}$	$b_{Np}$	$b_{NT}$	$b_{pT}$	$b_{QQ}$	$b_{NN}$	$b_{pp}$	$b_{TT}$
Valeur-p	$10^{-22}$	$10^{-11}$	$10^{-3}$	$10^{-6}$	0,16	0,07	0,28	0,98	0,72	0,74	$10^{-6}$	0,61	0,14	0,59
Retenu ?	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	x	-	x	-

**Tableau 2.16** – Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du rendement

Les coefficients qui ne sont pas significatifs sont retirés du modèle et un second traitement mathématique est lancé, avec un modèle affiné cette fois ci :



**Figure 2.28** – Modèle affiné - Rendement

On obtient ainsi les coefficients du modèle pour les différents facteurs :

Coefficient	$b_0$	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{Qp}$	$b_{QQ}$	$b_{pp}$
Valeur	24,21	-5,45	1,34	-2,13	0,60	-1,18	0,94	2,30	0,48

**Tableau 2.17** – Valeurs des coefficients pour le modèle affiné du rendement

L'expression du rendement en fonction des différents paramètres normés est la suivante :

$$\eta(\%) = 24,21 - 5,45X_Q + 1,34X_N - 2,13X_p + 0,60X_T - 1,18X_QX_N - 0,94X_QX_p + 2,3X_Q^2 + 0,48X_p^2 \quad (2.22)$$

On peut noter que le débit est le facteur qui a le plus d'influence sur le rendement. En effet, le transfert de matière est amélioré lorsque les vitesses des gaz ne sont pas trop élevées dans le réacteur, sans oublier le temps de passage qui diminue fortement lorsque le débit de gaz est augmenté.

On peut évaluer la prédictibilité du modèle en réutilisant l'équation 2.22 pour calculer les valeurs des rendements théoriques et les comparer avec les valeurs expérimentales obtenues. On obtient un écart type à la réponse de  $\sigma = 2,5 \%$ .

Le diagramme de parité (Figure 2.29) montre que la prédictibilité du modèle est correcte : un grand nombre de points se situe dans l'intervalle  $\pm\sigma$ .

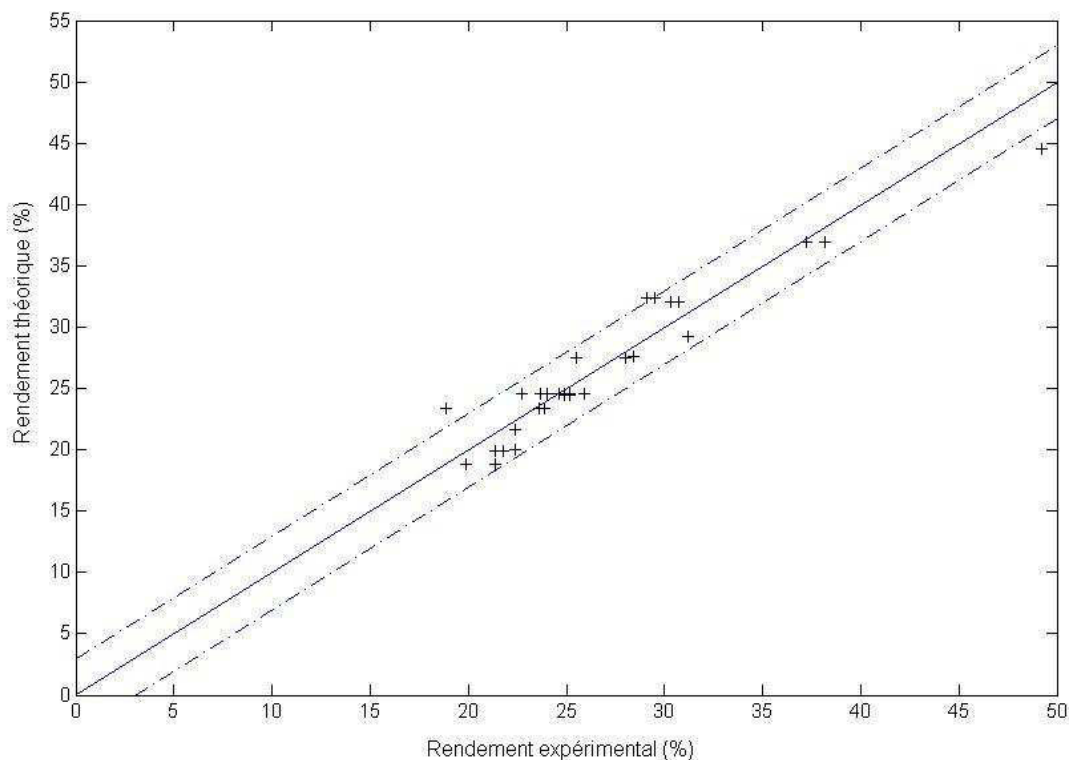


Figure 2.29 – Diagramme de parité - Rendement

## Optimisation

Il est possible de chercher un optimum pour chaque paramètre séparément en dérivant l'expression du rendement par rapport aux différents facteurs.

En dérivant l'expression du rendement par rapport à chaque facteur, on obtient le système qui suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta}{\partial X_p} = -2,13 + 0,96X_p + 0,94X_Q \\ \frac{\partial \eta}{\partial X_T} = 0,60 \\ \frac{\partial \eta}{\partial X_N} = 1,34 - 1,18X_Q \\ \frac{\partial \eta}{\partial X_Q} = -5,45 - 1,18X_N + 0,94X_p + 4,60X_Q \end{cases} \quad (2.23)$$

Le système 2.23 indique qu'en ce qui concerne la température, plus sa valeur augmente, plus le rendement sera amélioré.

Pour les autres facteurs, en annulant la dérivée, on obtient le système comme suit :

$$\begin{cases} 0,96X_p + 0,94X_Q = 2,13 \\ 1,18X_Q = 1,34 \\ -1,18X_N + 0,94X_p + 4,60X_Q = 5,45 \end{cases} \quad (2.24)$$

Finalement, le système 2.24 admet la solution suivante :

$$\begin{cases} X_{Q,opt} = 1,14 \\ X_{N,opt} = 0,70 \\ X_{p,opt} = 1,10 \end{cases} \quad (2.25)$$

En repassant en coordonnées réelles, on obtient les valeurs optimales vraies des paramètres :

$$X_{Q,opt} = \frac{Q - 30}{10} \Leftrightarrow Q_{opt} = 10X_Q + 30 \Rightarrow Q_{opt} = 41,4 \text{ NL.min}^{-1} \quad (2.26)$$

$$X_{N,opt} = \frac{N - 500}{100} \Leftrightarrow N_{opt} = 100X_N + 500 \Rightarrow N_{opt} = 570 \text{ min}^{-1} \quad (2.27)$$

$$X_{p,opt} = \frac{p - 0,3}{0,1} \Leftrightarrow p_{opt} = 0,1X_p + 0,3 \Rightarrow p_{opt} = 0,41 \text{ bar} \quad (2.28)$$

On peut alors exprimer le rendement en fonction de la valeur de  $X_T$  :

$$\eta(X_{Q,opt}, X_{N,opt}, X_{p,opt}) = 24,21 - 5,45 * 1,14 + 1,34 * 0,70 - 2,13 * 1,10 + 0,60X_T - 1,18 * 1,14 * 0,70 + 0,94 * 1,14 * 1,10 + 2,30 * 1,14^2 + 0,48 * 1,10^2 \quad (2.29)$$

Pour :

-  $X_T = +2$  (T=24 °C)  $\Rightarrow \eta = 21,6\%$

-  $X_T = -2$  (T=12 °C)  $\Rightarrow \eta = 19,2\%$

Cet optimum représente un **minimum** puisque, en gardant la même valeur de  $X_T$  mais en faisant varier les trois autres facteurs, on trouvera des valeurs supérieures à celle de l'extremum :

$X_Q$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_N$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$X_T$	-2	-2	-2	2	2	2
$X_p$	1	0,5	-1	1	0,5	-1
$\eta$ (%)	19,3	20,5	31,8	21,7	22,9	34,1

**Tableau 2.18** – Exemple de calcul du rendement

Ainsi, le rendement **minimal** ( $\eta = 19,2\%$ ) est obtenu pour les conditions opératoires suivantes :

- $Q = 41,4 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 570 \text{ min}^{-1}$
- $p_{CO_2} = 0,41$
- $T = 12 \text{ °C}$

Au contraire, le rendement **maximal** ( $\eta = 62,9\%$ ) est obtenu pour les conditions opératoires suivantes :

- $Q = 10 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $p_{CO_2} = 0,1$
- $T = 24 \text{ °C}$

Deux carbonatations ont été menées suivant les conditions opératoires de rendement minimal et maximal présentées ci-dessus. Les rendements obtenus ont été respectivement de 20,2 et 61,6 %, soit un écart de 5 et 2 % par rapport aux valeurs attendues.

### 2.4.7 Discussion

De cette première étude on a obtenu trois équations qui correspondent aux expressions du diamètre médian  $D_{50}$ , de la surface spécifique  $a_s$  et du rendement  $\eta$  :

$$D_{50}(\mu m) = 4,062 - 0,257X_Q - 0,202X_N + 0,164X_QX_T + 0,111X_Q^2 - 0,163X_p^2 + 0,309X_T^2 \quad (2.6)$$

$$a_s(m^2 \cdot g^{-1}) = 28,247 + 1,218X_p + 1,2X_T + 1,166X_NX_T - 3,49X_T^2 \quad (2.14)$$

$$\eta(\%) = 24,21 - 5,45X_Q + 1,34X_N - 2,13X_p + 0,60X_T - 1,18X_QX_N - 0,94X_QX_p + 2,3X_Q^2 + 0,48X_p^2 \quad (2.22)$$

Les données expérimentales du temps de carbonatation ont également été traitées (Annexe G) par plan d'expériences et donnent l'équation G.1 suivante :

$$t(\text{min}) = 83,375 - 15,750X_Q - 4,5X_N - 27,833X_p + 4,625X_QX_N + 9,563X_p^2$$

Ces équations sont valables pour :

$$-2 \leq X_Q, X_N, X_T, X_p \leq +2 \quad (2.30)$$

Les solutions contenant au moins une variable à l'extérieur du segment 2.30 ne sont pas acceptées.

#### Cas où les grandeurs d'intérêt sont données

Le cas le plus simple est le cas où les valeurs recherchées des quatre grandeurs  $D_{50}$ ,  $a_s$ ,  $\eta$  et  $t$  sont données. Dans ce cas, la solution du système non linéaire de quatre équations avec quatre inconnues (Equations 2.6, 2.14, 2.22, G.1) fournit directement les valeurs des paramètres de procédé  $X_Q$ ,  $X_N$ ,  $X_T$  et  $X_p$ . Si les valeurs des paramètres ne permettent pas de satisfaire la condition 2.30, ceci implique qu'il n'est pas possible de réaliser simultanément les quatre valeurs  $D_{50}$ ,  $a_s$ ,  $\eta$  et  $t$  désirées.

#### Cas de la pratique industrielle

Dans la pratique industrielle, les grandeurs les plus importantes sont la qualité du produit ( $D_{50}$ ,  $a_s$ ), ainsi que la quantité de la production (temps de carbonatation  $t$ ). En imposant les valeurs désirées de  $D_{50}$ ,  $a_s$  et  $t$ , le système n'est pas déterminé. Dans ce cas, on pose un problème d'optimisation dont le but est de trouver les valeurs de  $X_Q$ ,  $X_N$ ,  $X_T$  et  $X_p$  qui réalisent les valeurs de  $D_{50}$ ,  $a_s$  et  $t$  demandées tout en maximisant le rendement.

Dans ce cas concret, certaines contraintes industrielles permettent de simplifier le système. Par exemple, notre partenaire industriel ne peut pas disposer de pressions partielles de  $CO_2$  plus élevées que 0,3 bar ( $-2 \leq X_P \leq 0$ ). Le rendement maximal est atteint pour  $X_P = -2$  ( $P = 0,1$  bar). Toutefois, pour cette valeur de  $X_P$ , le temps minimal possible est de 155 min, valeur qui n'est pas acceptable pour le procédé de carbonatation.

En revanche, pour  $X_P = 0$ , le temps minimal de carbonatation peut atteindre une valeur de 61 min (classiquement, le temps de carbonatation se situe entre 80 et 100 min).

En ce qui concerne la vitesse de rotation, plus  $N$  augmente, plus le rendement de réaction augmente et le temps de carbonatation diminue, ce qui est avantageux pour le procédé.

De ce fait, on peut fixer  $X_N = +2$  pour simplifier les équations 2.6, 2.14, 2.22, G.1 :

$$D_{50} = 3,658 - 0,257X_Q + 0,164X_QX_T + 0,111X_Q^2 - 0,163X_P^2 + 0,309X_T^2 \quad (2.31)$$

$$a_s = 28,247 + 1,218X_P + 3,532X_T - 3,49X_T^2 \quad (2.32)$$

$$\eta = 26,89 - 7,81X_Q - 2,13X_P + 0,60X_T + 0,94X_QX_P + 2,30X_Q^2 + 0,48X_P^2 \quad (2.33)$$

$$t = 74,375 - 6,50X_Q - 27,833X_P + 9,563X_P^2 \quad (2.34)$$

Dans ce cas, si les valeurs de  $D_{50}$ ,  $a_s$  et  $t$  sont imposées, la solution du système d'équations 2.31, 2.32, 2.33, 2.34 donne directement les trois valeurs  $X_Q$ ,  $X_T$  et  $X_P$  à partir desquelles on calcule le rendement (dans ce cas il n'y a pas d'optimisation ; la valeur du rendement est fixe).

Si les valeurs des paramètres ne satisfont pas la condition 2.30, cela veut dire que nous ne pouvons pas réaliser en même temps les trois valeurs  $D_{50}$ ,  $a_s$  et  $t$  désirées, et il sera nécessaire d'ajuster ces grandeurs à des valeurs moins contraignantes.

Si on laisse libre la valeur de  $D_{50}$  (caractéristique moins importante qui ne varie pas beaucoup, environ de 3 à 6  $\mu m$ ), en imposant uniquement les valeurs de la surface spécifique et du temps de carbonatation, alors une procédure d'optimisation est possible. La procédure est illustrée avec l'exemple suivant.

### Exemple d'application : surface spécifique et temps de réaction imposés

Prenons l'exemple de la détermination des paramètres de carbonatation pour obtenir une surface spécifique  $a_s = 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un temps de carbonatation  $t = 90$  min.

Les équations 2.32 et 2.34 deviennent :

$$8,247 + 1,218X_P + 3,532X_T - 3,490X_T^2 = 0 \quad (2.35)$$

$$-15,625 - 6,50X_Q - 27,833X_P + 9,563X_P^2 = 0 \quad (2.36)$$

Ces équations nous fournissent  $X_T$  et  $X_Q$  en fonction de  $X_P$  :

$$X_T = 0,506 - \sqrt{2,619 + 0,349 X_p} \quad (2.37)$$

$$X_Q = -2,404 - 4,282 X_p + 1,471 X_p^2 \quad (2.38)$$

La substitution des équations 2.37 et 2.38 dans l'équation 2.33 donne une expression de rendement en fonction de  $X_p$  uniquement. La représentation graphique du rendement en fonction de  $X_p$  (Figure 2.30) permet de déterminer la valeur de  $X_p$  pour laquelle le rendement a la valeur maximale.

Comme nous l'avons précédemment mentionné, l'étude sera effectuée dans l'intervalle des paramètres  $-2 \leq X_p, X_Q, X_T \leq +2$ . Dans l'équation 2.37, pour une variation de  $X_p$  entre -2 et +2, la grandeur  $X_T$  varie de -1,315 à -0,880, donc à l'intérieur de l'intervalle d'étude.

Par contre, dans l'équation 2.38, pour  $-2 \leq X_p \leq +2$ , la valeur de  $X_Q$  varie entre -0,816 et 12,03 (la deuxième valeur est non acceptable).

C'est pourquoi, on pose la question inverse : quelles seraient les valeurs limites de  $X_p$  pour que  $X_Q$  varie entre -2 et +2? En mettant dans l'équation 2.38 les valeurs limites de  $X_Q$  (-2 et +2), on trouve que les valeurs permises de  $X_p$  se trouvent entre -0,808 et -0,0915.

La Figure 2.30 illustre l'équation 2.35 dans laquelle on a substitué  $X_Q$  et  $X_T$  selon les équations 2.37 et 2.38 :

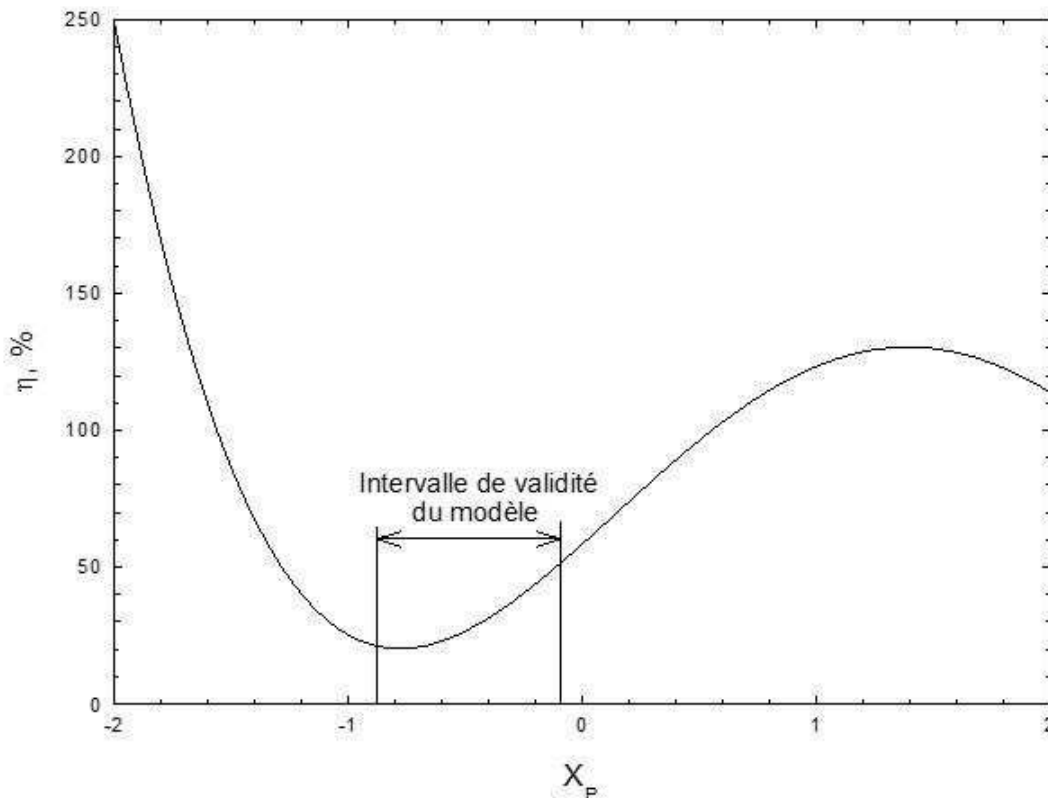


Figure 2.30 – Variation du rendement de carbonatation en fonction de  $X_p$

Pour mieux comprendre la méthode mathématique, la fonction rendement est présentée pour une variation de  $X_P$  entre -2 et +2. Toutefois, pour cette variation, seul l'intervalle  $-0,808 \leq X_P \leq -0,0915$  est l'intervalle de validité du modèle.

La Figure 2.30 montre bien que le maximum du rendement se trouve à la borne supérieure de l'intervalle pour  $X_P = -0,094$ . Pour cette valeur de  $X_P$ , la valeur maximale du rendement est 51,0 %. En mettant la valeur optimale de  $X_P$  dans les équations 2.37 et 2.38 on obtient les valeurs optimales des autres paramètres  $X_T = -1,102$  et  $X_Q = -2,00$ .

En résumé, le procédé optimal, qui fournit la qualité désirée du produit avec un rendement d'utilisation de  $CO_2$  maximal, a les paramètres suivants :

- $X_Q = -2,00$  donc  $Q = 10 \text{ NL, min}^{-1}$
- $X_N = +2,00$  donc  $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $X_T = -1,102$  donc  $T = 14,7 \text{ }^\circ\text{C}$
- $X_P = -0,0915$  donc  $P = 0,29 \text{ bar}$

Pour contrôler l'exactitude des opérations mathématiques, on met ces valeurs dans les équations 2.14 et G.1, et on obtient les valeurs que nous avons demandées :  $a_s = 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $t = 90 \text{ min}$ . De plus, en utilisant l'équation 2.6, on peut calculer le  $D_{50} = 4,6 \text{ }\mu\text{m}$ .

Souvent, dans l'industrie, la concentration volumique du  $CO_2$  dépend du fonctionnement du four à chaux et ne dépasse pas 30 vol%. De ce fait, si en plus de  $X_N$  on fixe aussi  $X_P$ , le système d'équations 2.31, 2.32, 2.33, 2.34 se simplifie davantage mais on ne peut plus effectuer une procédure d'optimisation. On illustre ce cas avec l'exemple suivant.

### Exemple d'application : surface spécifique, temps de réaction et un paramètre opératoire sont imposés

La concentration volumique du  $CO_2 = 25 \text{ vol}\%$  est imposée et on veut atteindre une surface spécifique de  $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour un temps de carbonatation de 90 min.

Dans ce cas,  $P = 0,25 \text{ bar}$  et  $X_P = -0,50$ . Pour cette valeur de  $X_P$ , les équations 2.31, 2.32, 2.33, 2.34 se simplifient :

$$D_{50} = 3,617 - 0,257X_Q + 0,164X_QX_T + 0,111X_Q^2 + 0,309X_T^2 \quad (2.39)$$

$$a_s = 27,6387 + 3,5320X_T - 3,490X_T^2 \quad (2.40)$$

$$\eta = 28,08 - 8,28X_Q + 0,60X_T + 2,30X_Q^2 \quad (2.41)$$

$$t = 90,682 - 6,50X_Q \quad (2.42)$$

Pour les valeurs désirées de  $a_s$  et  $t$ , les équations 2.40 et 2.42 nous donnent directement les valeurs de  $X_T$  et  $X_Q$  :

$$3,49X_T^2 - 3,532X_T + a_s - 27,638 = 0 \quad (2.43)$$



$$X_T = \frac{3,532 \pm \sqrt{3,532^2 - 4 * 3,49(a_s - 27,638)}}{2 * 3,49} \quad (2.44)$$

Il s'avère que seul le signe négatif du déterminant ( $\pm$ ) donne des valeurs de  $X_T$  comprises entre -2 et +2.

Pour  $a_s=20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , on trouve  $X_T = -1,057$ .

De l'équation 2.42, on trouve  $X_Q = 0,105$  pour  $t = 90 \text{ min}$  :

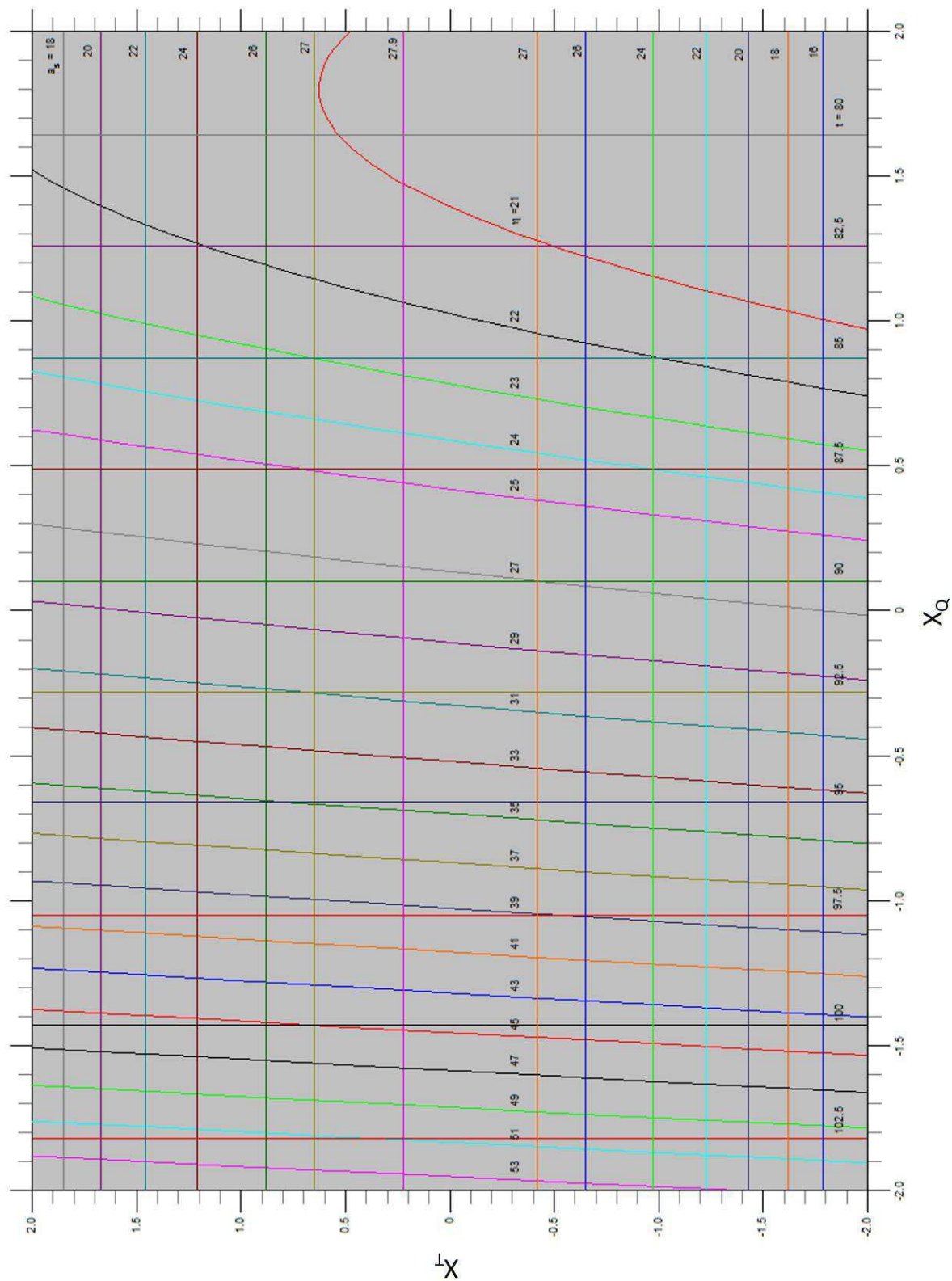
$$X_Q = \frac{90,682 - t}{6,50} \quad (2.45)$$

Pour conclure, les valeurs des paramètres sont les suivants :

- $X_Q = 0,105$  donc  $Q = 31,5 \text{ NL.min}^{-1}$
- $X_N = +2,00$  donc  $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $X_T = -1,057$  donc  $T = 14,8 \text{ }^\circ\text{C}$
- $X_P = -0,50$  donc  $P = 0,25 \text{ bar}$

Avec ces valeurs, le rendement est 26,5%, tandis que le  $D_{50}$  atteint  $3,9 \mu\text{m}$ .

Avec les équations 2.43 et 2.45, on peut construire un diagramme qui donne directement la solution du système pour n'importe quel couple  $(a_s, t)$  : Figure 2.31. L'équation 2.44 sert à construire les lignes horizontales pour  $a_s$  constante, tandis que l'équation 2.45 sert à construire les lignes verticales pour  $t$  constant. De plus, l'équation 2.41 permet de construire les courbes  $X_T$  en fonction de  $X_Q$  pour  $\eta$  constant.



**Figure 2.31** – Diagramme iso-rendement et iso-surface spécifique pour  $X_N = +2$ ,  $X_P = -0,5$  ( $P_{totale} = 1$  bar,  $P_{CO_2} = 0,25$  bar et concentration volumique du  $CO_2 = 25$  % vol)

Le diagramme illustre la liaison entre les paramètres opératoires et les résultats du procédé de carbonatation de l'hydroxyde de calcium dans le réacteur pilote. Le diagramme est construit pour  $X_N = +2$  ( $N = 700 \text{ min}^{-1}$ ) et  $X_P = -0,50$  ( $P_{totale} = 1 \text{ bar}$ ,  $P_{CO_2} = 0,25 \text{ bar}$ , concentration volumique du  $CO_2 = 25 \text{ vol\%}$ ). Dans ce diagramme,  $t$  est en minutes,  $a_s$  en  $m^2 \cdot g^{-1}$  et  $\eta$  en %.

Le diagramme fournit des réponses rapides concernant les paramètres de procédé à appliquer et le rendement espéré d'utilisation du  $CO_2$  en fonction de la surface spécifique et du temps de carbonatation désirés. Pour un temps  $t$  (l'abscisse) et une surface spécifique  $a_s$  (l'ordonnée) donnés, on trouve un point sur le diagramme d'où on peut déterminer directement  $X_Q$ ,  $X_T$  et  $\eta$ .

De plus, le diagramme montre clairement :

- les zones de surfaces spécifiques élevées et de surfaces spécifiques faibles,
- les zones de temps de carbonatation rapides et de temps de carbonatation longs,
- les zones de rendement faibles et de rendements élevés.

Ici, il faut aussi noter que le rendement est très sensible au débit de gaz.

La conclusion de cette étude (qui peut aussi servir pour le réacteur industriel) est la suivante : il faut utiliser au maximum l'énergie mécanique des agitateurs (mettre au maximum la vitesse de rotation) et fournir le débit minimal de gaz qui peut réaliser la surface spécifique désirée.

Dans le réacteur pilote, l'augmentation du débit de gaz augmente la rétention du gaz dans la phase liquide, ce qui diminue sensiblement l'énergie transmise par l'agitateur à la phase liquide (diminution sensible du coefficient de transfert de matière et par conséquent du rendement).

Dans le réacteur industriel, qui a une hauteur bien plus grande que le réacteur pilote, on rencontre un autre phénomène, non identifié sur notre réacteur pilote : l'augmentation de la rétention du gaz diminue la densité moyenne du mélange gaz-liquide. Elle diminue ainsi la pression hydrostatique et par conséquent la pression partielle du gaz carbonique injecté, ce qui influence sensiblement le rendement et la surface spécifique, avec une tendance non recherchée.

## Conclusion

Ce chapitre a dans un premier temps permis d'illustrer le développement de l'installation pilote utilisée pour ce travail. En effet, il était question de pouvoir reproduire les mêmes conditions de réaction que notre partenaire industriel en termes de granulométrie et de qualité de produit. L'installation se compose donc d'un réacteur en verre de 6 L, muni d'une double enveloppe. Le pilote possède également toute l'instrumentation et l'équipement nécessaire au suivi des paramètres de carbonatation.

Une fois l'installation fonctionnelle, le procédé a été étudié de manière globale et notamment l'impact des conditions opératoires sur deux grandeurs d'intérêt du produit final : le diamètre médian des agglomérats ( $D_{50}$ ) et la surface spécifique des monoparticules ( $a_s$ ). Grâce au travail préalable réalisé par Ricaud (2004), quatre paramètres ont été retenus pour une étude par plan d'expériences :

- la température initiale de la suspension,
- le débit du mélange gazeux,
- la concentration en  $CO_2$ ,
- l'agitation dans le réacteur.

Grâce au plan d'expériences, des expressions mathématiques ont été déterminées pour les deux grandeurs d'intérêt en fonction des quatre paramètres retenus :

$$D_{50}(\mu m) = 4,062 - 0,257X_Q - 0,202X_N + 0,164X_QX_T \\ + 0,111X_Q^2 - 0,163X_p^2 + 0,309X_T^2$$

$$a_s(m^2.g^{-1}) = 28,247 + 1,218X_p + 1,2X_T + 1,166X_NX_T - 3,49X_T^2$$

Ces expressions mettent en évidence la présence d'une constante élevée dans le modèle mathématique. Ceci met en relief que les paramètres étudiés, dans le domaine expérimental choisi, ne pourront pas modifier de manière significative les grandeurs d'intérêt. Il semble donc incontournable d'examiner les mécanismes de précipitation et plus précisément les cinétiques de nucléation, croissance cristalline et agglomération pour tenter d'expliquer cette liaison forte entre  $D_{50}$  et  $a_s$  et de trouver un levier de travail pour les découpler.

Les résultats obtenus lors du plan d'expériences ont également permis un travail d'optimisation du rendement depuis l'expression mathématique déterminée :

$$\eta(\%) = 24,21 - 5,45X_Q + 1,34X_N - 2,13X_p + 0,60X_T \\ - 1,18X_QX_N - 0,94X_QX_p + 2,3X_Q^2 + 0,48X_p^2$$

Le procédé optimisé, qui fournit la qualité désirée du produit avec un rendement d'utilisation de  $CO_2$  maximal, devrait être conduit, selon le modèle mathématique, avec les paramètres opératoires suivants :

- $Q = 10 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $T = 14,7 \text{ °C}$
- $P = 0,29 \text{ bar}$

Pour ces conditions, le modèle mathématique donne les valeurs suivantes :

- $\eta = 51\%$
- $a_s = 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
- $D_{50} = 4,6 \text{ }\mu\text{m}$
- $t = 90 \text{ min}$

## Références

- Carmona, J. G., Morales, J. G., Sainz, J. F., Loste, E., C., R. R., 2004. The mechanism of precipitation of chain-like calcite. *Journal of Crystal Growth* 262 (1-4), 479–489.
- Gerbier, M., 2008. Synthèse de carbonate de calcium précipité par carbonatation de lait de chaux : étude de l'aggrégation et de la dispersion des particules. Thèse, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Goupy, J., 2000. Modélisation par les plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure base documentaire : TIB419DUO*. (ref. article : r275), fr.
- Phan-Tan-Luu, R., Mathieu, D., 2000. Planification d'expériences en formulation : criblage. *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des médicaments base documentaire : TIB611DUO*. (ref. article : j2240), fr.
- Ricaud, M., 2004. Étude et Contrôle du processus d'aggrégation des particules de carbonate de calcium au cours du procédé de synthèse par carbonatation. Thèse, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Sabre, R., 2007. Plans d'expériences méthode de Taguchi. *Techniques de l'ingénieur Génie industriel alimentaire base documentaire : TIB469DUO*. (ref. article : f1006), fr.
- Wen, Y., Xiang, L., Jin, Y., 2003. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. *Materials Letters* 57 (16-17), 2565–2571.

## CHAPITRE 3

Etude in situ par spectroscopie  
Raman de la précipitation de  
carbonate de calcium par  
carbonatation





# Chapitre 3

## Etude in situ par spectroscopie Raman de la précipitation de carbonate de calcium par carbonatation

Lors de ses travaux, Ricaud (2004) étudiait la présence d'une phase gel lors des premières minutes de réaction. Malgré des essais de caractérisation, les mécanismes et plus précisément l'espèce responsable de ce phénomène n'ont pas pu être identifiés. En effet, les analyses nécessitaient de prélever et traiter les échantillons hors du réacteur. Pour être au plus proche des conditions réelles de réaction, nous avons opté pour la technologie de la spectroscopie Raman in situ. Ce chapitre présente ainsi l'étude in situ de la formation d'une phase gel et de la carbonatation qui a été réalisée en équipant le réacteur d'une sonde de spectroscopie Raman.

### Sommaire

---

<b>3.1 Principe de la spectroscopie Raman</b> . . . . .	<b>103</b>
<b>3.2 Le gel dans la littérature</b> . . . . .	<b>105</b>
<b>3.3 Partie expérimentale</b> . . . . .	<b>106</b>
3.3.1 Installation . . . . .	106
3.3.2 Mode opératoire . . . . .	106
<b>3.4 Résultats</b> . . . . .	<b>107</b>
3.4.1 Etablissement des spectres de référence . . . . .	107
3.4.2 Suivi de la cinétique de carbonatation . . . . .	111
<b>3.5 Discussion</b> . . . . .	<b>112</b>
3.5.1 La phase gel . . . . .	112
3.5.2 Présence d'une autre forme lors de la carbonatation . . . . .	112
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>116</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>116</b>

---



### 3.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'identifier, par des empreintes spectrales bien caractéristiques, une phase minérale à partir de mesures d'énergie vibrationnelle. Le couplage de cette technique à un microscope confocal offre la possibilité de sonder des hétérogénéités de surface à l'échelle micronique.

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière pour les liquides et par Landsberg et Mandelstam pour les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930. La spectroscopie de diffusion Raman est fondée sur les interactions lumière-matière mettant en jeu les différents niveaux d'énergie de rotation ou vibration des molécules. L'effet Raman est induit par les interactions entre le moment dipolaire de la molécule et le champ vectoriel électrique de la radiation incidente. La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité d'une molécule lors d'une transition vibrationnelle. Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel par une lumière monochromatique, c'est à dire par une lumière dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation, appelée radiation excitatrice, provient d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchié ou absorbée (absorption IR) et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion de Rayleigh.

Mais pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman.

Soit  $\nu_d$  la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

- $\nu_d < \nu_0$ ,  $\nu_d = \nu_0 - \nu_\nu$ , c'est la diffusion **Raman Stokes**
- $\nu_d > \nu_0$ ,  $\nu_d = \nu_0 + \nu_\nu$ , c'est la diffusion **Raman anti-Stokes**

Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_\nu$  sont égaux aux fréquences de vibration de la molécule considérée, actives en Raman. Le principe de la spectroscopie Raman est résumé sur la Figure 3.1.

D'un point de vue pratique, un spectre Raman est généralement représenté en nombres d'onde relatifs à la raie excitatrice utilisée, encore appelés nombres d'onde Raman. La raie excitatrice correspond alors au zéro et la position d'une raie Raman est déterminée par l'écart en  $cm^{-1}$  par rapport à la raie excitatrice. Cet écart correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels mis en jeu. Un spectre Raman est visible sur la Figure 3.1.

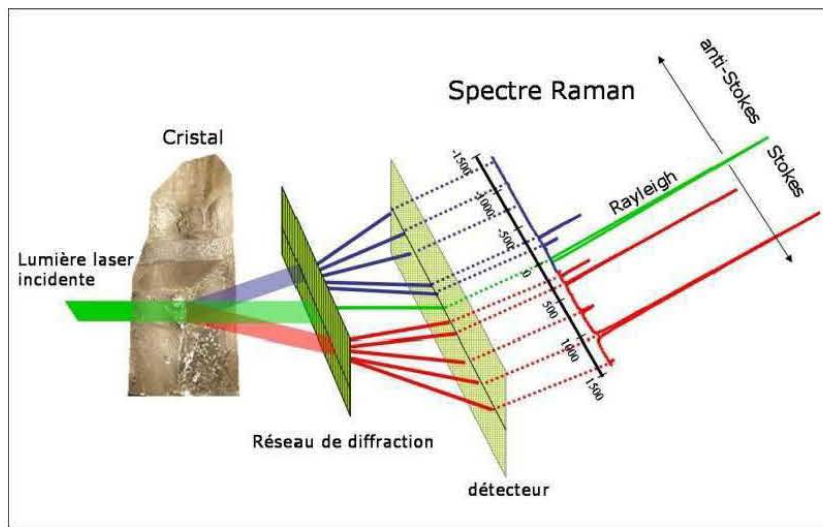


Figure 3.1 – Principe de la spectroscopie Raman

Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration,
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré,
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant,
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques,
- caractérisation des matériaux,
- détermination de la structure cristalline,
- étude des systèmes amorphes et cristallins.

En effet, la spectroscopie Raman fournit des informations de nature différente. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, moyenne ou grande distance. Par conséquent, le spectre Raman d'un composé indique aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. De plus, la spectroscopie Raman présente un certain nombre d'avantages :

- elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- l'échantillon n'est pas dégradé, la méthode est non destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- elle est facile à mettre en oeuvre : le temps de préparation est quasi nul, la nature de l'échantillon (solide, liquide ou gazeux) n'intervient pas et l'analyse ne requiert qu'une très faible quantité de produit. ( $1 \mu\text{g}$ )
- elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas : matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non.
- elle permet de travailler en « milieu hostile », notamment à haute température, en pré-

sence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée. L'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.

- elle est sensible aux petites structures : identification des systèmes amorphes, analyse des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser.
- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman, elle peut aisément être utilisée en tant que solvant.

## 3.2 Le gel dans la littérature

Peu de publications traitent de l'étude et de l'identification des formes polymorphiques du carbonate de calcium durant la carbonatation. En effet, la réaction de double décomposition est souvent préférée pour observer l'évolution des polymorphes. Cependant, certains auteurs se sont concentrés sur l'identification du polymorphe obtenu en fin de carbonatation, comme Krammer et al. (2002) qui ont obtenu de la calcite scalénoédrique avec du  $\text{CO}_2$  pur en dessous de  $30^\circ\text{C}$  et des aiguilles d'aragonite au dessus de  $30^\circ\text{C}$ . Wei et al. (1997) ont étudié l'influence de la concentration initiale en hydroxyde de calcium et ont obtenu de la calcite aux tailles et formes diverses. Quant à Xiang et al. (2002), ils ont synthétisé de la calcite même en présence d'additifs tels que  $\text{MgCl}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ .

Toutefois, d'autres travaux, par exemple Ricaud (2004), Wei et al. (1997), Matsushita et al. (1996) ainsi que Jones et al. (1992) ont traité de l'évolution des phases au cours de la carbonatation. En bullant du  $\text{CO}_2$  et en prélevant des échantillons tout au long de la réaction, ils ont observé par diffraction X la présence d'une seule forme polymorphique : la calcite. Au contraire, d'autres auteurs mentionnent la présence de plusieurs polymorphes et notamment le carbonate de calcium amorphe (ACC). Uebo et al. (1992) ont noté l'apparition d'ACC après 3 minutes de réaction, qu'ils ont caractérisé en diffraction X par l'absence du pic de la calcite. La même observation a été faite par Carmona et al. (2004), qui ont remarqué durant les premières minutes de carbonatation, entre  $20$  et  $25^\circ\text{C}$ , la présence d'ACC par un léger halo en diffraction. Les deux publications soulignent enfin que cette phase est très instable et se transforme rapidement en calcite.

Lors des thèses précédentes, Ricaud (2004) et Gerbier (2008) avaient noté deux comportements de la suspension au cours de la réaction : pendant quelques minutes en début de réaction, la suspension se comporte comme un gel très visqueux et instable avant de retrouver son aspect normal. En effet, la formation d'un gel est souvent reliée à la présence d'une forme amorphe qui présente des propriétés collantes et qui fonctionne alors comme un liant.

Tous ces auteurs ont caractérisé leurs échantillons par de la diffraction X, ce qui les obligeait à prélever un échantillon pour l'analyser ensuite. Or la phase amorphe étant très instable, nous avons préféré nous axer sur une technologie permettant à la fois de distinguer les différents produits et formes cristallines mais aussi de réaliser une analyse in situ : la spectroscopie Raman.

## 3.3 Partie expérimentale

### 3.3.1 Installation

L'installation comporte tout le dispositif du pilote expérimental présenté dans le Chapitre 2 ainsi que l'équipement portatif de spectroscopie Raman (Figure 3.2 and Figure 3.3).

La sonde Raman utilisée dans ce travail est un modèle RXN2 fourni par Kaiser Optical Systems avec un Laser NIR à 785 nm d'une puissance de 150 mW. Le logiciel de suivi de la sonde est le logiciel iCRaman fourni également par Kaiser Optical Systems.

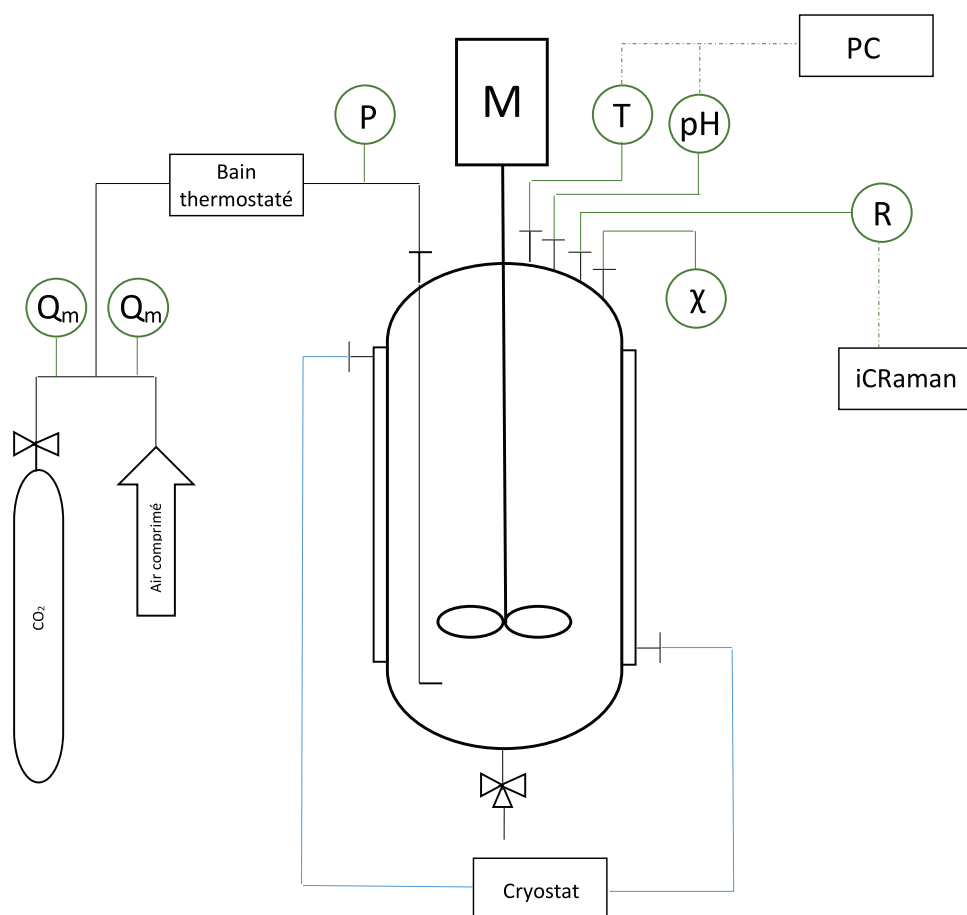


Figure 3.2 – Schéma de l'installation pilote dotée de l'équipement portatif de spectroscopie Raman

### 3.3.2 Mode opératoire

Le réacteur est chargé de 4 litres de lait de chaux à une concentration de  $150 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette suspension a été réalisée préalablement par hydratation de roches de chaux vive fournies par notre partenaire industriel.

La sonde de spectroscopie Raman est insérée dans le réacteur à l'aide des piquages présents sur le couvercle du réacteur.



**Figure 3.3** – Photographie de l'installation pilote avec l'équipement portable de spectroscopie Raman

Cette étude se base sur la réaction de référence permettant d'obtenir du CCP ayant les mêmes propriétés que l'installation industrielle :

- $T_{suspension} = 18\text{ °C}$
- $Q_{gaz} = 30\text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 500\text{ min}^{-1}$
- pourcentage de  $CO_2$  : 30%

Pour l'établissement des spectres de référence, le temps d'analyse de la sonde Raman est de 3 scans de 20 secondes. Deux carbonatations sont ensuite réalisées avec un temps d'analyse de la sonde de 2 scans de 5 secondes toutes les 15 secondes afin d'étudier la répétabilité de l'acquisition des données. Le temps d'analyse est ensuite augmenté durant les deux carbonatations suivantes à 10 scans de 6 secondes avec un intervalle de 1,2 minutes dans le but de réunir davantage d'informations lors de la phase de gel.

## 3.4 Résultats

### 3.4.1 Etablissement des spectres de référence

Afin de pouvoir comparer le spectre obtenu lors de la carbonatation avec les différents produits de réaction et formes cristallines, la première étape de l'étude a été d'établir les spectres de référence :

- Figure 3.4 : le réactif, la suspension d'hydroxyde de calcium à  $150\text{ g.L}^{-1}$

### Chapitre 3 Etude in situ par spectroscopie Raman de la précipitation de carbonate de calcium par carbonatation

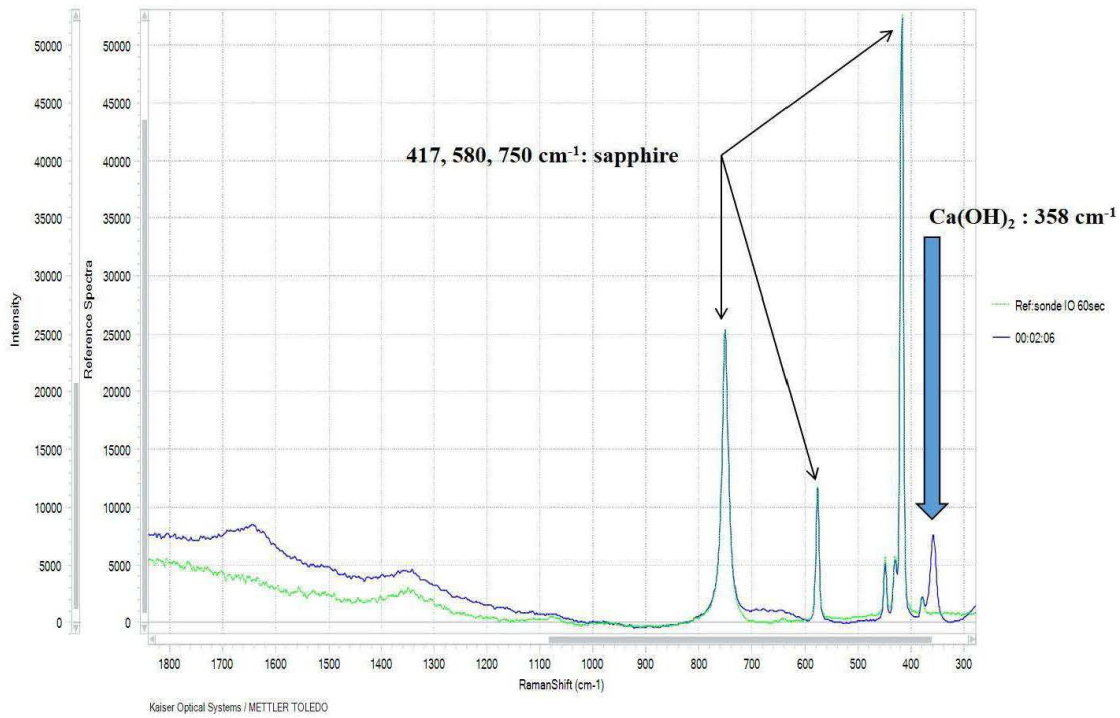


Figure 3.4 – Spectre Raman de l'hydroxyde de calcium dans le milieu réactionnel

– Figure 3.5 : la calcite pure, fournie par notre partenaire industriel Solvay Spécialités France

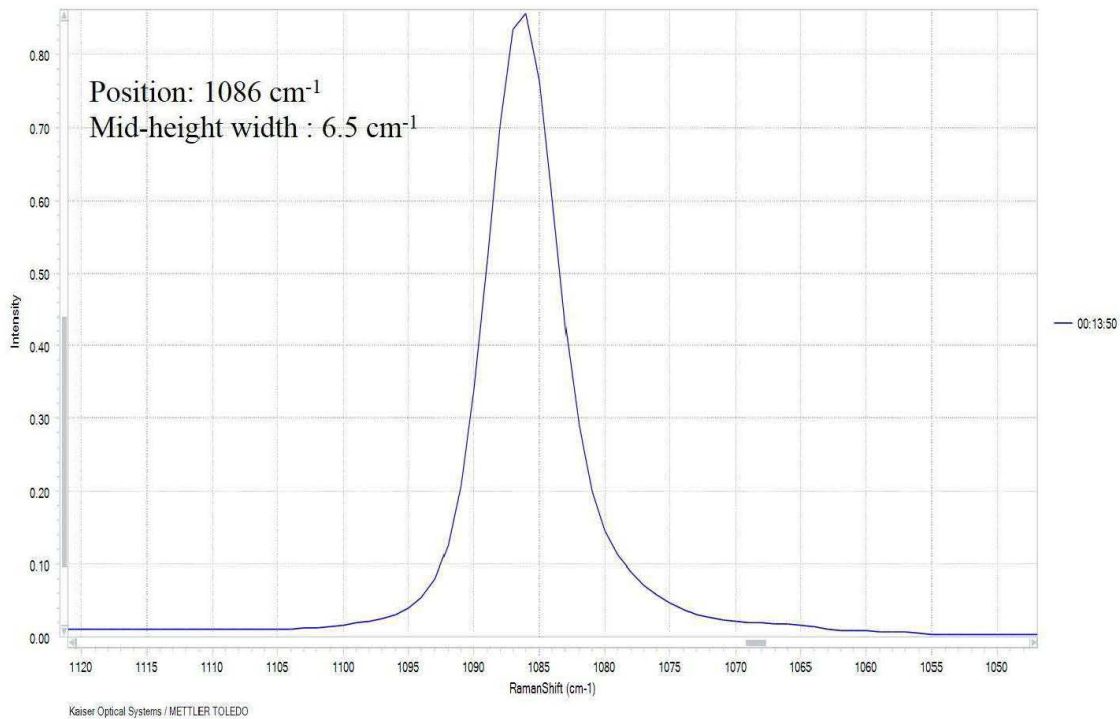


Figure 3.5 – Spectre Raman de la calcite



- Figure 3.6 : la vaterite, produite en paillasse selon le protocole expérimental décrit par Dandeu et al. (2006)

Mode opératoire de synthèse de la vaterite

- dans un bécher neuf thermostaté à 20 °C, on prépare 250 mL d'une solution de  $CaCl_2$  à 0,025 M et NaCl à 5 M,
- dans un autre bécher neuf, on prépare une solution de  $Na_2CO_3$  à 0,0625, M
- on verse rapidement 10 mL de la solution de  $Na_2CO_3$  dans le bécher contenant la solution de  $CaCl_2$  et NaCl,
- le bécher est laissé sous agitation deux minutes,
- le précipité est ensuite filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu et enfin séché à l'air ambiant.

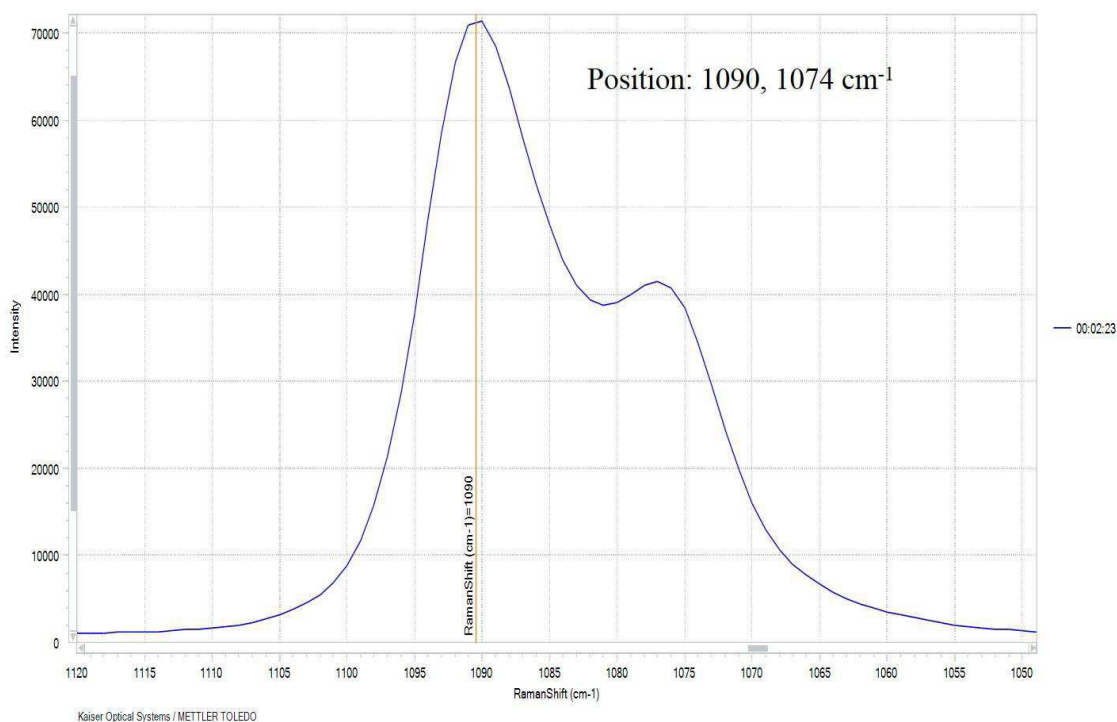


Figure 3.6 – Spectre Raman de la vaterite

## Chapitre 3 Etude in situ par spectroscopie Raman de la précipitation de carbonate de calcium par carbonatation

- Figure 3.7 : le carbonate de calcium amorphe, produit en paillasse selon le protocole expérimental décrit par Koga et al. (1998)

### Mode opératoire de synthèse du carbonate de calcium amorphe (ACC)

- dans un bécher neuf, on prépare 50 mL d'une solution de  $Na_2CO_3$  à 0,1 M,
- on ajuste ensuite le pH avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,2 M jusqu'à une valeur de 12,8,
- dans un autre bécher neuf, on prépare 50 mL d'une solution de  $CaCl_2$  à 0,1 M,
- on place ces deux solutions pendant 1 heure au réfrigérateur,
- après une heure, on ajoute rapidement la solution de  $CaCl_2$  dans la solution de  $Na_2CO_3$  à pH ajusté,
- le précipité est conservé en suspension pour éviter la transformation en calcite lors de la filtration du séchage.

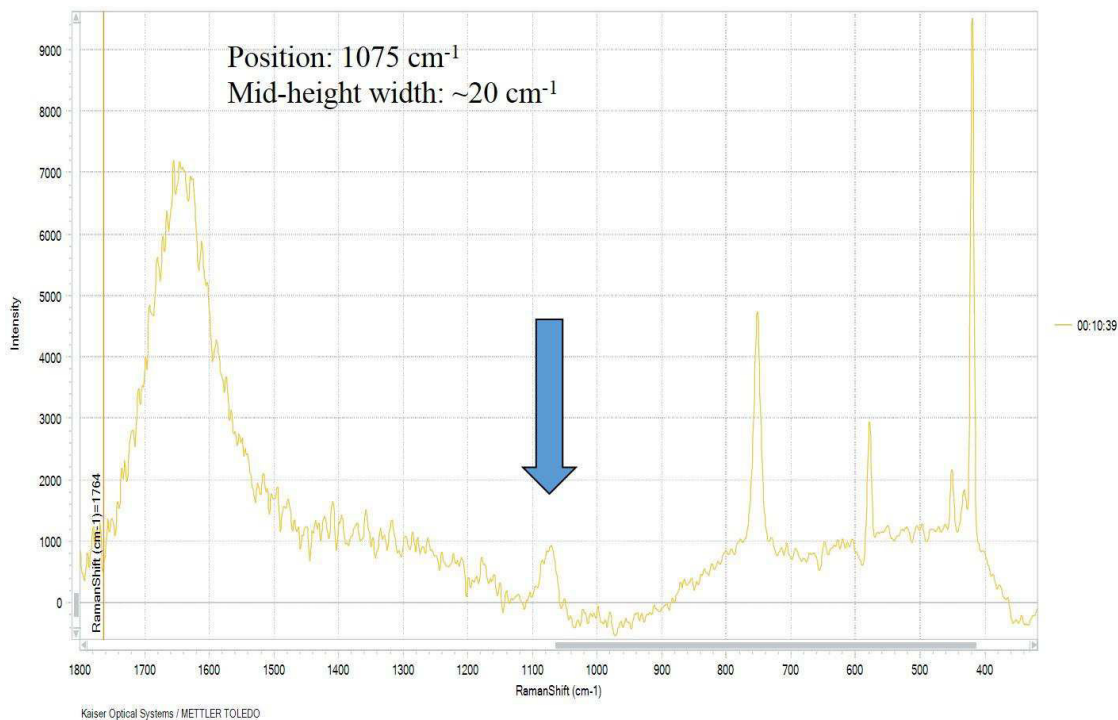


Figure 3.7 – Spectre Raman du carbonate de calcium amorphe (ACC)

### 3.4.2 Suivi de la cinétique de carbonatation

Après avoir établi les spectres de référence, deux carbonatations successives sont réalisées afin de vérifier la répétabilité de la mesure ainsi que d'observer la cinétique de la réaction (Figure 3.8 and Figure 3.9). On peut voir sur la Figure 3.8 que les deux réactions sont parfaitement répétables, à 2 minutes près. Sur la Figure 3.8 ainsi que la Figure 3.9, on peut voir l'évolution des deux produits principaux : la chaux et la calcite qui sont respectivement consommée et produite. La Figure 3.8 donne également des informations importantes sur la largeur du pic de la calcite. Au début de la carbonatation, le pic est brouillé lors de la phase gel, ce qui montre un comportement anormal du pic de la calcite pendant ces minutes de réaction. D'autre part, la largeur de la bande de la calcite diminue fortement en fin de carbonatation.

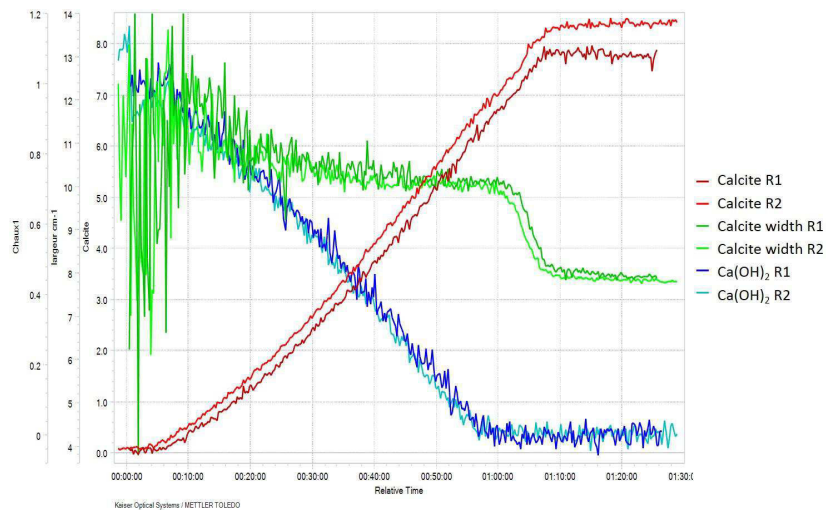


Figure 3.8 – Spectre Raman de  $Ca(OH)_2$  et de la calcite durant la carbonatation

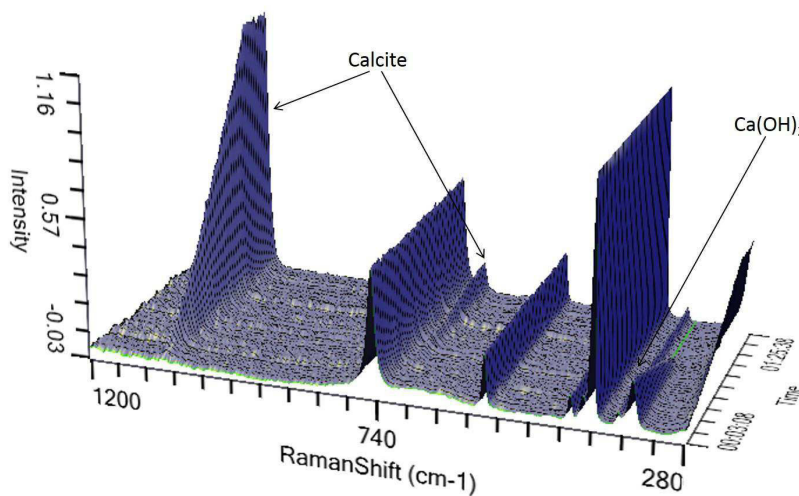


Figure 3.9 – Spectre Raman 3D de  $Ca(OH)_2$  et de la calcite durant la carbonatation

## 3.5 Discussion

### 3.5.1 La phase gel

Afin d'étudier plus en détail le phénomène de formation de la phase gel, nous concentrons l'analyse de la prochaine carbonatation sur les premières minutes de réaction et le temps d'acquisition de la sonde est augmenté pour diminuer le rapport signal sur bruit obtenu (Figure 3.10).

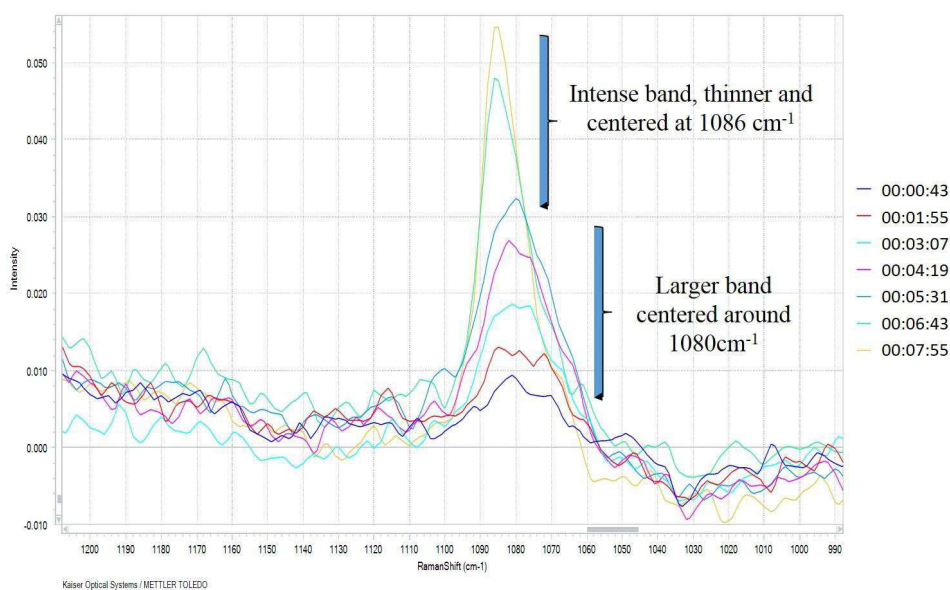


Figure 3.10 – Spectre Raman de la calcite pendant la phase gel

On peut clairement observer que lors des premières minutes de réaction, il y a un pic large centré vers  $1080\text{ cm}^{-1}$  qui se transforme rapidement en un pic beaucoup plus fin centré vers  $1086\text{ cm}^{-1}$ . En comparant ce spectre avec celui du carbonate de calcium amorphe, on peut conclure que c'est ce composé qui est présent lors de la phase gel en début de carbonatation. En effet, de manière générale, les formes amorphes ont des propriétés collantes qui peuvent les amener à jouer le rôle de liant. Dans notre cas, il semble que le carbonate de calcium amorphe serve de liant entre les particules d'hydroxyde de calcium, provoquant la formation d'un gel.

### 3.5.2 Présence d'une autre forme lors de la carbonatation

Le suivi in situ par spectroscopie Raman de la réaction est riche en informations et ce particulièrement si l'on s'attarde sur l'évolution de la largeur du pic de calcite au cours de la réaction (Figure 3.11).

On remarque sur la Figure 3.11 que la largeur du pic de calcite diminue fortement en fin de carbonatation. La courbe de la largeur du pic semble en effet suivre l'évolution de celle du pH au cours de la réaction.

Si l'on réexamine d'autre part la Figure 3.12, on se rend compte que la chute du pH, qui coïncide avec la disparition de l'espèce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ne correspond pourtant pas à l'arrêt

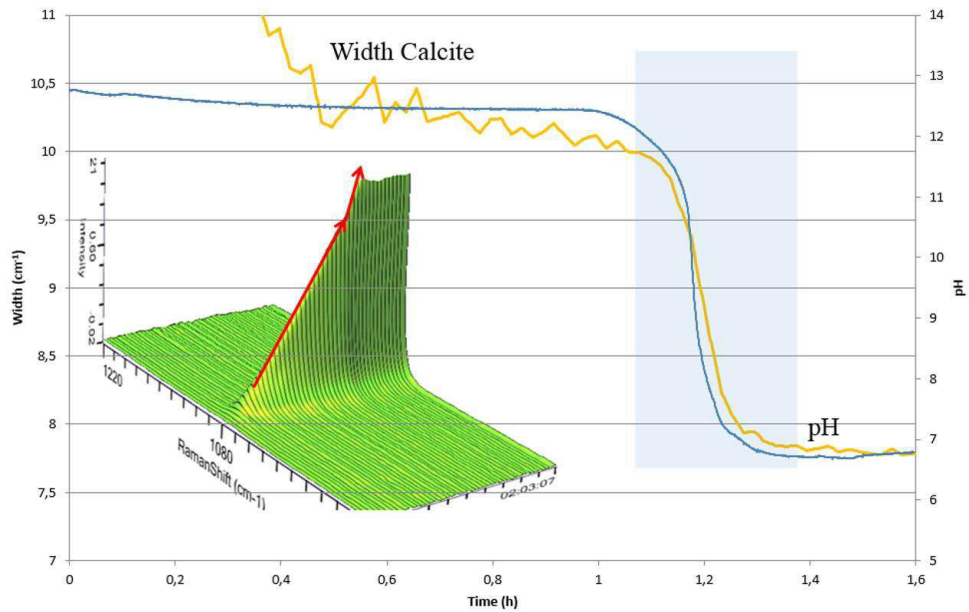


Figure 3.11 – Largeur du pic de la calcite en fin de carbonatation

de production de  $CaCO_3$ . Effectivement, la Figure 3.11 montre que la production de CCP continue d'augmenter et on observe un changement de pente au niveau du pic de la calcite.

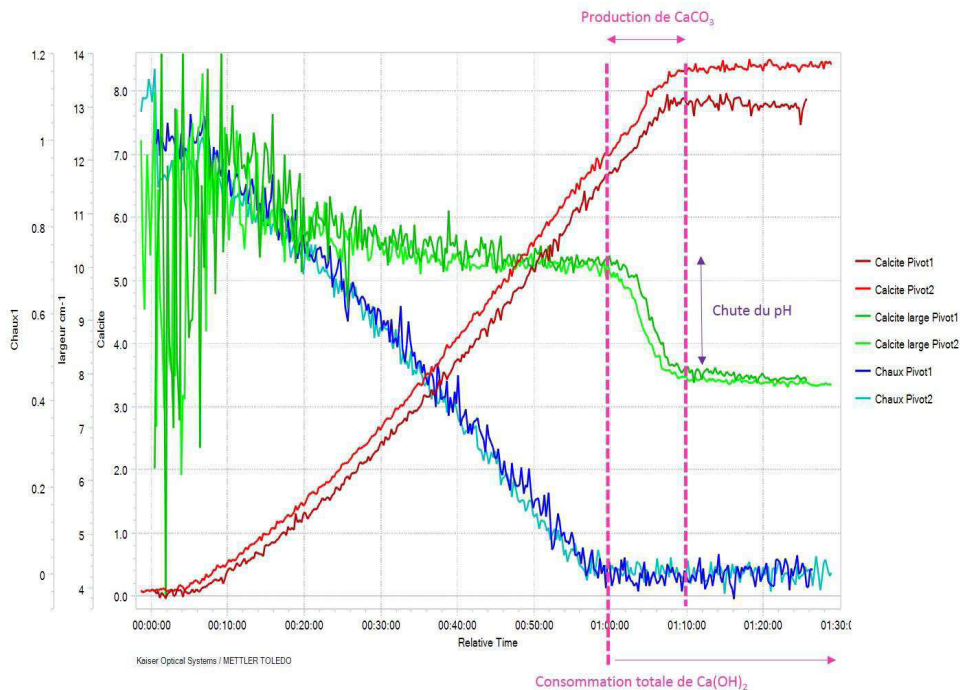


Figure 3.12 – Spectre Raman annoté de  $Ca(OH)_2$  et de la calcite durant la carbonatation

Cette diminution importante de la largeur du pic de la calcite entre 60 et 80 minutes indique ainsi qu'une espèce a disparu pour se transformer en calcite sous l'effet d'une chute de

pH importante.

Cette espèce pourrait s'apparenter à un sel basique : le carbonate de calcium basique (BCC). Ce composé est une forme hybride entre le carbonate de calcium et l'hydroxyde de calcium, dont la formule est :  $2CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ . Il apparaît lorsque les conditions de réaction sont très basiques ( $pH > 12$ ). Des brevets (Wise, 2001) ou publications (Subramanian et al., 2007) évoquent la synthèse de carbonate de calcium basique dans des conditions similaires à une carbonatation.

La présence de ce composé peut ainsi expliquer l'augmentation de la quantité de calcite lorsque le pH tombe en fin de réaction : le BCC se transforme en calcite et relargue de l'hydroxyde de calcium avec l'acidification du milieu. En plus des deux molécules de calcite que le BCC relargue, l'hydroxyde de calcium remis en solution est transformé lui aussi en calcite par le gaz qui continue d'être injecté. Ce phénomène a comme conséquence directe de prolonger, voire même d'accélérer (3 molécules de calcite produites pour une molécule de BCC consommée) la production de calcite même après la disparition de l'hydroxyde de calcium. Malheureusement, les informations dans la littérature sont encore rares sur le BCC et nous n'avons pas pu trouver ni établir de spectre Raman de ce composé pour le comparer à nos résultats.

Bien que la largeur du pic de la calcite ait nettement diminué avec la chute du pH et la consommation du BCC, la Figure 3.13 montre que la largeur du pic en fin de carbonatation n'est pourtant toujours pas celle de la calcite pure.

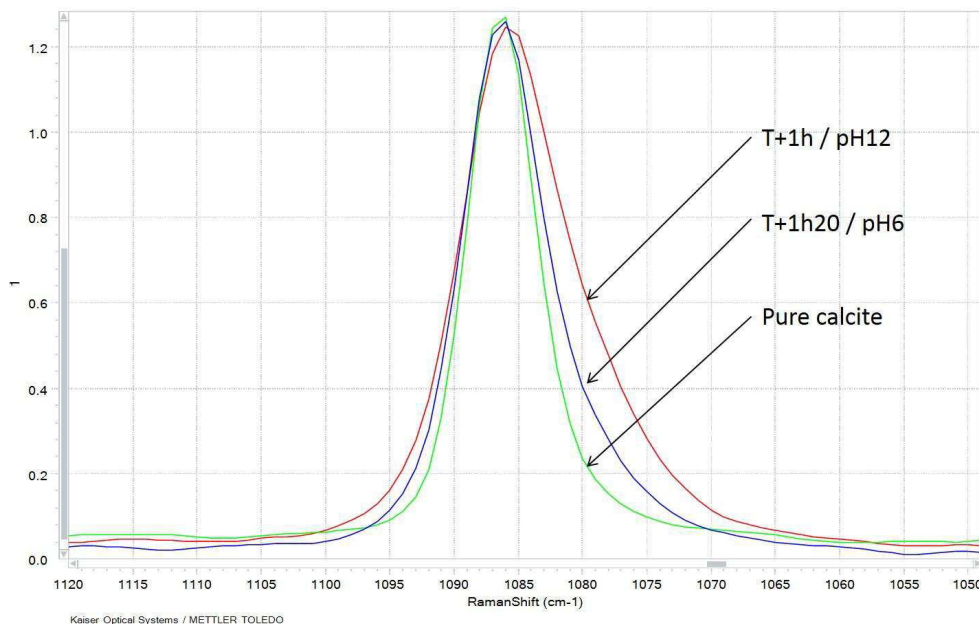


Figure 3.13 – Pic de la calcite à différents temps de réaction

De plus, si l'on prolonge l'analyse par spectroscopie Raman pendant la nuit qui suit la carbonatation, on remarque (Figure 3.14) que la largeur du pic de la calcite continue de diminuer légèrement.

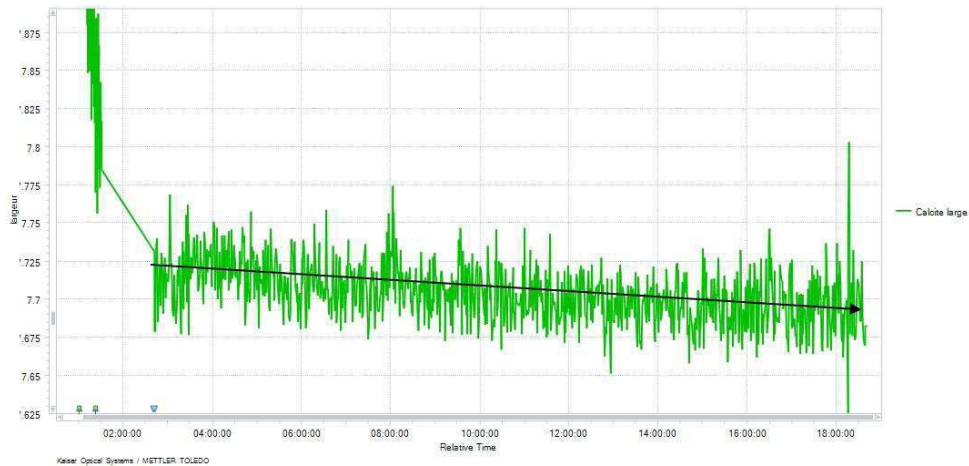


Figure 3.14 – Largeur du pic de la calcite pendant une nuit après une carbonatation

Il pourrait s'agir d'une petite quantité de vaterite qui se transforme très lentement en calcite et qui disparaît lors de l'étape de filtration et séchage. Effectivement, si l'on superpose les spectres de la calcite et de la vaterite (Figure 3.15), ce polymorphe pourrait être responsable de l'élargissement du pic de la calcite bien que le pic de la calcite soit surtout élargi vers les longueurs d'onde entre  $1080-1070 \text{ cm}^{-1}$  alors que le pic le plus intense de la vaterite est de l'autre côté de l'échelle du spectre, à  $1090 \text{ cm}^{-1}$ . La présence résiduelle de vaterite reste toutefois l'hypothèse la plus plausible pour expliquer, qu'en fin de carbonatation, le pic de la calcite soit légèrement plus large que celui de la calcite pure.

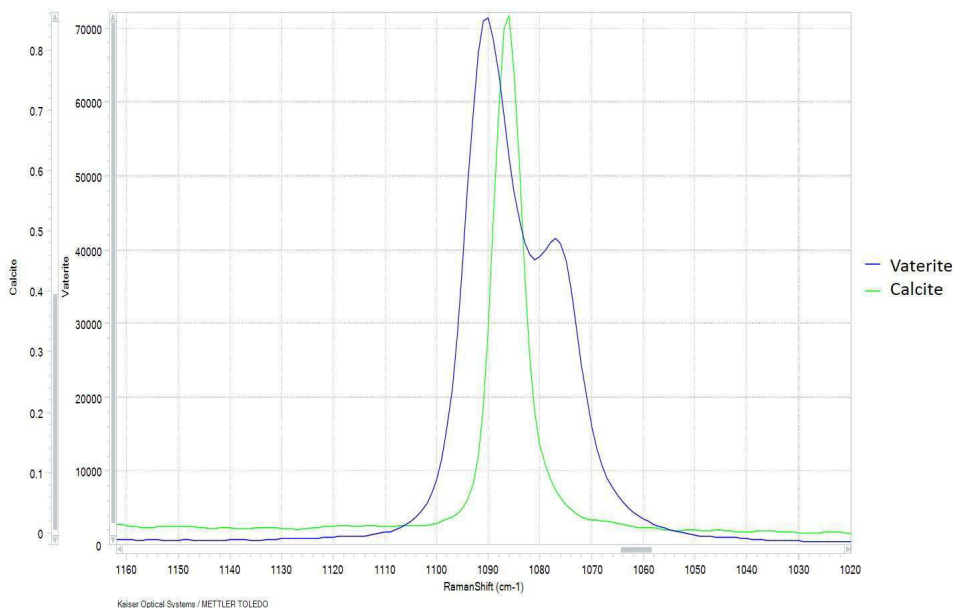


Figure 3.15 – Superposition des spectres Raman de la calcite et de la vaterite

## Conclusion

Bien qu'il existe peu de publications sur l'identification des polymorphes du carbonate de calcium lors de la carbonatation d'une suspension de chaux, les rares études présentes dans la littérature se contredisent : certaines n'évoquent que la présence de calcite alors que d'autres montrent l'existence de carbonate de calcium amorphe. Pour se libérer de toutes les contraintes de changement de formes cristallines par des opérations de prélèvement, filtration et séchage, nous avons opté pour la spectroscopie Raman in situ.

Cette technologie permet en effet d'identifier une phase minérale à partir de mesures d'énergie vibrationnelle. Etant sensible aux petites structures, la spectroscopie Raman fournit des informations de natures différentes et peut entre autre mettre en évidence les systèmes amorphes.

Le but de ce chapitre était donc d'étudier et de déterminer l'évolution des espèces mises en jeu lors de la carbonatation. Pour suivre la réaction, nous avons utilisé une sonde in situ de spectroscopie Raman fournie par la société Kaiser Optical Systems. Les résultats ont montré la présence de carbonate de calcium amorphe durant les premières minutes de réaction, qui joue alors le rôle de liant entre les particules d'hydroxyde de calcium et mène à la formation du gel.

Lors de la suite de la réaction, les spectres ont révélé la présence d'autres formes cristallines en plus de la calcite. Dans notre cas, la difficulté d'identifier ces formes réside dans le fait que ces composés supplémentaires ont des spectres très similaires à celui de la calcite. En effet, leurs spectres se superposent donnant lieu à un pic résultant plus large que celui de la calcite pure durant toute la réaction. En fin de réaction, une diminution rapide de la largeur du pic de la calcite est observée lors de la chute du pH. En ce qui nous concerne, la seule forme cristalline ayant la propriété d'être stable en milieu fortement basique mais rapidement détruite en pH faiblement basique ou neutre est un sel basique. Au vu de la composition du milieu, il s'agit vraisemblablement du carbonate de calcium basique. La présence de ce composé durant une carbonatation sous les mêmes conditions est d'ailleurs reportée par d'autres travaux de recherches.

Nous avons également observé que le pic de la calcite en fin de réaction reste plus large que celui de la calcite pure. L'analyse par spectroscopie Raman durant une nuit suivant la carbonatation (sans bullage de gaz donc sans réaction chimique) montre que la largeur du pic continue de diminuer très lentement jusqu'à approcher celle de la calcite pure. Nous pensons que ce phénomène est dû à la présence d'une petite quantité de vaterite qui se transforme lentement en calcite.



## Références

- Carmona, J. G., Morales, J. G., Sainz, J. F., Loste, E., C., R. R., 2004. The mechanism of precipitation of chain-like calcite. *Journal of Crystal Growth* 262 (1-4), 479–489.
- Dandeu, A., Humbert, B., Carteret, C., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J. M., 2006. Raman spectroscopy - a powerful tool for the quantitative determination of the composition of polymorph mixtures : Application to caco3 polymorph mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 29 (2), 221–225.
- Gerbier, M., 2008. Synthèse de carbonate de calcium précipité par carbonatation de lait de chaux : étude de l'agregation et de la dispersion des particules. These, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Jones, A. G., Hostomsky, J., Zhou, L., 1992. On the effect of liquid mixing rate on primary crystal size during the gas-liquid precipitation of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science* 47 (13-14), 3817–3824.
- Koga, N., Nakagoe, Y. Z., Tanaka, H., 1998. Crystallization of amorphous calcium carbonate. *Thermochim. Acta* 318 (1-2), 239–244.
- Krammer, G., Gasparin, G., Staudinger, G., Niederkofler, R., 2002. Formation of calcium carbonate sub-micron particles in a high shear stress three-phase reactor. *Particle & Particle Systems Characterization* 19 (5), 348–353.
- Matsushita, I., Hamada, Y., Moriga, T., Ashida, T., Nakabayashi, I., 1996. Synthesis of vaterite by carbonation process in aqueous system. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (11), 1081–1084.
- Ricaud, M., 2004. Etude et Contrôle du processus d'agregation des particules de carbonate de calcium au cours du procédé de synthèse par carbonatation. These, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Subramanian, R., Fordsmann, H., Paulapuro, H., 2007. Precipitated calcium carbonate (pcc) cellulose composite fillers ; effect of pcc particle morphology on the production and properties of uncoated fine paper. *BioResources* 2 (1), 91–105.
- Uebo, K., Yamazaki, R., Yoshida, K., 1992. Precipitation mechanism of calcium carbonate fine particles in a three-phase reactor. *Advanced Powder Technology* 3 (1), 71–79.
- Wei, S. H., Mahuli, S. K., Agnihotri, R., Fan, L. S., 1997. High surface area calcium carbonate : Pore structural properties and sulfation characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (6), 2141–2148.
- Wise, K., nov 2001. Multifaceted spheres of calcium carbonate. US Patent 6,312,659.
- Xiang, L., Xiang, Y., Wang, Z., Jin, Y., 2002. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. *Powder Technology* 126 (2), 129–133.



## CHAPITRE 4

Etude du transfert de matière  
gaz-liquide de la réaction de  
carbonatation



# Chapitre 4

## Etude du transfert de matière gaz-liquide de la réaction de carbonatation

Lors de l'étude par plan d'expériences, le débit de gaz et la vitesse d'agitation se sont révélés avoir un effet significatif sur le diamètre médian des agglomérats, indiquant ainsi l'importance de ces deux paramètres lors de la réaction de précipitation et du phénomène d'agglomération. En effet, l'énergie injectée dans un système est un élément clé et tout particulièrement dans le cas d'une réaction gaz-liquide telle que la carbonatation. Ce chapitre présente ainsi l'étude du transfert gaz-liquide qui a lieu au sein du réacteur en s'appuyant sur une étude hydrodynamique du réacteur de l'installation pilote.

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Energie spécifique totale injectée dans le système . . . . .</b>	<b>123</b>
4.1.1	Energie spécifique injectée par bullage de gaz . . . . .	123
4.1.2	Energie spécifique injectée par agitation mécanique . . . . .	124
<b>4.2</b>	<b>Corrélation expérimentale de la perte de puissance transmise par bullage . . . . .</b>	<b>129</b>
4.2.1	Corrélation de Michel et Miller . . . . .	129
4.2.2	Corrélation de Nagata . . . . .	129
4.2.3	Corrélation pour le carbonateur . . . . .	130
<b>4.3</b>	<b>Coefficient de transfert de matière <math>k_L a</math> . . . . .</b>	<b>134</b>
4.3.1	Notions théoriques . . . . .	134
4.3.2	Calcul du nombre de Hatta et détermination du régime de réaction . . . . .	135
4.3.3	Détermination du coefficient de transfert de matière $k_L a$ . . . . .	136
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>142</b>
	<b>Références . . . . .</b>	<b>143</b>

---



Les milieux réactionnels polyphasiques sont des systèmes complexes de par leur comportement physico-chimique mais également par l'impact qu'ils peuvent générer sur le procédé lui-même. Dès les premières publications sur le génie de la réaction chimique (Trambouze et al., 1984), le mélange et surtout le comportement des systèmes polyphasiques en réponse à l'énergie injectée dans les systèmes étaient étudiés. La connaissance des phénomènes énergétiques est un enjeu d'importance pour les industriels puisque l'énergie injectée dans un système est directement liée au coût énergétique de l'installation, qui peut augmenter de façon drastique si elle n'est pas maîtrisée.

L'une des observations les plus marquantes pour les milieux réactionnels aérés (injection de gaz dans une phase continue) est notamment la perte de l'énergie transmise au fluide par agitation qui peut atteindre dans certains cas 70 %.

D'un point de vue pratique, l'énergie injectée dans le système, que ce soit par le mobile d'agitation ou le bullage d'un gaz, intervient dans deux aspects de notre étude :

- dans le phénomène d'agglomération via le taux de cisaillement,
- dans la productivité via le transfert de matière.

## 4.1 Energie spécifique totale injectée dans le système

Dans le cas du procédé de carbonatation, le fluide est mélangé grâce à une énergie qui a deux sources différentes :

- le mobile d'agitation qui est entraîné mécaniquement par un moteur,
- le bullage du gaz au travers de la suspension.

Ainsi l'énergie spécifique totale injectée dans notre système ( $\epsilon$ ) est la somme de deux contributions :

$$\epsilon(W.kg^{-1}) = \epsilon_M + \epsilon_G \quad (4.1)$$

avec :

- l'énergie spécifique injectée par agitation mécanique  $\epsilon_M$ ,
- l'énergie spécifique injectée par bullage du gaz  $\epsilon_G$ .

### 4.1.1 Energie spécifique injectée par bullage de gaz

L'énergie spécifique injectée par le bullage du gaz  $\epsilon_G$  est directement reliée à la puissance transmise par le gaz lors de sa traversée du réacteur  $P_G$  (équation 4.2) :

$$\epsilon_G(W.kg^{-1}) = \frac{P_G}{\rho V} \quad (4.2)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la suspension et  $V$  son volume.

La puissance  $P_G$  se calcule grâce au débit  $Q_{gaz}$  et à la pression hydrostatique  $\Delta p$  de la suspension selon la formule 4.3 :

$$P_G = Q_{gaz}\Delta p = Q_{gaz}\rho gh \quad (4.3)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ) et  $h$  la hauteur de liquide dans le réacteur.

Ainsi :

$$\epsilon_G = \frac{P_G}{\rho V} = \frac{Q_{\text{gaz}} \rho g h}{\rho V} = \frac{v S g h}{S h} = v g \quad (4.4)$$

où  $v$  est la vitesse superficielle du gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et  $S$  la section du réacteur.

### 4.1.2 Energie spécifique injectée par agitation mécanique

De la même façon que pour le bullage du gaz, l'énergie spécifique injectée par agitation mécanique  $\epsilon_M$  est directement reliée à la puissance transmise par le mobile dans le système soumis au bullage du gaz  $P_{LG}$  (équation 4.5) :

$$\epsilon_M (\text{W.kg}^{-1}) = \frac{P_{LG}}{\rho V} \quad (4.5)$$

La détermination de la valeur de  $P_{LG}$  ne peut se faire que grâce à une étude hydrodynamique du réacteur. En effet, le bullage de gaz faisant nettement diminuer la puissance transmise au fluide, il faut quantifier cette diminution en déterminant le rapport  $P_{LG}/P_L$  en fonction du débit de gaz où  $P_L$  est la puissance transmise au fluide par agitation mécanique lorsque celui-ci n'est pas soumis au bullage (équation 4.6) :

$$P_L = N_p N^3 D_A^5 \rho \quad (4.6)$$

où :

- $N_p$  est le nombre de puissance pour un mobile de type Scaba :  $N_p = 1,7$  (Handbook of Industrial Mixing),
- $N$  est la vitesse de rotation du mobile d'agitation,
- $D_A$  est le diamètre du mobile d'agitation.

Pour déterminer la puissance  $P_{LG}$  transmise à la suspension par le mobile d'agitation, il est nécessaire de mesurer le couple du moteur d'agitation dans plusieurs configurations :

- à vide,
- en présence de la suspension, sans bullage (expérience appelée « en eau »),
- en présence de la suspension, avec bullage.

On mesure ainsi, le couple du moteur, en fonction du débit de gaz et de la vitesse d'agitation (Tableau 4.1 et 4.2).



Couple à vide							
N ( $min^{-1}$ )	100	200	300	400	500	600	700
Couple (N.cm)	7	10	10,5	11	11	13	15
Couple en eau							
N ( $min^{-1}$ )	100	200	300	400	500	600	700
Couple (N.cm)	11	12	12	15	17,5	21	23

Tableau 4.1 – Mesure du couple du moteur d’agitation à vide et en eau sans bullage

Q ( $NL.min^{-1}$ )	$N(min^{-1})$							
	100	200	300	400	500	600	700	
10	12	12	12	13,5	15	16,5	18	
20	10	11	11	13	15	16	17,5	
30	10	11	11	13	14	15,5	17	
40	10	10	11	13	14	15,5	16,5	
50	10	10	10	12	14	15	16,5	

Tableau 4.2 – Mesure du couple du moteur d’agitation en eau avec bullage

Il est alors possible de calculer, en fonction du débit de gaz et de la vitesse d'agitation, le rapport de la puissance  $P_{LG}$  obtenue avec bullage, sur la puissance  $P_L$  obtenue sans bullage (Tableau 4.3 et Figure 4.1) puisque les valeurs du couple et de la puissance sont reliées par la formule suivante :

$$P = CN \tag{4.7}$$

		Valeurs expérimentales du rapport $P_{LG}/P_L$						
		100	200	300	400	500	600	700
$Q \text{ (NL.min}^{-1}\text{)}$	$N \text{ (min}^{-1}\text{)}$							
	10	-	-	-	0,63	0,62	0,44	0,38
	20	0,75	0,50	0,50	0,50	0,62	0,38	0,31
	30	0,75	0,50	0,50	0,50	0,46	0,31	0,25
	40	0,75	-	0,50	0,50	0,46	0,31	0,19
50	0,75	-	-	0,25	0,46	0,25	0,19	

Tableau 4.3 – Valeurs expérimentales du rapport  $P_{LG}/P_L$

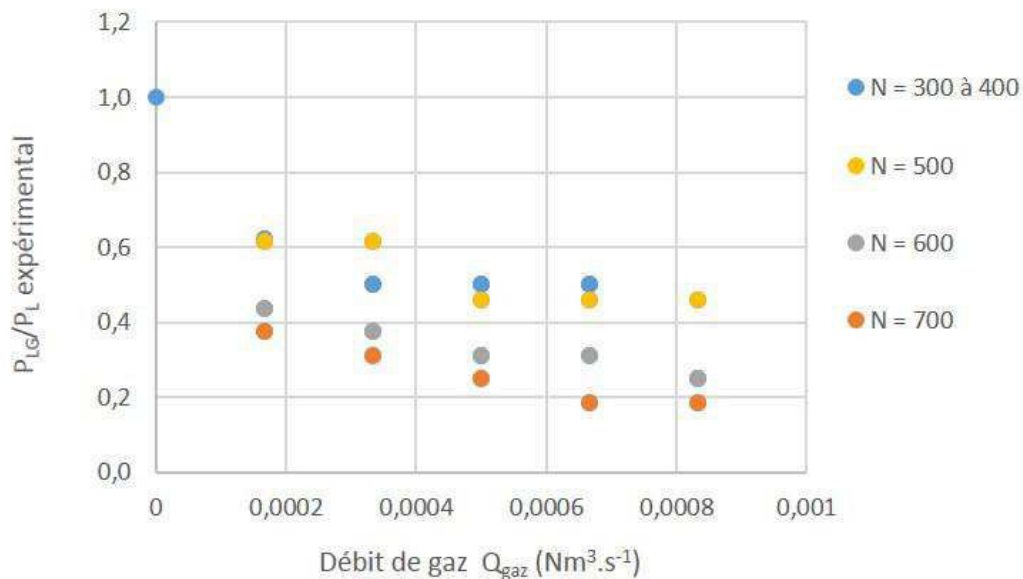


Figure 4.1 – Rapport  $P_{LG}/P_L$  en fonction du débit de gaz et de la vitesse d'agitation ( $N$  en  $\text{min}^{-1}$ )

La Figure 4.1 confirme qu'il existe bien une diminution de la puissance injectée dans le système lorsque l'on augmente le débit de gaz. Toutefois, on remarque également une très forte dépendance du rapport  $P_{LG}/P_L$  en fonction de la vitesse d'agitation.

Grâce aux mesures précédentes, il est possible de déterminer l'énergie spécifique totale injectée dans le système. Prenons l'exemple de la réaction de référence et rappelons que :

- $Q_{gaz} = 30 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 500 \text{ min}^{-1}$
- $D_A = 70 \text{ mm}$
- $D_T$  diamètre interne du réacteur pilote = 120 mm

Calcul de l'énergie spécifique injectée par bullage du gaz

$$\epsilon_G = vg = 0,048 * 9,81 = 0,474 \text{ W.kg}^{-1} \quad (4.8)$$

Calcul de l'énergie spécifique injectée par agitation mécanique

La valeur de  $P_L$  est calculée pour un mobile d'agitation et cette valeur est multipliée par 2 dans le calcul de l'énergie spécifique  $\epsilon_M$  pour prendre en compte le fait que l'installation dispose de deux mobiles d'agitation.

$$P_L = N_p N^3 D_A^5 \rho = 1,7 * 8,33^3 * 0,07^5 * 1068 = 1,77 \text{ W} \quad (4.9)$$

On obtient pour  $\epsilon_M$  :

$$\epsilon_M = 2 \left( \frac{P_{LG}}{\rho V} \right) = 2 \left( \frac{P_{LG}}{P_L} \right) P_L \left( \frac{1}{\rho V} \right) = 2 * 0,46 * 1,77 * \frac{1}{1068 * 0,004} = 0,382 \text{ W.kg}^{-1} \quad (4.10)$$

Calcul de l'énergie spécifique totale injectée

Finalement, l'énergie spécifique totale injectée pour l'expérience de référence se calcule en sommant les deux contributions précédentes :

$$\epsilon = \epsilon_M + \epsilon_G = 0,382 + 0,474 = 0,856 \text{ W.kg}^{-1} \quad (4.11)$$

Le calcul des valeurs expérimentales de l'énergie spécifique en fonction du débit de gaz et de la vitesse d'agitation est également réalisé pour l'ensemble des expériences. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.4.

Chapitre 4 Etude du transfert de matière gaz-liquide de la réaction de carbonatation

$Q_{gaz}$	N	$v$	$\frac{P_{LG}}{P_L} exp$	$P_L$	$P_{LG} exp$	$\epsilon_M$	$\epsilon_G$	$\epsilon$
$NL.min^{-1}$	$min^{-1}$	$m.s^{-1}$	-	W	W	$W.kg^{-1}$	$W.kg^{-1}$	$W.kg^{-1}$
20	300	0,0322	0,500	0,381	0,191	0,089	0,316	0,405
30	300	0,0483	0,500	0,381	0,191	0,089	0,474	0,563
40	300	0,0644	0,500	0,381	0,191	0,089	0,632	0,721
10	400	0,0161	0,625	0,904	0,565	0,265	0,158	0,422
20	400	0,0322	0,500	0,904	0,452	0,212	0,316	0,527
30	400	0,0483	0,500	0,904	0,452	0,212	0,474	0,685
40	400	0,0644	0,500	0,904	0,452	0,212	0,632	0,843
50	400	0,0805	0,250	0,904	0,226	0,106	0,789	0,895
10	500	0,0161	0,615	1,766	1,087	0,509	0,158	0,667
20	500	0,0322	0,615	1,766	1,087	0,509	0,316	0,825
30	500	0,0483	0,462	1,766	0,815	0,382	0,474	0,855
40	500	0,0644	0,462	1,766	0,815	0,382	0,632	1,013
50	500	0,0805	0,462	1,766	0,815	0,382	0,789	1,171
10	600	0,0161	0,438	3,051	1,335	0,625	0,158	0,783
20	600	0,0322	0,375	3,051	1,144	0,536	0,316	0,851
30	600	0,0483	0,313	3,051	0,954	0,446	0,474	0,920
40	600	0,0644	0,313	3,051	0,954	0,446	0,632	1,078
50	600	0,0805	0,250	3,051	0,763	0,357	0,789	1,147
10	700	0,0161	0,375	4,846	1,817	0,851	0,158	1,009
20	700	0,0322	0,313	4,846	1,514	0,709	0,316	1,025
30	700	0,0483	0,250	4,846	1,211	0,567	0,474	1,041
40	700	0,0644	0,188	4,846	0,909	0,425	0,632	1,057
50	700	0,0805	0,188	4,846	0,909	0,425	0,789	1,215

Tableau 4.4 – Valeurs expérimentales de l'énergie spécifique totale injectée

## 4.2 Corrélation expérimentale de la perte de puissance transmise par bullage

Pour la modélisation du transfert de matière et l'extrapolation à l'échelle industrielle, il peut être intéressant d'avoir une expression du rapport  $P_{LG}/P_L$  en fonction des caractéristiques du réacteur. Dans le paragraphe précédent, la Figure 4.1 montrait que le rapport  $P_{LG}/P_L$  dépendait fortement du débit de gaz mais également de la vitesse d'agitation. Nous avons donc testé plusieurs corrélations proposées par divers auteurs, prenant en compte ces deux paramètres.

L'ensemble des valeurs numériques exploitées dans ce chapitre sont reportées dans le Tableau 4.5 en fin de chapitre.

### 4.2.1 Corrélation de Michel et Miller

Michel et Miller (1962) proposent une corrélation donnant le rapport  $P_{LG}/P_L$  en fonction, entre autres, de la vitesse d'agitation et du débit de gaz :

$$P_{LG} = K \left( \frac{P_L^2 N D_A^3}{Q_{gaz}^{0,56}} \right)^{0,45} \quad (4.12)$$

Toutefois, le diagramme de parité (Figure 4.2) indique que cette corrélation ne décrit pas de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux.

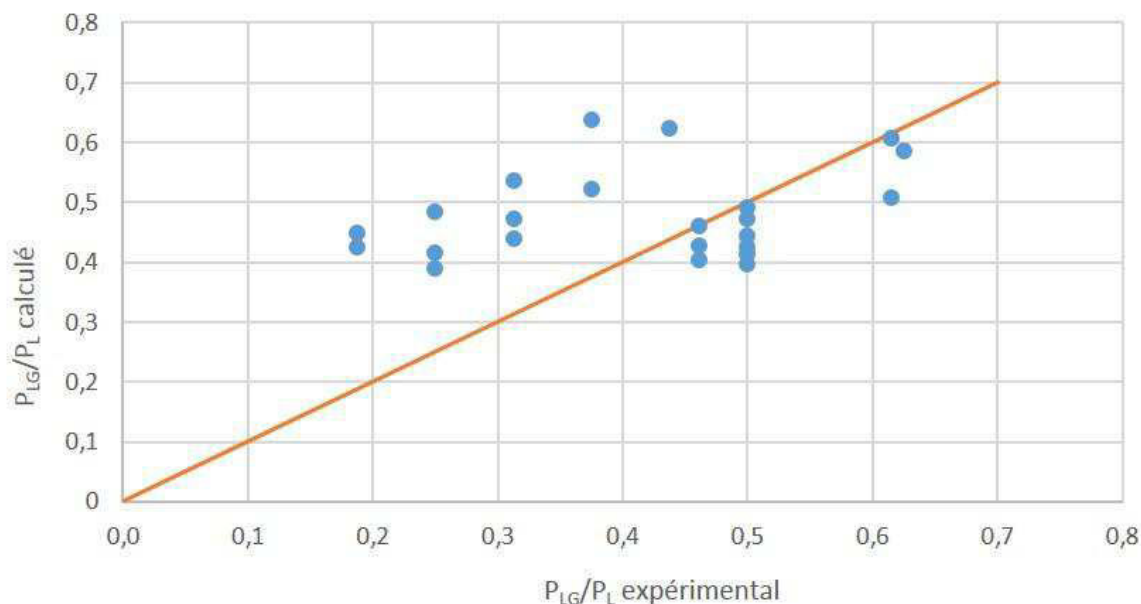


Figure 4.2 – Diagramme de parité pour la corrélation de Michel et Miller (1962)

### 4.2.2 Corrélation de Nagata

Nagata (1975) propose quant à lui une corrélation de type exponentielle prenant en compte

divers nombres adimensionnels, notamment le nombre d'aération  $Na$  et le nombre de Froude  $Fr$  :

$$Na = \frac{Q_{gaz}}{ND_A^3} \quad Fr = \frac{D_A N^2}{g} \quad (4.13)$$

et :

$$\frac{P_{LG}}{P_L} = \exp \left[ -442 \left( \frac{D_A}{D_T} \right)^{4,38} \left( \frac{D_A^2 N \mu}{\rho} \right)^{0,115} \left( \frac{D_A N^2}{g} \right)^{1,96} \frac{D_A}{D_T} \left( \frac{Q_{gaz}}{ND_A^3} \right) \right] \quad (4.14)$$

Là encore, le diagramme de parité (Figure 4.3) indique que cette corrélation ne décrit pas non plus de manière adéquate nos résultats expérimentaux.

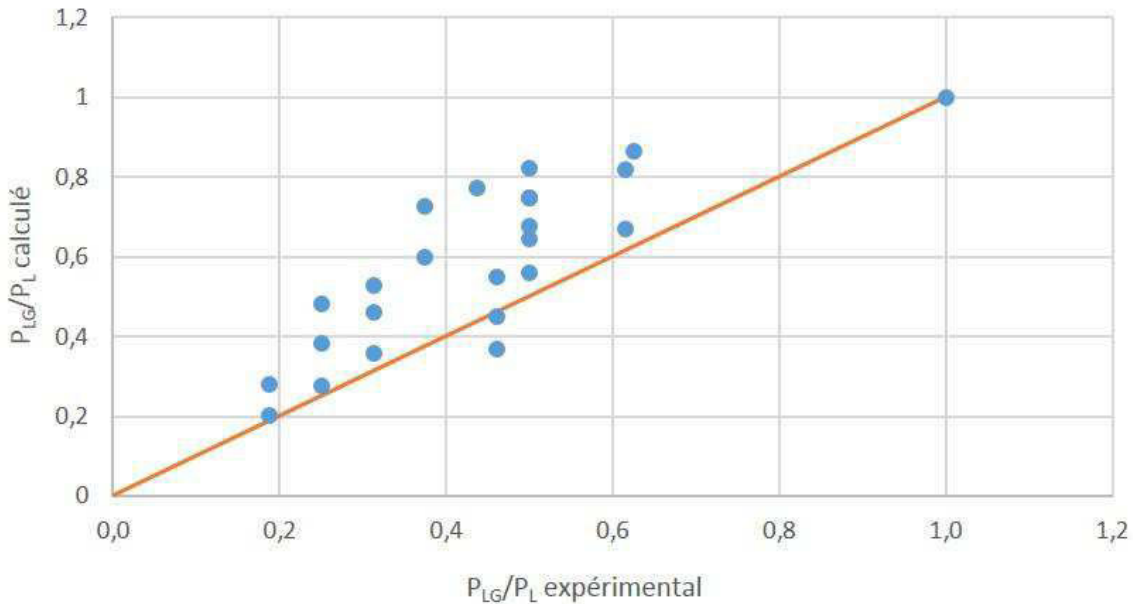


Figure 4.3 – Diagramme de parité pour la corrélation de Nagata (1975)

### 4.2.3 Corrélation pour le carbonateur

Puisque les corrélations classiques ne sont pas en adéquation avec nos résultats expérimentaux, on décide d'utiliser nos mesures afin de déterminer une corrélation. L'établissement de cette corrélation se base sur les corrélations étudiées précédemment : la corrélation de Michel et Miller présentait une loi puissance lors que celle de Nagata proposait une loi exponentielle de produits de nombres adimensionnels. Plusieurs configurations différentes (somme, produit, puissance, exponentielle) de corrélations entre les deux nombres adimensionnels qui semblent prépondérants (le nombre d'aération  $Na$  et le nombre de Froude  $Fr$ ) sont alors testées. Finalement, c'est une corrélation du rapport  $P_{LG}/P_L$  de type exponentielle, en fonction du nombre

d'aération  $Na$  et du nombre de Froude  $Fr$ , qui est proposée :

$$\frac{P_{LG}}{P_L} = f(Na, Fr) = \exp(aNa^b Fr^c) \quad (4.15)$$

Une régression non-linéaire est réalisée afin de déterminer les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  :

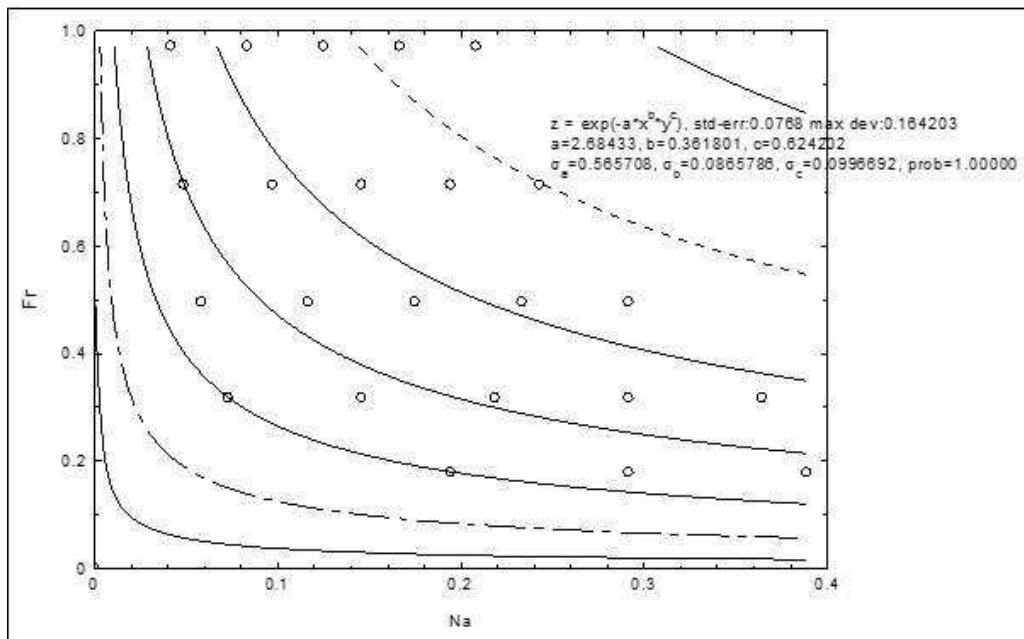


Figure 4.4 – Détermination des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la corrélation  $P_{LG}/P_L$

Enfin, l'expression du rapport  $P_{LG}/P_L$  qui permet de modéliser les points expérimentaux de manière satisfaisante est déterminée (équation 4.16) avec un coefficient  $R^2 = 0,85$  :

$$\frac{P_{LG}}{P_L} = \exp(-2,68Na^{0,36}Fr^{0,62}) \quad (4.16)$$

Le diagramme de parité pour la corrélation 4.16 montre la bonne adéquation de la corrélation avec les résultats expérimentaux (Figure 4.5) :

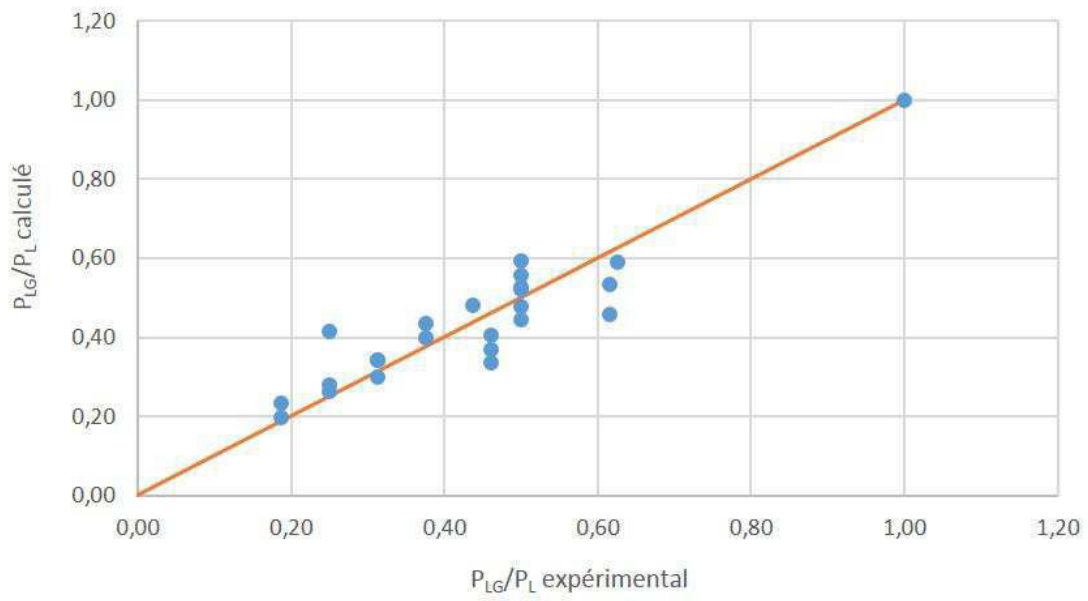


Figure 4.5 – Diagramme de parité pour la corrélation  $\frac{P_{LG}}{P_L} = f(Na, Fr)$



$Q_{gaz}$	N	Na	Fr	$\frac{P_{LG}}{P_L} exp$	Michel et Miller	Nagata	exp(Na,Fr)
$NL.min^{-1}$	$min^{-1}$	-	-	-	-	-	-
20	300	0,194	0,178	0,500	0,472	0,823	0,603
30	300	0,292	0,178	0,500	0,426	0,747	0,557
40	300	0,389	0,178	0,500	0,396	0,678	0,522
10	400	0,073	0,317	0,625	0,586	0,864	0,602
20	400	0,146	0,317	0,500	0,492	0,747	0,521
30	400	0,219	0,317	0,500	0,445	0,646	0,470
40	400	0,292	0,317	0,500	0,413	0,558	0,432
50	400	0,364	0,317	0,250	0,391	0,483	0,403
10	500	0,058	0,496	0,615	0,606	0,819	0,538
20	500	0,117	0,496	0,615	0,509	0,671	0,451
30	500	0,175	0,496	0,462	0,460	0,550	0,398
40	500	0,233	0,496	0,462	0,427	0,451	0,360
50	500	0,292	0,496	0,462	0,404	0,369	0,330
10	600	0,049	0,714	0,438	0,623	0,773	0,483
20	600	0,097	0,714	0,375	0,523	0,598	0,393
30	600	0,146	0,714	0,313	0,472	0,462	0,339
40	600	0,194	0,714	0,313	0,439	0,357	0,301
50	600	0,243	0,714	0,250	0,415	0,276	0,272
10	700	0,042	0,971	0,375	0,638	0,727	0,434
20	700	0,083	0,971	0,313	0,535	0,528	0,342
30	700	0,125	0,971	0,250	0,483	0,384	0,289
40	700	0,167	0,971	0,188	0,450	0,279	0,252
50	700	0,208	0,971	0,188	0,425	0,203	0,225

**Tableau 4.5** – Comparaison des valeurs  $P_{LG}/P_L$  expérimentales et calculées selon les différentes corrélations

## 4.3 Coefficient de transfert de matière $k_L a$

### 4.3.1 Notions théoriques

Considérons le cas d'un gaz A qui est absorbé par le liquide où il réagit, de façon irréversible avec un réactif B dissous. La réaction chimique d'ordre 2 a pour constante de réaction  $k$  et présente la stoechiométrie suivante :



Les expressions des vitesses de consommation chimique  $r_A$  et  $r_B$  en ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ) sont les suivantes (Villermaux, 1993) :

$$r_A = kC_A C_B \quad r_B = \nu k C_A C_B \quad (4.18)$$

Or, puisque cette réaction chimique a lieu dans le cadre d'une réaction gaz-liquide, il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes de transfert dans l'écriture de la vitesse de consommation des réactifs. Ainsi, la vitesse de consommation du gaz A en tenant compte du transfert de matière  $\bar{r}_A$  s'écrit comme suit (Charpentier et al., 1997) :

$$\bar{r}_A = E k_L a C_A^* \quad (4.19)$$

où :

- $E$  est le facteur d'accélération
- $k_L$  est le coefficient de transfert de matière du côté liquide (en  $m.s^{-1}$ )
- $a$  est l'aire interfaciale gaz-liquide par unité de volume (en  $m^{-1}$ )
- $C_A^*$  est la concentration de gaz dissous à l'interface (en  $mol.m^{-3}$ ), correspondant à l'équilibre avec la pression partielle du gaz soluble à l'interface  $p_{A,i}$

Le facteur  $E$  représente le rapport du flux moyen d'absorption dans un liquide agité en présence d'une réaction chimique sur le flux maximal d'absorption purement physique. Il s'exprime en fonction de deux nombres adimensionnels : le nombre de Hatta  $Ha$  (équation 4.20) et le facteur d'accélération limite  $E_{lim}$  (équation 4.21).

$$Ha = \frac{\sqrt{\nu k D_A C_{B,L}}}{k_L} \quad (4.20)$$

où  $C_{B,L}$  est la concentration de B au sein du liquide et  $\nu$  le coefficient stoechiométrique.

$$E_{lim} = \frac{D_B C_{B,L}}{\nu D_A C_A^*} \quad (4.21)$$

où  $D_A$  est la diffusivité du gaz A dissous dans le liquide (en  $m^2.s^{-1}$ ).

Le critère de Hatta  $Ha$  représente le rapport de la conversion maximale possible dans le film par rapport à la quantité maximale traversant le film par diffusion. Il indique ainsi où se déroule principalement le lieu de la réaction chimique (Levenspiel, 1999) :

- le régime de réaction lente si  $Ha < 0,02$  : le taux de conversion dans le film est négligeable et la réaction a lieu dans le volume du liquide.
- le régime de réaction modérée si  $0,02 < Ha < 2$  : une partie de la réaction se fait dans le film et dans le volume du liquide.
- le régime de réaction rapide si  $Ha \geq 2$  : le taux de conversion dans le film est très élevé et la réaction a lieu entièrement dans le film. L'aire interfaciale joue alors un rôle prédominant comme levier du procédé.

### 4.3.2 Calcul du nombre de Hatta et détermination du régime de réaction

Le nombre de Hatta est calculé selon la formule 4.20 où A est le dioxyde de carbone  $CO_2$  et B l'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ . Les calculs sont réalisés à 18 °C, la température de la réaction de référence.

$$Ha = \frac{\sqrt{2 k C_{Ca(OH)_{2,s}} D_{CO_2}}}{k_L}$$

où :

- $k$  est la constante cinétique de la réaction entre les ions hydroxydes et le dioxyde de carbone (Pohorecki et Moniuk, 1988) :

$$k = 5,4.10^3 \text{ m}^3.kmol^{-1}.s^{-1} \text{ pour } T = 18^\circ C$$

- $C_{Ca(OH)_{2,s}}$  est la solubilité de l'hydroxyde de calcium (Ricaud, 2004) :

$$C_{Ca(OH)_2} = 22,4 \text{ mol.m}^{-3} \text{ pour } T = 18^\circ C$$

- $D_{CO_2}$  est la diffusivité du dioxyde de carbone dans l'eau (Frank et al., 1996) :

$$D_{CO_2} = 1,7.10^{-9} \text{ m}^2.s^{-1} \text{ pour } T = 18^\circ C$$

- $k_L$  est le coefficient de transfert de matière côté liquide (Trambouze et al., 1984) :

$$k_L = 2,8.10^{-4} \text{ m.s}^{-1} \text{ pour } T = 18^\circ C$$

Avec ces données, le nombre de Hatta pour la réaction de référence est  $Ha = 2,4$ .

On se place donc dans le cas du régime de réaction rapide. Dans ce cas de régime, le facteur d'accélération  $E$  est fonction du nombre de Hatta  $Ha$  et du facteur d'accélération limite  $E_{lim}$  selon une expression implicite approchée établie par Van Krevelen et Hoftijzer (1948) :

$$E = \frac{Ha \left[ \frac{(E_{lim}-E)}{(E_{lim}-1)} \right]^{1/2}}{th \left( Ha \left[ \frac{(E_{lim}-E)}{(E_{lim}-1)} \right]^{1/2} \right)} \quad (4.22)$$

### 4.3.3 Détermination du coefficient de transfert de matière $k_L a$

#### Valeurs expérimentales

D'après l'équation 4.19, on sait que :

$$\bar{r}_A = E k_L a C_A^*$$

Or

$$C_A^* = H(T) R T C_{A,s} \quad (4.23)$$

où  $H(T)$  est le coefficient de Henry qui dépend de la température,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $C_{A,s}$  la concentration du gaz en sortie du réacteur.

Ainsi, l'équation 4.19 devient :

$$\bar{r}_A = E k_L a H(T) R T C_{A,s} \quad (4.24)$$

et

$$K = \frac{\bar{r}_A}{C_{A,s}} \text{ avec } K = E k_L a H(T) R T \quad (4.25)$$

Finalement :

$$k_L a = \frac{K}{E H(T) R T} \quad (4.26)$$

Le passage par la constante  $K$  est un artifice de calcul intéressant puisque les deux grandeurs  $\bar{r}_A$  et  $C_{A,s}$  sont facilement calculables à partir des données expérimentales (équation 4.27 et 4.36).

#### Calcul de la vitesse moyenne de réaction $\bar{r}_A$

La vitesse moyenne de réaction  $\bar{r}_A$  ou  $r_M$  est la quantité de  $CO_2$  consommée par unité de temps et de volume. Dans notre cas (pour le  $CO_2$ ), elle est constante tant que le pH reste constant.

$$\bar{r}_A = r_M = \frac{n_{Ca(OH)_2,init}}{V_{Ca(OH)_2} t_{CB}} \quad (4.27)$$

où :

- $n_{Ca(OH)_2,init}$  est le nombre initial de moles d'hydroxyde de calcium dans la suspension,
- $V_{Ca(OH)_2}$  est le volume de suspension,
- $t_{CB}$  est le temps de carbonatation.

#### Calcul de la concentration en $CO_2$ en sortie de réacteur $C_{A,s}$

Pour déterminer l'expression de  $C_{A,s}$ , il est nécessaire de passer par l'écriture du bilan de matière pour le  $CO_2$  sur le système de volume  $V$  que représente le carbonateur (Figure 4.6).

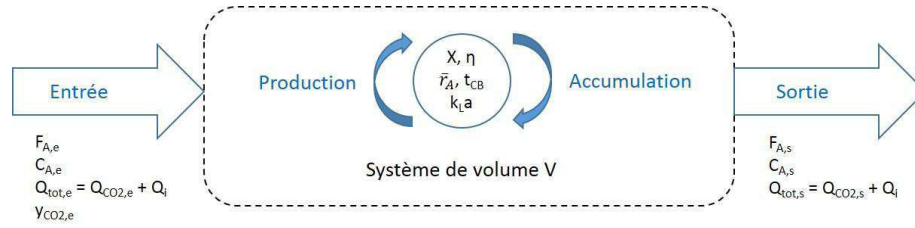


Figure 4.6 – Schéma du bilan de matière sur le carbonateur

Puisque le système est un réacteur ouvert vis à vis du  $CO_2$ , le terme d'accumulation est nul et les termes d'entrée et de sortie sont exprimés en débits molaires  $F_{A,(e \text{ ou } s)}$ . Le bilan s'écrit alors :

$$F_{A,e} - \bar{r}_A V = F_{A,s} + 0 \quad (4.28)$$

On définit la grandeur  $X$  qui est le taux de conversion du  $CO_2$  :

$$X = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{F_{A,e}} \quad (4.29)$$

En introduisant  $X$  dans le bilan de matière, l'équation 4.28 prend la forme suivante :

$$F_{A,e} - XF_{A,e} = F_{A,s} \quad \Rightarrow \quad F_{A,s} = F_{A,e}(1 - X) \quad (4.30)$$

On sait d'autre part que  $F_i = Q_{tot}C_i$  où  $Q_{tot}$  est le débit volume total et  $F_i$  et  $C_i$  sont respectivement le flux molaire et la concentration de l'espèce  $i$ .

Ainsi l'équation 4.28 devient :

$$Q_{tot,s}C_{A,s} = Q_{tot,e}C_{A,e}(1 - X) \quad \Rightarrow \quad C_{A,s} = \frac{Q_{tot,e}}{Q_{tot,s}}C_{A,e}(1 - X) \quad (4.31)$$

Or

$$\frac{Q_{tot,e}}{Q_{tot,s}} = \frac{Q_i + Q_{CO_2,e}}{Q_i + Q_{CO_2,e}(1 - X)} = \frac{1}{1 - \frac{Q_{CO_2,e}}{Q_i + Q_{CO_2,e}}X} \quad (4.32)$$

où  $Q_i$  est le débit de gaz inerte.

Et finalement :

$$C_{A,s} = C_{A,e} \frac{(1 - X)}{(1 - y_{CO_2,e}X)} \quad (4.33)$$

où  $y_{CO_2,e}$  est la fraction molaire de  $CO_2$  dans le gaz entrant.

Si l'on définit le rendement  $\eta$  par le rapport de la quantité de gaz réactif réellement consommée sur la quantité introduite dans le réacteur, on a la formule suivante :

$$\eta = \frac{n_{CO_2,conso}}{n_{CO_2,intro}} = \frac{\bar{r}_A V t_{CB}}{F_{A,e} t_{CB}} = \frac{\bar{r}_A V}{F_{A,e}} \quad (4.34)$$

La combinaison des équations 4.28 et 4.34 conduit à :

$$\eta = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{F_{A,e}} = X \quad (4.35)$$

Il est alors possible de relier directement la concentration en  $CO_2$  en sortie de réacteur  $C_{A,s}$  avec les données de réaction :

$$C_{A,s} = C_{A,e} \frac{(1 - \eta)}{(1 - y_{CO_2,e} \eta)} \quad (4.36)$$

On peut alors calculer, pour chaque expérience du plan d'expériences, la valeur du coefficient  $k_L a$  (Tableau 4.6).

Chapitre 4 Etude du transfert de matière gaz-liquide de la réaction de carbonatation

$Q_{gaz}$ $NL.min^{-1}$	N $min^{-1}$	$p_{CO_2}$ bar	T °C	$t_{CB}$ min	$\eta$ %	$\bar{r}_A$ $mol.m^{-3}.s^{-1}$	$C_{A,s}$ $mol.m^{-3}$	K -	$E_{lim}$ -	E -	$k_{La_{exp}}$ $s^{-1}$
20	400	0,2	15	150	30,3	0,21	6,2	0,034	4,5	1,9	0,0178
20	400	0,4	15	89	25,5	0,36	13,9	0,026	2,7	1,7	0,0146
20	400	0,2	21	148	30,7	0,22	6,0	0,036	4,6	2,1	0,0187
20	400	0,4	21	81	28	0,39	13,3	0,030	2,8	1,9	0,0177
20	600	0,2	15	122	37,2	0,26	5,7	0,046	4,5	1,9	0,0239
20	600	0,4	15	77	29,5	0,42	13,3	0,031	2,7	1,7	0,0175
20	600	0,2	21	119	38,2	0,27	5,5	0,049	4,6	2,1	0,0257
20	600	0,4	21	78	29,1	0,41	13,1	0,031	2,8	1,9	0,0185
40	400	0,2	15	95	23,9	0,32	6,7	0,048	4,5	1,9	0,0247
40	400	0,4	15	57	19,9	0,53	14,5	0,037	2,7	1,7	0,0206
40	400	0,2	21	96	23,6	0,32	6,6	0,048	4,6	2,1	0,0252
40	400	0,4	21	53	21,4	0,57	14,1	0,041	2,8	1,9	0,0242
40	600	0,2	15	108	21	0,28	6,9	0,041	4,5	1,9	0,0211
40	600	0,4	15	53	21,4	0,57	14,4	0,040	2,7	1,7	0,0225
40	600	0,2	21	90	25,2	0,34	6,4	0,052	4,6	2,1	0,0274
40	600	0,4	21	52	21,8	0,58	14,0	0,042	2,8	1,9	0,0247
10	500	0,3	18	123	49,2	0,27	7,4	0,036	3,3	1,9	0,0199
50	500	0,3	18	64	18,9	0,46	10,7	0,043	3,3	1,9	0,0239
30	300	0,3	18	90	22,4	0,35	10,3	0,034	3,3	1,9	0,0187
30	700	0,3	18	71	28,4	0,44	9,7	0,046	3,3	1,9	0,0252
30	500	0,3	12	89	22,7	0,35	10,5	0,034	3,3	1,7	0,0179
30	500	0,3	24	80	25,2	0,39	9,8	0,040	3,4	2,1	0,0229
30	500	0,1	18	194	31,2	0,16	2,9	0,055	8,0	2,1	0,0270
30	500	0,5	18	54	22,4	0,58	18,1	0,032	2,4	1,7	0,0195
30	500	0,3	18	84	24	0,38	10,1	0,037	3,3	1,9	0,0204
30	500	0,3	18	85	23,7	0,37	10,2	0,036	3,3	1,9	0,0201
30	500	0,3	18	82	24,6	0,38	10,1	0,038	3,3	1,9	0,0210
30	500	0,3	18	85	23,7	0,37	10,2	0,036	3,3	1,9	0,0201
30	500	0,3	18	89	22,7	0,35	10,3	0,034	3,3	1,9	0,0190
30	500	0,3	18	85	23,7	0,37	10,2	0,036	3,3	1,9	0,0201
30	500	0,3	18	81	24,9	0,39	10,1	0,039	3,3	1,9	0,0213
30	500	0,3	18	84	24	0,38	10,1	0,037	3,3	1,9	0,0204
30	500	0,3	18	82	24,6	0,38	10,1	0,038	3,3	1,9	0,0210
30	500	0,3	18	81	24,9	0,39	10,1	0,039	3,3	1,9	0,0213
30	500	0,3	18	82	24,6	0,38	10,1	0,038	3,3	1,9	0,0210
30	500	0,3	18	78	25,9	0,41	10,0	0,041	3,3	1,9	0,0224

**Tableau 4.6** – Valeurs expérimentales du coefficient de transfert  $k_{La}$

**Détermination d'une corrélation empirique pour exprimer  $k_L a$**

Dans le but d'optimiser et d'extrapoler les résultats, on souhaite déterminer une corrélation entre le coefficient de transfert de matière  $k_L a$  et l'énergie injectée dans le système.

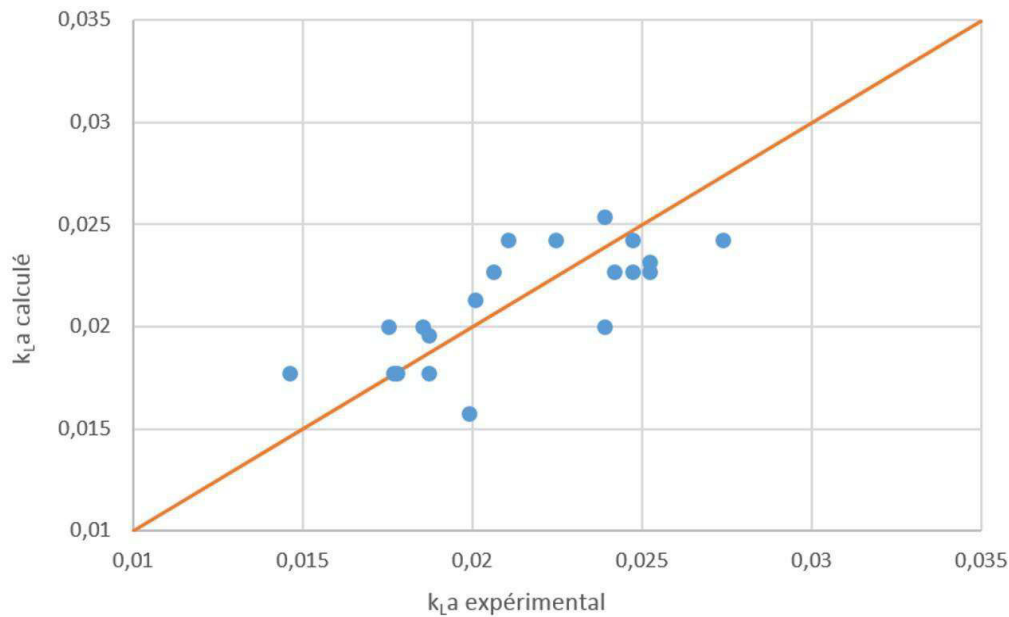
Dans certaines publications (Juvekar et Sharma (1973), Midoux et al. (1977)), on trouve une expression du coefficient  $k_L a$  en fonction de la vitesse  $v$  et des énergies spécifiques injectées dans le système ( $\epsilon_M + \epsilon_G$ ) :

$$k_L a = f(v, \epsilon_M + \epsilon_G) = a v^b (\epsilon_M + \epsilon_G)^c \tag{4.37}$$

On réalise alors une régression non-linéaire afin de déterminer les coefficients a, b et c et on trouve l'expression suivante :

$$k_L a = 4,34 \cdot 10^{-2} v^{0,21} (\epsilon_M + \epsilon_G)^{0,25} \tag{4.38}$$

Ces valeurs calculées sont ensuite comparées aux valeurs expérimentales (Figure 4.7) et la corrélation offre une bonne représentation des résultats expérimentaux (coefficient de corrélation  $R = 0,71$ ).



**Figure 4.7** – Diagramme de parité pour la corrélation  $f(v, \epsilon_M + \epsilon_G)$

Dans le Tableau 4.7, on calcule la valeur de  $\epsilon_M$  avec la corrélation du carbonateur (équation 4.16) pour se placer dans le cas où l'utilisateur de la formule 4.38 n'aurait aucune mesure du rapport  $P_{LG}/P_L$  à sa disposition.



Chapitre 4 Etude du transfert de matière gaz-liquide de la réaction de carbonatation

$Q_{gaz}$ $NL.min^{-1}$	N $min^{-1}$	$p_{CO_2}$ bar	T °C	$v$ $m.s^{-1}$	$\epsilon_G$ $W.kg^{-1}$	$\epsilon_{M,calc}$ $W.kg^{-1}$	$\epsilon_{calc}$ $W.kg^{-1}$	$k_L a_{calc}$ $s^{-1}$	$k_L a_{exp}$ $s^{-1}$
20	400	0,2	15	0,0322	0,316	0,220	0,536	0,0177	0,0178
20	400	0,4	15	0,0322	0,316	0,220	0,536	0,0177	0,0146
20	400	0,2	21	0,0322	0,316	0,220	0,536	0,0177	0,0187
20	400	0,4	21	0,0322	0,316	0,220	0,536	0,0177	0,0177
20	600	0,2	15	0,0322	0,316	0,561	0,877	0,0200	0,0239
20	600	0,4	15	0,0322	0,316	0,561	0,877	0,0200	0,0175
20	600	0,2	21	0,0322	0,316	0,561	0,877	0,0200	0,0257
20	600	0,4	21	0,0322	0,316	0,561	0,877	0,0200	0,0185
40	400	0,2	15	0,0644	0,632	0,183	0,814	0,0227	0,0247
40	400	0,4	15	0,0644	0,632	0,183	0,814	0,0227	0,0206
40	400	0,2	21	0,0644	0,632	0,183	0,814	0,0227	0,0252
40	400	0,4	21	0,0644	0,632	0,183	0,814	0,0227	0,0242
40	600	0,2	15	0,0644	0,632	0,430	1,061	0,0242	0,0211
40	600	0,4	15	0,0644	0,632	0,430	1,061	0,0242	0,0225
40	600	0,2	21	0,0644	0,632	0,430	1,061	0,0242	0,0274
40	600	0,4	21	0,0644	0,632	0,430	1,061	0,0242	0,0247
10	500	0,3	18	0,0161	0,158	0,445	0,603	0,0157	0,0199
50	500	0,3	18	0,0805	0,789	0,273	1,062	0,0254	0,0239
30	300	0,3	18	0,0483	0,474	0,099	0,573	0,0196	0,0187
30	700	0,3	18	0,0483	0,474	0,656	1,129	0,0232	0,0252
30	500	0,3	12	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0179
30	500	0,3	24	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0229
30	500	0,1	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0270
30	500	0,5	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0195
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0204
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0201
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0210
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0201
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0190
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0201
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0213
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0204
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0210
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0213
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0210
30	500	0,3	18	0,0483	0,474	0,329	0,803	0,0213	0,0224

Tableau 4.7 – Valeurs expérimentales et calculées du coefficient de transfert  $k_L a$

## Conclusion

L'étude du procédé de carbonatation passe bien entendu par les phénomènes de nucléation, croissance cristalline et agglomération mais elle ne peut pas s'affranchir du phénomène de transfert de matière au sein du réacteur car la réaction de carbonatation est une réaction polyphasique gaz-liquide-solide.

Dans un premier temps, nous nous sommes attardés sur la dépense énergétique mise en oeuvre dans le réacteur pilote de carbonatation. Grâce à la valeur de la vitesse superficielle du gaz et à la mesure du couple du moteur d'agitation, il a été possible de déterminer les deux contributions à la valeur de l'énergie spécifique injectée dans le système.

Après avoir testé plusieurs corrélations issues de publications, nous avons choisi de déterminer une corrélation empirique permettant d'estimer la perte de puissance transmise au fluide lors du bullage de gaz. Cette corrélation est fonction de deux nombres adimensionnels ; le nombre d'aération  $Na$  et le nombre de Froude  $Fr$  :

$$\frac{P_{LG}}{P_L} = \exp(-2,68Na^{0,36}Fr^{0,62}) \quad 0,083 < Na < 0,389 \quad 0,178 < Fr < 0,971$$

Dans un second temps, le travail s'est concentré sur le choix du modèle de transfert gaz-liquide ainsi que le calcul du coefficient de transfert gaz-liquide  $k_L a$ . La solution choisie a été le modèle du film de Whitman pour sa simplicité et sa modularité en fonction des paramètres expérimentaux.

Le calcul du nombre de Hatta a conduit au choix d'une équation de transfert en régime chimique rapide  $\bar{r}_A = E k_L a C_A^*$ .

Enfin, une corrélation a également été déterminée afin d'exprimer le coefficient de transfert  $k_L a$  en fonction de la vitesse superficielle et de l'énergie spécifique injectée totale :

$$k_L a (s^{-1}) = 4,34 \cdot 10^{-2} v^{0,21} (\epsilon_M + \epsilon_G)^{0,25} \quad 0,016 < v < 0,805 \quad 0,405 < \epsilon < 1,215$$

## Références

- Charpentier, J.-C., Roizard, C., Wild, G., 1997. Absorption avec reaction chimique. Techniques de l'ingenieur Transfert de matiere en genie des procedes base documentaire : TIB326DUO. (ref. article : j1079).
- Frank, M. J. W., Kuipers, J. a. M., VanSwaaij, W. P. M., Apr. 1996. Diffusion coefficients and viscosities of CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, and NH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>OH liquid mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41 (2), 297–302.
- Juvekar, V., Sharma, M., Mar. 1973. Absorption of CO<sub>2</sub> in a suspension of lime. *Chemical Engineering Science* 28 (3), 825–837.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering, Third Edition*. John Wiley Sons, New York.
- Michel, D., Miller, S., 1962. Power requirements of gas-liquid agitated systems. *AIChE Journal* 8 (2), 262–266.
- Midoux, N., Loiseau, B., Charpentier, J., 1977. Some hydrodynamics and power input data in mechanically agitated gas-liquid contactors. *AIChE Journal* 23 (6), 931–935.
- Nagata, S., 1975. *Mixing, Principles and Applications*. John Wiley Sons, New York.
- Paul, E., Atiemo-Obeng, V., Kresta, S., 2004. *Handbook of Industrial Mixing*. John Wiley Sons, New York.
- Pohorecki, R., Moniuk, W., 1988. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science* 43 (7), 1677–1684.
- Ricaud, M., 2004. *Etude et Controle du processus d'agregation des particules de carbonate de calcium au cours du procede de synthese par carbonatation*. These, Universite Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
- Trambouze, P., Van Landeghem, H., Wauquier, J., 1984. *Les reacteurs chimiques Conception, calcul et mise en oeuvre*. Editions Technip.
- Van Krevelen, D., Hoftijzer, P., 1948. Kinetics of gas-liquid reactions. part i : General theory. *Recueils Trav. Chim.* 67, 563.
- Villermaux, J., 1993. *Genie de la reaction chimique Conception et fonctionnement des reacteurs*. Editions Tech et Doc Lavoisier.



## CHAPITRE 5

Détermination de la cinétique de cristallisation et des paramètres de la distribution de taille des nanoparticules agglomérées



# Chapitre 5

## Détermination de la cinétique de cristallisation et des paramètres de la distribution de taille des nanoparticules agglomérées

Comme mentionné dans le Chapitre 1, la démarche retenue dans cette étude pour étudier la cinétique d'agglomération suppose de connaître au préalable les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Ce chapitre présente ainsi, une nouvelle méthode de détermination des vitesses de nucléation et de croissance cristalline qui a été développée pour ce travail. En effet, les articles publiés dans la littérature n'étaient pas représentatifs des conditions complexes de carbonatation (i.e. système polyphasique (gaz-liquide-solide-solide), forte concentration en phase solide et intense turbulence) et il a été nécessaire d'adapter les outils connus au procédé étudié. Cette méthode permet, en outre, de déterminer les paramètres de la distribution de taille des monoparticules (longueurs caractéristiques et coefficient de variance) sans destruction des agglomérats.

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Mode opératoire</b>	<b>149</b>
<b>5.2</b>	<b>Résultats</b>	<b>149</b>
<b>5.3</b>	<b>Détermination des vitesses de nucléation et de croissance cristalline</b>	<b>151</b>
5.3.1	Résolution d'un bilan de population	151
5.3.2	Cas particulier de la carbonatation	153
<b>5.4</b>	<b>Influence des paramètres opératoires sur les vitesses de nucléation et de croissance cristalline</b>	<b>157</b>
5.4.1	Température initiale de la suspension	157
5.4.2	Vitesse d'agitation	159
5.4.3	Débit de gaz	161
<b>5.5</b>	<b>Distribution de taille des particules élémentaires</b>	<b>163</b>
<b>5.6</b>	<b>Discussion</b>	<b>166</b>

Chapitre 5 Détermination de la cinétique de cristallisation et des paramètres de la distribution de taille des nanoparticules agglomérées

---

5.6.1	Allure des courbes . . . . .	166
5.6.2	Comparaison des valeurs obtenues avec les micrographies MEB	167
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>168</b>
	<b>Références . . . . .</b>	<b>170</b>

---



En ce qui concerne notre système, plusieurs paramètres macroscopiques importants peuvent être suivis au cours de la réaction de précipitation, en particulier la masse de CCP produite et la surface spécifique des particules de CCP. Les monoparticules sont regroupées en agglomérats dits ouverts ou « lâches » (« loose agglomerates »). Or dans ce cas, durant la précipitation, la solution est en contact avec toutes les particules élémentaires qui forment les agglomérats, de telle sorte que chacune d'entre elle puisse croître de la même façon qu'un cristal isolé dans la suspension. Ainsi, l'agglomération influence peu la surface spécifique et le bilan de population peut être simplifié (Lalleman et al., 2012). Par ailleurs, la granulométrie à diffraction laser ne permet pas de mesurer la distribution de taille des monoparticules de carbonate de calcium. Or, la masse de CCP produite et la surface spécifique sont des variables qui dépendent de cette distribution et il est possible d'extraire de ces données les valeurs des vitesses de nucléation et de croissance cristalline ainsi que les caractéristiques de la distribution de taille des monoparticules.

## 5.1 Mode opératoire

Le mode opératoire des essais suit celui présenté dans la section 2.3. Les conditions opératoires fixées selon le programme sont appliquées grâce à l'interface de l'installation pilote.

Tout au long de la réaction, des échantillons de suspension sont prélevés. Afin de déterminer la masse de CCP produite, on titre les échantillons avec de l'acide chlorhydrique. On rappelle que la titration permet de consommer la chaux présente dans l'échantillon afin de garder uniquement le CCP produit. Ricaud (2004) avait développé ce mode opératoire et s'était assurée, lors de ses travaux que cette opération n'endommageait pas les particules solides de carbonate de calcium à l'aide de la diffraction X et d'images par microscopie électronique à balayage avant et après le traitement (voir Figure B.3 et Figure B.4 en Annexe B).

La calcul intégral est réalisé avec la boîte à outils des logiciels Matlab et Easyplot.

## 5.2 Résultats

Les expériences de carbonatation donnent deux variables caractéristiques du CCP : la vitesse massique de production et la surface spécifique en fonction du temps (Figure 5.1 et Figure 5.2).

On remarque que la vitesse de production massique de CCP est constante durant la majeure partie de la réaction. Ceci peut être relié au fait que, la dissolution de l'hydroxyde de calcium étant suffisamment rapide, le pH de la suspension est maintenu constant durant la réaction, avant de chuter en fin de carbonatation. Pendant toute cette période où le pH est constant, la précipitation a lieu dans un environnement dont la sursaturation est conditionnée par la réaction chimique. Ainsi, puisque les conditions de réaction restent constantes durant la majeure partie de la carbonatation, la vitesse de production est constante.

En ce qui concerne la surface spécifique, ce sont les particules qui grossissent au fur et à

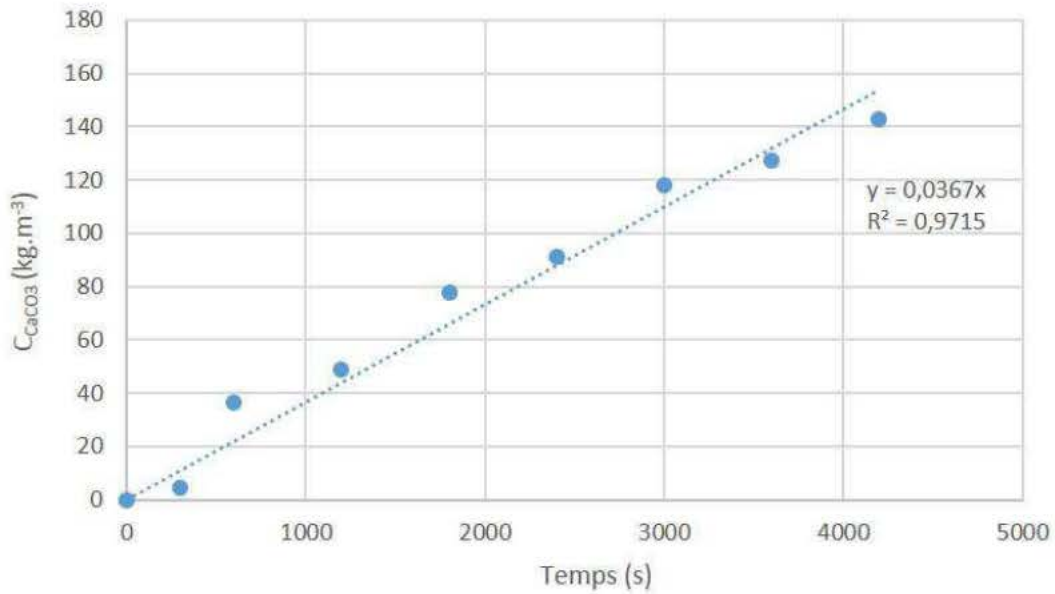


Figure 5.1 – Concentration massique de CCP en fonction du temps

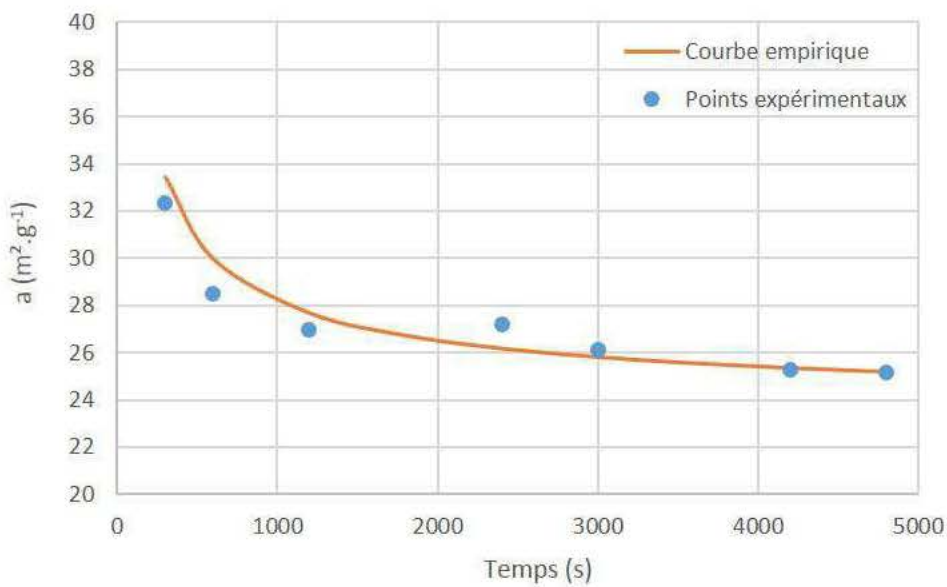


Figure 5.2 – Surface spécifique en fonction du temps

mesure de la réaction qui entraînent la diminution de ce paramètre. Il existe par ailleurs une part de la surface qui est non accessible au sein des agglomérats et qui tend à faire chuter la surface spécifique, puisque les agglomérats présentent une proportion de leur structure qui est compacte.

## 5.3 Détermination des vitesses de nucléation et de croissance cristalline

### 5.3.1 Résolution d'un bilan de population

#### Définition du bilan de population sur les monocristaux

Les méthodes proposées dans la littérature pour la détermination des cinétiques de nucléation et croissance cristalline reposent sur la résolution d'un bilan de population. Cette équation, qui décrit l'évolution de la distribution de taille des particules dans un système soumis à la nucléation, la croissance cristalline, l'agglomération et la brisure est formulée en terme de fonction de distribution en nombre (ou densité de population)  $n$ , elle même définie à l'aide d'une coordonnée interne qui est soit le volume  $v$  de particules soit leur taille  $L$  :

$$n_v(v, t) = \frac{\partial N(v, t)}{\partial v} \quad (5.1)$$

$$n_L(L, t) = \frac{\partial N(L, t)}{\partial L} \quad (5.2)$$

où :

- $N(v, t)$  (resp.  $N(L, t)$ ) est le nombre de particules de volume  $v$  (resp. de taille  $L$ ) par unité de volume de suspension à l'instant  $t$  dans le réacteur,
- $n_v$  (resp.  $n_L$ ) est appelée distribution en nombre et représente le nombre de particules par unité de volume de suspension rapporté à l'intervalle  $dv$  (resp.  $dL$ ) à l'instant  $t$ .

Il est d'usage d'écrire le bilan de population en termes de taille puisque c'est cette grandeur qui est accessible expérimentalement. Par la suite, seule la densité de population dans l'échelle des tailles  $n_L$  sera utilisée. L'indice  $L$  sera cependant supprimé afin d'alléger l'écriture.

En l'absence de brisure, le bilan de population dans le cas d'un système soumis à la nucléation, la croissance et l'agglomération dans un réacteur fermé a pour expression :

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{\partial [G n(L, t)]}{\partial L} = r_N \delta(L - L_C) + B(L) - D(L) \quad (5.3)$$

avec :

- $G$  la vitesse de croissance cristalline
- $r_N$  la vitesse de nucléation
- $B(L)$  la vitesse d'apparition des particules de taille  $L$  par agglomération
- $D(L)$  la vitesse de disparition des particules de taille  $L$  par agglomération
- $\delta$  la fonction delta de Dirac :  $\delta(L - L_C) = +\infty$  si  $L = L_C$  sinon  $\delta(L - L_C) = 0$  avec  $\int_0^{+\infty} \delta(L - L_C) dL = 1$ . Il s'agit d'une écriture mathématique permettant de prendre en compte la naissance des nucléi à la taille critique  $L_C$  uniquement.

En considérant que la vitesse de croissance cristalline  $G$  est indépendante de la taille des particules (loi de Mc Cabe) et notre hypothèse de croissance des monoparticules comme des particules isolées (pas de terme d'agglomération), le bilan sur les monoparticules de CCP devient :

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + G \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} = r_N \delta(L - L_C) \quad (5.4)$$

L'équation du bilan de population conduit à une équation aux dérivées partielles complexes pour laquelle une solution analytique est rarement accessible. L'intérêt de sa résolution est pourtant double :

- si les lois cinétiques de tous les mécanismes sont connues, la résolution du bilan de population permet de simuler la distribution de particules en taille  $n(L, t)$  pour des conditions opératoires données.
- si des distributions de tailles expérimentales sont disponibles, il est possible d'accéder aux paramètres cinétiques par optimisation en s'appuyant sur ces distributions. Ce problème est connu sous le nom de « problème inverse »

### Méthode des moments

Cette méthode est appliquée essentiellement pour gagner en temps de calcul et lorsqu'il n'est pas nécessaire de connaître la distribution en taille des particules dans son intégralité. Développée en 1964 par Hulburt et Katz, la méthode standard des moments permet d'estimer un certain nombre de données statistiques telles que le nombre total de particules ou le diamètre moyen à l'aide des moments  $m_k$  d'une distribution de la densité de population définis par :

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L, t) dL \quad (5.5)$$

Le moment d'ordre zéro de la distribution représente le nombre total de particules ( $N_T$ ) par unité de volume de suspension, tandis que les moments d'ordre 2 et 3 sont respectivement proportionnels à l'aire totale ( $a_T$ ) et au volume total de particules ( $V_T$ ) :

$$N_T = m_0 \quad a_T = \phi_S m_2 \quad V_T = \phi_V m_3 \quad (5.6)$$

où  $\phi_S$  et  $\phi_V$  sont les facteurs de forme surfacique et volumique respectivement.

On peut également définir des tailles moyennes  $L_{i,j}$  comme suit :

$$L_{i,j} = \left( \frac{m_i}{m_j} \right)^{\frac{1}{(i-j)}} \quad (5.7)$$

avec comme exemple la taille moyenne en masse  $L_{4,3}$  :

$$L_{4,3} = \left( \frac{m_4}{m_3} \right) \quad (5.8)$$

En appliquant la transformation en moments au bilan de population 5.4, Randolph et Larson (1971) aboutissent à l'équation suivante :

$$\frac{dm_k}{dt} = r_N 0^k + kGm_{k-1} \quad (5.9)$$

L'écriture du bilan de population en termes de moments conduit à un système d'équations différentielles simples du 1<sup>er</sup> ordre pour lequel il existe une solution analytique lorsque les vitesses de nucléation  $r_N$  et de croissance cristalline  $G$  sont constantes. Dans les autres cas de figure, il est nécessaire de procéder à une résolution numérique, par exemple de type Runge Kutta.

### 5.3.2 Cas particulier de la carbonatation

Pendant la majeure partie de la carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium par un gaz riche en  $CO_2$ , le pH de la phase liquide reste constant et égal à 12,7. En raison des conditions de réaction stables, la vitesse de production du carbonate de calcium par absorption avec réaction chimique du  $CO_2$  reste constante tout au long de cette période. Le critère de Hatta de cette réaction gaz liquide est assez élevé (de l'ordre de 3), donc le dioxyde de carbone et les ions hydroxydes réagissent presque exclusivement dans la couche limite de la phase liquide. De ce fait, la sursaturation dans le film est extrêmement grande et par conséquent, la vitesse de nucléation extrêmement élevée. Cependant, le volume du film étant très petit par rapport au volume de la suspension (ratio de l'ordre de  $10^{-5}$ ), le carbonate de calcium produit dans le film est rapidement et fortement dilué en passant dans le volume de la phase liquide (parfois appelé « bulk ») : la sursaturation chute alors rapidement à des valeurs très faibles et la vitesse de nucléation devient insignifiante. Dans le volume de la phase liquide, les nucléi produits dans le film commence à croître pour donner des cristaux de carbonate de calcium. Globalement, le film représente la zone de germination, tandis que le volume de la phase liquide, la zone de croissance des particules de carbonate de calcium. Malgré cela, le volume du film étant mal connu, nous allons exprimer la vitesse de nucléation par rapport au volume global de la suspension qui est lui, bien connu.

Pour le cas de la carbonatation, le bilan de population en moments a la même forme qu'un bilan de population en réacteur fermé, à l'exception de l'expression du moment d'ordre 3 qui est imposée par la réaction chimique : (5.10) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_0}{dt} = r_N \\ \frac{dm_k}{dt} = kGm_{k-1} \\ m_k(0) = 0 \text{ avec } k = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right. \quad (5.10)$$

où  $m_k$  sont les moments d'ordre « k », tandis que  $r_N$  et  $G$  sont les vitesses de nucléation et croissance cristalline respectivement.

La Figure 5.1 montre clairement que la vitesse de production massique du carbonate de calcium  $r_M$  est constante au cours de la période de carbonatation. Le traitement statistique donne  $r_M = 0,037 \text{ kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  avec un coefficient  $R^2 = 0,97$ . D'autre part, la Figure 5.2 montre que la surface spécifique  $a_s$  diminue, car les monoparticules du carbonate de calcium grossissent au cours du temps. Le traitement statistique fournit une équation empirique en très bon accord avec les résultats expérimentaux (coefficient  $R^2 = 0,995$ ), où  $t$  est exprimé en secondes et  $a_s$  en  $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$  :

$$a_s = \frac{3,19.10^5}{t^{0,605}} + 2,33.10^4 \quad (5.11)$$

Basée sur la définition, la surface spécifique est donnée par l'équation 5.12 :

$$a_s = \frac{\phi_s m_2}{\phi_V \rho_C m_3} = \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{\frac{m_3}{m_2}} = \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{L_{3,2}} \quad (5.12)$$

où :

- $\rho_C$  est la densité des cristaux de carbonate de calcium ( $2700 \text{ kg.m}^{-3}$ )
- $\phi_s$  et  $\phi_V$  sont respectivement les facteurs de forme surfacique et volumique
- $L_{3,2}$  est le diamètre moyen de Sauter.

A partir de l'équation 5.12 on obtient :

$$m_2 = \frac{\phi_V \rho_C}{\phi_s} a_s m_3 \quad (5.13)$$

Selon la définition de la vitesse massique de production de CCP :

$$r_M = \phi_V \rho_C \frac{dm_3}{dt} \quad (5.14)$$

le moment d'ordre 3 est obtenu :

$$m_3 = \frac{r_M}{\phi_V \rho_C} t \quad (5.15)$$

et :

$$m_2 = \frac{r_M}{\phi_s} a_s t \quad (5.16)$$

En substituant les équations 5.14, 5.15 et 5.16 dans le système 5.10 pour  $k = 3$ , on obtient facilement l'expression permettant de calculer la vitesse de croissance cristalline à partir des résultats expérimentaux :

$$G = \frac{1}{3} \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{a_s t} = \frac{1}{3} \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{z} \quad (5.17)$$

où :

$$z = a_s t = 3,19 \cdot 10^5 t^{0,395} + 2,33 \cdot 10^4 t \quad (5.18)$$

De la même façon, pour le système 5.10 pour  $k = 2$  :

$$m_1 = \frac{1}{2G} \frac{dm_2}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\phi_V \rho_C}{\phi_S^2} z z' \quad (5.19)$$

et pour  $k = 1$  :

$$m_0 = \frac{1}{G} \frac{dm_1}{dt} = \frac{9}{2} \frac{\phi_V^2 \rho_C^2}{\phi_S^3} z [(z')^2 + z z''] \quad (5.20)$$

Enfin, la vitesse de nucléation est obtenue pour  $k = 0$  :

$$r_N = \frac{dm_0}{dt}$$

et

$$r_N = \frac{9}{2} \frac{\phi_V^2 \rho_C^2}{\phi_S^3} r_M [(z')^3 + 4z z' z'' + z^2 z'''] \quad (5.21)$$

où  $z'$ ,  $z''$  and  $z'''$  sont respectivement les dérivées première, seconde et troisième de  $z$  (Equation 5.18).

Les équations 5.17, 5.18 et 5.21 permettent de calculer les vitesses de croissance cristalline et de nucléation uniquement à partir de deux données expérimentales :  $r_M$  et la surface spécifique  $a_s(t)$  en fonction du temps.

Les particules de carbonate de calcium précipitées sont de la calcite de forme rhomboédrique. En prenant pour taille caractéristique de la particule, le diamètre de sphère équivalente (volume-equivalent sphere diameter), nous obtenons pour la forme rhomboédrique de la calcite  $\phi_V = \pi/6$  et  $\phi_S = 4,35$ . Ces valeurs sont utilisées dans les équations 5.17 et 5.21 pour obtenir les vitesses de croissance et de nucléation (Figure 5.3 et Figure 5.4).

Les Figures 5.3 et 5.4 montrent que la vitesse de croissance diminue sensiblement durant la carbonatation, alors que la vitesse de nucléation reste pratiquement constante. En effet, la carbonatation est réalisée dans un réacteur fermé par rapport à la suspension. Ainsi, la précipitation a lieu dans un environnement dont la sursaturation est conditionnée par la réaction chimique. Par conséquent, puisque les conditions de réaction restent constantes durant la majeure partie de la réaction (pH constant), la vitesse de production qui régule la sursaturation et donc la vitesse de nucléation sont constantes. Au contraire, la surface totale des cristaux augmente tout au long de la réaction, diminuant ainsi la vitesse de croissance puisque cette grandeur est proportionnelle à l'inverse de la surface spécifique des cristaux.

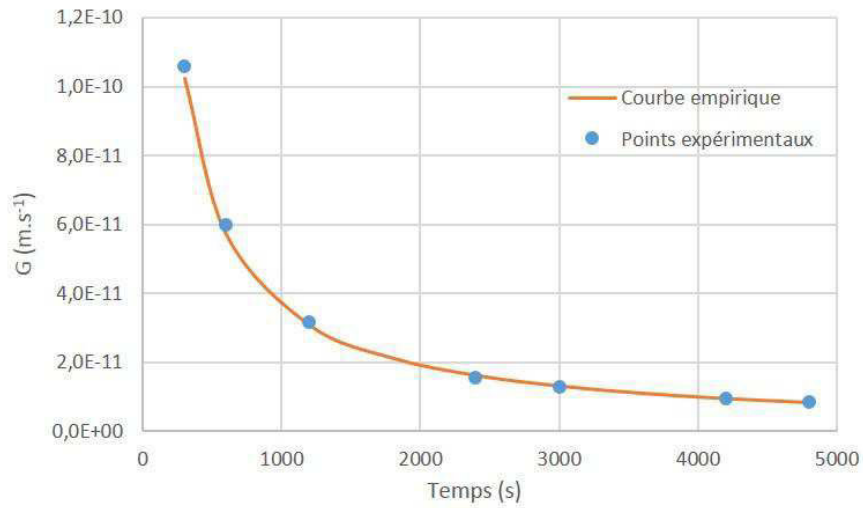


Figure 5.3 – Vitesse de croissance cristalline G en fonction du temps

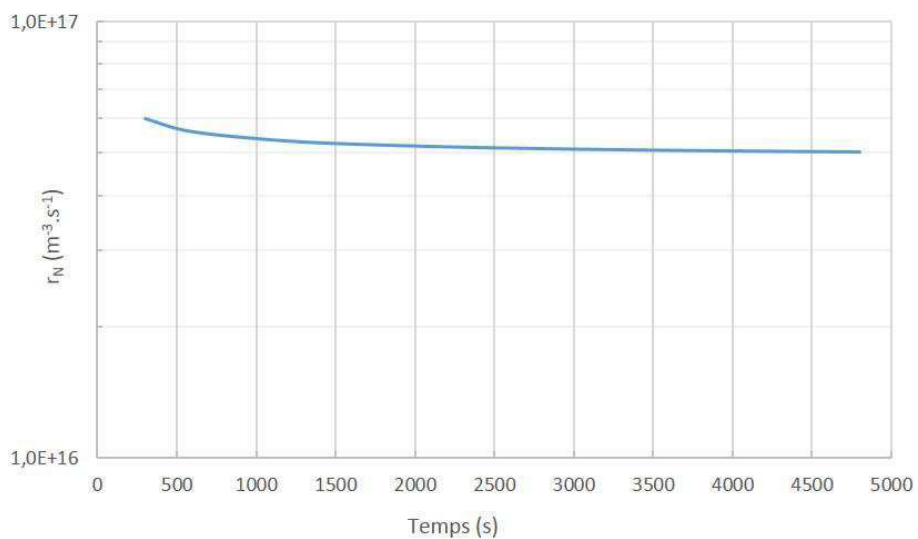


Figure 5.4 – Vitesse de nucléation  $r_N$  en fonction du temps



## 5.4 Influence des paramètres opératoires sur les vitesses de nucléation et de croissance cristalline

### 5.4.1 Température initiale de la suspension

Afin de tester l'influence de la température initiale sur les cinétiques de nucléation et croissance cristalline, on impose via les cryothermostats trois températures différentes à la double enveloppe afin de réguler la température de la suspension : 15, 21 et 24 °C. Les autres paramètres opératoires restent, quant à eux, fixés à la valeur donnée pour la réaction de référence :  $N = 500 \text{ min}^{-1}$  et  $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ .

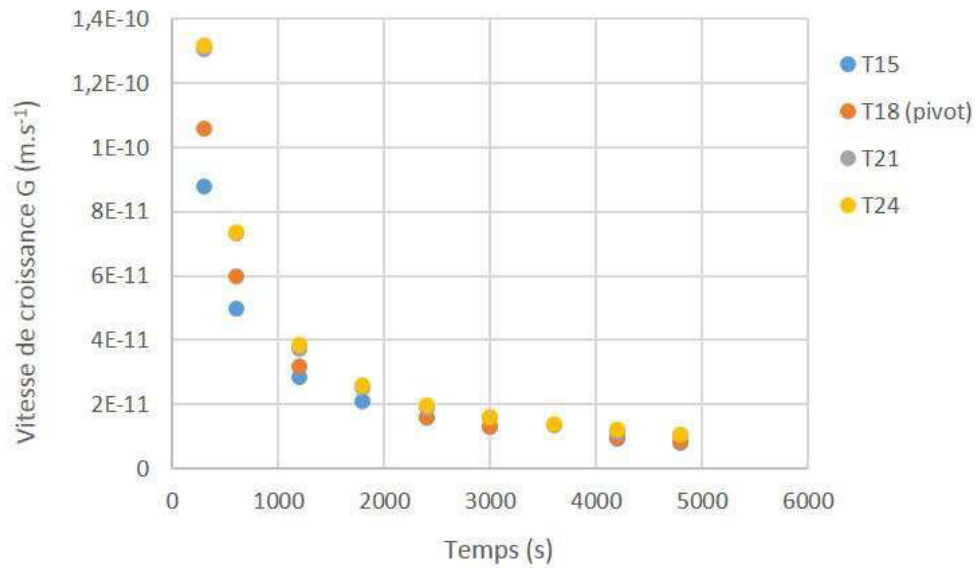
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.1 :

Température (°C)	Valeur finale $a_s$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Expression empirique
15	26,8	$a_s = \frac{3,25.10^5}{t^{0,526}} + 2,21.10^4$
18	25,1	$a_s = \frac{3,19.10^5}{t^{0,605}} + 2,33.10^4$
21	21,5	$a_s = \frac{2,80.10^5}{t^{0,701}} + 2,08.10^4$
24	20,1	$a_s = \frac{2,61.10^5}{t^{0,705}} + 2,05.10^4$

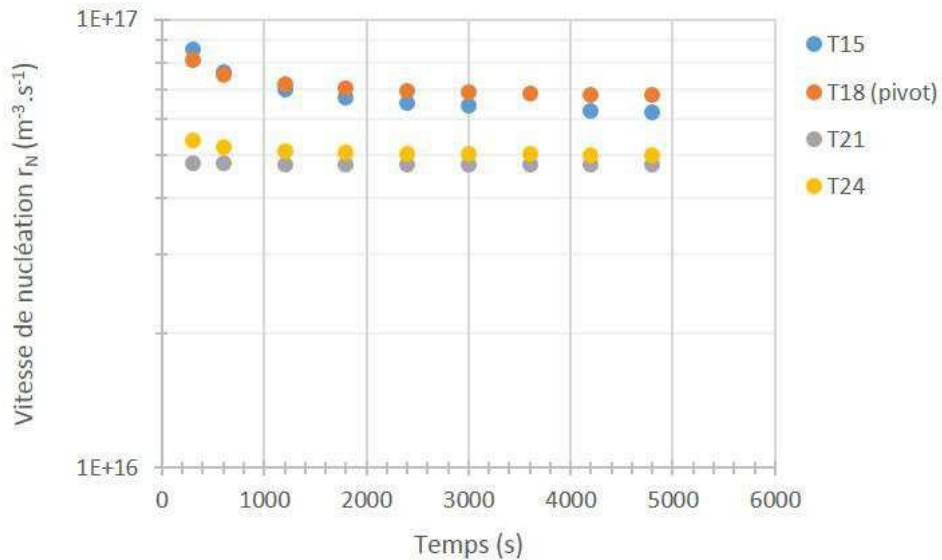
**Tableau 5.1** – Influence de la température initiale sur la surface spécifique

On remarque sur la Figure 5.5 que les vitesses de croissance cristalline sont très faibles et similaires. Les différences entre les expériences se basent donc sur les vitesses de nucléation (Figure 5.6). Pour l'expérience à 21 °C, on voit que la vitesse de nucléation est nettement en dessous de celles des autres expériences. Or, plus la vitesse de nucléation est importante, plus on produit de petites particules et donc de grandes surfaces spécifiques :  $21,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 21 °C contre  $26,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 15 °C.

Plus la température est élevée, plus la valeur de la nucléation est faible et celle de la surface spécifique également. Ceci peut être relié à la diminution de la vitesse d'absorption. En effet, plus la température augmente, plus la solubilité du  $\text{CO}_2$  diminue. Or la vitesse d'absorption et donc la sursaturation dépendent de la solubilité du  $\text{CO}_2$ . Si la sursaturation diminue, la vitesse de nucléation diminue favorisant la croissance de particules plus grandes et faisant diminuer la surface spécifique.



**Figure 5.5** – Vitesse de croissance cristalline  $G$  en fonction du temps et de la température ( $N = 500 \text{ min}^{-1}$  et  $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ )



**Figure 5.6** – Vitesse de nucléation  $r_N$  en fonction du temps et de la température ( $N = 500 \text{ min}^{-1}$  et  $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ )

### 5.4.2 Vitesse d'agitation

Afin de tester l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques de nucléation et de croissance, on modifie la vitesse de rotation du mobile d'agitation à 300 et 700  $\text{min}^{-1}$ . Les autres paramètres opératoires restent, quant à eux, fixés à la valeur donnée pour la réaction de référence :  $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $Q = 30\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.2 :

Vitesse d'agitation ( $\text{min}^{-1}$ )	Valeur finale $a_s$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Expression empirique
300	19,6	$a_s = \frac{3,91\cdot 10^5}{t^{0,67}} + 1,82\cdot 10^4$
500	25,1	$a_s = \frac{3,19\cdot 10^5}{t^{0,605}} + 2,33\cdot 10^4$
700	25,2	$a_s = \frac{2,80\cdot 10^5}{t^{0,602}} + 2,31\cdot 10^4$

**Tableau 5.2 – Influence de la vitesse d'agitation sur la surface spécifique**

L'exploitation des résultats montre sur la Figure 5.7 que les vitesses de croissance cristalline sont très faibles et similaires. Les différences entre les expériences se basent donc sur les vitesses de nucléation (Figure 5.8). Pour 300  $\text{min}^{-1}$ , on voit que la vitesse de nucléation est nettement en dessous de celles des autres expériences à vitesse plus élevée. Or, plus la vitesse de nucléation est importante, plus on produit de petites particules et donc de grandes surfaces spécifiques : 19,6  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour 300  $\text{min}^{-1}$  contre 25,2  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour 700  $\text{min}^{-1}$ .

Lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation, on favorise le transfert de matière ce qui fait augmenter la sursaturation. Ainsi, quand N augmente, la sursaturation et donc la vitesse de nucléation augmentent, favorisant la création de plus petites particules aux surfaces spécifiques plus élevées.

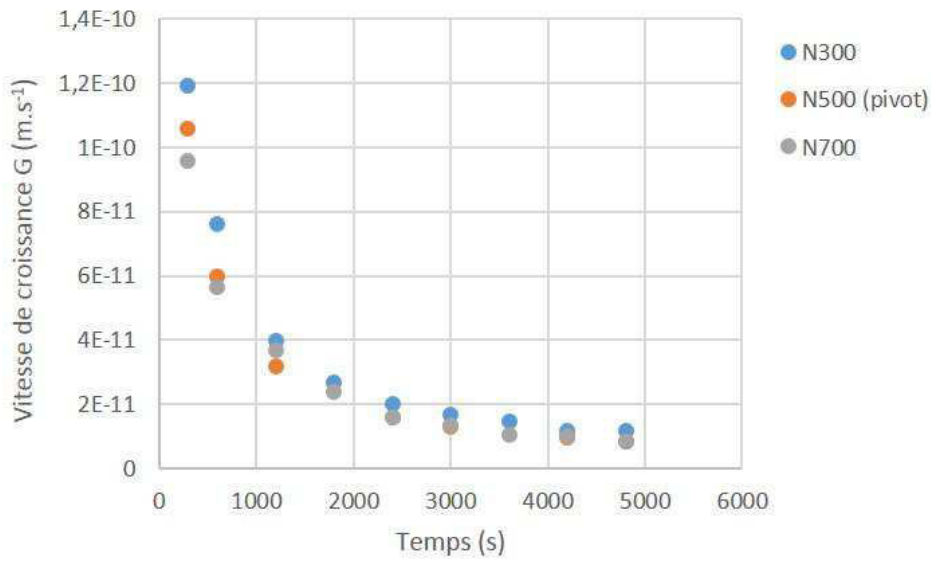


Figure 5.7 – Vitesse de croissance cristalline  $G$  en fonction du temps et de la vitesse d'agitation ( $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $Q = 30 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

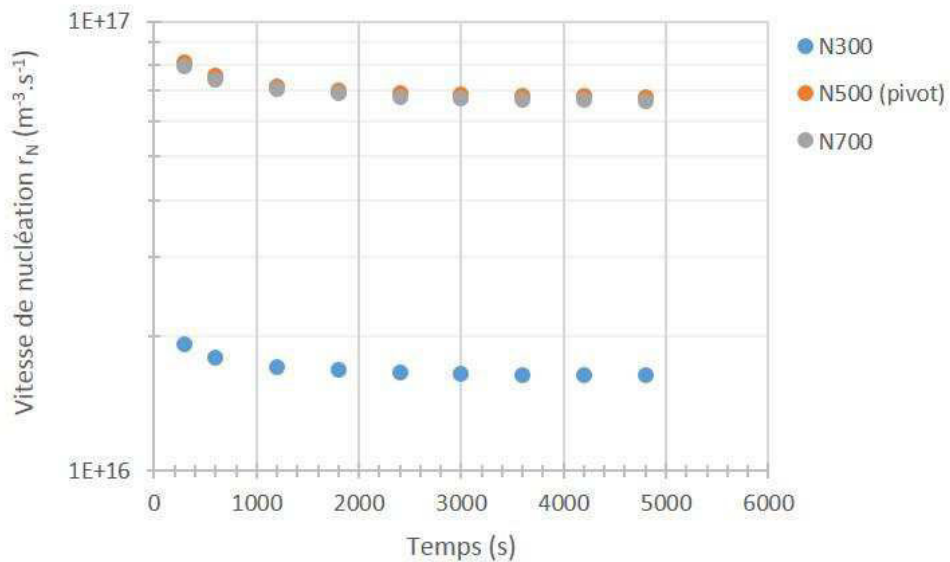


Figure 5.8 – Vitesse de nucléation  $r_N$  en fonction du temps et de la vitesse d'agitation ( $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $Q = 30 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### 5.4.3 Débit de gaz

Afin de tester l'influence du débit de gaz sur les cinétiques de nucléation et croissance, on modifie les débits de gaz via les débitmètres massiques à 10 et 50  $NL.min^{-1}$ . Les autres paramètres opératoires restent, quant à eux, fixés à la valeur donnée pour la réaction de référence :  $T = 18\text{ °C}$  et  $N = 500\text{ min}^{-1}$ .

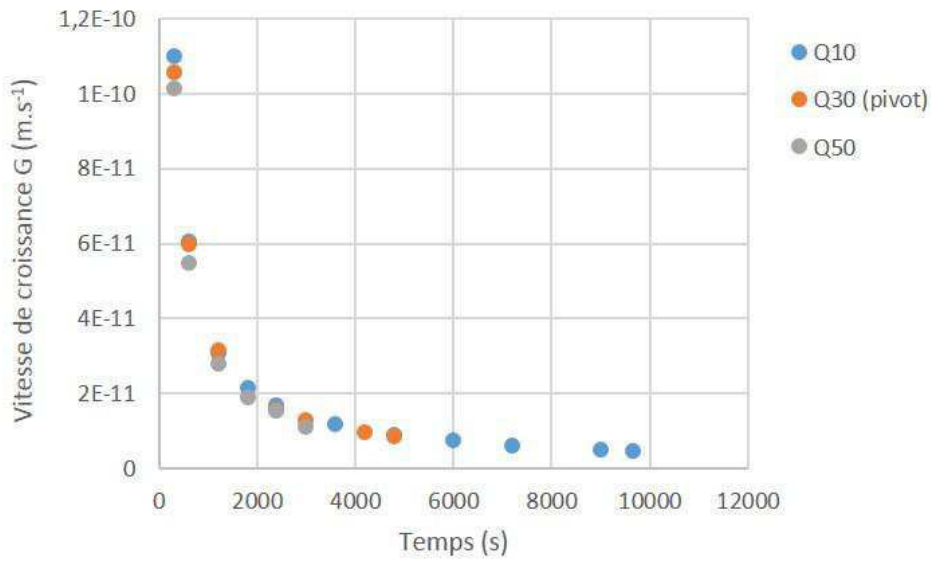
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.3 :

Débit de gaz ( $NL.min^{-1}$ )	Valeur finale $a_s$ ( $m^2.g^{-1}$ )	Expression empirique
10	22,2	$a_s = \frac{2,91.10^5}{t^{0,570}} + 2,12.10^4$
30	25,1	$a_s = \frac{3,19.10^5}{t^{0,605}} + 2,33.10^4$
50	27,6	$a_s = \frac{3,81.10^5}{t^{0,631}} + 2,49.10^4$

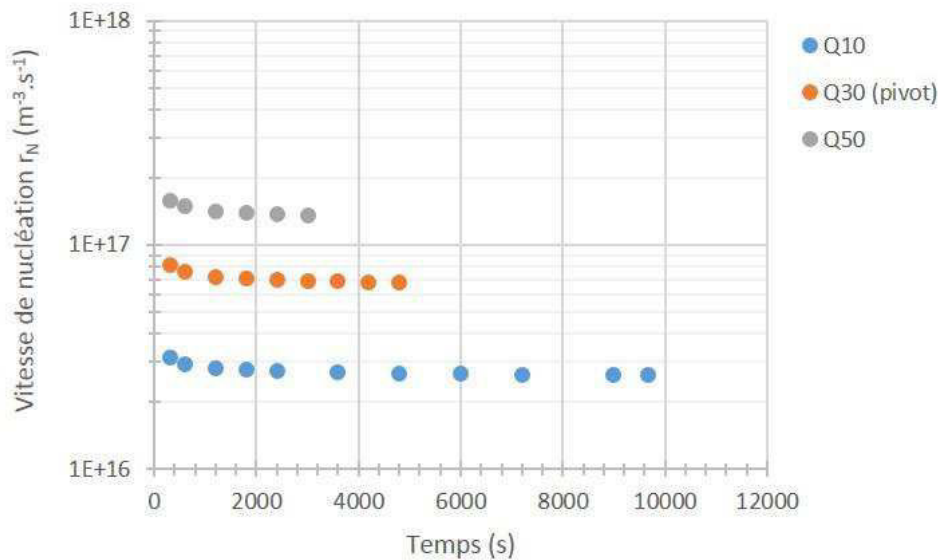
**Tableau 5.3 – Influence du débit de gaz sur la surface spécifique**

L'exploitation des résultats montrent sur les Figures 5.9 et 5.10 que le débit influence légèrement l'évolution de la courbe. C'est surtout la durée de carbonatation qui est modifiée puisque cette dernière passe de 50 min avec 50  $NL.min^{-1}$  à 160 min (soit 2h40) avec un débit de 10  $NL.min^{-1}$ .

La Figure 5.9 montre que les vitesses de croissance sont très faibles et similaires. Les différences entre les expériences se basent donc sur les vitesses de nucléation (Figure 5.10). Pour 10  $NL.min^{-1}$ , on voit que la vitesse de nucléation est nettement en dessous de celles de 30  $NL.min^{-1}$  et 50  $NL.min^{-1}$ . Or, plus la vitesse de nucléation est importante, plus on produit de petites particules et donc de grandes surfaces spécifiques : 22,2  $m^2.g^{-1}$  pour 10  $NL.min^{-1}$  contre 27,6  $m^2.g^{-1}$  pour 50  $NL.min^{-1}$ . Lorsque le débit augmente, c'est le transfert de matière qui est amélioré et donc la sursaturation également. Si la sursaturation est élevée, on favorise la création de petites particules.



**Figure 5.9** – Vitesse de croissance cristalline  $G$  en fonction du temps et du débit de gaz ( $T = 18\text{ °C}$  et  $N = 500\text{ min}^{-1}$ )



**Figure 5.10** – Vitesse de nucléation  $r_N$  en fonction du temps et du débit de gaz ( $T = 18\text{ °C}$  et  $N = 500\text{ min}^{-1}$ )

## 5.5 Distribution de taille des particules élémentaires

Durant la carbonatation d'une suspension de chaux, des agglomérats « ouverts » sont obtenus, dont la taille ne dépasse pas  $10 \mu m$ . En effet, lorsque les CCP sont utilisés dans des matériaux plastiques ou caoutchouc en tant qu'additif, les agglomérats se redispersent en particules élémentaires dont la distribution de taille caractérise les propriétés de l'additif.

La détermination de la vitesse de production massique de CCP et de la surface spécifique en fonction du temps permet ainsi de calculer les différentes tailles moyennes des particules élémentaires ainsi que le coefficient de variance, qui sont des paramètres essentiels aux différentes applications du CCP.

Tout d'abord, le diamètre de Sauter est directement obtenu de l'équation 5.12. D'autre part, le moment d'ordre 4 est déterminé grâce au système 5.10 pour  $k = 4$  :

$$m_4 = 4 \int_0^t G m_3 dt = \frac{4}{3} \frac{\phi_S}{\phi_V^2 \rho_C^2} r_M \int_0^t \frac{1}{a_S} dt \quad (5.22)$$

et la taille moyenne en masse est calculée comme suit :

$$L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} = \frac{4}{3} \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{1}{a_S} dt \quad (5.23)$$

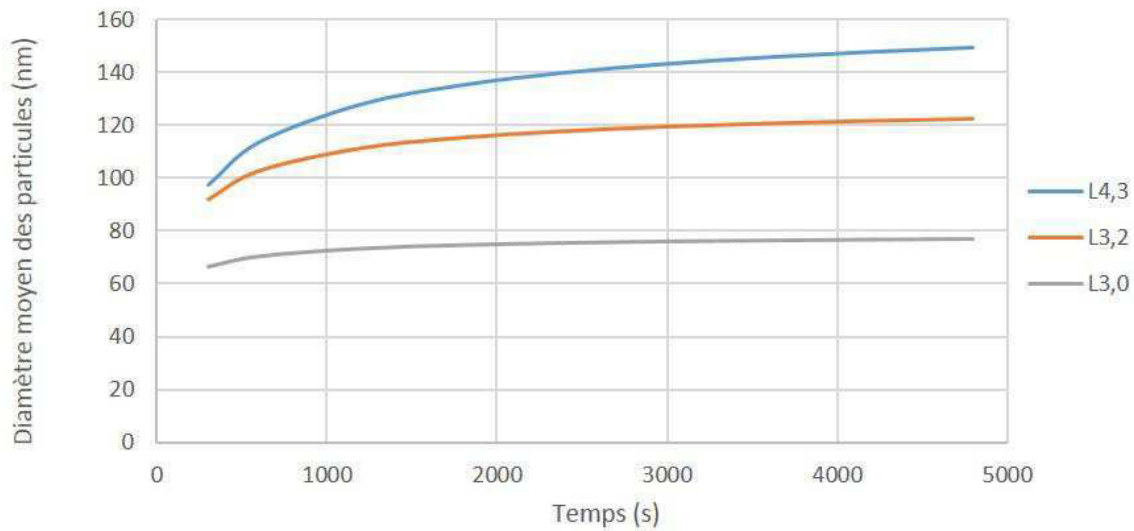
Un autre paramètre est la taille moyenne en nombre des particules, qui est donnée par l'expression :

$$L_{3,0} = \left( \frac{m_3}{m_0} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,606 \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \left( \frac{1}{a_S [(z')^2 + zz''] } \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.24)$$

Le diamètre de Sauter se calcule grâce à la formule 5.12 :

$$L_{3,2} = \frac{m_3}{m_2} = \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{a_S} \quad (5.25)$$

Toutes ces tailles moyennes sont représentées en fonction du temps sur la Figure 5.11 : en fin de réaction, la taille moyenne en masse des monoparticules est d'environ 150 nm.



**Figure 5.11** – Différentes tailles moyennes en fonction du temps

De plus, de la même façon que pour le moment d'ordre 4, le moment d'ordre 5 peut être obtenu par l'intégration de l'expression  $G m_4$ .

$$\frac{dm_5}{dt} = 5Gm_4 \quad (5.26)$$

$$m_5 = 5 \int_0^t G(t)m_4 dt = 5 \int_0^t \left( \frac{1}{3} \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{a_s(t)t} \right) m_4 dt \quad (5.27)$$

et

$$m_5 = \frac{20}{9} \frac{\phi_S^2}{\phi_V^3 \rho_C^3} r_M \int_0^t \left[ \frac{1}{a_s(t)t} \left( \int_0^t \frac{1}{a_s(t)} dt \right) \right] dt \quad (5.28)$$

Lorsque le moment d'ordre 5 est calculé, il est alors possible de calculer le coefficient de variance CV :

$$CV = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad (5.29)$$

Le coefficient de variance en fonction du temps est représenté sur la Figure 5.12. Ce paramètre est particulièrement important concernant la qualité du produit puisqu'il caractérise l'étroitesse de la distribution des monoparticules.



Par exemple, la distribution est considérée comme :

- étroite pour  $0 < CV < 0,2$
- modérément large pour  $0,2 < CV < 0,5$
- large pour  $0,5 < CV < 1$
- très large pour  $CV > 1$

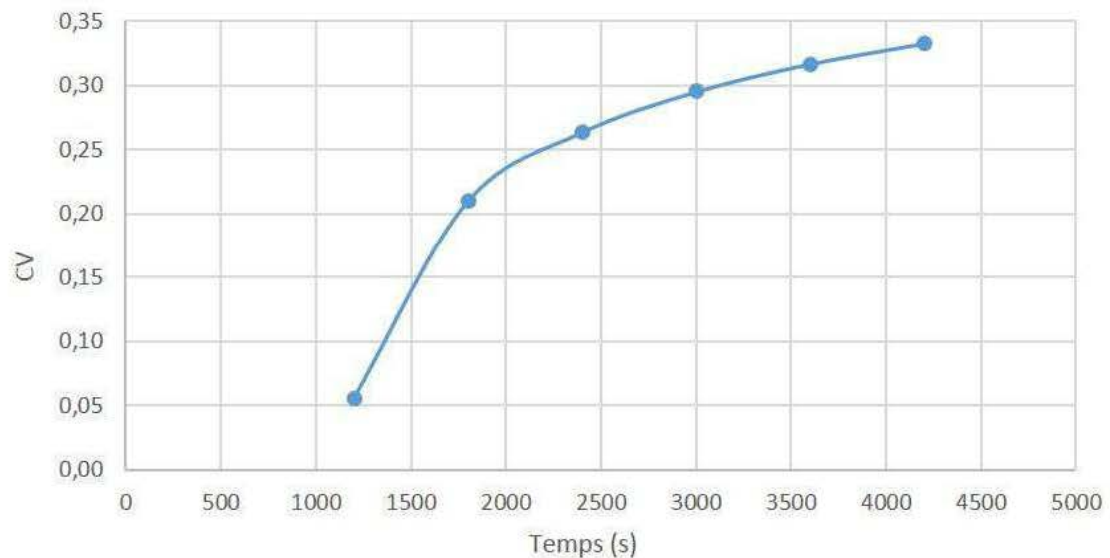


Figure 5.12 – Coefficient de variance de la distribution en masse des monoparticules en fonction du temps

Dans notre cas, la Figure 5.12 montrent qu'à la fin de la réaction, le coefficient de variance de la distribution en taille des particules est de 0,33.

## 5.6 Discussion

### 5.6.1 Allure des courbes

Durant la majeure partie du temps de carbonatation, le pH de la phase liquide reste constant autour d'une valeur de 12,7, en raison de la dissolution de l'hydroxyde de calcium solide qui est plus rapide que la consommation par réaction chimique de l'hydroxyde de calcium soluble.

L'absorption avec réaction chimique (critère de Hatta  $Ha > 2$ ) a lieu sous des conditions hydrodynamiques et chimiques constantes (i.e. concentration constante d'ions  $OH^-$ ), de telle sorte que la vitesse de transfert de matière de  $CO_2$  et par conséquent, la vitesse de production du carbonate de calcium sont constantes : ce phénomène est prouvé par la Figure 5.1.

En pratique, tout le carbonate de calcium est produit dans le film liquide avant de diffuser dans le volume de la phase liquide, où le carbonate de calcium non précipité est dilué. Comme mentionné précédemment, le film liquide affiche un volume très faible (ratio de  $10^{-5}$  du volume total de la suspension). Ainsi, la sursaturation est très élevée et constante dans le film pendant toute la durée de l'expérience, en témoigne la vitesse de production du carbonate de calcium qui est constante.

Au contraire, dans le volume de la phase liquide, la sursaturation est très faible à cause de deux phénomènes : la dilution et la consommation par croissance cristalline à la surface des particules de carbonate de calcium déjà existantes. L'augmentation du nombre de particules de carbonate de calcium avec le temps abaisse la sursaturation, ce qui est montré par la diminution de la vitesse de croissance cristalline en fonction du temps (Figure 5.3) qui est un indicateur de la sursaturation dans le bulk. En effet, la vitesse de croissance cristalline est bien plus grande au début de la réaction (faible quantité de carbonate de calcium solide dans le bulk) que pendant le reste de la réaction où la quantité de carbonate de calcium solide augmente sensiblement.

Il y a une différence significative entre la sursaturation dans le film et dans le volume de la phase liquide. La différence est telle que la nucléation a lieu principalement dans le film alors que la croissance cristalline se déroule dans le volume de la phase liquide.

Comme développé dans la section 5.3, la vitesse de nucléation est exprimée selon le volume total de suspension, puisque le volume de la phase liquide (ou bulk) est mal connu. De façon plus stricte, la vitesse de nucléation mesurée est la suivante :

$$r_{N,moy} = \frac{r_{N,film}V_{film} + r_{N,bulk}V_{bulk}}{V_{film} + V_{bulk}} \quad (5.30)$$

Il n'y a qu'au début de la réaction que la sursaturation dans le volume de la phase liquide est un ordre de grandeur plus grande que lors du reste de l'expérience. Ainsi une valeur plus élevée de la vitesse de nucléation moyenne est observée (Figure 5.4) puisque la production  $r_{N,bulk}V_{bulk}$  influence légèrement cette dernière. Il est aussi à noter la faible concentration en

$\text{CaCO}_3$  solide dans le volume de la phase liquide au début de la réaction.

Pour la suite de la réaction, la valeur de  $r_{N,bulk}$  est extrêmement faible par rapport à  $r_{N,film}$ . Par conséquent, le second terme est négligeable et la vitesse de nucléation moyenne est presque constante dues aux valeurs constantes de la sursaturation et de  $r_{N,film}$ .

### 5.6.2 Comparaison des valeurs obtenues avec les micrographies MEB

Si l'on observe une micrographie MEB à fort grossissement des agglomérats obtenus (Figure 5.13), on peut voir que les monoparticules ont des tailles allant de 30 à 120 nm. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par calcul ce qui semble indiquer que l'hypothèse des agglomérats ouverts et la démarche adoptée dans ce chapitre sont valables.

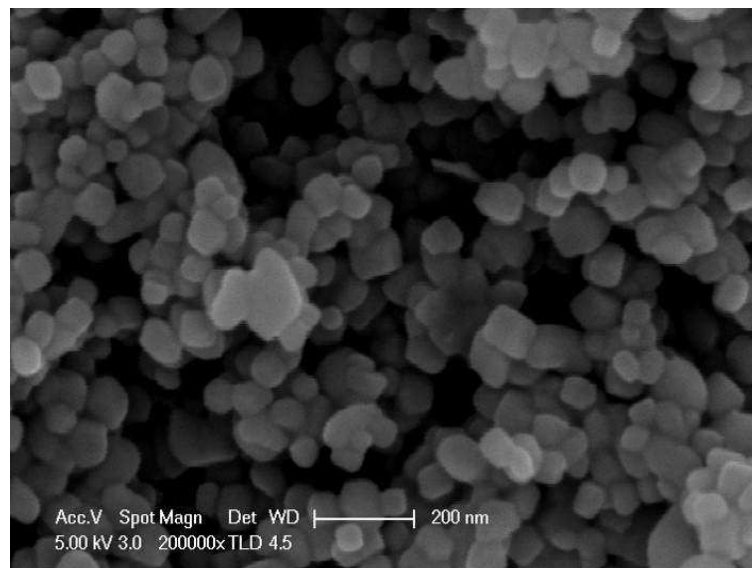


Figure 5.13 – Micrographie MEB d'un agglomérat de CCP à fort grossissement

## Conclusion

Le milieu réactionnel d'une carbonatation industrielle ne correspond pas aux conditions présentées dans les publications proposant une méthode de détermination des vitesses de nucléation et croissance cristalline. En effet, le milieu est particulièrement complexe puisque c'est un système polyphasique, avec une forte concentration en solides et soumis à une importante turbulence par agitation mécanique et bullage du gaz réactif. Il était donc nécessaire de développer une nouvelle méthode de calcul afin de déterminer les vitesses de nucléation et de croissance cristalline dans le cas d'une carbonatation.

Pour ce faire, nous avons utilisé le suivi de deux paramètres macroscopiques i.e. la vitesse de production massique de CCP et la surface spécifique des monoparticules de CCP. Pour avoir accès à ces deux grandeurs d'intérêts, nous avons également posé l'hypothèse des agglomérats ouverts : pour ces agglomérats, la solution est en contact avec toutes les particules élémentaires constituant l'agglomérat et sans effet de diffusion interne, elles peuvent croître de la même manière que les monocristaux évoluant librement en suspension. On obtient alors les expressions des vitesses de nucléation et de croissance cristalline en fonction du temps :

$$G = \frac{1}{3} \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{a_S t} = \frac{1}{3} \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{z}$$

et

$$r_N = \frac{9}{2} \frac{\phi_V^2 \rho_C^2}{\phi_S^3} r_M [(z')^3 + 4zz'z'' + z^2z''']$$

où :

$$z = a_S t = \left( \frac{b}{t^n} + c \right) t$$

avec  $z'$ ,  $z''$  et  $z'''$  les dérivées de  $z$  et  $b$ ,  $n$  et  $c$  des coefficients empiriques déterminés pour chaque combinaison de conditions opératoires.

Cette méthode permet également et surtout d'atteindre les paramètres de la distribution de taille des monoparticules sans détruire les agglomérats. En effet, ces valeurs représentent une indication importante pour les applications industrielles puisque les agglomérats de CCP sont redispersés dans des matrices externes en sa qualité d'additif multi-fonctionnel. Pour la réaction de référence, on trouve les caractéristiques suivantes en fin de carbonatation :

- $L_{4,3} = 150 \text{ nm}$
- $L_{3,2} = 122 \text{ nm}$
- $L_{3,0} = 77 \text{ nm}$
- $CV = 0,33$

Les micrographies MEB réalisées en fin de carbonatation ont montré des tailles similaires, indiquant que l'hypothèse proposée est valable.

De plus, en étudiant l'influence de différents paramètres sur la surface spécifique et les cinétiques de nucléation et croissance cristalline, il s'est avéré que :

- une augmentation de la température entraîne une diminution de la vitesse de nucléation et donc de la surface spécifique,
- une augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une augmentation de la vitesse de nucléation et donc de la surface spécifique,
- une augmentation du débit de gaz entraîne une augmentation de la vitesse de nucléation et donc une augmentation de la surface spécifique.

Les deux dernières conclusions sont à mettre en relation avec le transfert de matière. En effet, lorsqu'on augmente le débit de gaz ou la vitesse d'agitation, on favorise le transfert de matière entraînant ainsi une élévation de la sursaturation et la production de particules plus nombreuses et plus petites.

En revanche, l'impact de la température s'explique par les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. En effet, en augmentant la température, les constantes cinétiques de ces deux vitesses augmentent. Or les tailles caractéristiques sont inversement proportionnelles à la vitesse de nucléation et proportionnelles au cube de la vitesse de croissance cristalline. C'est pourquoi une augmentation de la température entraîne la production de particules plus grosses.

## Références

- Hulburt, H., Katz, S., 1964. Some problems in particle technology. a statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science* 19, 555.
- Lalleman, S., Bertrand, M., Plasari, E., 2012. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. *Journal of Crystal Growth* 342, 42–49.
- Randolph, L., Larson, M., 1971. *Theory of particulate processes. Analysis and techniques of continuous crystallization.* Academic Press, New-York and London.
- Ricaud, M., 2004. Etude et controle du processus d'agregation des particules de carbonate de calcium au cours du procede de synthese par carbonatation. These, Universite Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

## CHAPITRE 6

### Etude du phénomène d'agglomération





# Chapitre 6

## Etude du phénomène d'agglomération

Après la nucléation et la croissance cristalline, ce chapitre se tourne vers le mécanisme qui repose sur l'ensemble des études précédentes : l'agglomération. Le but de ce chapitre est ainsi de comprendre le phénomène d'agglomération, de déterminer sa cinétique et d'étudier l'effet des paramètres opératoires sur l'agglomération afin de mieux maîtriser la conduite du procédé de carbonatation et d'envisager comment l'agglomération impacte les propriétés du produit fini.

Par ailleurs, le retraitement du plan d'expériences a montré que, pour nos conditions de travail, les deux paramètres d'intérêt (surface spécifique des monoparticules  $a_s$  et diamètre médian des agglomérats  $D_{50}$ ) étaient très fortement liés et qu'il était difficile, par simple modification des conditions opératoires, de les découpler. L'étude des mécanismes de l'agglomération peut alors apporter des éléments de réponse à ce phénomène.

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Mode opératoire</b>	<b>175</b>
<b>6.2</b>	<b>Ecriture du bilan de population</b>	<b>175</b>
<b>6.3</b>	<b>La gélification</b>	<b>176</b>
6.3.1	Etablissement du modèle	176
6.3.2	Détermination de la durée et de la constante d'agglomération de la phase gel	178
<b>6.4</b>	<b>L'agglomération des monoparticules</b>	<b>183</b>
6.4.1	Mécanisme d'agglomération	183
6.4.2	Méthode numérique	186
6.4.3	Détermination de la constante d'agglomération	187
6.4.4	Influence des paramètres opératoires sur la constante d'agglomération	191
	<b>Conclusion</b>	<b>195</b>
	<b>Références</b>	<b>196</b>

---



Lors des expériences réalisées à l'aide du pilote, deux phases d'agglomération ont été observées. En effet, dans les premières minutes de réaction, le milieu réactionnel passe par une phase de gélification avant de retrouver un aspect moins visqueux jusqu'à la fin de la carbonatation. Pour retranscrire ce phénomène, un modèle d'agglomération comportant deux étapes est proposé dans ce chapitre :

- la gélification,
- l'agglomération des monoparticules.

## 6.1 Mode opératoire

Le mode opératoire des essais suit celui présenté dans la section 2.3. Les conditions opératoires sont ajustées grâce à l'interface de l'installation pilote.

Tout au long de la réaction, des échantillons de suspension sont collectés et titrés avec de l'acide chlorhydrique 2 M. On rappelle que cette opération permet d'une part de connaître la masse de CCP produite et d'autre part d'éliminer l'hydroxyde de calcium résiduel afin d'obtenir une suspension de carbonate de calcium uniquement. Chaque échantillon est alors divisé en deux parties : la première sera passée au granulomètre laser (Malver Mastersizer 2000) pour déterminer la distribution de taille des agglomérats de carbonate de calcium alors que la seconde sera filtrée et séchée pour déterminer l'évolution de la surface spécifique en fonction du temps.

La détermination des vitesses de nucléation et de croissance cristalline, indispensables à la modélisation de l'agglomération, est réalisée grâce au suivi de la vitesse de production massique du CCP et l'évolution de la surface spécifique des particules de CCP au cours du temps (méthode développée dans le Chapitre 5).

Le travail se base sur une expérience de référence ( $T_{susp} = 18 \text{ °C}$  -  $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$  -  $N = 500 \text{ min}^{-1}$ ) dont les conditions opératoires seront ensuite variées pour étudier l'influence sur l'agglomération de la température (15 et 21 °C) et du taux de cisaillement via le débit de gaz (10 et 50  $\text{NL.min}^{-1}$ ) et de la vitesse d'agitation (300 et 700  $\text{min}^{-1}$ ).

## 6.2 Ecriture du bilan de population

Comme dans le Chapitre 5, on écrit un bilan de population pour modéliser l'agglomération. Toutefois, dans ce chapitre, le bilan inclut tous les mécanismes étudiés : nucléation, croissance cristalline et agglomération.

On rappelle qu'en réacteur fermé, le bilan de population a pour expression :

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} [Gn(L, t)] = r_N \delta(L - L_C) + B(L) - D(L) \quad (6.1)$$

En considérant que la vitesse de croissance cristalline G est indépendante de la taille des particules (Loi de Mc Cabe) et en détaillant les termes B(L) et D(L) définis par les équations

1.23 et 1.24, le bilan de population 6.1 devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + G \frac{\partial}{\partial L} n(L,t) = r_N \delta(L - L_C) + \\ \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta [(L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t] n [(L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t] n(\lambda, t) d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \\ - n(L,t) \int_0^{+\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \end{aligned} \quad (6.2)$$

En appliquant la transformation en moments au bilan 6.2, il devient :

$$\frac{dm_k}{dt} = r_N 0^k + k G m_{k-1} + \bar{B}_k - \bar{D}_k \quad (6.3)$$

avec  $\bar{B}_k$  et  $\bar{D}_k$  les termes d'apparition et de disparition dus à l'agglomération exprimés par les équations 6.4 et 6.5 :

$$\bar{B}_k(t) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} (L^3 + \lambda^3)^{1/3} \beta(L, \lambda, t) n(L, t) n(\lambda, t) d\lambda dL \quad (6.4)$$

$$\bar{D}_k(t) = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} L^k \beta(L, \lambda, t) n(L, t) n(\lambda, t) d\lambda dL \quad (6.5)$$

## 6.3 La gélification

Grâce à l'étude in situ par spectroscopie Raman (Chapitre 3), on sait que la forme qui apparaît lors de la phase de gel est le carbonate de calcium amorphe. L'hypothèse avancée pour expliquer l'apparition du gel est alors la suivante : le carbonate de calcium amorphe vient se fixer sur les grains d'hydroxyde de calcium et joue le rôle de liant entre les particules de réactifs. En effet les formes amorphes sont connues pour avoir des propriétés collantes. Toutefois, le carbonate de calcium amorphe est une forme instable qui se transforme assez rapidement (quelques minutes) en calcite, phénomène démontré par l'analyse en spectroscopie Raman. Une fois ce changement de phase opéré, le carbonate de calcium qui est produit par la suite se présente principalement sous la forme de calcite.

### 6.3.1 Etablissement du modèle

Le modèle d'agglomération pour cette première étape se base ainsi sur un bilan de population écrit en moments, sur les grains d'hydroxyde de calcium, en réacteur fermé avec un terme d'agglomération uniquement :

$$\frac{dm_k}{dt} = \iint_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} - L^k \right] \beta_{gel}(L, \lambda) n(L) n(\lambda) dL d\lambda \quad (6.6)$$

Dans le modèle, la présence et la quantité de liant au cours du temps (carbonate de calcium amorphe) peut être exprimée en ajoutant un terme  $r_{Mt}$  à la définition de la vitesse d'agglomération où  $r_M$  est la vitesse de production du liant par unité de temps  $t$ .

Le noyau d'agglomération prend alors la forme suivante :

$$\beta_{gel}(L, \lambda) = \beta_{0,gel} r_{Mt} L^3 \lambda^3 \quad (6.7)$$

avec :

- $\beta_{0,gel}$  la constante d'agglomération de la phase gel,
- $r_{Mt}$  : la quantité de liant produit avec le temps,
- $L^3 \lambda^3$  : le noyau géométrique de type produit, permettant de modéliser la gélification du milieu.

Mathématiquement, un système qui adopte l'aspect d'un gel est un système dont le moment d'ordre 6 diverge (Smit et al., 1994). Ainsi, pour déterminer la valeur de la constante d'agglomération de la phase gel  $\beta_{0,gel}$ , il faut développer le bilan de population (6.6) à l'ordre 6 :

$$\frac{dm_6}{dt} = \iint_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^2 - L^6 \right] \beta_{gel}(L, \lambda) n(L) n(\lambda) dL d\lambda \quad (6.8)$$

$$\frac{dm_6}{dt} = \iint_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} (L^6 + 2L^3 \lambda^3 + \lambda^6) - L^6 \right] \beta_{0,gel} r_{Mt} L^3 \lambda^3 n(L) n(\lambda) dL d\lambda \quad (6.9)$$

$$\frac{dm_6}{dt} = \iint_0^{\infty} \left[ -\frac{1}{2} L^6 + L^3 \lambda^3 + \frac{1}{2} \lambda^6 \right] \beta_{0,gel} r_{Mt} L^3 \lambda^3 n(L) n(\lambda) dL d\lambda \quad (6.10)$$

$$\frac{dm_6}{dt} = \beta_{0,gel} r_{Mt} \iint_0^{\infty} (L^6 n(L) dL) (\lambda^6 n(\lambda) d\lambda) \quad (6.11)$$

$$\frac{dm_6}{dt} = \beta_{0,gel} r_{Mt} m_6^2 \quad (6.12)$$

En intégrant cette équation différentielle, on trouve :

$$m_6 = \frac{m_{6,t=0}}{1 - \frac{1}{2} m_{6,t=0} r_{Mt}^2 \beta_{0,gel}} \quad (6.13)$$

Ainsi, le système prend la forme d'un gel lorsque  $m_6$  tend vers l'infini, c'est à dire quand le terme au dénominateur de l'équation 6.13 tend vers zéro :

$$0 = 1 - \frac{1}{2} m_{6,t=0} r_{Mt}^2 \beta_{0,gel} \quad (6.14)$$

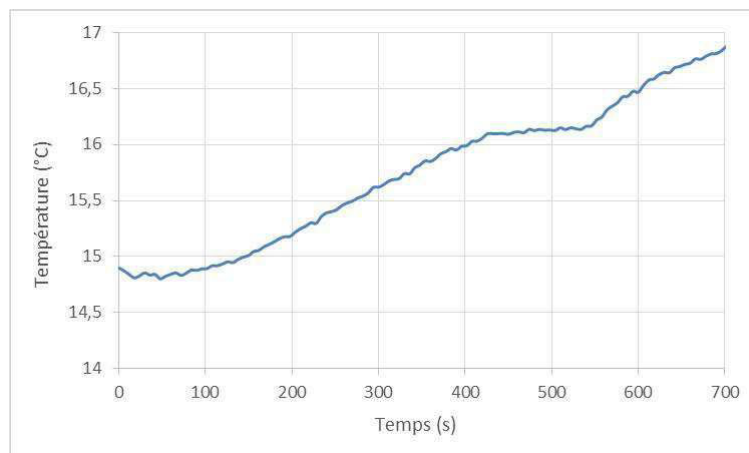
où  $t_{gel}$  est le temps d'apparition du gel.

Finalement :

$$\beta_{0,gel} = \frac{2}{m_{6,t=0} r_M t_{gel}^2} \quad (6.15)$$

### 6.3.2 Détermination de la durée et de la constante d'agglomération de la phase gel

Pour déterminer la valeur de la constante d'agglomération, il est nécessaire de déterminer le temps d'apparition du gel. Pour ce faire, on utilise les courbes de suivi de la température de la suspension en fonction du temps. En effet, la phase gel se traduit par un plateau sur la courbe de la température, comme sur l'exemple de l'expérience n°13 du plan d'expériences (Figure 6.1).



**Figure 6.1** – Courbe de la température en fonction du temps pour l'expérience 13 du plan d'expériences

On peut alors déterminer, grâce à cette courbe, le temps d'apparition, la durée du gel ainsi que la valeur de la constante d'agglomération de la phase gel lors du début de carbonatation pour chaque expérience du plan d'expériences (Tableau 6.1).

**NB** : lorsqu'il n'y a pas de gel, la durée est nulle et par conséquent, la constante d'agglomération également.

Expérience	$t_{gel}$	durée	$\beta_{0,gel} \cdot 10^{-8}$
-	s	s	$kg^{-1} \cdot s^{-1}$
PE01	252	72	1,08
PE02	264	66	1,00
PE03	210	72	1,52
PE04	222	84	1,41
PE05	210	66	1,65
PE06	236	82	1,25
PE07	228	72	1,27
PE08	264	78	0,99
PE09	264	66	0,96
PE10	282	84	0,83
PE11	294	84	0,78
PE12	252	90	1,00
PE13	432	114	0,65
PE14	348	174	0,59
PE15	144	36	5,76
PE16	138	60	3,43
PE17	708	12	0,20
PE18	420	132	0,35
PE19	684	12	0,21
PE20	186	24	1,82
PE21	558	42	0,26
PE22	468	84	0,22
PE23	186	36	2,36
PE24	150	66	2,00
PE25	552	64	0,30
PE26	420	48	0,26
PE27	180	24	2,36
PE28	168	42	1,57
PE29	306	66	1,03
PE30	288	84	0,67
PE31	300	78	0,82
PE32	270	60	0,80
PE33	714	792	0,14
PE34	138	24	3,44
PE35	366	36	1,18
PE36	240	90	0,77

**Tableau 6.1** – Valeurs expérimentales du temps d'apparition, de la durée et de la constante d'agglomération de la phase gel

A l'aide du Tableau 6.1, il est possible de réaliser un traitement de type plan d'expériences pour étudier l'influence des 4 paramètres opératoires principaux sur la durée du gel et la valeur de la constante d'agglomération  $\beta_{0,gel}$ . On rappelle que l'influence de chaque facteur est représentée sous la forme d'un histogramme sur lesquels sont placées les barres d'erreurs relatives à chaque coefficient.

Avec les données disponibles, le modèle développé dans un premier temps comprend les termes linéaires, d'interactions et quadratiques. Comme au Chapitre 2, le modèle est ensuite affiné en utilisant les valeurs-p de chaque coefficient.

### Influence des paramètres opératoires sur la durée de la phase gel

Le programme de régression multilinéaire donne le modèle affiné suivant (Figure 6.2) pour la durée de la phase gel :

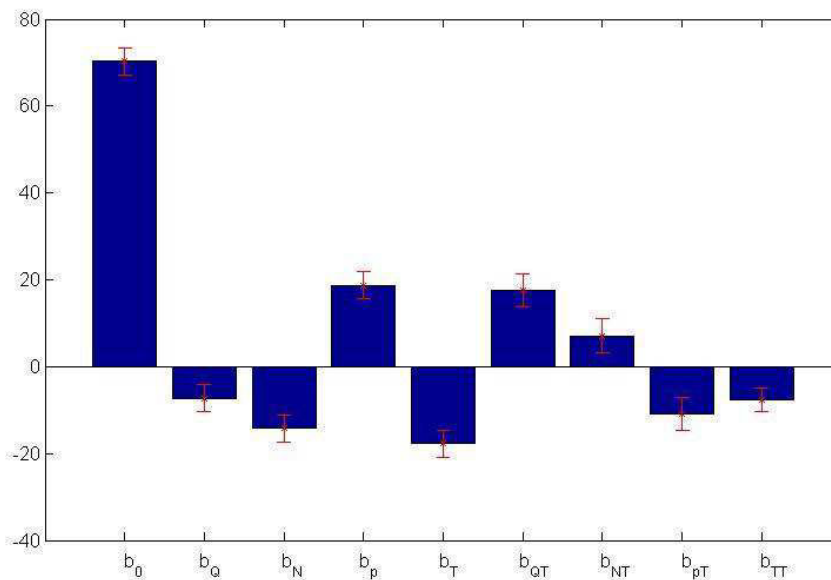


Figure 6.2 – Modèle affiné - Durée de la phase gel

Les coefficients pour les différents termes sont les suivants (Tableau 6.2) :

$b_0$	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QT}$	$b_{NT}$	$b_{pT}$	$b_{TT}$
70,29	-7,25	-14,25	18,75	-17,75	17,63	7,13	-10,88	-7,52

Tableau 6.2 – Valeurs des coefficients du modèle affiné - Durée de la phase gel

On remarque que lorsque le débit de gaz et la vitesse d'agitation augmentent, la durée de la phase gel diminue. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en augmentant ces deux paramètres,



on augmente le taux de cisaillement et donc les contraintes mécaniques sur le gel qui tend à se désagréger plus rapidement.

Il en est de même pour la température : lorsque celle-ci augmente, la durée du gel diminue. Ce phénomène peut être relié à la transition de phase qui est accélérée par une température plus élevée. Puisque le gel est composé de carbonate de calcium amorphe, une température plus élevée accélérerait la transformation de phase de la phase amorphe vers la calcite et donc raccourcirait la durée de la phase gel.

En revanche, lorsque la pression partielle en dioxyde de carbone est plus élevée, la durée de la phase gel est plus longue. Si l'on augmente la pression partielle de  $CO_2$ , on augmente la sursaturation et donc la quantité de carbonate de calcium qui est produite. Or si ce dernier joue le rôle de liant lors de la phase gel, plus sa quantité est importante, plus le gel sera consolidé et donc aura une durée de vie plus longue.

L'expression de la durée  $d$  de la phase gel en fonction des différents facteurs est la suivante :

$$d(s) = 70,29 - 7,25X_Q - 14,25X_N + 18,75X_p - 17,75X_T + 17,63X_QX_T + 7,13X_NX_T - 10,88X_pX_T - 7,52X_T^2 \quad (6.16)$$

### Influence des paramètres opératoires sur la constante d'agglomération de la phase gel

Le même travail est réalisé à l'aide du programme de régression multilinéaire pour les valeurs de la constante d'agglomération de la phase gel. Le programme donne le modèle affiné suivant (Figure 6.3) pour la durée de la phase gel :

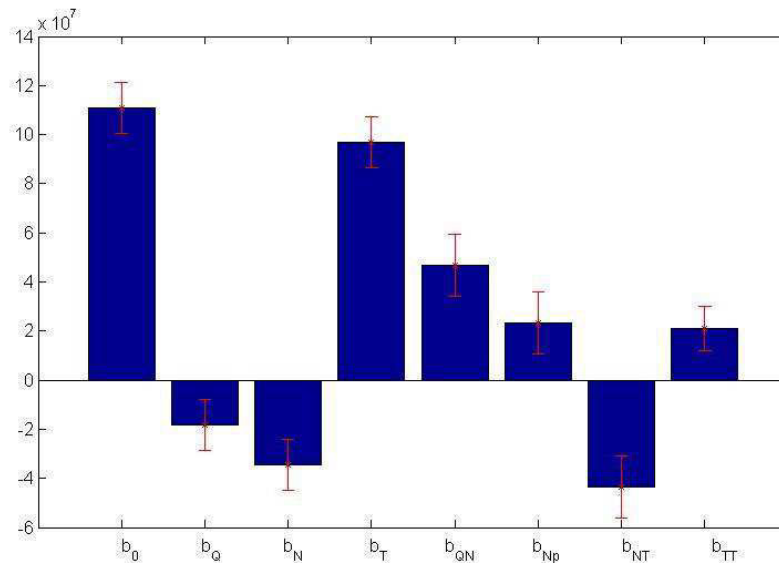


Figure 6.3 – Modèle affiné - Constante d'agglomération de la phase gel

Les coefficients pour les différentes termes sont les suivants (Tableau 6.3) :

$b_0$	$b_Q$	$b_N$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{Np}$	$b_{NT}$	$b_{TT}$
$1,11.10^8$	$-1,83.10^7$	$-3,44.10^7$	$9,69.10^7$	$4,69.10^7$	$2,32.10^7$	$-4,37.10^7$	$2,09.10^7$

**Tableau 6.3** – Valeurs des coefficients du modèle affiné - Constante d'agglomération de la phase gel

Comme pour la durée de la phase gel, on remarque que lorsque le débit de gaz et la vitesse d'agitation augmentent, la valeur de la constante d'agglomération de la phase gel diminue. C'est ici encore le taux de cisaillement qui peut expliquer ce phénomène.

On remarque également que plus la température augmente, plus la valeur de la constante d'agglomération de la phase gel augmente. Cette tendance pourrait être expliquée par le fait que la constante d'agglomération est une constante cinétique qui est sensible à une augmentation de la température.

L'expression de  $\beta_{0,gel}$  en fonction des différents facteurs est la suivante :

$$\beta_{0,gel}(kg^{-1}.s^{-1}) = 1,11.10^8 - 1,83.10^7 X_Q - 3,44.10^7 X_N + 9,69.10^7 X_T + 4,69.10^7 X_Q X_N + 2,32.10^7 X_N X_p - 4,36.10^7 X_N X_T + 2,09.10^7 X_T^2 \quad (6.17)$$

### Corrélation entre les caractéristiques de la phase gel et celles du produit final

Nous avons cherché à savoir si la phase gel avait une influence sur la qualité du produit final et plus précisément sur les grandeurs d'intérêt pour notre partenaire industriel : la surface spécifique  $a_s$ , le diamètre médian des agglomérats  $D_{50}$  et le rendement de carbonatation  $\eta$ . Nous avons donc mis en relation chaque grandeur d'intérêt avec les caractéristiques du gel (temps d'apparition et durée du gel) et calculé l'indice de corrélation de Bravais-Pearson  $R_{BP}$ . Pour rappel, ce dernier évolue entre -1 et +1, selon le sens d'évolution de deux grandeurs l'une par rapport à l'autre. Plus  $R_{BP}$  se rapproche de l'unité, plus la corrélation entre les deux grandeurs est importante.

On place en Annexe H les courbes de la surface spécifique  $a_s$ , du diamètre médian des agglomérats  $D_{50}$  et du rendement de carbonatation  $\eta$  en fonction du temps d'apparition et de la durée du gel. L'Annexe H comporte également les coefficients  $R_{BP}$  calculés à partir des valeurs expérimentales.

Les coefficients  $R_{BP}$  varient en valeur absolue entre 0,06 et 0,40, ce qui indique qu'il n'y a pas de corrélation entre les caractéristiques du produit final et celles du gel. Par ailleurs, des carbonatations à débit de gaz très faible ou fractionné, pendant lesquelles le gel n'apparaissait pas, ont donné des produits indentiques à ceux de la réaction de référence. La raison pour laquelle la phase gel ne semble pas avoir d'impact sur le produit final, peut s'expliquer par le fait que le gel intervient très tôt dans la carbonatation et ne fait ainsi intervenir qu'une très faible quantité de carbonate de calcium par rapport à la matière créée pendant le reste de la réaction.

## 6.4 L'agglomération des monoparticules

Une fois l'étape de gélification terminée, l'agglomération se présente sous une forme plus « classique » : il n'y a plus de trace de gel et les particules élémentaires de CCP se regroupent en agglomérats ouverts.

On souhaite connaître, dans un premier temps, le mécanisme qui régit l'agglomération afin de proposer un modèle pour simuler le phénomène d'agglomération lors du reste de la réaction de carbonatation.

### 6.4.1 Mécanisme d'agglomération

Comme mentionné dans le Chapitre 1, l'agglomération peut être causée par deux principaux mécanismes qui sont soit :

- les interactions électrostatiques,
- les ponts cristallins formés par la croissance cristalline.

Nous avons donc testé une carbonatation avec une concentration en chlorure de sodium NaCl égale à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  afin de vérifier si une augmentation significative de la force ionique entraînait un changement dans l'agglomération. En effet, avec l'ajout de chlorure de sodium, la force ionique  $I$  passe de  $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$  (la solubilité de l'hydroxyde de calcium est de  $1,73 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  soit  $0,023 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $2,07 \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (6.18)$$

où  $C_i$  est la concentration de l'ion  $i$  et  $z_i$  sa valence.

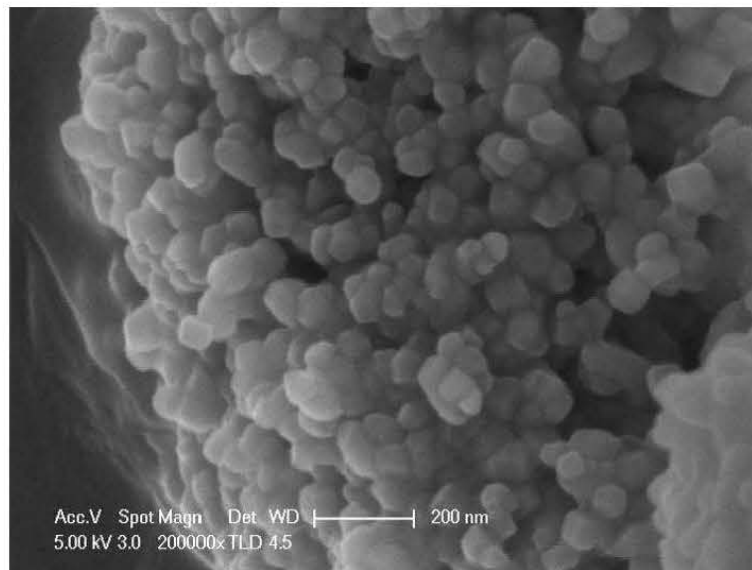
Pour la carbonatation sans chlorure de sodium :

$$I = \frac{1}{2} (4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{OH}^-]) = 0,07 \text{ mol.L}^{-1} \quad (6.19)$$

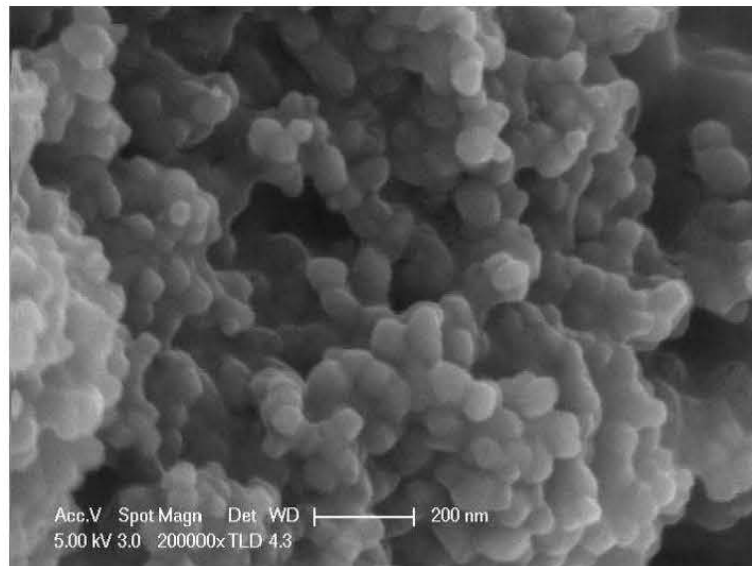
alors qu'avec l'ajout de chlorure de sodium :

$$I = \frac{1}{2} (4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{OH}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) = 2,07 \text{ mol.L}^{-1} \quad (6.20)$$

Toutefois, nous n'avons pas observé de modification dans les caractéristiques du produit final, que ce soit par rapport à la morphologie des particules (Figure 6.4 et 6.5) ou à leur distribution de taille (Figure 6.6) . C'est donc vraisemblablement le mécanisme de formation de ponts cristallins induits par la croissance cristalline qui est responsable de l'agglomération.



**Figure 6.4** – Micrographie électronique à balayage des particules de CCP en absence de NaCl.



**Figure 6.5** – Micrographie électronique à balayage des particules de CCP en présence de NaCl.

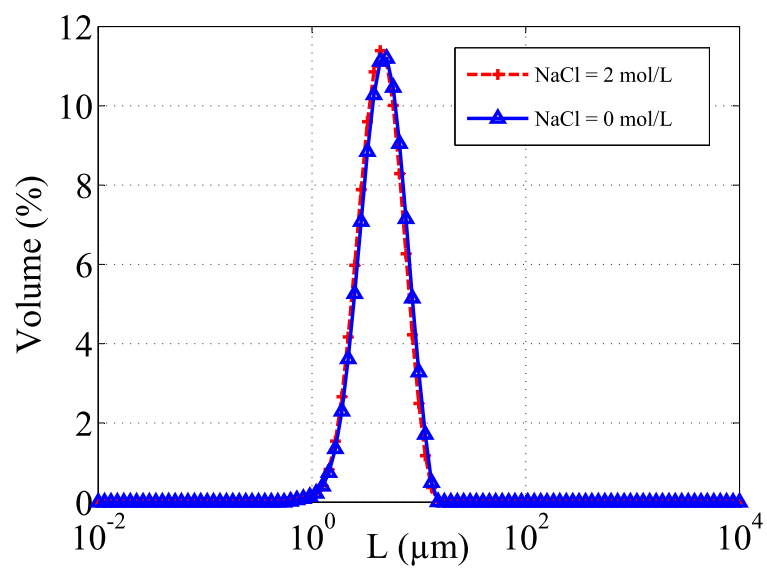


Figure 6.6 – Distribution de taille de particules en absence et en présence de NaCl

### 6.4.2 Méthode numérique

La méthode numérique pour déterminer la valeur de la constante d'agglomération  $\beta_0$  est divisée en plusieurs étapes (Figure 6.7).

Dans un premier temps, le bilan de population sur les agglomérats (BP) est exprimé à l'ordre zéro pour avoir l'expression du moment d'ordre zéro en fonction du temps. Les expressions des vitesses de nucléation et de croissance cristalline sont ensuite substituées dans le bilan de population.

Puis, on propose une valeur initiale de  $\beta_0$  afin de résoudre le bilan de population et obtenir les valeurs modélisées ou calculées de  $m_0$ . La résolution du bilan de population à l'ordre zéro, qui est une équation différentielle, est réalisée avec la fonction *ode45* de la boîte à outils du logiciel Matlab. Cette fonction permet la résolution d'équations différentielles non raides basée sur une formule explicite de type Runge-Kutta.

D'autre part, le granulomètre laser fournit la distribution de taille de particules qui permet de calculer la valeur expérimentale du moment d'ordre zéro en fonction du temps grâce aux échantillons prélevés tout au long de la réaction.

Si les valeurs modélisées de  $m_0$  ne correspondent pas aux valeurs expérimentales (comparaison avec la méthode des moindres carrés), le programme va alors changer la valeur de  $\beta_0$  et relancer une nouvelle résolution du bilan de population jusqu'à ce que les deux séries de valeurs s'ajustent.

Cette optimisation est réalisée à l'aide de la fonction *gamultiobj* de la boîte à outils du logiciel Matlab, qui permet de mener des optimisations mono ou pluriobjectifs utilisant un algorithme génétique.

Ainsi, la valeur retenue de la constante d'agglomération  $\beta_0$  est celle qui donne la meilleure correspondance entre les jeux de données expérimentales (données par le granulomètre) et calculées (issues du bilan de population théorique).

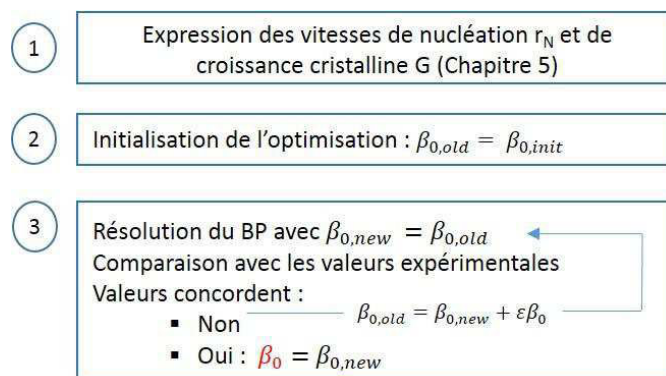


Figure 6.7 – Illustration de la méthode numérique de détermination de la constante d'agglomération  $\beta_0$

### 6.4.3 Détermination de la constante d'agglomération

La méthode développée pour déterminer la constante d'agglomération se base sur la méthode d'optimisation mentionnée ci-dessus entre les valeurs expérimentales et théoriques du moment d'ordre zéro de la distribution de taille des particules.

#### Valeurs expérimentales du moment d'ordre zéro

Les valeurs expérimentales du moment d'ordre zéro  $m_0$  sont obtenues grâce au suivi granulométrique des échantillons prélevés au cours du temps : après avoir été traités à l'acide, les échantillons sont passés au granulomètre laser afin de déterminer leur distribution de taille des particules.

En effet, les moments d'une distribution de taille de particules sont exprimés en fonction de la distribution de taille en nombre  $n(L)$  :

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L) dL \quad (6.21)$$

Or, on peut exprimer la distribution de taille en nombre  $n(L)$  en fonction de la distribution de taille en masse  $g(L)$  fournie par le granulomètre :

$$n(L) = \frac{C_{CCP} g(L)}{\phi_V \rho_C L^3} \quad (6.22)$$

où :

- $C_{CCP}$  est la concentration massique de CCP dans la suspension qui varie avec le temps,
- $\phi_V$  est le facteur de forme volumique,
- $\rho_C$  la masse volumique du cristal.

Ainsi lorsque l'on exprime le moment d'ordre  $k$  en fonction des données fournies par le granulomètre, on obtient :

$$m_k = \frac{C_{CCP}}{\phi_V \rho_C} \int_0^{+\infty} L^{k-3} g(L) dL \quad (6.23)$$

et

$$m_0 = \frac{C_{CCP}}{\phi_V \rho_C} \int_0^{+\infty} \frac{g(L)}{L^3} dL \quad (6.24)$$

#### Valeurs théoriques du moment d'ordre zéro

Pour obtenir les valeurs théoriques ou calculées du moment d'ordre zéro, on écrit le bilan de population sur les particules de CCP en réacteur fermé avec des termes de nucléation, croissance cristalline et agglomération.

Modèle d'agglomération en absence de croissance cristalline

Dans un premier temps, le modèle d'agglomération testé est celui issu d'un bilan de population avec un terme d'agglomération dont le noyau d'agglomération est de type constant par rapport à la taille des particules :

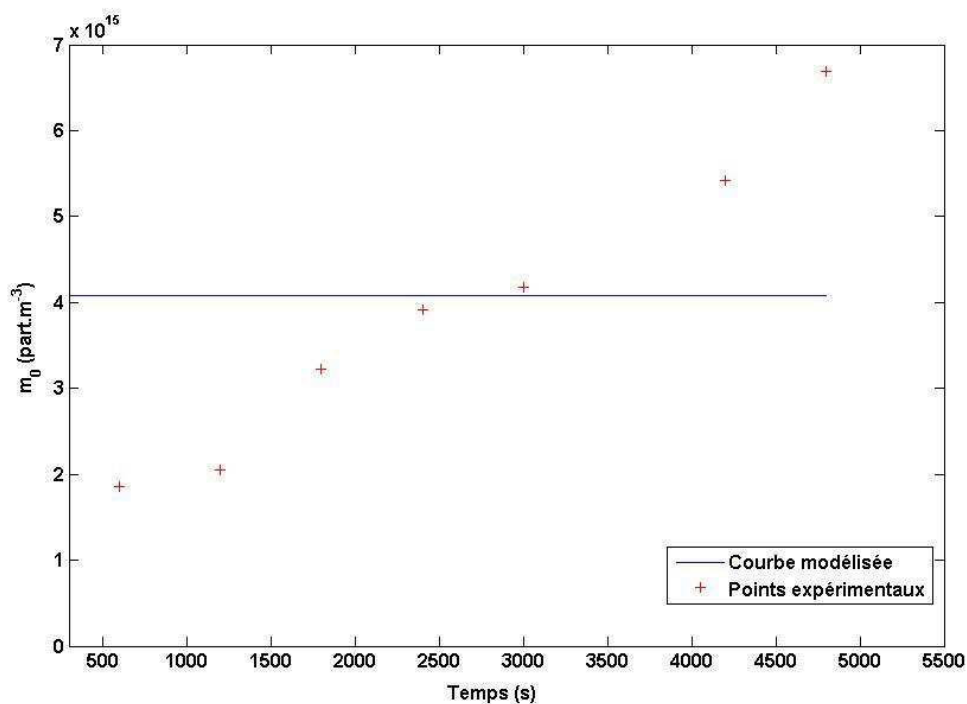
$$\beta(m^3.s^{-1}) = \beta_0 \tag{6.25}$$

Le bilan est développé selon l'ordre zéro car les échantillons récoltés au cours de la réaction permettent de suivre l'évolution de la distribution de taille des particules de CCP et plus particulièrement celle du moment d'ordre zéro au cours du temps :

$$\frac{dm_0}{dt} = r_N - \frac{1}{2}\beta_0 m_0^2 \tag{6.26}$$

Le bilan prend alors la forme d'une équation différentielle qui possède une solution analytique mais que nous résolvons numériquement pour un gain de temps.

Pour la réaction de référence, on obtient :  $\beta_0 = 6.10^{-15} (m^3.s^{-1})$ .



**Figure 6.8** – Evolution du moment d'ordre zéro  $m_0$  en fonction du temps - Modélisation en l'absence de G

La Figure 6.8 montre clairement que le modèle n'est pas adapté pour représenter l'évolution des points expérimentaux et qu'il faut s'orienter vers une autre expression du noyau d'agglomération  $\beta$ . Or la carbonatation en présence de sel a montré que les interactions électrostatiques,



prises en compte dans la constante d'agglomération  $\beta_0$ , n'étaient pas le moteur principal du mécanisme d'agglomération mais que c'était bien la croissance cristalline qui jouait ce rôle.

Modèle d'agglomération en présence de croissance cristalline

La modélisation précédente a confirmé le fait que les interactions électrostatiques n'étaient pas les moteurs principaux du mécanisme d'agglomération, mais que c'était la croissance cristalline.

On peut alors tester un modèle d'agglomération toujours issu d'un bilan de population sur les particules de CCP, en réacteur fermé avec des termes de nucléation, de croissance et d'agglomération et avec un noyau d'agglomération  $\beta$  comprenant la constante d'agglomération  $\beta_0$  et la vitesse de croissance cristalline  $G(t)$  (Collier et Hounslow, 1999) :

$$\beta(m^3.s^{-1}) = \beta_0 G(t) \tag{6.27}$$

On développe le bilan selon les moments d'ordre zéro et on obtient :

$$\frac{dm_0}{dt} = r_N - \frac{1}{2}\beta_0 G(t)m_0^2 \tag{6.28}$$

L'unité de la constante  $\beta_0$  dépend de l'expression du noyau d'agglomération  $\beta$ . Dans notre cas, comme la vitesse de croissance cristalline  $G$  (en  $m.s^{-1}$ ) est incluse dans l'expression de  $\beta$ , la constante d'agglomération  $\beta_0$  sera exprimée en  $m^2$ .

On utilise alors l'équation 6.28 selon la méthode décrite dans la section 6.4.2 et finalement, pour la réaction de référence (Figure 6.9), on obtient la valeur de  $\beta_0 = 5,29.10^{-4} m^2$ .

La Figure 6.9 montre cette fois ci que le modèle d'agglomération avec croissance permet une bonne représentation des données expérimentales. Cette conclusion explique le fait que la surface spécifique  $a_s$  et le diamètre médian  $D_{50}$  soient intimement liés voire indissociables. Si c'est la croissance qui dirige l'agglomération, deux cas se présentent :

- si l'on augmente la croissance, on formera des agglomérats plus gros mais également des monoparticules plus grosses entraînant une diminution de la surface spécifique.
- si l'on diminue la croissance, on formera des agglomérats plus petits mais également des monoparticules plus petites entraînant une augmentation de la surface spécifique.

On retrouve donc bien ici l'observation expérimentale du phénomène :

- si  $D_{50}$  augmente,  $a_s$  diminue
- si  $D_{50}$  diminue,  $a_s$  augmente

Ainsi, dans les conditions actuelles, il semble difficile de modifier cette tendance sans utiliser d'additifs.

La réaction de référence a été répétée trois fois pour déterminer l'erreur relative au calcul de  $\beta_0$  : l'erreur est de 16 % ce qui est satisfaisant pour une grandeur physique.

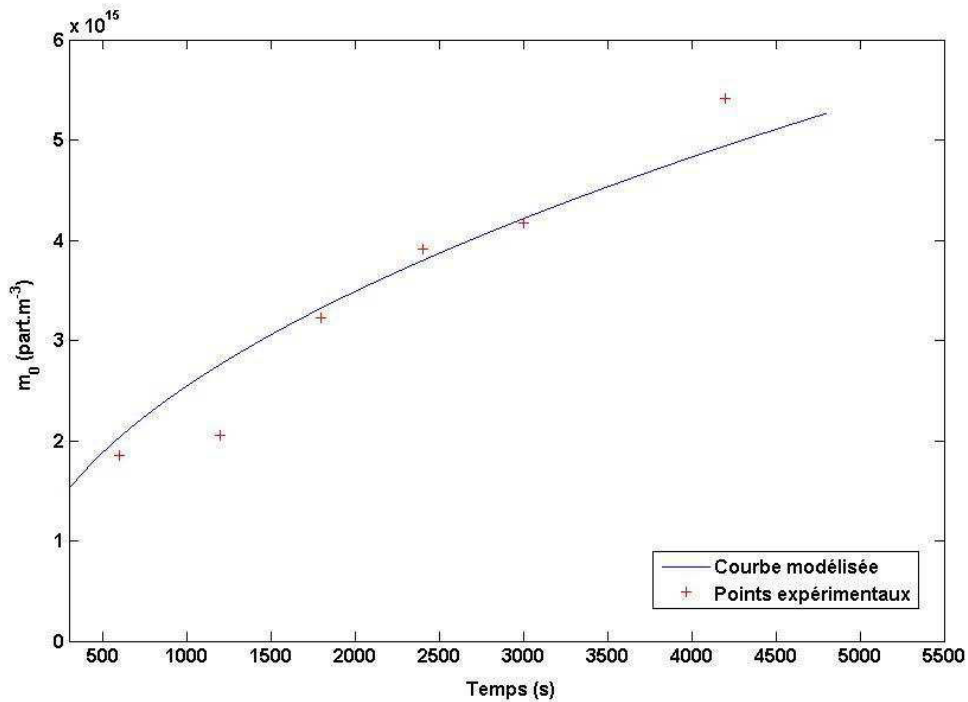


Figure 6.9 – Moment d'ordre zéro en fonction du temps pour la réaction de référence

La valeur de  $\beta_0$  correspond à la plage de données qu'il est possible de rencontrer dans des publications. En effet, la valeur de la vitesse d'agglomération  $\beta$  qui est mentionnée dans les articles pour différents produits varie de  $10^{-14}$  à  $10^{-17}$  (Tableau 6.4).

Source	Précipitation	Valeur de $\beta \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Ilievski et White (1994)	$Al(OH)_3$ , solutions basiques d'aluminat	$3 \cdot 10^{-16} - 2,2 \cdot 10^{-15}$
Collier et Hounslow (1999)	Calcite et COM en solution	$2 \cdot 10^{-15} - 2 \cdot 10^{-14}$
Hollander et al. (2001)	Simulation	$5 \cdot 10^{-16} - 1,4 \cdot 10^{-15}$
Livk et Ilievski (2007)	$Al(OH)_3$ , réacteurs agités et Taylor-Couette	$10^{-17} - 1,4 \cdot 10^{-14}$
Lallemant et al. (2012)	Oxalates en réacteur continu	$8 \cdot 10^{-15} - 2,5 \cdot 10^{-14}$

Tableau 6.4 – Valeurs des noyaux d'agglomération  $\beta$  pour divers auteurs

Dans notre cas, la vitesse d'agglomération  $\beta$  est le produit de deux termes : la constante d'agglomération  $\beta_0$  et la vitesse de croissance cristalline  $G$ . Puisque la valeur de  $G$  varie entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ , nous attendons des valeurs de  $\beta_0$  entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4} \text{ m}^2$  :

$$10^{-17} < \beta = \beta_0 G(t) < 10^{-14}$$

#### 6.4.4 Influence des paramètres opératoires sur la constante d'agglomération

Pour cette section, les vitesses de production massique de CCP, de nucléation et de croissance cristalline ont été déterminées pour chaque essai (Tableau 6.5).

De plus, on rappelle que la surface spécifique  $a_s(t)$  prend la forme d'une expression empirique déterminée à l'aide des mesures réalisées par adsorption d'azote :

$$a_s(t) = \frac{b}{t^n} + c \quad 0 < n < 1 \quad (6.29)$$

avec les valeurs b, n et c présentées dans le Tableau 6.5 :

T	Q	N	b	n	c	$r_M$
°C	NL.min <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>n</sup> .kg <sup>-1</sup>	-	m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup>	kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
15	30	500	3,25.10 <sup>5</sup>	0,526	2,21.10 <sup>4</sup>	0,046
18	30	300	3,91.10 <sup>5</sup>	0,670	1,82.10 <sup>4</sup>	0,024
18	30	500	3,19.10 <sup>5</sup>	0,605	2,33.10 <sup>4</sup>	0,047
18	30	700	2,80.10 <sup>5</sup>	0,602	2,31.10 <sup>4</sup>	0,047
18	10	500	2,91.10 <sup>5</sup>	0,570	2,12.10 <sup>4</sup>	0,024
18	50	500	3,81.10 <sup>5</sup>	0,631	2,49.10 <sup>4</sup>	0,077
21	30	500	2,80.10 <sup>5</sup>	0,701	2,08.10 <sup>4</sup>	0,048
24	30	500	2,61.10 <sup>5</sup>	0,705	2,05.10 <sup>4</sup>	0,052

**Tableau 6.5** – Valeur de la vitesse  $r_M$  de production massique de CCP et des coefficients b, n et c de l'équation 6.29 pour les différentes conditions opératoires

#### Influence de la température

Pour étudier l'impact de la température sur la constante d'agglomération  $\beta_0$ , trois températures supplémentaires ont été testées : 15, 21 et 24 °C. Ces valeurs de température correspondent à une plage de variation acceptable pour le procédé industriel.

Les valeurs de la constante d'agglomération  $\beta_0$  ont été déterminées selon la même méthode présentée précédemment pour la réaction de référence (Tableau 6.6).

On peut remarquer sur la Figure 6.10 que la constante d'agglomération augmente avec la température. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres travaux, comme par exemple avec la calcite (Beck et Andreassen, 2012), les oxalates de néodyme (Lallemant et al., 2012) ou la silice (Schaer et al., 2001).

T (°C)	$\beta_0$ (m <sup>2</sup> )
15	3,88.10 <sup>-4</sup>
18 (ref)	5,29.10 <sup>-4</sup>
21	6,23.10 <sup>-4</sup>
24	6,52.10 <sup>-4</sup>

Tableau 6.6 – Valeurs de la constante d'agglomération  $\beta_0$  en fonction de la température

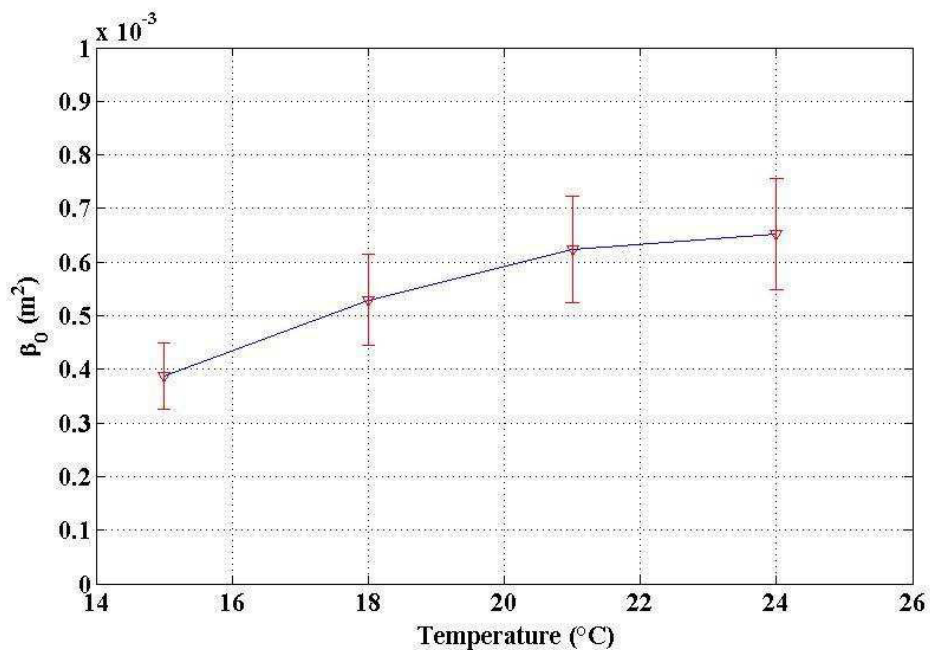


Figure 6.10 – Evolution de la constante d'agglomération  $\beta_0$  en fonction de la température

### Influence du taux de cisaillement

Pour étudier l'influence du taux de cisaillement, on a fait varier la vitesse de rotation du mobile d'agitation et le débit de gaz. En effet, le taux de cisaillement se calcule selon la formule suivante :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (6.30)$$

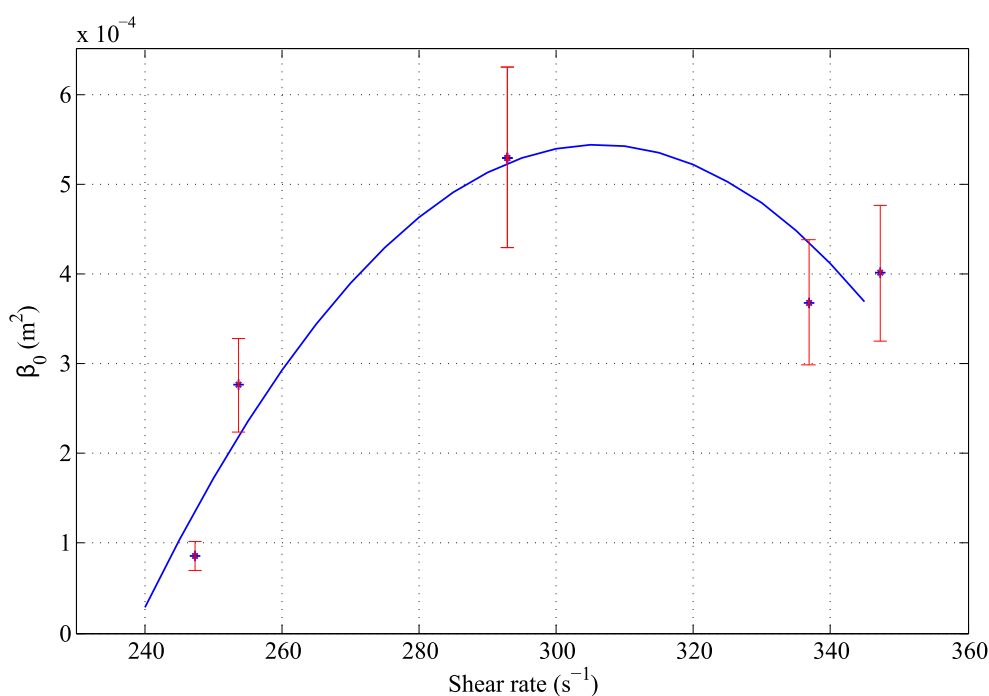
où  $\epsilon$  est l'énergie spécifique totale injectée dans le système. Comme étudiée dans le Chapitre 4, l'énergie  $\epsilon$  est la somme de deux termes :  $\epsilon_M$  l'énergie spécifique injectée par le mobile d'agitation et  $\epsilon_G$  l'énergie spécifique injectée par le bullage du gaz. Ainsi, en faisant varier la vitesse de rotation ( $N = 300$  et  $700 \text{ min}^{-1}$ ) et le débit de gaz ( $Q = 10$  et  $50 \text{ NL.min}^{-1}$ ), on fera par conséquent varier le taux de cisaillement.

Les valeurs de la constante d'agglomération  $\beta_0$  ont été déterminées selon la même méthode

présentée précédemment pour la réaction de référence (Tableau 6.7).

$\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	247	254	293	337	347
$\beta_0 \cdot 10^4$ ( $m^2$ )	0,86	2,76	5,29	3,68	4,01

**Tableau 6.7** – Valeurs de la constante d'agglomération  $\beta_0$  en fonction du taux de cisaillement



**Figure 6.11** – Evolution de la constante d'agglomération  $\beta_0$  en fonction du taux de cisaillement

Le phénomène de maximum observé sur la Figure 6.11 a déjà été mis en évidence expérimentalement et numériquement par certains auteurs dans la littérature comme par exemple Mumtaz et al. (1997) qui a étudié l'influence du taux de cisaillement sur la vitesse d'agglomération.

Lorsque le taux de cisaillement augmente, la vitesse relative entre les particules et donc la probabilité de collisions, augmentent également. Toutefois, les contraintes mécaniques exercées sur les ponts cristallins en formation s'accroissent, ce qui tend à séparer les cristaux après leur adhésion et à limiter leur agglomération.

Or, comme la vitesse d'agglomération est le produit de la vitesse de collision et de l'efficacité de ces dernières, le taux de cisaillement a deux effets antagonistes sur l'agglomération. C'est pourquoi, la vitesse d'agglomération passe par un maximum. Cette modélisation éclaire les résultats de Collier et Hounslow (1999) et Bramley et al. (1997) qui avaient montré que la vitesse d'agglomération diminuait avec une augmentation de la vitesse de rotation dans un

crystalliseur Couette et dans un bécher.

Grâce aux valeurs du Tableau 6.7, il est possible d'exprimer la constante d'agglomération en fonction du taux de cisaillement pour  $\dot{\gamma} = [240 - 360 \text{ s}^{-1}]$  :

$$\beta_0(m^2) = -1,17.10^{-7}\dot{\gamma}^2 + 7,17.10^{-5}\dot{\gamma} - 1,04.10^{-2} \quad (6.31)$$

## Conclusions

Le but de ce chapitre était de déterminer les mécanismes d'agglomération ainsi que les cinétiques d'agglomération du carbonate de calcium lors de la carbonatation dans des conditions industrielles caractérisées par un système polyphasique (gaz-liquide-solides), une forte concentration en solides et une intense turbulence due à l'agitation mécanique et au bullage du gaz.

Les différentes campagnes expérimentales ont révélé la présence d'un gel dans les premières minutes de réaction. En effet, le milieu réactionnel devient, pendant environ 5 minutes, très visqueux voire même compact, avant de reprendre sa fluidité de départ pour le reste de la carbonatation. C'est pourquoi l'étude sur l'agglomération a été scindée en deux parties.

En ce qui concerne la première partie, grâce à l'étude *in situ* par spectroscopie Raman (Chapitre 3), on sait que le précipité qui apparaît lors de la phase de gel est le carbonate de calcium amorphe. L'hypothèse avancée pour expliquer l'apparition du gel est la suivante : le carbonate de calcium amorphe vient se fixer sur les grains d'hydroxyde de calcium et joue le rôle de liant entre les particules de réactifs.

Le modèle d'agglomération pour cette première étape s'est basé sur un bilan de population écrit en moments, sur les grains d'hydroxyde de calcium, en réacteur fermé avec un terme d'agglomération dont le noyau est de type « produit ». De plus, grâce à la divergence du moment d'ordre six de la distribution de taille de particules, il a été possible de calculer la valeur de la constante d'agglomération pour la phase gel, et notamment pour l'expérience de référence :  $\beta_{0,gel} = 1,13 \cdot 10^8 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 0,16 \cdot 10^8$ .

La seconde partie, quant à elle, traitait de l'agglomération plus « classique » des particules de carbonate de calcium : les monoparticules de taille nanométrique se regroupent en agglomérats de taille micronique.

Pour connaître le mécanisme responsable de cette agglomération, une carbonatation a été réalisée avec une très forte concentration en chlorure de sodium (2 M) afin de modifier considérablement l'environnement électrostatique. Les résultats ont montré que l'augmentation significative de la force ionique n'avait entraîné aucune modification de la morphologie ou de la distribution de taille de particules. Ainsi, ce ne sont pas les interactions électrostatiques mais bien les ponts cristallins induits par la croissance qui étaient responsables de l'agglomération.

Cette conclusion a également été appuyée par un traitement mathématique des distributions de taille expérimentales et une modélisation de l'agglomération par un bilan de population. En effet, le modèle de bilan de population qui permet la représentation la plus satisfaisante des données expérimentales est celui comprenant un terme d'agglomération qui tient compte de la croissance cristalline :

$$\beta = \beta_0 G(t)$$

Ainsi, il a été possible de déterminer la valeur de la constante d'agglomération  $\beta_0$  pour l'expérience de référence :  $\beta_0 = 5,29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  avec une précision de 16 % d'erreur.

Dans une dernière étape, l'impact de différents paramètres opératoires sur la constante

d'agglomération a été étudié : la température et le taux de cisaillement. Il s'est avéré que la grandeur  $\beta_0$  augmentait avec la température alors qu'il existait un optimum de la constante d'agglomération par rapport au taux de cisaillement pour  $\dot{\gamma} = [240 - 360 \text{ s}^{-1}]$  :

$$\beta_0(m^2) = -1,17.10^{-7}\dot{\gamma}^2 + 7,17.10^{-5}\dot{\gamma} - 1,04.10^{-2}$$



## Références

- Beck, R., Andreassen, J.-P., Jan. 2012. Influence of Crystallization Conditions on Crystal Morphology and Size of CaCO<sub>3</sub> and Their Effect on Pressure Filtration. *Aiche Journal* 58 (1), 107–121.
- Bramley, A., Hounslow, M., Ryall, R., 1997. Aggregation during precipitation from solution. kinetics for calcium oxalate monohydrate. *Chemical Engineering Science* 52, 747–757.
- Collier, A. P., Hounslow, M. J., 1999. Growth and aggregation rates for calcite and calcium oxalate monohydrate. *AIChE Journal* 45 (11), 2298–2305.
- Hollander, E. D., Derksen, J. J., Bruinsma, O. S. L., van den Akker, H. E. A., van Rosmalen, G. M., Apr. 2001. A numerical study on the coupling of hydrodynamics and orthokinetic agglomeration. *Chemical Engineering Science* 56 (7), 2531–2541.
- Ilievski, D., White, E., Oct. 1994. Agglomeration during precipitation : agglomeration mechanism identification for Al(OH)<sub>3</sub> crystals in stirred caustic aluminate solutions. *Chemical Engineering Science* 49 (19), 3227–3239.
- Lallemand, S., Bertrand, M., Plasari, E., 2012. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. *Journal of Crystal Growth* 342, 42–49.
- Livk, I., Ilievski, D., Jul. 2007. A macroscopic agglomeration kernel model for gibbsite precipitation in turbulent and laminar flows. *Chemical Engineering Science* 62 (14), 3787–3797.
- Mumtaz, H., Hounslow, M., Seaton, N., Paterson, W., 1997. Orthokinetic aggregation during precipitation. a computational model for calcium oxalate monohydrate. *Trans. IChemE* 75 (Part A), 152–159.
- Schaer, E., Ravetti, R., Plasari, E., 2001. Study of silica particles aggregation in a batch agitated vessel. *Chemical Engineering Science* 40, 277–293.
- Smit, D., Hounslow, M., Paterson, W., Apr. 1994. Aggregation and Gelation .1. Analytical Solutions for Cst and Batch Operation. *Chemical Engineering Science* 49 (7), 1025–1035.



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES



## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'appréhender les mécanismes de l'agglomération, de déterminer sa cinétique et d'étudier l'impact de différents paramètres opératoires dans des conditions industrielles complexes, caractérisées par une forte concentration en solides et une turbulence intense par agitation mécanique et bullage du gaz.

Une étude paramétrique par plan d'expériences a permis de quantifier l'impact de quatre paramètres opératoires sur le procédé en proposant des expressions de la surface spécifique  $a_s$ , du diamètre médian  $D_{50}$  et du rendement de carbonatation  $\eta$  en fonction de la température, du débit de gaz, de la vitesse d'agitation et du pourcentage en  $CO_2$  :

$$D_{50}(\mu m) = 4,062 - 0,257X_Q - 0,202X_N + 0,164X_QX_T + 0,111X_Q^2 - 0,163X_p^2 + 0,309X_T^2 \quad (2.6)$$

$$a_s(m^2 \cdot g^{-1}) = 28,247 + 1,218X_p + 1,2X_T + 1,166X_NX_T - 3,49X_T^2 \quad (2.14)$$

$$\eta(\%) = 24,21 - 5,45X_Q + 1,34X_N - 2,13X_p + 0,60X_T - 1,18X_QX - 0,94X_QX_N + 2,3X_Q^2 + 0,48X_p^2 \quad (2.22)$$

Un suivi de carbonatation par spectroscopie Raman a montré que plusieurs structures cristallines sont formées au cours de la carbonatation de la suspension de chaux. Premièrement, du carbonate de calcium amorphe est produit puis rapidement transformé en calcite. Par la suite, la production de calcite est prédominante mais une quantité non négligeable de carbonate basique de calcium et une petite quantité de vaterite sont produites simultanément. A la fin de la réaction, après la consommation totale de l'hydroxyde de calcium, le bullage du gaz entraîne la diminution du pH et la transformation du carbonate basique de calcium en calcite. Le changement de la vaterite en calcite est, quant à lui, un phénomène de cinétique lente. Il est toutefois important de noter que le produit industriel est composé de calcite uniquement en raison de l'accélération de la transformation de la vaterite en calcite par les procédés de filtration et de séchage.

L'étape suivante dans l'étude de l'agglomération a été de s'intéresser à l'hydrodynamique du réacteur pilote, à sa dépense énergétique et au transfert de matière qui en découlait. Deux expressions empiriques ont pu être proposées, pour la perte de puissance transmise au fluide par bullage du gaz et pour le coefficient de transfert de matière :

$$\frac{P_{LG}}{P_L} = \exp(-2,68Na^{0,36}Fr^{0,62}) \quad (4.16)$$

$$\text{pour } 0,083 < Na < 0,389 \quad 0,178 < Fr < 0,971$$

$$k_L a (s^{-1}) = 4,34 \cdot 10^{-2} v^{0,21} (\epsilon_M + \epsilon_G)^{0,25} \quad (4.38)$$

$$\text{pour } 0,016 < v < 0,805 \quad 0,405 < \epsilon < 1,215$$

Le chapitre suivant s'est basé sur un constat tiré des articles déjà publiés sur les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du carbonate de calcium lors d'une carbonatation : les lois proposées ne correspondaient pas aux conditions de réaction d'une carbonatation industrielle : système polyphasique, avec une forte concentration en solides et soumis à une importante turbulence par agitation mécanique et bullage du gaz. Il était donc nécessaire de développer une nouvelle méthode de calcul afin de déterminer la vitesse de nucléation et de croissance cristalline dans le cas d'une carbonatation industrielle. Cette méthode se base sur le suivi de deux paramètres macroscopiques i.e. la vitesse de production massique de CCP et la surface spécifique des monoparticules de CCP en posant l'hypothèse des agglomérats ouverts. Le traitement mathématique a abouti aux expressions suivantes des vitesses de nucléation et de croissance cristalline en fonction du temps :

$$G = \frac{1}{3} \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{a_s t} = \frac{1}{3} \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_C} \frac{1}{z} \quad 5.17$$

et

$$r_N = \frac{9}{2} \frac{\phi_V^2 \rho_C^2}{\phi_S^3} r_M [(z')^3 + 4zz'z'' + z^2z'''] \quad 5.21$$

où :

$$z = a_s t = \left( \frac{b}{t^n} + c \right) t$$

avec  $z'$ ,  $z''$  et  $z'''$  les dérivées de  $z$  et  $b$ ,  $n$  et  $c$  des coefficients empiriques déterminés pour chaque combinaison de conditions opératoires.

Cette méthode permet également de déterminer les paramètres de la distribution de taille des monoparticules sans détruire les agglomérats. Ces valeurs représentent une indication importante pour les applications industrielles puisque les agglomérats de CCP sont redispersés dans des matrices externes en sa qualité d'additif multi-fonctionnel.

Une fois les vitesses de nucléation et de croissance connues, il a été possible de se pencher sur l'étude de l'agglomération à proprement parler. Dans le procédé de carbonatation, l'agglomération se scinde en deux parties.

La première partie, qui a lieu dans les premières minutes de la réaction se caractérise par la présence d'un gel. L'étude par spectroscopie Raman a montré que c'est du carbonate de calcium amorphe qui vient se fixer sur les grains d'hydroxyde de calcium et qui joue le rôle de liant entre les particules de réactif.

Dans la seconde partie du procédé, une carbonatation avec une très forte concentration en chlorure de sodium nous a indiqué que ce ne sont pas les interactions électrostatiques mais bien les ponts cristallins induits par la croissance cristalline qui étaient responsables de l'agglomération :

$$\beta = \beta_0 G(t) \quad (6.27)$$

S'appuyant sur cette conclusion pour réaliser la modélisation de l'agglomération par un bilan de population, il a été possible de déterminer la valeur de la constante d'agglomération  $\beta_0$  pour l'expérience de référence :  $\beta_0 = 5,29.10^{-4} m^2$  avec une précision de 16 % d'erreur.

Enfin, une étude paramétrique a permis d'évaluer l'impact de différents paramètres opératoires sur la constante d'agglomération. Il s'est avéré que la grandeur  $\beta_0$  augmentait avec la température alors qu'il existait un optimum de la constante d'agglomération par rapport au taux de cisaillement pour  $\dot{\gamma} = [240 - 360 s^{-1}]$  :

$$\beta_0(m^2) = -1,17.10^{-7}\dot{\gamma}^2 + 7,17.10^{-5}\dot{\gamma} - 1,04.10^{-2} \quad (6.31)$$

Bien que les différentes approches du procédé aient révélé certains leviers d'actions sur la surface spécifique et le diamètre médian, la mise en évidence de la croissance cristalline comme mécanisme d'agglomération laisse peu de marges de manoeuvre pour modifier et découpler ces deux paramètres.

Puisqu'une refonte du procédé ne serait pas viable, il faut donc s'orienter pour de futurs travaux vers des voies différentes. L'un des aspects à envisager serait l'utilisation d'additifs. De nombreuses publications mentionnent en effet l'impact important que peuvent avoir certaines substances sur le déroulement de la précipitation, la morphologie ou l'agglomération des particules.

Par ailleurs, une autre perspective de travail pourrait se baser sur l'étude de la matière première. Il serait intéressant d'étudier l'ensemble de la physico-chimie de la suspension d'hydroxyde de calcium de départ et d'observer si certaines grandeurs introduisent un impact sur le produit précipité final.





# ANNEXES



# Annexe A

## Etude du mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un mécanisme « actif » à faible sursaturation ainsi qu'à sursaturation nulle.

Après une carbonatation, nous avons récupéré 100 mL de suspension de CPP que nous avons placé et maintenu sous agitation. Tous les jours pendant 3 jours, des prélèvements ont été effectués et les échantillons ont été filtrés sous Büchner et séchés à l'étuve ventilée à 110 °C pendant 24 heures. L'évolution de la surface spécifique en fonction du temps est donné par la Figure A.1 :

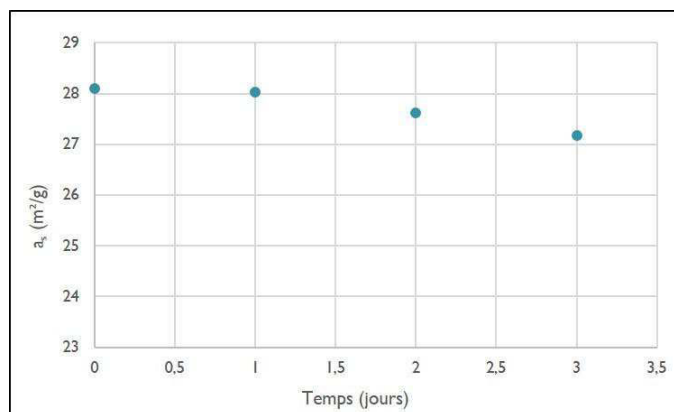


Figure A.1 – Evolution de la surface spécifique en fonction du temps

La surface spécifique évolue très lentement lors des trois jours après la fin de carbonatation : elle passe de 28,1 à 27,1  $m^2.g^{-1}$ . L'évolution est très lente d'autant plus que, dans le procédé industriel, la suspension ne reste jamais plus de quelques heures au repos avant d'être filtrée. Le murissement d'Ostwald, bien que sensible sur 3 jours, sera donc un phénomène qui pourra être négligé dans l'étude de la carbonatation.



## Annexe B

### Traitement acide : images de diffraction X et de microscopie électronique à balayage

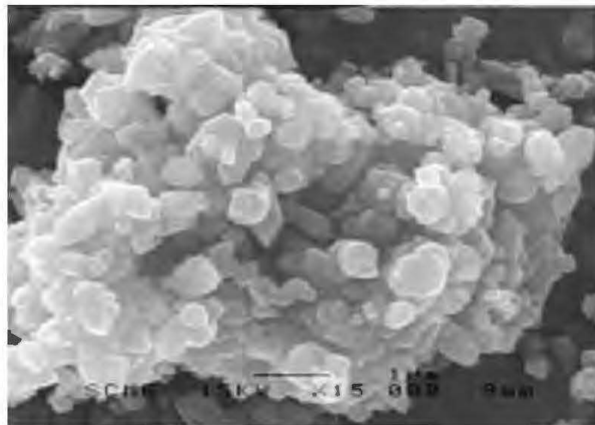


Figure B.1 – Image MEB en fin de carbonatation

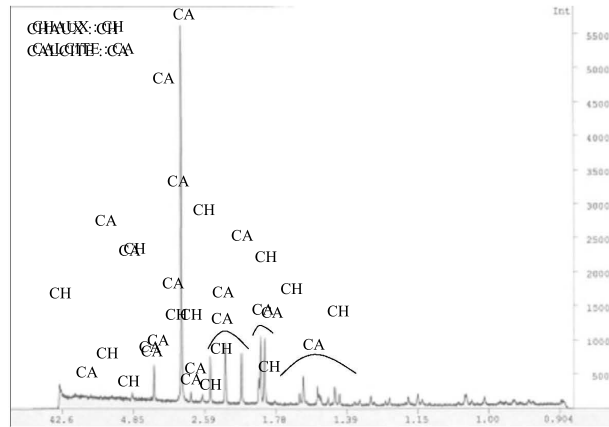


Figure B.2 – Diffractogramme en fin de carbonatation

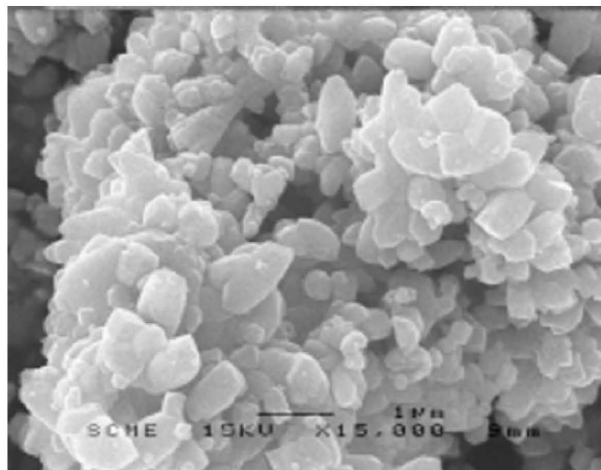


Figure B.3 – Image MEB du CCP après le traitement acide

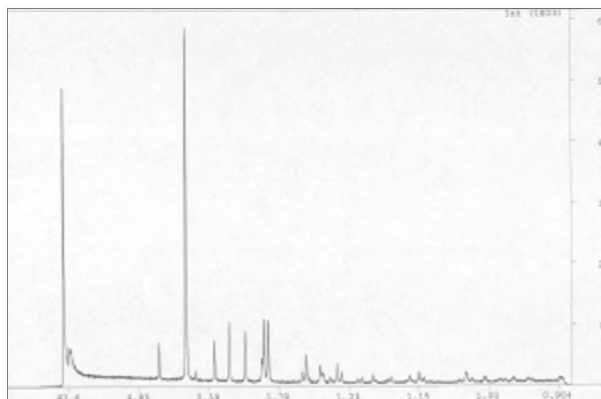


Figure B.4 – Diffractogramme après le traitement acide : calcite

# Annexe C

## Descriptif technique détaillé du pilote

### Alimentation du réacteur

Le système fonctionnant en réacteur fermé, le réactif initial (lait de chaux) est introduit en intégralité dans le réacteur avant le début des expériences. Le mélange air/ $CO_2$  qui constitue le réactif gazeux sera envoyé vers le fond du réacteur au travers d'un tube inox traversant le couvercle. Il se termine par un embout coudé à  $90^\circ$  en téflon afin de limiter les dépôts de carbonate de calcium et le bouchage à court ou moyen terme de l'alimentation en gaz. Le mélange sera préalablement réchauffé au travers d'un échangeur de chaleur, la détente du  $CO_2$  à la sortie de la bouteille de gaz entraînant un refroidissement important de celui-ci. Le débit de chacun des deux gaz sera régulé par un débitmètre massique thermique. Le  $CO_2$  sera fourni par bouteille de type B50 de la société Messer. L'air est quant à lui fourni par le réseau d'air comprimé qui alimente le laboratoire.

### Agitation

L'agitation de la suspension est réalisée grâce à deux mobiles d'agitation de type Scaba (Figure C.1) de 70 mm de diamètre placés sur un axe entraîné par un moteur Eurostar 60 de la marque IKA. Le premier mobile est placé à l'extrémité de l'axe et le second à mi-hauteur du réacteur pour obtenir la même configuration que les réacteurs industriels.

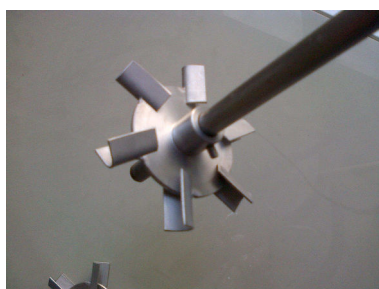


Figure C.1 – Mobile d'agitation type Scaba

## Suivi de la réaction

Les paramètres opératoires suivants seront mesurés en ligne et enregistrés toutes les 3 secondes afin d'assurer un suivi significatif de l'évolution de leurs valeurs, notamment lorsque toute la chaux est consommée en fin de réaction, entraînant une variation rapide du pH et de la conductivité :

- Température du mélange gazeux juste avant son introduction dans le réacteur

La mesure de température du mélange de gaz sera effectuée avec une sonde Pt100 juste avant l'entrée du gaz dans le réacteur. Cette sonde de 150 mm de long et 3 mm de diamètre, fournie par la société TC Direct, est dotée d'un rétreint sur la partie terminale qui fait 2 mm de diamètre (où la mesure a lieu). Cette solution permet ainsi d'assurer une bonne robustesse à la sonde tout en réduisant son temps de réponse :

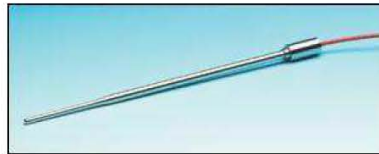


Figure C.2 – Sonde Pt100 avec rétreint

Cette sonde Pt100 est reliée à un indicateur numérique modèle di308 de la société Jumo. L'indicateur assure l'alimentation de la sonde, convertit le signal délivré par celle-ci en valeur numérique, et communique les valeurs à une interface en signal analogique 4-20 mA :



Figure C.3 – Indicateur numérique Jumo di308

- Température du milieu réactionnel (à l'intérieur du réacteur)

La température à l'intérieur du réacteur sera mesurée à partir de la thermistance intégrée dans la sonde pH (NTC 30 k $\Omega$ ).

- Pression du mélange gazeux en amont et aval de l'échangeur de chaleur

Les capteurs de pression relative sont des capteurs piezzo résistifs à membrane modèle PR23 de la société Keller. Ils sont pourvus d'un filetage mâle 1/4 pouce NPT pour le raccordement au circuit gaz :





Figure C.4 – Transmetteur de pression relative Keller PR23

L'échelle de mesure de ces capteurs va de 0 à 5 bars relatif, le signal analogique délivré en sortie est du 0 – 5 V.

Ils sont reliés au boîtier d'électronique secondaire Brooks 0254 où sont également connectés les débitmètres. Ce boîtier assure l'alimentation en courant continu des capteurs de pression, ainsi que la conversion en valeur numérique du signal délivré en sortie par ces derniers. Il communique en RS232 pour l'acquisition des valeurs de pression et le pilotage des débitmètres :

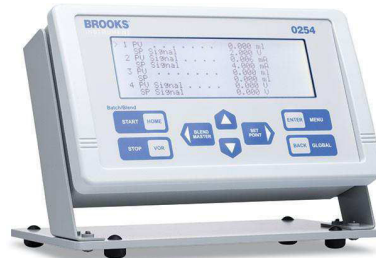


Figure C.5 – Electronique secondaire Brooks 0254

– Débits des 2 gaz (paramétrables en fonction du ratio air/ $CO_2$  choisi)

Les débits des gaz sont réglés par des débitmètres massiques thermiques de la société Brooks Instrument. Ils sont reliés à un boîtier de contrôle qui alimente les débitmètres et à partir duquel la consigne peut être envoyée et le débit du procédé visualisé en temps réel.

Le modèle des débitmètres a été choisi en fonction de la gamme de débit qui sera mise en oeuvre pour l'air et le  $CO_2$  :

- Pour l'air, il s'agit du modèle 5853S étalonné entre 0 et 200  $NL.min^{-1}$  à  $T_{ambiante}$
- Pour le  $CO_2$ , il s'agit du modèle SLA5853S étalonné entre 0 et 200  $NL.min^{-1}$  à  $T_{ambiante}$



Figure C.6 – Débitmètre massique thermique Brooks SLA5853S

– pH du milieu réactionnel, au-dessus de l'hélice d'agitation

La mesure du pH est assurée par une électrode industrielle numérique en verre à faible maintenance de la société Mettler Toledo Analyse Industrielle. Il s'agit du modèle InPro 4800i/SG de 225 mm de longueur et de 12 mm de diamètre, capable de corriger la valeur de la mesure en fonction de la température grâce à une sonde de température intégrée (thermistance NTC 30 k $\Omega$ ) :



Figure C.7 – Electrode pH Mettler Toledo InPro 4800i/SG

Elle peut effectuer des mesures de pH entre 0 et 14, à des températures comprises entre -5°C et +130°C et sous 13 bars. Elle est particulièrement bien adaptée à des mesures en continu dans des milieux chimiques agressifs et chargés en particules en suspension. L'étalonnage de la sonde pH est réalisé avec deux solutions tampon (pH 7,0 et 10,0 fournies par Fluka) à l'aide du logiciel iSensLight et du transmetteur pH provenant de chez Mettler Toledo.

L'électrode communique avec un transmetteur industriel modèle M700 qui assure ainsi l'alimentation de l'électrode, l'affichage du signal envoyé par celle-ci en valeurs numériques, et la communication avec l'interface informatique. Les étalonnages sont également réalisés à partir du transmetteur, celui-ci établissant en temps réel le diagnostic de l'électrode (rappel d'étalonnage, qualité du signal, durée de vie estimée et restante) :



Figure C.8 – Transmetteur modulaire Mettler Toledo M700

– Conductivité du milieu réactionnel, au-dessus de l'hélice d'agitation

La conductivité est également mesurée par une sonde industrielle numérique à 4 électrodes sans maintenance de la société Mettler Toledo Analyse Industrielle. Il s'agit du modèle InPro 7100 de 425 mm de longueur et de 12 mm de diamètre, équipée d'une sonde Pt1000 intégrée afin de corriger les mesures en fonction de la température :



Figure C.9 – Sonde de conductivité à 4 électrodes Mettler Toledo InPro 7100

Sa plage de mesures va de  $0,02$  à  $400 \text{ mS.cm}^{-1}$ , dans des conditions de température allant de  $-20^\circ\text{C}$  jusque  $+150^\circ\text{C}$  (sous 10 bars). Le corps de la sonde est en polymère (PEEK), et les électrodes en inox 316L. L'ensemble est suffisamment robuste pour résister à des mesures en continu dans des liquides agressifs. Sa conception permet également de limiter très fortement l'encrassement, permettant ainsi de mesurer la conductivité dans notre milieu réactionnel très chargé en particules en suspension. L'étalonnage de la sonde de conductivité est réalisé avec trois solutions tampons ( $20000$ ,  $2000$  et  $200 \mu\text{S.cm}^{-1}$  fournies par Fluka) à l'aide du transmetteur provenant de chez Mettler Toledo.

De la même façon que l'électrode pH, la sonde de conductivité communique avec un transmetteur industriel modèle M300 qui assure les mêmes fonctions que le M700 pré-

senté ci-dessus :



Figure C.10 – Transmetteur Mettler Toledo M300

## Régulation de température

### Milieu réactionnel

Le réacteur en verre est doté d'une double paroi permettant de le thermostatier à la température voulue. Compte tenu des températures limites qui seront mises en oeuvre durant les expériences, le liquide caloporteur sera de l'eau déminéralisée. Celle-ci sera régulée en température par un cryothermostat équipé d'une pompe de circulation intégrée permettant un transfert rapide du liquide caloporteur entre le bain et le réacteur.

### Gaz

Le mélange gazeux sera réchauffé au moyen d'un serpentin en inox à l'intérieur duquel il circulera. Le serpentin baignera intégralement dans la cuve d'un deuxième cryothermostat qui assurera la régulation en température du bain en circuit fermé.

### Cryostats

La température du réacteur est régulée à partir d'un bain cryothermostat à circulation modèle F83MA de la société Julabo. La puissance de chauffage est de 2000 W, et la capacité de refroidissement est de 500 W à 20°C. Il peut réguler des températures entre -30°C et +200°C (en fonction du liquide caloporteur utilisé). Ce système régule la température du bain rempli de liquide caloporteur qui circule en permanence entre celui-ci et la double enveloppe du réacteur. La régulation est assurée à la fois par le chauffage du bain et son refroidissement par le groupe frigorifique. Ceci permet une régulation fine et rapide du système.

La température du mélange de gaz est également assurée par un système équivalent dont le bain fonctionne en circuit fermé. Le modèle utilisé est un Julabo FP50ME (puissance de chauffage : 2000 W ; capacité de refroidissement : 900 W à 20°C ; domaine de température : -50°C à +200°C). Le couvercle du bain est équipé d'un serpentin en inox 316L de 6 mm de diamètre interne qui plonge dans le liquide caloporteur quand le couvercle est installé. Des entrées et sorties sont prévues au-dessus du couvercle pour la circulation du mélange gazeux.

à l'intérieur du serpentin.



**Figure C.11** – Cryothermostats à circulation Julabo F33MA (à gauche) et FP50ME (à droite)



**Figure C.12** – Serpentin de mise en température intégré au couvercle du FP50ME

Chacun des deux systèmes communique en RS232 pour le pilotage des bains (consignes, alarmes) et l'acquisition des signaux (consignes et alarmes en retour, température du bain, codes erreurs, etc).

### Interface homme/machine

L'instrumentation nécessaire au pilotage du réacteur et à la mesure en ligne des paramètres opératoires sera reliée à un ordinateur via des systèmes d'interfaçage :

- Les 2 cryothermostats,
- Le boîtier électronique des 2 débitmètres et des 2 capteurs de pression,
- Les indicateurs numériques des sondes de température,
- Les transmetteurs industriels des électrodes pH et de conductivité.

Un programme de pilotage et d'acquisition permettra de visualiser les valeurs du procédé (sous forme numérique et de graphes), de les enregistrer sous un format exportable dans Excel, et d'envoyer les consignes de température et de débit vers les cryothermostats et les débitmètres.

L'ensemble des appareils et instruments sont reliés à un PC via des interfaces afin d'assurer l'acquisition des valeurs des paramètres opératoires, ainsi que le pilotage des bains cryothermostats et des débitmètres massiques thermiques.

Le choix de systèmes communiquant en USB est délibéré, les vitesses de transfert des données étant suffisantes pour assurer une acquisition de l'ensemble des données plusieurs fois par seconde. Ceci permet ainsi de garder un système modulaire compatible avec n'importe quel ordinateur, modifiable et implémentable rapidement.

Un programme de pilotage et d'acquisition a ensuite été développé sur LabVIEW afin d'assurer une interface visuelle avec l'utilisateur qui peut facilement piloter les bains et débitmètres, et également enregistrer sous format « .csv » toutes les données expérimentales. Les données sont visualisées sous format numérique et sous forme de graphiques, des onglets permettant de naviguer entre les graphes et le menu principal.

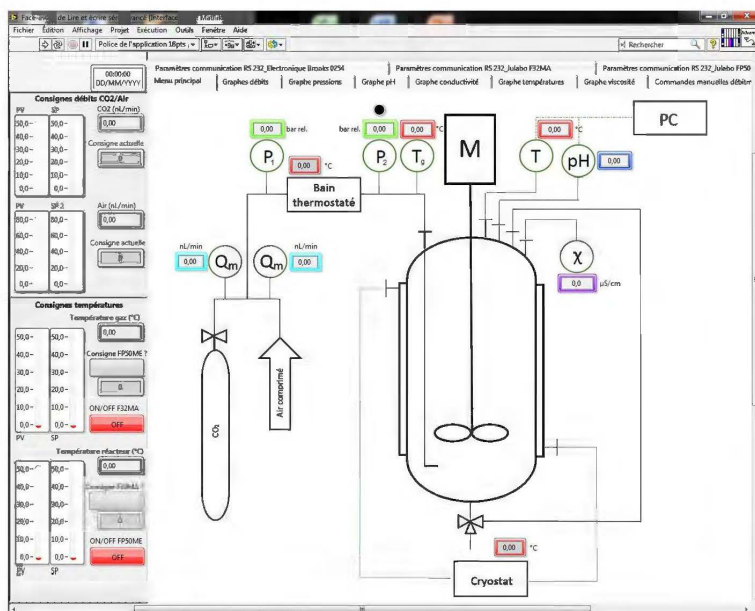


Figure C.13 – Face avant du programme de pilotage et d'acquisition réalisé sur LabVIEW

## Système de sécurité du réacteur

### Pression

Le point le plus sensible du pilote est la surpression possible du mélange gazeux dans le circuit d'alimentation qui peut être occasionnée en cas de bouchage important à la sortie située dans le réacteur. Dans le cas d'un entartrage excessif à la sortie de l'alimentation, une soupape sera placée sur le circuit de gaz. Celle-ci sera tarée à 3 bars relatif, pression à laquelle elle s'ouvrira automatiquement en cas d'augmentation de la perte de charge liée au bouchage de l'alimentation. Le gaz sera ainsi évacué à l'atmosphère. Si la pression redescend en-dessous

de cette valeur, la soupape se refermera et le réacteur sera alimenté de nouveau en gaz. Ce système permet de compenser les augmentations ponctuelles de pression sans pour autant compromettre l'expérience en cours, puisque les bouchons de tartre peuvent disparaître avec l'augmentation de la pression. Si la pression reste élevée pendant un temps trop long, alors le programme de pilotage et d'acquisition coupera automatiquement les arrivées de gaz en forçant la valeur de consigne des débitmètres à  $0 \text{ NL.min}^{-1}$ . Les débitmètres eux-mêmes constituent une sécurité puisque ceux-ci peuvent délivrer leur débit à condition que le différentiel de pression entre l'amont et l'aval ne soit pas supérieur à celui fixé lors de l'étalonnage. En ce qui concerne notre installation, la pression en entrée des débitmètres est fixée à 4 bars relatif, et les débitmètres ont été étalonnés avec un  $\Delta P$  de 1.8 bars. La pression en aval ne peut théoriquement pas dépasser 2,2 bars relatif bien que dans les faits les débitmètres soient capables de fonctionner avec un  $\Delta P$  plus faible.

#### Température

En cas de dépassement des limites hautes et basses de température pour le réacteur et le mélange gazeux, les cryothermostats sont équipés en série de sécurités de régulation qui coupent le fonctionnement des appareils. Les valeurs limites hautes et basses sont paramétrables directement sur les cryothermostats ou depuis l'interface informatique. Une sécurité mécanique additionnelle est également présente sur chacun des appareils, puisqu'il est possible de régler indépendamment la valeur maximale de la température à l'aide d'un tournevis en tournant le potentiomètre présent sur la face avant du thermoplongeur.





## Annexe D

# Caractéristiques industrielles de la chaux

### D.1 Vitesse d'Extinction de la Chaux VEC

C'est le test standard qui permet de caractériser la réactivité de la chaux. Il s'agit d'étudier l'évolution dans le temps de la température d'une masse de 600 g d'eau (placée dans un Dewar avec une température initiale de 20 °C) après l'ajout de 150 g de chaux.

Pour la chaux de cette étude :  $VEC = 30 \text{ °C.min}^{-1}$ .

### D.2 Temps de chauffe t60

Selon le même mode opératoire que pour la vitesse d'extinction, il s'agit de mesurer le temps nécessaire au système pour atteindre 60 °C.

Pour la chaux de cette étude :  $t60 = 58 \text{ s}$ .



# Annexe E

## Matériel et méthode pour la détermination de la surface spécifique et des images de micrographie

### E.1 Surface spécifique

La méthode est basée sur l'adsorption physique (physisorption) d'un gaz, l'azote, à la surface d'un matériau. La physisorption est un phénomène totalement réversible qui permet l'étude de l'adsorption et de la désorption.

La théorie BET (de ses trois auteurs Brunauer, Emmett et Teller) permet, à partir de résultats de la physisorption, de déterminer la surface spécifique des particules constitutives d'un matériau, c'est à dire la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules de gaz.

L'équipement de mesure utilisé comporte deux unités : un poste de préparation, le VacPrep 061 et un poste de mesure, le Tristar II Plus provenant de chez Micromeritics. Le poste de préparation, piloté manuellement, permet le dégazage du matériau soit sous vide, soit sous balayage d'un gaz afin d'éliminer toute trace d'humidité préjudiciable aux résultats. Le poste de mesure permet, quant à lui, de mesurer les surfaces spécifiques et/ou les porosités à basse température. Il est piloté via une interface informatique et peut réaliser trois mesures simultanément sur trois échantillons différents.

Lors de cette étude, les mesures sont effectuées sur 0,4 g de produit conditionné sous forme de poudre. L'échantillon est placé dans la cellule de mesure, dégazé pendant 4h à 100 °C sous vide et enfin placé dans un Dewar rempli d'azote liquide situé dans le poste de mesure.

## E.2 Micrographie

La micrographie électronique à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide secondaire, puis à bombarder avec un faisceau d'électrons un volume microscopique de ce dernier. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, frappent la surface de l'échantillon et sont ensuite diffusés de manière élastique et inélastique. La surface de l'échantillon est ainsi explorée par lignes successives et le signal du détecteur est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Cette méthode permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à plus de 100 000 fois) en pseudo trois dimensions d'un échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et de dimensions réduites. La résolution d'une telle technique est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ .

Le microscope électronique à balayage utilisé est le modèle XL 30 FEG de chez JEOL. Une métallisation (dépôt d'une fine couche d'or) est effectuée sur chacun des échantillons qui est déposé sur un scotch double face sur le plot d'analyse.

## Annexe F

# Analyse statistique des réponses du plan d'expériences

L'intervalle balayé par les deux réponses étant assez réduit, on souhaite vérifier que les valeurs de  $a_s$  et  $D_{50}$  obtenues sont bien significatives par rapport à l'expérience pivot. Pour ce faire, on réalise un test de Student sur la moyenne obtenue pour chaque réponse sur les 12 répétitions réalisées au centre du domaine expérimental (pour la réaction de référence aussi appelée le **pivot**). On souhaite déterminer une expression telle que :

$$x = \bar{x} \pm \Delta x \quad (\text{F.1})$$

avec :

- $x$  : la valeur vraie
- $\bar{x}$  : la valeur moyenne
- $\Delta x$  : l'intervalle de confiance autour de la moyenne

et :

$$\Delta x = t_{Student,95} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{F.2})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} \quad (\text{F.3})$$

où :

- $n$  est le nombre d'expériences avec lequel la moyenne a été calculée, soit 12
- $t_{Student,95}$  un coefficient lié au degré de liberté du calcul et ici  $t_{Student,95} = 2,2$  pour un degré de liberté égal à 11.

Si la réponse obtenue est hors de l'intervalle de confiance calculé, le résultat n'est pas assimilable à la moyenne et représente bien un changement significatif dans la réponse.

	$D_{50}(\mu m)$	$a_s(m^2 \cdot g^{-1})$
Moyenne	4,11	27,9
Ecart type $\sigma$	0,30	1
$\Delta x$	0,19	0,64
Borne haute	4,29	28,5
Borne basse	3,92	27,2
Nombre d'expériences sur 24	19	21

**Tableau F.1** – Tableau de calcul du nombre d'expériences dont la réponse présente un changement significatif

Sur les 24 expériences réalisées, un minimum de 19 ne sont pas assimilables à la moyenne, ce qui assure la solidité des résultats.

## Annexe G

# Etude par plan d'expériences du temps de carbonatation

Le programme de régression multilinéaire traite une première fois les données et propose l'ensemble des 15 coefficients du modèle :

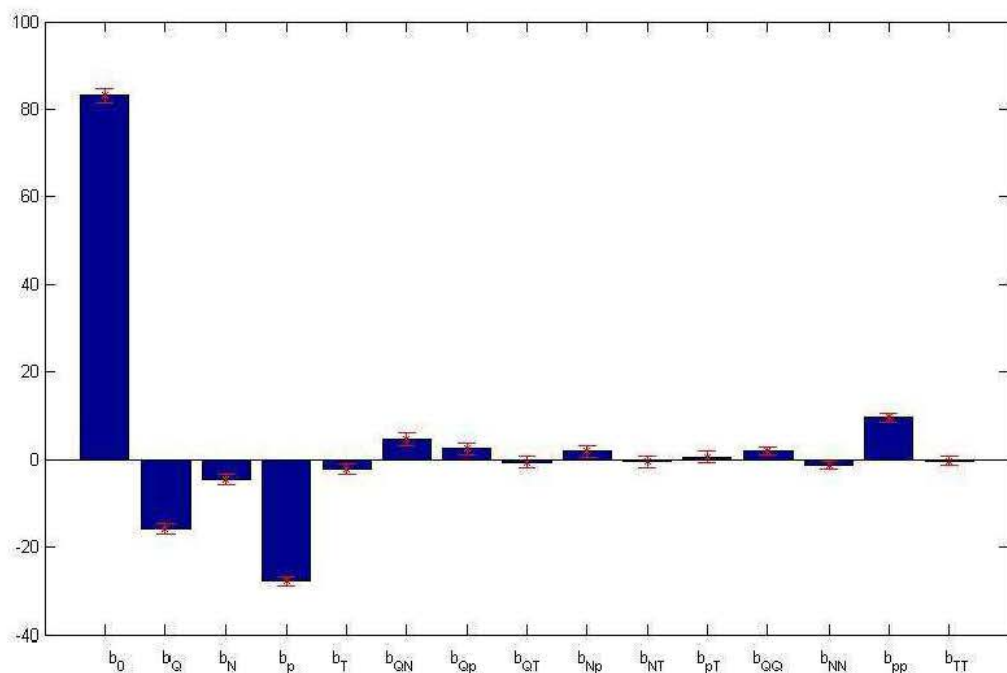


Figure G.1 – Modèle complet - Temps de carbonatation

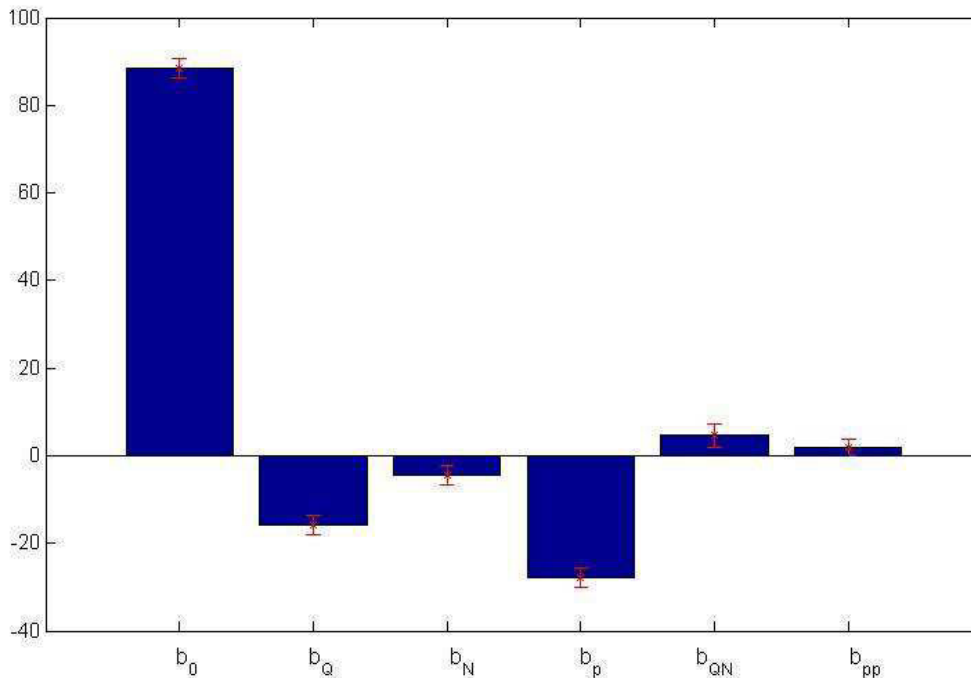
On observe que certains coefficients ne sont pas significatifs puisqu'on peut visuellement se rendre compte que la barre d'erreur est plus grande que la valeur elle-même. Pour pouvoir éliminer les coefficients non significatifs, on fait appel à la fonction *regstats* qui donne la valeur-p de chaque coefficient : p est la probabilité que l'effet du facteur qui est observé soit dû à des phénomènes aléatoires. Ainsi une valeur de p inférieure à 0,2 indique que le coefficient

a plus de 80 % de probabilité d'introduire un changement dans la réponse qui n'est pas le résultat d'un processus aléatoire.

Coefficient	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_T$	$b_{QN}$	$b_{QP}$	$b_{QT}$	$b_{NP}$	$b_{NT}$	$b_{pT}$	$b_{QQ}$	$b_{NN}$	$b_{pp}$	$b_{TT}$
Valeur-p	$10^{-10}$	$10^{-3}$	$10^{-14}$	0,267	0,01	0,28	0,73	0,31	0,78	0,73	0,24	0,31	$10^{-7}$	0,80
Retenu ?	x	x	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-

**Tableau G.1** – Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du temps de réaction

Les coefficients qui ne sont pas significatifs sont retirés du modèle et un second traitement mathématique est lancé, avec un modèle affiné cette fois ci :



**Figure G.2** – Modèle affiné - Temps de carbonatation

On obtient ainsi les coefficients du modèle pour les différents facteurs :

Coefficient	$b_0$	$b_Q$	$b_N$	$b_p$	$b_{QN}$	$b_{pp}$
Valeur	83,375	-15,750	-4,5	-27,833	4,625	9,563

**Tableau G.2** – Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de t

L'expression de t en fonction des différents paramètres normés est la suivante :

$$t(\text{min}) = 83,375 - 15,750X_Q - 4,5X_N - 27,833X_p + 4,625X_QX_N + 9,563X_p^2 \quad (\text{G.1})$$



On peut noter que plus on augmente le débit de gaz, plus le temps de réaction diminue.

Il est possible de chercher un optimum pour chaque paramètre séparément en dérivant l'expression du temps par rapport aux différents facteurs.

S'il n'existe pas de solutions à l'équation  $\frac{\partial y}{\partial x} = 0$ , c'est que les extrema se trouvent aux bornes du système.

En dérivant l'expression du temps par rapport à chaque facteur, on obtient le système qui suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial t}{\partial X_p} = -27,833 + 19,126X_p \\ \frac{\partial t}{\partial X_T} = 0 \\ \frac{\partial t}{\partial X_N} = -4,5 + 4,625X_Q \\ \frac{\partial t}{\partial X_Q} = -15,750 + 4,625X_N \end{cases} \quad (\text{G.2})$$

Le système G.2 indique que la température n'intervient pas dans l'évolution du temps de réaction.

Pour les autres facteurs, en annulant la dérivée, on obtient le système comme suit :

$$\begin{cases} 19,126X_p = 27,833 \\ 4,625X_Q = 4,5 \\ 4,625X_N = 15,750 \end{cases} \quad (\text{G.3})$$

Finalement, le système G.3 admet la solution suivante :

$$\begin{cases} X_{p,opt} = 1,455 \\ X_{Q,opt} = 0,973 \\ X_{N,opt} = 3,405 \end{cases} \quad (\text{G.4})$$

En repassant en coordonnées réelles, on obtient les valeurs optimales vraies des paramètres :

$$X_{Q,opt} = \frac{Q - 30}{10} \Leftrightarrow Q_{opt} = 10X_Q + 30 \Rightarrow Q_{opt} = 39,7 \text{ NL.min}^{-1} \quad (\text{G.5})$$

$$X_{N,opt} = \frac{N - 500}{100} \Leftrightarrow N_{opt} = 100X_T + 500 \Rightarrow N_{opt} = 700 \text{ min}^{-1} \quad (\text{G.6})$$

$$X_{p,opt} = \frac{p - 0,3}{0,1} \Leftrightarrow p_{opt} = 0.1X_p + 0.3 \Rightarrow p_{opt} = 0,445 \text{ bar} \quad (\text{G.7})$$

Le temps de carbonatation minimal ( $t = 48 \text{ min}$ ) est obtenu pour les conditions opératoires suivantes :

- $Q = 39,7 \text{ NL.min}^{-1}$
- $N = 700 \text{ min}^{-1}$
- $p_{\text{CO}_2} = 0,445 \text{ bar}$

## Annexe H

# Calcul des indices de corrélation entre les caractéristiques du gel et du produit final

Nous avons mis en relation les grandeurs d'intérêt du procédé (la surface spécifique  $a_s$ , le diamètre médian des agglomérats  $D_{50}$  et le rendement de carbonatation  $\eta$ ) avec les caractéristiques du gel (temps d'apparition et durée du gel) et calculé l'indice de corrélation de Bravais-Pearson  $R_{BP}$ . Ce dernier évolue entre -1 et +1, selon le sens d'évolution de deux grandeurs l'une par rapport à l'autre. Plus  $R_{BP}$  se rapproche de l'unité, plus la corrélation entre les deux grandeurs est importante.

	$a_s$	$D_{50}$	$\eta$
$t_{app}$	0,06	-0,26	0,35
durée	0,40	-0,07	-0,21

**Tableau H.1** – Valeurs des indices de corrélation de Bravais-Pearson  $R_{BP}$

Les coefficients  $R_{BP}$  varient en valeur absolue entre 0,06 et 0,40, ce qui indique qu'il n'y a pas de corrélation entre les caractéristiques du produit final et celles du gel.

$t_{app}$	durée	$a_s$	$D_{50}$	$\eta$
s	s	$m^2.g^{-1}$	$\mu m$	%
432	114	26,3	5,0	30,3
348	174	28,9	4,4	25,5
144	36	22,0	5,1	30,7
138	60	24,2	4,6	28
708	12	28,7	4,3	37,2
420	132	23,9	3,6	29,5
684	12	22,3	4,4	38,2
186	24	26,0	4,5	29,1
558	42	28,2	3,9	23,9
468	84	28,0	3,1	19,9
186	36	23,0	4,7	23,6
150	66	26,3	5,1	21,4
552	12	25,0	3,9	24,9
420	48	27,4	3,8	21,4
180	24	24,0	4,6	25,2
168	42	25,2	3,8	21,8
306	66	25,2	5,2	49,2
288	84	29,2	4,1	18,9
300	78	26,9	4,2	22,4
270	60	30,5	3,7	28,4
714	78	3,5	6,7	22,7
138	24	24,3	4,2	25,2
366	36	25,7	3,3	31,2
240	90	29,8	3,8	22,4
252	72	29,4	4,4	24
264	66	28,3	4,0	23,7
210	72	28,6	4,7	24,6
222	84	26,0	4,2	23,7
210	66	26,4	3,9	22,7
236	82	28,0	3,9	23,7
228	72	27,3	4,3	24,9
264	78	28,6	4,1	24
264	66	28,9	3,8	24,6
282	84	27,1	4,4	24,9
294	84	28,0	4,1	24,6
252	90	28,0	3,6	25,9

Tableau H.2 – Valeurs expérimentales des caractéristiques du gel et du produit final

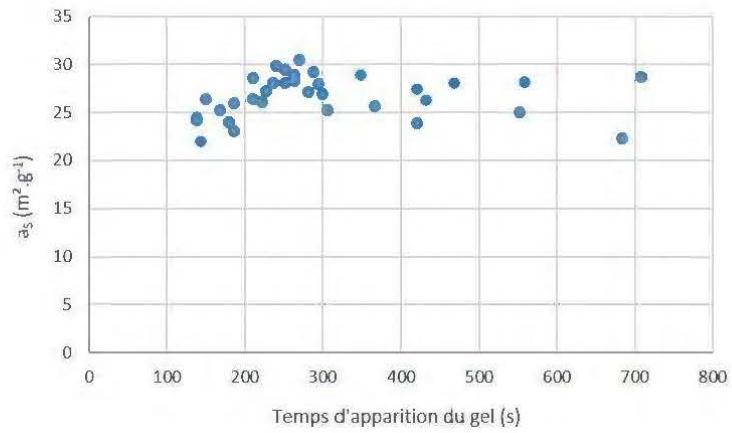


Figure H.1 – Surface spécifique en fonction du temps d'apparition du gel

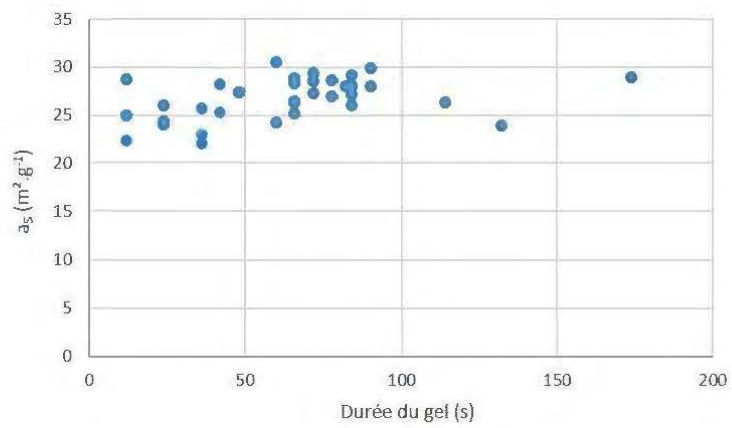


Figure H.2 – Surface spécifique en fonction de la durée du gel

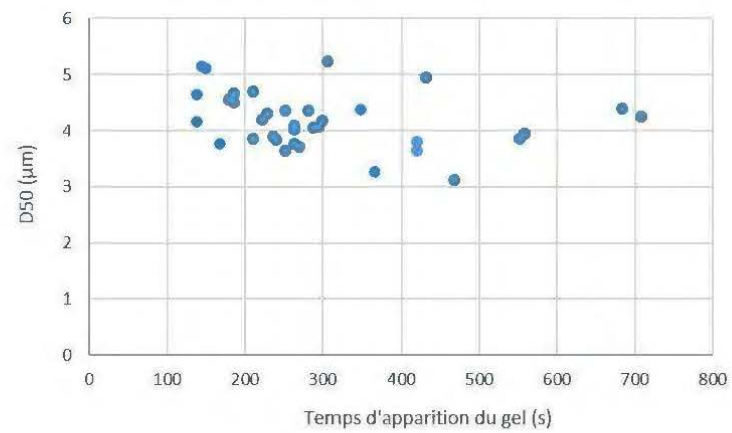


Figure H.3 – Diamètre médian en fonction du temps d'apparition du gel

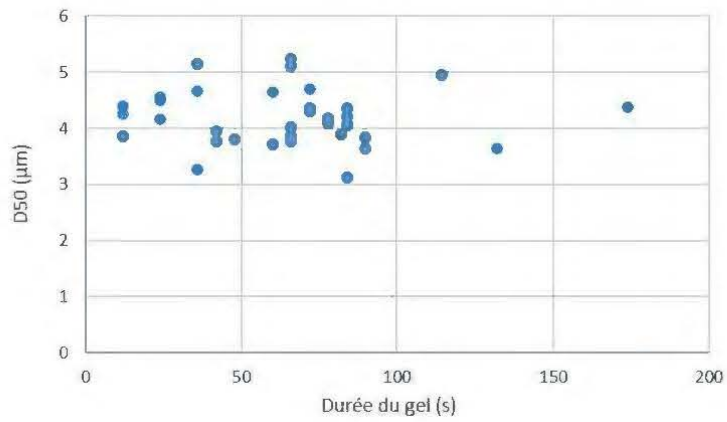


Figure H.4 – Diamètre médian en fonction de la durée du gel

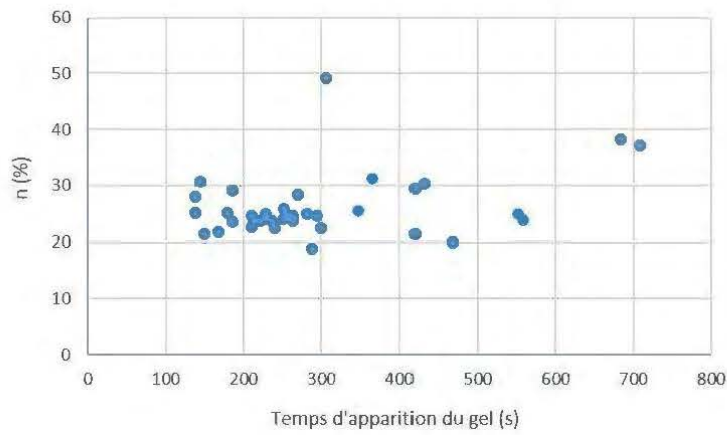


Figure H.5 – Rendement en fonction du temps d'apparition du gel

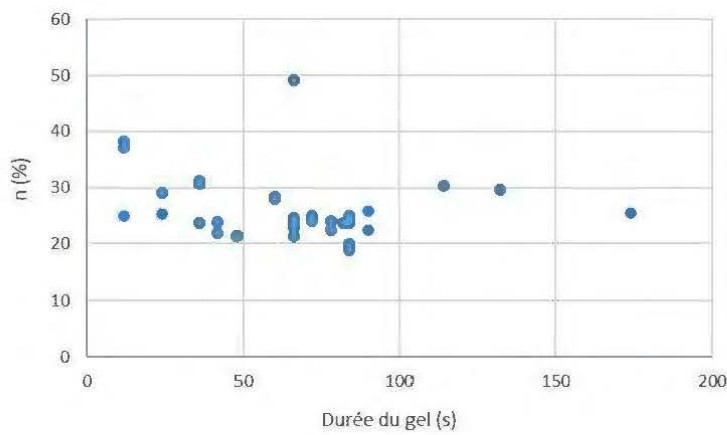


Figure H.6 – Rendement en fonction de la durée du gel

# Liste des symboles

## ABREVIATIONS

<i>B + S</i>	Birth and Spread
<i>BCF</i>	Burton Cabrera et Franck
<i>BET</i>	Brunauer, Emmett et Teller
<i>CCN</i>	Carbonate de Calcium Naturel
<i>CCP</i>	Carbonate de Calcium Précipité
<i>COM</i>	Calcium Oxalate Monohydrate
<i>CV</i>	Coefficient de variance
<i>DLVO</i>	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
<i>ICP</i>	Inductively Coupled Plasma
<i>IR</i>	Infra Rouge
<i>LCH</i>	Lait de Chaux
<i>M</i>	Molarité ( $mol.L^{-1}$ )
<i>MEB</i>	Microscopie Electronique à Balayage
<i>PCC</i>	Precipitated Calcium Carbonate
<i>PVC</i>	Polychlorure de Vinyle
<i>Ve</i>	Vapeur

## SYMBOLES GRECS

$\beta(L, \lambda)$	Noyau d'agglomération en terme de taille ( $m^3.s^{-1}$ )
$\beta$	Noyau d'agglomération ( $m^3.s^{-1}$ )
$\beta'(v, v')$	Noyau d'agglomération en terme de volume ( $m^6.s^{-1}$ )
$\beta_0$	Constante d'agglomération ( $m^2$ ou $kg.s^{-1}$ )
$\chi$	Conductivité ( $\mu S.cm^{-1}$ )
$\Delta C$	Sursaturation absolue

$\Delta H$	Enthalpie de réaction ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\Delta_i$	Pas du facteur i
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement ( $s^{-1}$ )
$\epsilon$	Puissance spécifique ( $W.kg^{-1}$ )
$\epsilon_G$	Puissance spécifique injectée par bullage du gaz ( $W.kg^{-1}$ )
$\epsilon_M$	Puissance spécifique injectée par agitation mécanique ( $W.kg^{-1}$ )
$\eta$	Rendement (%)
$\kappa$	Longueur de Debye (m)
$\lambda$	Taille de particule (m)
$\lambda_C$	Echelle de Taylor
$\mu$	Viscosité dynamique de la solution ( $Pa.s$ )
$\nu$	Viscosité cinématique ( $m^2.s^{-1}$ ) ou coefficient stoechimétrique
$\nu_0, \nu_d, \nu_v$	Fréquence du rayonnement excitateur, diffusé ou fréquence de vibration
$\Phi$	Efficacité
$\phi_s$	Facteur de forme surfacique
$\phi_V$	Facteur de forme volumique
$\rho$	Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )
$\sigma$	Sursaturation relative ou écart type

## INDICES

<i>aq</i>	aqueux
<i>br</i>	brownien
<i>bulk</i>	dans le bulk, au sein du liquide
<i>C</i>	cristal
<i>CB</i>	de carbonatation
<i>coll</i>	collision
<i>e</i>	entrée
<i>eq</i>	à l'équilibre
<i>film</i>	dans le film
<i>g</i>	gazeux
<i>gel</i>	lors de la phase gel



<i>i</i>	à l'interface, au contact du cristal, de l'espèce <i>i</i> , inerte
<i>init</i>	initial(e)
<i>moy</i>	moyen(ne)
<i>opt</i>	à l'optimum
<i>ortho</i>	orthocinétique
<i>s</i>	solide, en sortie du réacteur
<i>susp</i>	de la suspension
<i>tot</i>	total(e)
<i>turb</i>	turbulente

### SYMBOLES LATINS

$\bar{r}_i, r_M$	Vitesse de réaction de l'espèce <i>i</i> tenant compte du transfert de matière ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
<i>a</i>	Aire interfaciale gaz-liquide par unité de volume ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ )
$a_i$	Activité de l'espèce <i>i</i>
$a_s$	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ou $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )
$A_{\text{cristal}}$	Surface externe du cristal ( $\text{m}^2$ )
<i>b</i>	Vecteur des coefficients $b_0, b_i, b_{ij}$ et $b_{ii}$ du modèle du plan d'expériences
$B'(v, t), B(L, t)$	Terme d'apparition en terme de volume <i>v</i> ou de taille <i>L</i> ( $\text{m}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )
<i>C</i>	Couple du mobile d'agitation ( $N.m$ )
$C_i$	Concentration de l'espèce <i>i</i> ( $\text{mol.m}^{-3}$ ou $\text{kg.m}^{-3}$ )
$C_A^*$	Concentration de gaz dissous <i>A</i> à l'interface ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$C_{B,L}$	Concentration de l'espèce <i>B</i> dans le liquide ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
<i>D</i>	Diffusivité dans la couche limite ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
<i>d</i>	Durée de la phase gel (min ou s)
$D'(v, t), D(L, t)$	Terme de disparition en terme de volume <i>v</i> ou de taille <i>L</i> ( $\text{m}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )
$D_A$	Diamètre du mobile d'agitation ( <i>m</i> ) ou diffusivité de l'espèce <i>A</i> dans le liquide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_T$	Diamètre interne du réacteur ( <i>m</i> )
$D_{10,50,90}$	Diamètre de coupure de 10, 50 ou 90% de la population de particules
<i>E</i>	Facteur d'accélération
<i>e</i>	Vecteur des résidus du modèle du plan d'expériences

$E_a$	Energie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )
$E_{DLVO}$	Energie d'interaction totale (J)
$E_{lim}$	Facteur d'accélération limite
$E_{rep}$	Energie résultante des forces de répulsion électrostatique (J)
$E_{vdw}$	Energie résultante des forces d'attraction de Van der Waals (J)
$F$	Flux molaire ( $mol.s^{-1}$ )
$G$	Vitesse de croissance cristalline linéaire ( $m.s^{-1}$ )
$g$	Accélération de la pesanteur ( $9,81 m.s^{-2}$ )
$g(L)$	Distribution de taille en masse (m)
$H$	Coefficient de Henry
$h$	Hauteur de liquide (m)
$I$	Force ionique ( $mol.m^{-3}$ )
$k$	Constante cinétique de réaction
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_d$	Coefficient de transfert de matière global
$k_G$	Constante cinétique de croissance ( $m.s^{-1}$ )
$k_L$	Coefficient de transfert de matière côté liquide ( $m.s^{-1}$ )
$L$	Taille caractéristique du cristal (m)
$L_C$	Taille critique des nucléi (m)
$L_e$	Diamètre équivalent du cristal (m)
$l_K$	Echelle de Kolmogorov (m)
$L_{i,j}$	Taille moyenne $L_{i,j} = (m_i/m_j)^{i+j} (m^{i-j})$
$m_k$	Moment d'ordre k de la distribution de taille de particules ( $m^k$ )
$N$	Vitesse de rotation ( $s^{-1}$ ou $min^{-1}$ )
$n'(v, t)$	Densité de population dans l'échelle des volumes v ( $m^{-4}$ )
$n(L, t)$	Densité de population dans l'échelle des tailles L ( $m^{-6}$ )
$n_i$	masse molaire de l'espèce i (mol)
$N_p$	Nombre de puissance
$P$	Pression (bar)
$P_G$	Puissance transmise par le gaz (W)

$P_L$	Puissance transmise par le mobile d'agitation dans le système non soumis au bullage (W)
$P_S$	Produit de solubilité ( $mol^{m+n}.L^{-(m+n)}$ )
$p_{A,i}$	Pression partielle du gaz soluble A à l'interface (bar)
$p_{CO_2}$	Pression partielle de $CO_2$ (bar)
$P_{LG}$	Puissance transmise par le mobile d'agitation dans le système soumis au bullage (W)
$Q_m, Q_{gaz}$	Débit de gaz ( $NL.min^{-1}$ )
$R$	Vitesse massique de croissance ( $kg.m^2.s^{-1}$ ), distance entre deux sphères (m) ou constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$R_i$	Rayon de la sphère i (m)
$r_i$	Vitesse de consommation chimique de l'espèce i ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_N$	Vitesse de nucléation ( $m^{-3}.s^{-1}$ )
$R_{aggl}$	Vitesse d'agglomération ( $m^{-4}.s^{-1}$ )
$r_{het}$	Vitesse de nucléation primaire hétérogène ( $m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_{het}$	Vitesse de nucléation secondaire d'attrition ( $m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_{hom}$	Vitesse de nucléation primaire homogène ( $m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_{surf}$	Vitesse de nucléation secondaire de surface ( $m^{-3}.s^{-1}$ )
$S$	Rapport de sursaturation
$S$	Section du réacteur ( $m^2$ )
$s$	Sursaturation absolue
$T$	Température ( $^{\circ}C$ )
$t$	Temps (min ou s)
$V$	Volume de la suspension ( $m^3$ ou L)
$v$	Vitesse superficielle ( $m.s^{-1}$ )
$X$	Matrice de calcul du modèle du plan d'expériences ou taux de conversion
$X_i$	Variable centrée réduite du facteur i
$y$	Titre molaire du $CO_2$
$z_i$	Valence de l'ion i



# Liste des tableaux

1.1	Polymorphes du carbonate de calcium . . . . .	9
1.2	Expression du coefficient de transfert en fonction du régime de fonctionnement	24
1.3	Cinétiques de croissance du carbonate de calcium selon divers auteurs . . . . .	25
1.4	Fonction de la taille des particules dans l'expression du noyau d'agglomération (Bramley et al., 1996) . . . . .	36
2.1	Solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau (Ricaud, 2004) . . . . .	52
2.2	Conditions opératoires de la carbonatation de référence . . . . .	57
2.3	Tableau des quantités à prélever au cours de la carbonatation . . . . .	59
2.4	Tableau de micrographies MEB des particules de CCP à différentes échelles . . . . .	62
2.5	Exemple d'une matrice d'expériences . . . . .	66
2.6	Niveaux des facteurs pour un plan central composite . . . . .	68
2.7	Programme des expériences du plan central composite pour 4 facteurs . . . . .	69
2.8	Matrice d'expériences . . . . .	71
2.9	Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du $D_{50}$ . . . . .	74
2.10	Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de $D_{50}$ . . . . .	74
2.11	Exemple de calcul du $D_{50}$ . . . . .	77
2.12	Tableau des valeurs-p pour le modèle complet de $a_s$ . . . . .	78
2.13	Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de $a_s$ . . . . .	79
2.14	Exemple de calcul de la surface spécifique . . . . .	82
2.15	Matrice d'expériences pour le rendement de carbonatation . . . . .	84
2.16	Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du rendement . . . . .	85
2.17	Valeurs des coefficients pour le modèle affiné du rendement . . . . .	85
2.18	Exemple de calcul du rendement . . . . .	88
4.1	Mesure du couple du moteur d'agitation à vide et en eau sans bullage . . . . .	125
4.2	Mesure du couple du moteur d'agitation en eau avec bullage . . . . .	125
4.3	Valeurs expérimentales du rapport $P_{LG}/P_L$ . . . . .	126
4.4	Valeurs expérimentales de l'énergie spécifique totale injectée . . . . .	128
4.5	Comparaison des valeurs $P_{LG}/P_L$ expérimentales et calculées selon les différentes corrélations . . . . .	133
4.6	Valeurs expérimentales du coefficient de transfert $k_L a$ . . . . .	139
4.7	Valeurs expérimentales et calculées du coefficient de transfert $k_L a$ . . . . .	141
5.1	Influence de la température initiale sur la surface spécifique . . . . .	157

5.2	Influence de la vitesse d'agitation sur la surface spécifique . . . . .	159
5.3	Influence du débit de gaz sur la surface spécifique . . . . .	161
6.1	Valeurs expérimentales du temps d'apparition, de la durée et de la constante d'agglomération de la phase gel . . . . .	179
6.2	Valeurs des coefficients du modèle affiné - Durée de la phase gel . . . . .	180
6.3	Valeurs des coefficients du modèle affiné - Constante d'agglomération de la phase gel . . . . .	182
6.4	Valeurs des noyaux d'agglomération $\beta$ pour divers auteurs . . . . .	190
6.5	Valeur de la vitesse $r_M$ de production massique de CCP et des coefficients b, n et c de l'équation 6.29 pour les différentes conditions opératoires . . . . .	191
6.6	Valeurs de la constante d'agglomération $\beta_0$ en fonction de la température . . .	192
6.7	Valeurs de la constante d'agglomération $\beta_0$ en fonction du taux de cisaillement	193
F.1	Tableau de calcul du nombre d'expériences dont la réponse présente un changement significatif . . . . .	226
G.1	Tableau des valeurs-p pour le modèle complet du temps de réaction . . . . .	228
G.2	Valeurs des coefficients pour le modèle affiné de t . . . . .	228
H.1	Valeurs des indices de corrélation de Bravais-Pearson $R_{BP}$ . . . . .	231
H.2	Valeurs expérimentales des caractéristiques du gel et du produit final . . . . .	232

# Liste des figures

1.1	Schéma d'ensemble du procédé de carbonatation à l'usine de Salin de Giraud .	12
1.2	Schéma du four de décarbonatation à l'usine de Salin de Giraud . . . . .	13
1.3	Schéma de l'hydrateur de l'usine de Salin de Giraud . . . . .	14
1.4	Schéma du réacteur de carbonatation de l'usine de Salin de Giraud ( $V_e = \text{Vapeur}$ )	15
1.5	Diagramme général illustrant le concept de sursaturation . . . . .	18
1.6	Les différents mécanismes de nucléation . . . . .	20
1.7	Domaine de prédominance des différents types de nucléation en fonction de la sursaturation (Plasari, 2014) . . . . .	20
1.8	Mécanisme de croissance en spirale - Théorie BCF . . . . .	22
1.9	Mécanisme de croissance par propagation - Théorie B+S . . . . .	23
1.10	Mécanismes de formation d'un agglomérat - Image MEB d'un agglomérat de CCP . . . . .	26
1.11	Potentiel électrostatique à proximité d'une particule colloïdale électriquement chargée . . . . .	29
1.12	Illustration de la théorie DLVO . . . . .	30
1.13	Phénoménologie proposée par Kolmogorov : Diminution de l'échelle des tourbillons . . . . .	33
2.1	Photographie du pilote . . . . .	50
2.2	Schéma du pilote . . . . .	50
2.3	Mobile d'agitation type Scaba . . . . .	51
2.4	Photographie de roches de chaux vive . . . . .	52
2.5	Granulométrie (par granulomètre laser) du lait de chaux . . . . .	53
2.6	Distribution de taille en masse $g(L)$ des particules de lait de chaux . . . . .	53
2.7	Micrographie des particules de chaux dans le lait de chaux à $150 \text{ g.L}^{-1}$ . . . . .	54
2.8	Histogramme des concentrations du lait de chaux ( $\text{mg.kg}_{\text{CaO}}^{-1}$ ) en éléments Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, S (exprimées par rapport à CaO) . . . . .	55
2.9	Histogramme des concentrations du lait de chaux ( $\text{mg.kg}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$ ) en éléments Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, S (exprimées par rapport à $\text{CaCO}_3$ ) . . . . .	55
2.10	Evolution des différents débits gazeux et températures lors de la carbonatation de référence . . . . .	58
2.11	Evolution du pH lors de la carbonatation de référence . . . . .	58
2.12	Evolution de la conductivité lors de la carbonatation de référence . . . . .	59
2.13	Evolution de la masse de CCP produite lors de la carbonatation de référence . . . . .	60
2.14	Evolution de la surface spécifique lors de la carbonatation de référence . . . . .	61

2.15	Evolution du diamètre médian des agglomérats lors de la carbonatation de référence . . . . .	61
2.16	Granulométrie des agglomérats dans la suspension de CCP en fin de carbonatation	63
2.17	Distribution de taille en masse g(L) des agglomérats dans la suspension de CCP en fin de carbonatation . . . . .	63
2.18	Définition du domaine d'étude ou espace expérimental (Goupy, 2000) . . . . .	65
2.19	Illustration du plan central composite pour deux facteurs . . . . .	67
2.20	Diamètre médian des agglomérats en fonction de la surface spécifique . . . . .	72
2.21	Modèle complet - $D_{50}$ . . . . .	73
2.22	Modèle affiné - $D_{50}$ . . . . .	74
2.23	Diagramme de parité - $D_{50}$ . . . . .	75
2.24	Modèle complet - $a_s$ . . . . .	78
2.25	Modèle affiné - $a_s$ . . . . .	79
2.26	Diagramme de parité - $a_s$ . . . . .	80
2.27	Modèle complet - Rendement . . . . .	83
2.28	Modèle affiné - Rendement . . . . .	85
2.29	Diagramme de parité - Rendement . . . . .	86
2.30	Variation du rendement de carbonatation en fonction de $X_p$ . . . . .	91
2.31	Diagramme iso-rendement et iso-surface spécifique pour $X_N = +2$ , $X_P = -0,5$ ( $P_{totale} = 1$ bar, $P_{CO_2} = 0,25$ bar et concentration volumique du $CO_2 = 25$ % vol) . . . . .	94
3.1	Principe de la spectroscopie Raman . . . . .	104
3.2	Schéma de l'installation pilote dotée de l'équipement portatif de spectroscopie Raman . . . . .	106
3.3	Photographie de l'installation pilote avec l'équipement portatif de spectroscopie Raman . . . . .	107
3.4	Spectre Raman de l'hydroxyde de calcium dans le milieu réactionnel . . . . .	108
3.5	Spectre Raman de la calcite . . . . .	108
3.6	Spectre Raman de la vaterite . . . . .	109
3.7	Spectre Raman du carbonate de calcium amorphe (ACC) . . . . .	110
3.8	Spectre Raman de $Ca(OH)_2$ et de la calcite durant la carbonatation . . . . .	111
3.9	Spectre Raman 3D de $Ca(OH)_2$ et de la calcite durant la carbonatation . . . . .	111
3.10	Spectre Raman de la calcite pendant la phase gel . . . . .	112
3.11	Largeur du pic de la calcite en fin de carbonatation . . . . .	113
3.12	Spectre Raman annoté de $Ca(OH)_2$ et de la calcite durant la carbonatation . . . . .	113
3.13	Pic de la calcite à différents temps de réaction . . . . .	114
3.14	Largeur du pic de la calcite pendant une nuit après une carbonatation . . . . .	115
3.15	Superposition des spectres Raman de la calcite et de la vaterite . . . . .	115
4.1	Rapport $P_{LG}/P_L$ en fonction du débit de gaz et de la vitesse d'agitation (N en $min^{-1}$ ) . . . . .	126
4.2	Diagramme de parité pour la corrélation de Michel et Miller (1962) . . . . .	129
4.3	Diagramme de parité pour la corrélation de Nagata (1975) . . . . .	130
4.4	Détermination des coefficients a, b et c de la corrélation $P_{LG}/P_L$ . . . . .	131



4.5	Diagramme de parité pour la corrélation $\frac{P_{LG}}{P_L} = f(\text{Na}, \text{Fr})$ . . . . .	132
4.6	Schéma du bilan de matière sur le carbonateur . . . . .	137
4.7	Diagramme de parité pour la corrélation $f(v, \epsilon_M + \epsilon_G)$ . . . . .	140
5.1	Concentration massique de CCP en fonction du temps . . . . .	150
5.2	Surface spécifique en fonction du temps . . . . .	150
5.3	Vitesse de croissance cristalline G en fonction du temps . . . . .	156
5.4	Vitesse de nucléation $r_N$ en fonction du temps . . . . .	156
5.5	Vitesse de croissance cristalline G en fonction du temps et de la température ( $N = 500 \text{ min}^{-1}$ et $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ ) . . . . .	158
5.6	Vitesse de nucléation $r_N$ en fonction du temps et de la température ( $N = 500$ $\text{min}^{-1}$ et $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ ) . . . . .	158
5.7	Vitesse de croissance cristalline G en fonction du temps et de la vitesse d'agi- tation ( $T = 18 \text{ °C}$ et $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ ) . . . . .	160
5.8	Vitesse de nucléation $r_N$ en fonction du temps et de la vitesse d'agitation ( $T$ $= 18 \text{ °C}$ et $Q = 30 \text{ NL.min}^{-1}$ ) . . . . .	160
5.9	Vitesse de croissance cristalline G en fonction du temps et du débit de gaz ( $T$ $= 18 \text{ °C}$ et $N = 500 \text{ min}^{-1}$ ) . . . . .	162
5.10	Vitesse de nucléation $r_N$ en fonction du temps et du débit de gaz ( $T = 18 \text{ °C}$ et $N = 500 \text{ min}^{-1}$ ) . . . . .	162
5.11	Différentes tailles moyennes en fonction du temps . . . . .	164
5.12	Coefficient de variance de la distribution en masse des monoparticules en fonc- tion du temps . . . . .	165
5.13	Micrographie MEB d'un agglomérat de CCP à fort grossissement . . . . .	167
6.1	Courbe de la température en fonction du temps pour l'expérience 13 du plan d'expériences . . . . .	178
6.2	Modèle affiné - Durée de la phase gel . . . . .	180
6.3	Modèle affiné - Constante d'agglomération de la phase gel . . . . .	181
6.4	Micrographie électronique à balayage des particules de CCP en absence de NaCl.184	
6.5	Micrographie électronique à balayage des particules de CCP en présence de NaCl.184	
6.6	Distribution de taille de particules en absence et en présence de NaCl . . . . .	185
6.7	Illustration de la méthode numérique de détermination de la constante d'ag- glomération $\beta_0$ . . . . .	186
6.8	Evolution du moment d'ordre zéro $m_0$ en fonction du temps - Modélisation en l'absence de G . . . . .	188
6.9	Moment d'ordre zéro en fonction du temps pour la réaction de référence . . . . .	190
6.10	Evolution de la constante d'agglomération $\beta_0$ en fonction de la température . . . . .	192
6.11	Evolution de la constante d'agglomération $\beta_0$ en fonction du taux de cisaillement.193	
A.1	Evolution de la surface spécifique en fonction du temps . . . . .	207
B.1	Image MEB en fin de carbonatation . . . . .	209
B.2	Diffractogramme en fin de carbonatation . . . . .	210
B.3	Image MEB du CCP après le traitement acide . . . . .	210

B.4	Diffractogramme après le traitement acide : calcite . . . . .	210
C.1	Mobile d'agitation type Scaba . . . . .	211
C.2	Sonde Pt100 avec rétreint . . . . .	212
C.3	Indicateur numérique Jumo di308 . . . . .	212
C.4	Transmetteur de pression relative Keller PR23 . . . . .	213
C.5	Electronique secondaire Brooks 0254 . . . . .	213
C.6	Débitmètre massique thermique Brooks SLA5853S . . . . .	214
C.7	Electrode pH Mettler Toledo InPro 4800i/SG . . . . .	214
C.8	Transmetteur modulaire Mettler Toledo M700 . . . . .	215
C.9	Sonde de conductivité à 4 électrodes Mettler Toledo InPro 7100 . . . . .	215
C.10	Transmetteur Mettler Toledo M300 . . . . .	216
C.11	Cryothermostats à circulation Julabo F33MA (à gauche) et FP50ME (à droite)	217
C.12	Serpentin de mise en température intégré au couvercle du FP50ME . . . . .	217
C.13	Face avant du programme de pilotage et d'acquisition réalisé sur LabVIEW . .	218
G.1	Modèle complet - Temps de carbonatation . . . . .	227
G.2	Modèle affiné - Temps de carbonatation . . . . .	228
H.1	Surface spécifique en fonction du temps d'apparition du gel . . . . .	233
H.2	Surface spécifique en fonction de la durée du gel . . . . .	233
H.3	Diamètre médian en fonction du temps d'apparition du gel . . . . .	233
H.4	Diamètre médian en fonction de la durée du gel . . . . .	234
H.5	Rendement en fonction du temps d'apparition du gel . . . . .	234
H.6	Rendement en fonction de la durée du gel . . . . .	234

## **Etude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium**

*Mots-clés : précipitation, agglomération, carbonate de calcium*

Le carbonate de calcium précipité (CCP) est un additif multi-fonctionnel que l'on trouve dans de nombreuses applications telles que les peintures, la pharmacie, la cosmétique etc. Il peut être synthétisé industriellement par différents procédés mais la voie la plus commune est la carbonatation. Ce procédé consiste à faire barboter du dioxyde de carbone dans une suspension d'hydroxyde de calcium afin de produire des particules de CCP. Toutefois, la problématique inhérente à la synthèse et à l'utilisation de ce précipité est la maîtrise de l'agglomération des monoparticules. En effet, ces dernières sont de taille nanométrique et s'agglomèrent en structures "ouvertes" de taille micrométrique. Cette agglomération a des conséquences directes sur la conduite du procédé ainsi que sur les propriétés d'usage du produit final. Ainsi, le but de ce travail est d'appréhender les mécanismes de ce phénomène, de déterminer sa cinétique et d'étudier l'impact de différents paramètres opératoires dans des conditions industrielles complexes. Sous réserve que les cinétiques de nucléation et croissance cristalline soient connues, le noyau d'agglomération peut être obtenu grâce à un traitement mathématique des distributions de tailles expérimentales. En faisant varier différents paramètres du procédé, il apparaît que la constante d'agglomération augmente avec la température alors qu'il existe un optimum par rapport au taux de cisaillement. En se basant sur cette conclusion, une expression de la constante d'agglomération est proposée en fonction du taux de cisaillement, qui pourra être utilisée pour contrôler l'agglomération dans le réacteur industriel.

---

## **Study of the agglomeration during the precipitation of calcium carbonate by a carbonation process of a calcium hydroxide suspension**

*Key words : precipitation, agglomeration, calcium carbonate*

Precipitated calcium carbonate (PCC) is a mineral additive of various applications in paints, pharmacy, cosmetics, etc. It can be industrially synthesized through several ways but the most common one is the carbonation route. It consists in bubbling carbon dioxide in a suspension of calcium hydroxide to get particles of PCC. However, the challenge related to the synthesis and the use of this precipitate is the control of the agglomeration of the monoparticles. Indeed, they are agglomerated in micrometric "loose" structures. This agglomeration has consequences on the run of the process and the end use properties of the final product. Thus, the aim of this work is to understand the mechanisms of this phenomenon, to determine its kinetics and to study the impact of different process parameters under complex industrial conditions. The method to determine the agglomeration kernel is based on the resolution of a population balance using the moment approach. Provided that the kinetic rates of nucleation and growth are known, the agglomeration kernel can be obtained from a mathematical treatment of the experimental particle size distributions. Thanks to an agglomeration kernel model including the crystal growth, it is possible to determine the value of the agglomeration constant. Finally, by varying different process parameters, it also appears that the agglomeration constant increases with temperature whereas an optimum is observed for the shear rate. Regarding to this fact, we can also propose an expression of the agglomeration constant as a function of the shear rate, which can be used to control the agglomeration in the industrial reactor.