



**HAL**  
open science

# Conception, mise en oeuvre, développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés

Jawhar Sellami

► **To cite this version:**

Jawhar Sellami. Conception, mise en oeuvre, développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL088N . tel-01753007

**HAL Id: tel-01753007**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753007v1>**

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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

**T H E S E**

Présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

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

**CONCEPTION, MISE EN ŒUVRE, DEVELOPPEMENT ET  
MODELISATION DE REACTEURS DE PRECIPITATION  
UTILISANT DES LITS FLUIDISES**

par

**Jawhar SELLAMI**  
Ingénieur ENSIC  
Chef de l'Entreprise CONSAID

**Soutenue publiquement le 20 novembre 2008 devant la commission d'examen**

Jury : Président : M. SARDIN (*Professeur, Nancy*)

Rapporteurs : J.P. KLEIN (*Professeur, Lyon*)  
S. PETIT (*Professeur, Rouen*)

Examineurs : S. LOGETTE (*Ingénieur VEOLIA, Maisons-Laffitte*)  
H. MUHR (*Chargé de Recherche au CNRS, Nancy*)  
E. PLASARI (*Professeur, Nancy*)

*AVANT-PROPOS*

*RESUME ETENDU*

*SOMMAIRE*

## **AVANT-PROPOS**

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

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse MENRT intitulée : « Conception, développement, mise en œuvre et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés », il a été dirigé par Edouard PLASARI, Professeur à l'ENSIC, et co-encadré par Hervé MUHR, Chargé de Recherche au CNRS.

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

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

J'adresse mes remerciements à Jean-Paul KLEIN Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon et à Samuel PETIT Professeur à l'Université de Rouen pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

J'exprime toute ma gratitude à Michel SARDIN, Professeur à l'ENSIC et directeur du LSGC, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail a été considérablement accéléré grâce à la présence de Nader FRIKHA et Imed ATAALLAH, dans le cadre de leur stage de DEA à l'INPL, qui m'ont aidé respectivement dans les expériences de cinétique de nucléation et de croissance cristalline du carbonate de calcium en milieu citrate et les expériences de précipitation du carbonate de calcium en lit fluidisé.

Je tiens à adresser mes remerciements à Jean-François REMY, Assistant Ingénieur au LSGC, pour l'aide qu'il m'a apportée dans la caractérisation des particules, et en particulier en Microscopie Electronique à Balayage ainsi que pour la détermination des Distributions Granulométriques. Mes remerciements s'adressent également à Mathieu WEBER et Abdelhakim BENCHARA pour leur aide efficace dans le bon déroulement de mon travail du point de vue technique.

Je remercie également Patrick WEISBECKER, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Science et de Génie des Matériaux Métalliques (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy, pour son aide dans l'analyse de mes échantillons par Diffraction des Rayons X.

Je remercie tout particulièrement Christophe VIAL, Maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand, grâce à sa maîtrise du logiciel de Mécanique des Fluides Numérique FLUENT qui m'a aidé à réaliser les simulations numériques du réacteur à lit fluidisé.

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

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

## RESUME ETENDU

L'objectif de ce travail est de concevoir, développer, mettre en œuvre et optimiser une technologie continue permettant une bonne maîtrise des réactions de précipitation, processus chimique rapide donnant naissance à une phase solide. Ce précipiteur est un réacteur multifonctionnel à lit fluidisé qui n'a pas connu le même essor que les cristallisoirs à lit fluidisé. Deux approches expérimentales ont été adoptées : (1) l'étude des phénomènes de mélange des réactifs et (2) l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la précipitation d'un produit modèle.

Le produit modèle choisi pour cette étude est la calcite, le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium qui possède trois polymorphes : la vaterite, l'aragonite et la calcite. Cette dernière phase est obtenue via la réaction de précipitation entre les solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium à une température de 20° C et en présence d'un agent complexant (citrate de sodium) pour orienter la forme cristalline recherchée.

Une concentration minimale de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L en ions citrate est nécessaire pour produire majoritairement de la calcite avec toutefois quelques traces d'aragonite. En dessous de cette valeur limite, la vaterite n'est pas inhibée et peut croître au sein du milieu conduisant à un mélange de calcite et vaterite.

Un modèle physico-chimique a été élaboré et validé expérimentalement. Il sera utile pour l'étude de la sursaturation par rapport à chaque polymorphe et les processus de transformation des polymorphes du carbonate de calcium. Ce modèle est basé sur les équations du chapitre II :

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{\gamma^{\pm} CaCO_3} \sqrt{\frac{K_S \left[ 1 + \gamma^{\pm} \frac{CaCO_3}{K_S} \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]} \right]}{\left[ 1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]} \right]}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = 4TCA + [NaCl] + 6TCIT$$

$$\log \gamma_{CaCO_3}^{\pm} = -\frac{4A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1 + 0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{CO_3} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1 + 0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{Ca}$$

$$+ \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{CaCl_2}}{(1 + 0.75I)^2} + B_{CaCl_2} \right] m_{Cl} + \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{Na_2CO_3}}{(1 + 0.75I)^2} + B_{Na_2CO_3} \right] m_{Na}$$

$$+ \frac{2.5^2}{2} \left[ \frac{0.36 + 3.6B_{Ca_3Cit_2}}{(1 + 0.25I)^2} + B_{Ca_3Cit_2} \right]^{m_{cit}}$$

Avec  $A = 0,509$ ,

Les valeurs des paramètres d'interaction sont calculées à partir des données suivantes :

Cation	$B^+$	$\delta^+$
$Ca^{2+}$	0.0374	0.119
$Na^+$	0	0.28
$H^+$	0.0875	0.103

Anion	$B^-$	$\delta^-$
$CO_3^{2-}$	0.028	-0.67
$Cl^-$	0.0643	-0.067
$OH^-$	0.076	-1

Une étude cinétique a été menée pour la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline de la calcite en milieu citrate. Les modèles cinétiques de nucléation établis pour les deux polymorphes sont les suivants :

D'une part pour l'aragonite :

Pour  $S < 60$

$$R_{n,hétérogène} = 3,9 \cdot 10^{18} \exp \frac{-26,9}{[LnS]^2}$$

Pour  $S > 60$

$$R_{n,homogène} = 4,2 \cdot 10^{21} \exp \frac{-142,6}{[LnS]^2}$$

D'autre part pour la calcite :

Pour  $S < 63$

$$R_{n,hétérogène} = 8,7 \cdot 10^{14} \exp \frac{-21,3}{[LnS]^2}$$

Pour  $S > 63$

$$R_{n,homogène} = 2,3 \cdot 10^{18} \exp \frac{-158,6}{[LnS]^2}$$

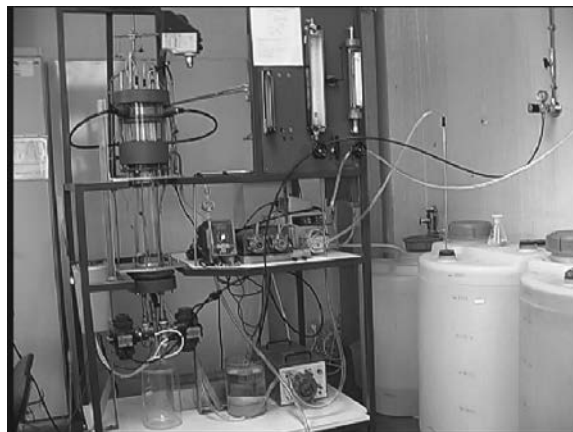
Quant à la croissance cristalline de la calcite en présence des ions citrate, on a pu trouver un facteur d'efficacité  $\eta$  de l'ordre de 0,978. Ainsi, la croissance est contrôlée par l'intégration dans le réseau cristallin. Le mécanisme de croissance cristalline de la calcite présente un ordre 2 avec une constante cinétique de l'ordre de  $7,79 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^7 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La vitesse de croissance cristalline est profondément



modifiée dans des conditions non stœchiométriques. L'expression de  $k_g$  en fonction de la température est :

$$k_g = 13,46 \exp\left(\frac{-51390}{RT}\right)$$

Durant cette thèse, un réacteur de précipitation à lit fluidisé, de volume de 10 L, constitué de deux zones : cylindrique de fluidisation et de classification des particules et cylindro-conique de décantation, a été conçu au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique :



L'étude du mélange global, réalisée à l'aide de la réaction de décoloration acide-base et l'étude hydrodynamique, réalisée à l'aide de suspensions de microbilles, ont permis de développer et d'optimiser ce réacteur multifonctionnel. Le mélange dans le lit fluidisé n'est pas satisfaisant. Contrairement aux hypothèses et aux modèles utilisés dans la littérature, une zone rouge très étendue est observée synonyme d'un mauvais mélange dans une grande partie du lit et qui se réduit davantage en augmentant le débit des réactifs.

La présence d'une charge solide réduit aussi le volume de la zone rouge et permet d'améliorer le mélange dans le lit fluidisé.

La faisabilité de la précipitation de la calcite en lit fluidisé a été ensuite réalisée. Les expériences effectuées en présence d'une charge solide conséquente ont permis de diminuer la sursaturation et de favoriser la croissance cristalline. Le précipité obtenu présente une distribution de taille relativement étroite et la forme des particules obtenues est sensiblement sphérique. On peut noter tout particulièrement l'absence de fines particules. Cette granulométrie varie de façon étroite avec la vitesse de fluidisation et s'avère donc réglable à la demande.

Enfin, des essais de modélisation du réacteur à lit fluidisé ont été entrepris pour réaliser des simulations à l'aide du code de calcul commercial FLUENT.

# SOMMAIRE

<b>AVANT-PROPOS</b>	<b>1</b>
<b>RESUME ETENDU</b>	<b>4</b>
<b>SOMMAIRE</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>18</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>23</b>
<b>Aperçu théorique sur la précipitation et la fluidisation</b>	
<b>Chapitre II</b>	<b>63</b>
<b>Equilibre du carbonate de calcium en milieu citrate</b>	
<b>Chapitre III</b>	<b>89</b>
<b>Détermination des modèles cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du carbonate de calcium en milieu citrate</b>	
<b>Chapitre IV</b>	<b>127</b>
<b>Précipitation du carbonate de calcium dans le réacteur à lit fluidisé</b>	
<b>Chapitre V</b>	<b>160</b>
<b>Simulation numérique et modélisation</b>	
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>210</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>235</b>

## Chapitre I 23

### Aperçu théorique sur la précipitation et la fluidisation

<b>1. GENERALITES SUR LA PRECIPITATION.....</b>	<b>24</b>
1.1. <i>Activités et potentiel chimique.....</i>	24
1.2. <i>La solubilité.....</i>	26
1.3. <i>La force motrice et la sursaturation.....</i>	28
1.4. <i>Nucléation.....</i>	31
1.4.1 Temps d'induction.....	32
1.4.2 Nucléation primaire homogène .....	32
1.4.3 Nucléation primaire hétérogène .....	36
1.4.4 Nucléation secondaire .....	38
1.4.5 Nucléation et procédés de cristallisation .....	39
1.5. <i>Croissance.....</i>	41
1.5.1 Généralités sur le phénomène de croissance cristalline .....	41
1.5.2 Intégration dans le réseau cristallin.....	42
1.5.3 Mécanisme de croissance par intégration : régime chimique.....	43
1.6. <i>Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle : régime diffusionnel.....</i>	44
1.7. <i>Mûrissement d'Ostwald.....</i>	46
1.8. <i>Généralités sur les phénomènes d'agrégation et d'agglomération.....</i>	47
1.8.1 Agglomération péricinétique.....	48
1.8.2 Agglomération orthocinétique.....	49
1.9. <i>Probabilité de désagrégation .....</i>	51
<b>2. NOTIONS GENERALES SUR LA FLUIDISATION.....</b>	<b>52</b>
2.1. <i>Particules sphériques .....</i>	52
2.1.1 Le minimum de fluidisation .....	52
2.1.2 L'expansion.....	53
2.2. <i>Particules non sphériques .....</i>	54
2.2.1 Le minimum de fluidisation .....	54
2.2.2 L'expansion.....	55
2.3. <i>Estimation de la vitesse terminale de chute <math>U_t</math>.....</i>	55
<b>3. CONCLUSION DU CHAPITRE I.....</b>	<b>59</b>
Fig. (I-1) : Domaine de précipitation .....	27
Fig. (I-2) : Courbe de solubilité et de sursaturation limite.....	31
Fig. (I-3) : Variation de l'excès de l'énergie libre de formation en fonction de la taille de l'embryon	34
Fig. (I-4) : Nucléation hétérogène sur une surface étrangère.....	37
Fig. (I-5) : Variation de la vitesse globale de nucléation en fonction de la sursaturation.....	40
Fig. (I-6) : Les différentes étapes de croissance cristalline.....	41
Fig. (I-7) : Représentation schématique d'un cristal exhibant des faces planes (F), en escaliers (S) ou en coins (K).....	42
Fig. (I-8) : Dislocation vis générée par un cisaillement du cristal le long de la ligne de dislocation L	42
Fig. (I-9) : Spirale de croissance polygonale fréquemment observée sur les cristaux organiques tels que les n-alcanes (paraffines linéaires).....	43
Fig. (I-10) : Modèle du film en cristallisation (Nallet, 1997). .....	44
Fig. (I-11) : Collision entre deux particules .....	49

### Notations 60

## Chapitre II

### Equilibre du carbonate de calcium en milieu citrate

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>64</b>
<b>2. LE POLYMORPHISME .....</b>	<b>64</b>
<b>3. LE CARBONATE DE CALCIUM .....</b>	<b>67</b>
3.1. <i>Influence des conditions opératoires.....</i>	68
3.1.1 Effets de la température et du pH.....	68
3.1.2 Effets de la concentration et de la vitesse d'alimentation en carbonate .....	69
3.1.3 Effet de la vitesse d'agitation .....	70
3.1.4 Effet du ratio $(Ca^{2+})/(CO_3^{2-})$ et du contre ion .....	70
3.1.5 Effet de la force ionique .....	70
3.2. <i>Effets des impuretés.....</i>	70
3.2.1 Les cations.....	71
3.2.2 Les anions.....	72
<b>4. L'ION CITRATE.....</b>	<b>72</b>
4.1. <i>Introduction.....</i>	72
4.2. <i>Complexes du système Citrate – Na – H .....</i>	72
4.3. <i>Complexes du système Ca – Citrate – H .....</i>	74
4.4. <i>Etude de la protonation de l'ion citrate .....</i>	75
4.5. <i>SYNTHESE DE LA CALCITE EN PRESENCE DES IONS CITRATE.....</i>	76
4.6. <i>Interprétation.....</i>	80
<b>5. MODELE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EQUILIBRE D'UNE SOLUTION DE CARBONATE DE CALCIUM EN PRESENCE DES IONS CITRATE.....</b>	<b>80</b>
5.1. <i>Méthode systématique pour résoudre les problèmes à équations multiples.....</i>	80
5.2. <i>Bilans et mise en équation du problème.....</i>	81
5.3. <i>Etude expérimentale .....</i>	85
5.3.1 Mesure de la solubilité .....	86
5.3.2 Principe et protocole de la méthode .....	86
5.3.3 Validation du modèle physico-chimique.....	87
<b>6. CONCLUSION DU CHAPITRE II .....</b>	<b>87</b>
Fig. (II-1) : Contrôle du polymorphisme en précipitation.....	65
Fig. (II-2) : Pilote de synthèse.....	77
Fig. (II-3) : Résultats de la synthèse en réacteur fermé (Rapport molaire Ca/Citrate : 12, 24, 50 et 100) .....	77
Fig. (II-4) : Mesures granulométriques et photos MEB d'un mélange des polymorphes du $CaCO_3$ (Rapport molaire Ca/citrate = 100).....	79
Tab. (II-1) : Produits de Solubilité à 25 °C .....	67
Tab. (II-2) : Constantes de complexation du système sodium-citrate.....	73
Tab. (II-3) : Constantes d'équilibre du système calcium - citrate.....	74
Tab. (II-4) : Données sur le complexe $CaCitrate^-$ .....	75
Tab. (II-5) : Données sur les énergies de protonation (T= 25 °C et I = 0 mol/l).....	75
Tab. (II-6) : Constantes d'équilibre de la protonation de la citrate (mol/l).....	76
Tab. (II-7) : Synthèse d'un mélange de calcite et vaterite en réacteur fermé.....	78
Tab. (II-8) : Validation expérimentale du modèle physico-chimique .....	87

### Notations

60

## Chapitre III

### Détermination des modèles cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du carbonate de calcium en milieu citrate

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>90</b>
<b>2. CINÉTIQUE DE NUCLÉATION</b> .....	<b>90</b>
2.1. <i>Introduction</i> .....	90
2.2. <i>Principe de la méthode</i> .....	90
2.3. <i>Détermination des temps de mélange et d'induction</i> .....	91
2.3.1 Temps de mélange .....	91
2.3.2 Temps d'induction .....	91
2.4. <i>Protocole expérimental</i> .....	92
2.5. <i>Identification des différents polymorphes et influence de la concentration en citrate sur leur formation pendant la phase de nucléation</i> .....	95
2.6. <i>Détermination de la cinétique de nucléation de l'aragonite et de la calcite en milieu citrate</i> .....	97
2.6.1 Etude de reproductibilité .....	98
2.6.2 Résultats expérimentaux .....	99
2.7. <i>Calcul de la tension superficielle</i> .....	101
2.8. <i>Discussion</i> .....	102
2.9. <i>Exemple d'un test de nucléation donnant naissance aux trois espèces simultanément</i> .....	103
<b>3. CINÉTIQUE DE CROISSANCE CRISTALLINE</b> .....	<b>104</b>
3.1. <i>Introduction</i> .....	104
3.2. <i>Principe théorique de la méthode</i> .....	104
3.3. <i>Exploitation des résultats</i> .....	106
3.3.1 Cas du régime chimique .....	106
3.3.2 Cas du régime diffusionnel .....	109
3.3.3 Cas du régime intermédiaire .....	109
3.4. <i>Etude expérimentale</i> .....	109
3.4.1 Montage expérimental .....	109
3.4.2 Mode opératoire .....	110
3.4.3 Exploitation du signal conductimétrique .....	111
3.4.4 Vérification des hypothèses .....	112
3.5. <i>Détermination des paramètres cinétiques de croissance</i> .....	115
3.5.1 Exemple de détermination de l'ordre $g$ et de la constante de vitesse $k_g$ .....	115
3.5.2 Etude de reproductibilité .....	116
3.5.3 Cinétique de croissance pour différentes sursaturations .....	116
3.5.4 Influence de la concentration en citrate .....	117
3.5.5 Influence de la température sur la cinétique de croissance .....	117
3.5.6 Conditions non stœchiométriques .....	118
3.6. <i>Interprétation des résultats</i> .....	120
3.6.1 Détermination de $k_d$ .....	121
3.6.2 Détermination de la taille caractéristique moyenne $L_m$ .....	122
3.6.3 Détermination du coefficient de diffusion du $\text{CaCO}_3$ .....	122
3.6.4 Mécanisme de croissance .....	122
3.7. <i>Comparaison avec les résultats de la littérature</i> .....	123
<b>4. CONCLUSION DU CHAPITRE III</b> .....	<b>123</b>

Fig. (III-1) :	Montage expérimental pour la détermination de la cinétique de nucléation .....	92
Fig. (III-2) :	Photographies MEB d'un mélange de vaterite et d'aragonite produit simultanément ..	95
	( $C_{cit} = 0,08 \text{ mol.m}^{-3}$ ) .....	95
Fig. (III-3) :	Photographies MEB d'un mélange de calcite, de vaterite et d'aragonite produit	
	simultanément ( $C_{cit} = 0,4 \text{ mol.m}^{-3}$ ) .....	95
Fig. (III-4) :	Photographies MEB d'un mélange de calcite et d'aragonite produit simultanément ...	96
	( $C_{cit} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ) .....	96
Fig. (III-5) :	Variation de $g(L)$ en fonction de la concentration en citrate .....	97
Fig. (III-6) :	Distribution granulométrique d'un mélange d'aragonite et de calcite produit	
	simultanément .....	97
Fig. (III-7) :	Distribution massique d'aragonite et de calcite produit simultanément .....	98
Fig. (III-8) :	Vitesse de nucléation de la calcite et de l'aragonite en fonction du rapport de	
	sursaturation .....	100
Fig. (III-9) :	Distribution granulométrique d'un mélange des trois polymorphes produits	
	simultanément .....	103
Fig. (III-10) :	Montage expérimental .....	110
Fig. (III-11) :	Exemple de signal conductimétrique lors d'un test de croissance .....	111
Fig. (III-12) :	Variation de la distribution granulométrique au cours du test de croissance .....	113
Fig. (III-13) :	Photographies MEB avant et après le test de croissance .....	114
Fig. (III-14) :	Traitement mathématique des résultats .....	116
Fig. (III-15) :	Variation de la constante cinétique en fonction de la température .....	118
Fig. (III-16) :	Variation de la constante cinétique $k_g$ en fonction du rapport R (calcium/carbonate) ..	119
Tab. (III-1) :	Taux de nucléation ( $\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) de cinq essais identiques .....	98
Tab. (III-2) :	Valeurs expérimentales des taux de nucléation en fonction du rapport de sursaturation...	
	.....	99
Tab. (III-3) :	Récapitulatif des résultats .....	102
Tab. (III-4) :	Comparaison des valeurs de I avant et après le test de croissance .....	113
Tab. (III-5) :	Comparaison du nombre de particules avant et après le test de croissance .....	114
Tab. (III-6) :	Vitesse de croissance de cinq essais identiques .....	116
Tab. (III-7) :	Paramètres cinétiques pour différentes sursaturations .....	117
Tab. (III-8) :	Influence de la concentration en citrate sur la constante cinétique $k_g$ .....	117
Tab. (III-9) :	Influence de la température sur les paramètres cinétiques .....	118
Tab. (III-10) :	Paramètres cinétiques dans les conditions non stœchiométriques .....	119

## Notations

125

## Chapitre IV

### Précipitation du carbonate de calcium dans le réacteur à lit fluidisé

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>128</b>
<b>2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b> .....	<b>129</b>
<b>3. HYDRODYNAMIQUE DE LA FLUIDISATION</b> .....	<b>130</b>
3.1. <i>Microbilles utilisées</i> .....	130
3.2. <i>Mode opératoire</i> .....	131
3.3. <i>Résultats et exploitation</i> .....	131
<b>4. ETUDE DU MELANGE DANS LE REACTEUR A LIT FLUIDISE</b> .....	<b>139</b>
4.1. <i>Généralités sur le mélange</i> .....	139
4.2. <i>Notions théoriques et caractérisation expérimentale du phénomène de macromélange</i> ....	140
4.2.1 Notions générales.....	141
4.2.2 Détermination du temps de mélange (macro et micro) de deux réactifs dans un réacteur agité continu par la méthode de décoloration acide-base.....	141
4.2.3 Réactifs et mode opératoire.....	142
4.2.4 Les réactions instantanées.....	143
4.3. <i>Notions théoriques du phénomène de micromélange</i> .....	143
4.4. <i>Etat de ségrégation du fluide</i> .....	144
4.5. <i>Les phénomènes de micromélange</i> .....	145
4.6. <i>Etude du mélange dans le lit fluidisé via la réaction de décoloration</i> .....	146
4.6.1 Mode opératoire.....	146
4.6.2 Exploitations des résultats.....	147
<b>5. ETUDE DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS LE LIT FLUIDISE</b> .....	<b>149</b>
5.1. <i>Introduction</i> .....	149
5.2. <i>Les Réactifs</i> .....	150
5.2.1 Dosage du chlorure de calcium.....	150
5.2.2 Dosage du carbonate de sodium.....	150
5.3. <i>Précipitation dans le lit fluidisé</i> .....	151
5.4. <i>Calcul des porosités du lit</i> .....	153
• <i>Variations des diamètres moyens des particules le long du lit</i> .....	154
5.5. <i>Influence du débit sur la taille moyenne en volume <math>d_{[4,3]}</math></i> .....	156
<b>6. CONCLUSION DU CHAPITRE IV</b> .....	<b>157</b>

Fig. (IV-1) : Dispositif expérimental (à gauche schéma de principe et à droite photo) .....	130
Fig. (IV-2) : Variation de la hauteur du lit L en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 0-50 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques .....	132
Fig. (IV-3) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 50-105 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques .....	133
Fig. (IV-4) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 105-200 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques .....	134
Fig. (IV-5) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 200-300 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques .....	135
Fig. (IV-6) : $\text{Ln}(U) = f(\text{Ln}(\epsilon))$ pour des billes de diamètre 50-105 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques.....	135
Fig. (IV-7) : $\text{Ln}(U) = f(\text{Ln}(\epsilon))$ pour des billes de diamètre 105-200 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques.....	136
Fig. (IV-8) : $\text{Ln}(U) = f(\text{Ln}(\epsilon))$ pour des billes de diamètre 200-300 $\mu\text{m}$ à différents pourcentages massiques.....	137
Fig. (IV-9) : Résultats expérimentaux en comparaison avec la littérature .....	139
Fig. (IV-10) : Hétérogénéités existant dans un réacteur agité continu parfaitement macromélangé..	140
Fig. (IV-11) : Structure d'un écoulement turbulent.....	144
Fig. (IV-12) : Agrégats d'un fluide réel.....	144
Fig. (IV-13) : Mélange par distribution, dispersion et diffusion dans une conduite.....	145
Fig. (IV-14) : Préparation des réactifs A ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ + phénolphtaléine) et B ( $\text{NaOH}$ + phénolphtaléine) ..	146
Fig. (IV-15) : Positions d'injection de A et B.....	147
Fig. (IV-16) : Influence du débit d'alimentation (position 1).....	148
Fig. (IV-17) : Influence de la position d'injection.....	148
Fig. (IV-18) : Réaction de décoloration en présence des microbilles (200-300 $\mu\text{m}$ ) .....	149
Fig. (IV-19) : Précipitation du carbonate de calcium en réacteur à lit fluidisé ( $Q_A=Q_B=80$ L/h).....	152
Fig. (IV-20) : Photographies de grains de calcite réalisées au MEB .....	152
Fig. (IV-21) : Distribution de taille en masse de la calcite ( $Q = 80$ L/h).....	152
Fig. (IV-22) : Système d'échantillonnage.....	154
Fig. (IV-23) : Variation de la taille moyenne en masse en fonction de la hauteur dans le réacteur ...	155
( $C = 0,01$ mol/l ; $Q = 50$ L/h).....	155
Fig. (IV-24) : Influence du débit sur la taille moyenne en volume pour différentes concentrations en réactifs .....	156
Tab. (IV-1) : Propriétés des billes .....	130
Tab. (IV-2) : Détermination de la vitesse au minimum de fluidisation.....	138
Tab. (IV-3) : Calcul théorique de la vitesse au minimum de fluidisation .....	138
Tab. (IV-4) : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la vitesse au minimum de fluidisation .....	138
Tab. (IV-5) : Résultats expérimentaux de $U_t$ et $n$ .....	139
Tab. (IV-6) : Propriétés physico-chimiques des réactifs.....	150
Tab. (IV-7) : Concentrations et débits utilisés ( $Q_r = 0$ ).....	151
Tab. (IV-8) : Variation de la porosité du lit en fonction du débit des réactifs pour différentes concentrations .....	154
Tab. (IV-9) : Variation de la porosité minimale du lit en fonction du débit des réactifs pour différentes concentrations.....	154
Tab. (IV-10) : Exemple de variation du $d_{[4,3]}$ le long du lit .....	155
Tab. (IV-11) : Variation du diamètre $d_{[4,3]}$ des particules en fonction du débit des réactifs.....	156



## Chapitre V

### Simulation numérique et modélisation

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>161</b>
<b>2.</b>	<b>GENERALITES SUR LA MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUES.....</b>	<b>161</b>
2.1.	<i>Définition d'un problème d'écoulement.....</i>	<i>161</i>
2.2.	<i>Le régime laminaire.....</i>	<i>162</i>
2.2.1	Les équations de la mécanique des fluides en régime laminaire.....	162
2.2.2	Les conditions aux limites en régime laminaire.....	166
2.3.	<i>La turbulence.....</i>	<i>167</i>
2.3.1	Equations de la mécanique des fluides en régime turbulent.....	167
2.3.2	Détermination des contraintes turbulentes et de la viscosité turbulente.....	169
	<i>Le modèle RNG-<math>k\epsilon</math>.....</i>	<i>172</i>
2.3.3	Les conditions aux limites en régime turbulent dans un écoulement isotherme.....	174
2.4.	<i>Les méthodes numériques de discrétisation.....</i>	<i>177</i>
2.4.1	Discrétisation du domaine physique.....	177
2.4.2	Le maillage structuré et le maillage non structuré.....	177
2.4.3	Maillage monobloc et maillage multibloc.....	178
2.4.4	Analyse de la qualité du maillage.....	179
2.4.5	Discrétisation des équations aux dérivées partielles.....	180
2.4.6	Résolution des équations discrétisées.....	182
2.5.	<i>Les codes de calcul numérique disponibles sur le marché.....</i>	<i>184</i>
2.6.	<i>L'utilisation de la mécanique des fluides pour prédire les écoulements dans un réacteur...184</i>	<i>184</i>
<b>3.</b>	<b>LE LOGICIEL FLUENT.....</b>	<b>185</b>
3.1.	<i>Procédure de calcul.....</i>	<i>185</i>
3.1.1	Le pré-traitement : Géomesh & Gambit.....	185
3.1.2	Le solveur et le post-traitement : Fluent.....	186
3.1.3	Possibilité d'utilisation des fichiers générés par Fluent.....	186
<b>4.</b>	<b>MAILLAGE DU REACTEUR A LIT FLUIDISE VIA GAMBIT.....</b>	<b>190</b>
<b>5.</b>	<b>PROCEDURE DE RESOLUTION.....</b>	<b>191</b>
5.1.	<i>1<sup>ère</sup> étape : Hydrodynamique du lit fluidisé.....</i>	<i>191</i>
5.2.	<i>2<sup>ème</sup> étape : Mélange des deux réactifs sans réaction.....</i>	<i>192</i>
5.3.	<i>3<sup>ème</sup> étape : Réaction de décoloration.....</i>	<i>194</i>
5.4.	<i>Simulation en fonction du maillage utilisé.....</i>	<i>194</i>
5.4.1	Cas n°1 : maillage de l'entrée acide à 0,0005 m.....	194
5.4.2	Cas n°2 : maillage de l'entrée acide à 0,001 m.....	197
5.4.3	Cas n°3 : maillage de l'entrée acide à 0,001 m en augmentant le nombre de mailles au fond du lit.....	198
5.5.	<i>Le modèle de turbulence.....</i>	<i>200</i>
5.6.	<i>La discrétisation spatiale.....</i>	<i>200</i>
<b>6.</b>	<b>Proposition de modélisation de la précipitation (milieu diphasique liquide-solide).....</b>	<b>200</b>
6.1.	<i>Démarche générale.....</i>	<i>200</i>
6.2.	<i>Les équations du problème.....</i>	<i>201</i>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE V.....</b>	<b>204</b>

Fig. (V-1) :	Maillage structuré en 2 dimensions .....	177
Fig. (V-2) :	Maillage non structuré en 2 dimensions .....	178
Fig. (V-3) :	Présentation de schémas monobloc et multibloc .....	178
Fig. (V-4) :	Le rapport de forme .....	179
Fig. (V-5) :	Volume de contrôle et solution des différentes grandeurs.....	180
Fig. (V-6) :	Nœuds pour divers ordres d'interpolation sur un élément.....	181
Fig. (V-7) :	Algorithme de résolution de type SIMPLE .....	183
Fig. (V-8) :	Maillage du réacteur via Gambit .....	190
Fig. (V-9) :	Maillage (position d'injection 1) .....	191
Fig. (V-10) :	Convergence (cas 1) .....	195
Fig. (V-11) :	Vitesse linéaire (m/s) selon l'axe (Oz) du lit en projection sur un plan interne (cas 1) 196	
Fig. (V-12) :	Variation de $y^+$ (cas 1) .....	196
Fig. (V-13) :	Convergence (cas 2) .....	197
Fig. (V-14) :	Vitesse linéaire (m/s) selon l'axe (Oz) du lit en projection sur un plan interne (cas 2) 198	
Fig. (V-15) :	Variation de $y^+$ (cas 2) .....	198
Fig. (V-16) :	Convergence (cas 3) .....	199
Fig. (V-17) :	Variation de $y^+$ (cas n°3).....	199
Tab. (V-1)	Zone de la couche limite concernée en fonction de la valeur de $y^+$ .....	175
Tab. (V-2)	Qualité du maillage en fonction du rapport de forme.....	179
Tab. (V-3)	: Valeurs contenues dans le fichier de résultats généré par Fluent.....	186
Tab. (V-4)	: Résultats des calculs de Fluent.....	187
<b>Notations</b>		<b>205</b>

<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>210</b>
Annexe 1 : Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution aqueuse.....	211
Annexe 2 : Détermination des sursaturations et des solubilités des polymorphes du CaCO <sub>3</sub> .....	212
Annexe 3 : Détermination des coefficients d'activité par la méthode de Bromley.....	213
Annexe 4 : Conductimétrie .....	215
Annexe 5 : Détermination des facteurs de forme des différentes espèces .....	216
Annexe 6 : Détermination de la distribution massique g <sub>i</sub> (L) de plusieurs espèces simultanément.....	217
Annexe 7 : Synthèse de la calcite.....	219
Annexe 8 : Etalonnage des Rotamètres.....	219
Annexe 9 : Microcopie Electronique A Balayage.....	220
Annexe 10 : Mesures Granulométriques.....	222
Annexe 11 : Analyse par diffraction des Rayons X.....	226
Annexe 12 : Maillage du réacteur à lit fluidisé via Gambit .....	227
Annexe 13 : Lecture des mailles par Fluent.....	232
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>235</b>

*INTRODUCTION GENERALE*

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les solides divisés présentent une grande importance industrielle. Ils constituent l'une des grandes formes industrielles de la matière dans la technologie du XXI<sup>ème</sup> siècle (Villermaux, 1996).

La production de solides divisés à propriétés d'usage contrôlées concerne de multiples domaines : chimie fine, pharmacie, industrie minérale, sidérurgie, industrie alimentaire...

La qualité finale du produit dépend de toutes les étapes de la "chaîne solide" : étape de génération (cristallisation ou précipitation) et étapes de mise en forme (séchage, broyage, ...).

La maîtrise des relations propriétés–produit–procédé apparaît comme un défi particulièrement important. La principale difficulté est de relier les propriétés des solides divisés aux concepts classiques du génie des procédés. L'intégration de la notion de qualité dans l'étude des procédés nécessite d'entreprendre des recherches de base, situées en amont du procédé, qui visent à étudier les phénomènes à la micro-échelle.

La maîtrise du procédé de cristallisation demande la connaissance de lois microscopiques et par conséquent l'identification des mécanismes relatifs à chaque phénomène élémentaire (nucléation, croissance, attrition, agglomération...). L'écriture de modèle global du cristalliseur nécessite l'acquisition de ces données et la connaissance de l'hydrodynamique afin d'extrapoler le procédé.

La précipitation est une opération largement utilisée pour la préparation de produits intermédiaires ou finis ainsi que pour le traitement des eaux usées. Elle consiste en l'apparition d'une phase solide par mise en contact de fluides contenant les réactifs. Les opérations ultérieures sont facilitées si le produit est obtenu sous forme bien cristallisée de composition granulométrique convenable en évitant la formation de gels ou de particules trop fines. A côté de la composition chimique, la maîtrise de la morphologie et de la répartition granulométrique constitue un atout industriel décisif, qui peut assurer la compétitivité d'un procédé. Les facteurs principaux influençant la distribution de taille de grains sont soit de nature physico-chimique, soit de nature hydrodynamique, mais l'effet de leur couplage est loin d'être prédit par les modèles existants. La connaissance et la conduite simultanée et contrôlée de l'influence de ces facteurs à l'échelle industrielle peut assurer la maîtrise de la qualité du précipité. Etant donné la rapidité des processus mis en jeu, l'hydrodynamique, la mise au contact initial des réactifs et leur distribution ultérieure dans l'appareil de précipitation jouent un rôle clé dans la maîtrise de la qualité d'un précipité. Ce procédé pose aussi des problèmes difficiles à résoudre comme la formation de gel, l'encrassement, l'obtention de distributions de particules bimodales et des polymorphes...

La conception des réacteurs de précipitation a reçu très peu d'attention jusqu'à présent et le plus grand empirisme règne toujours (Plasari et coll., 1995). A l'opposé, des technologies très avancées ont été mises au point pour les réacteurs de cristallisation de substances plus solubles. Or, ces derniers temps,

les priorités de l'industrie chimique ont profondément évolué. Alors qu'autrefois l'objectif essentiel était la productivité, les préoccupations majeures s'appellent maintenant sécurité, protection de l'environnement, maîtrise de la qualité des produits, souplesse de fonctionnement et facilité de conduite (Villiermaux, 1993). Désormais, il faut donc tenir compte de ces contraintes lors de la conception d'un procédé et en particulier lors de la conception du "cœur du procédé", à savoir le réacteur chimique.

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

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

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

Cette démarche a conduit à l'étude du dispositif à jets d'impact, du réacteur à effet vortex, du réacteur à disque tournant. Dans la continuité de ces travaux, d'autres technologies et précipiteurs de nouvelle conception peuvent être développés au sein du laboratoire à savoir des réacteurs de précipitation à lit fluidisé ayant une production par unité de volume très élevée et capables d'éviter la formation des gels et l'encrassement.

Ces perspectives intéressantes sont à l'origine du travail présenté dans cette thèse qui a été effectuée au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique et plus spécifiquement dans le groupe de Génie de la Réaction Chimique au sein de l'équipe de précipitation et cristallisation.

Pour chaque application, une technologie s'avère particulièrement bien adaptée, et une stratégie de choix de réacteur peut ainsi s'établir. D'autres procédés industriels utilisent avec succès les réacteurs à lit fluidisé. Il s'agit donc d'adapter cette technologie à la précipitation pour laquelle les processus sont très rapides. Cette étude à fort jeu industriel est tout à fait innovante et prometteuse pour obtenir des précipités de qualité contrôlée dans des appareils d'intensité de production très élevée.

La technologie des lits fluidisés a envahi plusieurs secteurs industriels comme le traitement des minerais, le traitement des eaux, l'industrie pétrolière... Ces lits comme ceux utilisés en cristallisation

(type Krystal-Oslo) ont été l'objet d'un grand intérêt depuis plusieurs années, intérêt justifié par des propriétés toutes particulières de transfert de chaleur et de matière. Néanmoins, le développement des précipitateurs à lit fluidisé n'a pas connu le même essor, le nombre de publications dans ce domaine est faible sans commune mesure avec les publications relatives aux cristalliseurs à lit fluidisé.

Le but de cette thèse, dont l'intitulé : « Conception, développement, mise en œuvre et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés », est d'apporter la lumière sur le fonctionnement de ce type de précipiteur et de développer un savoir faire dans une telle technologie. Pour mener ce projet, le produit modèle qui a été choisi est la calcite : le polymorphe du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Cette substance est obtenue via la réaction de précipitation entre  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à une température de 20 °C et en présence d'un additif organique pour orienter la forme cristalline recherchée.

Le déroulement de cette thèse a suivi les étapes suivantes :

**Etape I :** Etude de la synthèse de la calcite en présence des ions citrate – détermination d'un modèle physico-chimique de l'équilibre du carbonate de calcium en milieu citrate.

Cette étape a permis d'étudier l'influence des ions citrate, utilisés comme additifs, sur le polymorphisme du carbonate de calcium.

**Etape II :** Etude cinétique de nucléation et de croissance cristalline

En raison du manque de données sur la réaction de précipitation du carbonate de calcium à partir de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en milieu citrate, une étude cinétique a été entreprise afin de déterminer les constantes de nucléation et de croissance cristalline nécessaires pour la modélisation.

**Etape III :** Conception d'un précipitateur à lit fluidisé.

**Etape IV :** Etude du mélange dans le lit fluidisé

Des suspensions ont été utilisées afin de caractériser l'hydrodynamique, en étudiant l'influence de plusieurs paramètres opératoires comme la granulométrie, la vitesse du fluide et la teneur en solide sur les caractéristiques du mélange (micro et macromélange) et d'autres grandeurs du lit comme l'expansion et la variation axiale de la distribution granulométrique. L'étude du mélange est effectuée via une réaction de neutralisation entre un acide fort et une base forte en présence d'un indicateur coloré avec et sans microbilles de verre. Le logiciel de modélisation Fluent nous permettra de déterminer un modèle hydrodynamique qu'on validera par les résultats expérimentaux.

**Etape V :** Suivi expérimental de la précipitation de la calcite en lit fluidisé

Les expériences ont été effectuées en présence d'une charge solide conséquente de calcite permettant de diminuer la sursaturation et de favoriser la croissance cristalline. On a pu suivre la distribution granulométrique à la sortie du lit et à différents endroits de la zone de classification.

**Etape IV :** Essais de modélisation du procédé de précipitation en lit fluidisé

La modélisation de la précipitation en lit fluidisé est basée sur les résultats des étapes II et IV. Le modèle obtenu avec Fluent est validé en menant une comparaison avec les résultats de la précipitation de la calcite (étape V).



*APERCU THEORIQUE SUR LA  
PRECIPITATION ET LA FLUIDISATION*

L'objectif de ce chapitre est de présenter les définitions, les principaux processus et les mécanismes fondamentaux communs à tous les procédés de précipitation et de fluidisation.

## 1. GENERALITES SUR LA PRECIPITATION

La précipitation est un procédé de choix qui n'a cessé de se développer depuis 1970. On la rencontre dans l'industrie chimique pour la fabrication de pigments, de catalyseurs, d'adsorbants, de céramiques, de molécules actives pour l'agrochimie ou la pharmacie...

Söhnel et Garside (1992) préfèrent la définir comme une cristallisation rapide caractérisée par des écarts très élevés entre solubilité et concentrations mises en jeu.

La précipitation est une réaction chimique entre deux espèces solubles dans un solvant qui forment un produit peu soluble qui peut alors cristalliser. Il se forme ainsi un cristal solide au sein de la solution. L'objectif de cette partie est de présenter les mécanismes de base qui régissent l'opération de précipitation.

### 1.1. Activités et potentiel chimique

L'expression du potentiel chimique du constituant  $i$  est définie à partir de l'énergie de Gibbs  $G$  :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \text{Eq. (I-1)}$$

On définit ainsi la fugacité  $f_i$  du constituant  $i$  par :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln \left[ \frac{f_i(T, P, n_i)}{f_i^{ref}(T, P)} \right] \quad \text{Eq. (I-2)}$$

L'exposant  $ref$  indique un état de référence arbitrairement choisi. Il est parfois commode d'utiliser des états de référence différents pour les mêmes substances dans la même solution. Néanmoins, pour un composé dans une solution donnée, à température et pression fixées, sa valeur est unique. Elle suit la relation précédente pour laquelle un changement d'état de référence modifie la valeur de l'activité et le potentiel chimique. L'activité  $a_i$  d'un constituant  $i$  est le rapport des fugacités  $f_i$  et  $f_i^{ref}$ .

$$a_i = \frac{f_i(T, P, n_i)}{f_i^{ref}(T, P)} \quad \text{Eq. (I-3)}$$

Il s'agit d'une grandeur sans dimension dont la valeur est liée au choix d'un état de référence pris impérativement à la même température et à la même pression que la solution étudiée.

On définit l'expression du coefficient d'activité d'une espèce  $i$  à partir de la relation :

$$a_i = \gamma_i \cdot a_i^{id} \quad \text{Eq. (I-4)}$$

$a_i$  et  $a_i^{id}$  sont respectivement les activités de l'espèce  $i$  dans les solutions réelle et idéale définies toutes deux dans les mêmes états de référence.

Un modèle de solution idéale est construit à partir de l'hypothèse selon laquelle les fugacités du solvant et des solutés  $i$ , à température et pression fixées, sont proportionnelles aux variables de composition choisies pour l'étude. De plus, il doit vérifier la loi de Henry et la loi de Raoult.

$$f_i^{id}(T, P, \dots) = f_s^{réf} X_s = f_s^* X_s \quad \text{Eq. (I-5)}$$
$$f_i^{id}(T, P, \dots) = f_i^{réf} X_i$$

$X_s$  et  $X_i$  sont les variables de compositions intensives et sans dimension choisies pour le solvant et pour les solutés. Ces variables de composition sont choisies de telle sorte que la relation de Gibbs Duhem appliquée aux potentiels chimiques soit vérifiée :

$$n_s d\mu_s^{id} + \sum_i n_i d\mu_i^{id} = 0 \quad \text{Eq. (I-6)}$$

Dans l'échelle des titres molaires, on peut montrer que les variables de composition sont :

$$X_s = x_s \quad \text{Eq. (I-7)}$$
$$X_i = x_i$$

Les implications de la thermodynamique des solutions restent valables pour les ions. A dilution infinie, l'électrolyte  $MX$  est entièrement dissocié. On admet que la loi de Henry est vérifiée pour les ions en solution.

L'état de référence d'un ion  $i$ , dans l'échelle des titres molaires, est un état hypothétique correspondant à une solution idéale pour laquelle on a :

$T, P$  : température et pression du système étudié

$$f_{x,i}^{ref}(T, P, \dots) = H_{x,i}(T, P) \quad \text{Eq. (I-8)}$$

$$x_i = 1$$

Dans l'échelle des molalités, on a :

$T, P$  : température et pression du système étudié

$$f_{m,i}^{ref}(T, P, \dots) = H_{m,i}(T, P) \quad \text{Eq. (I-9)}$$

$$\frac{m_i}{m_0} = 1$$

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

$$a_j = \gamma_{\pm} C_j \quad \text{Eq. (I-10)}$$

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

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

## 1.2. La solubilité

Pour une température et une pression données, il existe une quantité maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant : c'est la solubilité. On l'exprime en général en moles de soluté par unité de volume de solution, notée  $C^*$ .

La matière a tendance à passer spontanément de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible. Le potentiel chimique est donc la force motrice de la cristallisation. Toutefois, la thermodynamique ne donne aucun renseignement sur la cinétique d'apparition du cristal. On peut ainsi définir un état métastable dans lequel la cristallisation n'apparaît qu'au bout d'un temps extrêmement long ou suite à une perturbation du système (par agitation, chauffage, ajout de germes cristallins...).

Sur la limite de métastabilité, la sursaturation devient suffisante pour déclencher la formation des nucléi.

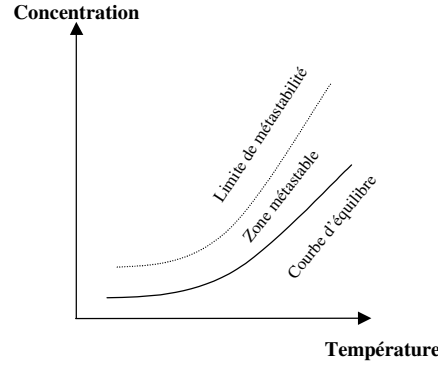
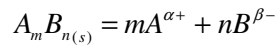


Fig. (I-1) : Domaine de précipitation

En règle générale, les substances ont une solubilité qui croît avec la température. Cependant, dans certains cas on peut observer une solubilité décroissante ou encore non monotone. Tout dépend en réalité de l'enthalpie de dissolution du cristal. Si l'on considère la dissolution d'un sel  $A_m B_n$ , on a :



Le produit de solubilité s'écrit alors sous la forme :

$$K_{sp} = a_{A_{eq}^{\alpha+}}^m \cdot a_{B_{eq}^{\beta-}}^n = \gamma_{\pm}^{m+n} c_{A_{eq}^{\alpha+}}^m \cdot c_{B_{eq}^{\beta-}}^n \quad \text{Eq. (I-11)}$$

et la solubilité du sel s'exprime par :

$$c_e = \frac{c_{A^{\alpha+}}}{m} = \frac{c_{B^{\beta-}}}{n} \quad \text{Eq. (I-12)}$$

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

$$\frac{d \ln(K_S)}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} \quad \text{Eq. (I-13)}$$

où  $\Delta H_{diss}$  est l'enthalpie de dissolution.

En effet, la loi de Van't Hoff pour la dissolution du sel donne :

$$\frac{d \ln(K_{sp})}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} = \frac{m+n}{c_e} \frac{dc_e}{dT} \quad \text{Eq. (I-14)}$$

Ainsi, si la solubilité augmente avec la température ( $dc_e/dT > 0$ ), alors la réaction de dissolution est endothermique ( $\Delta H_{diss} > 0$ ).

Il est aussi important de noter que la solubilité dépend de la taille des particules considérées. D'une façon rigoureuse, il faut définir la solubilité  $C^*$  comme la concentration d'équilibre d'un cristal de taille infinie (macroscopique). Ostwald (1901) et Freundlich (1909) ont montré que la concentration à l'équilibre ou solubilité dépend aussi de la taille des particules. Elle augmente lorsque la taille

diminue. La loi de Gibbs-Thomson (connue dans la littérature allemande sous le nom de loi d'Ostwald-Freundlich) traduit cette dépendance pour une particule de taille L supposée sphérique :

$$C^*(L) = C^*(\infty) \exp\left(\frac{4\gamma_{SL}M_S}{\rho_S RT} \frac{1}{L}\right) \quad \text{Eq. (I-15)}$$

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

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

$$L^* = \frac{4\gamma_{SL}M_S}{\rho_S RT \ln\left(\frac{C}{C^*}\right)} \quad \text{Eq. (I-16)}$$

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

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

Ces relations (I-15) et (I-16) sont valables dans le cas de particules sphériques. Dans le cas de particules très allongées, la taille devant intervenir est le rayon de courbure local. Ainsi, une aiguille très allongée a un rayon de courbure local qui tend vers 0 et par conséquent sa solubilité tend vers l'infini (cf. relation (I-15)). Un cristal en forme d'aiguille se dissout alors par ses deux extrémités en solution.

### 1.3. La force motrice et la sursaturation

On définit l'écart à l'équilibre par la variable sursaturation. Cette sursaturation constitue la force motrice du phénomène de précipitation qui conditionne les mécanismes fondamentaux du phénomène de précipitation : nucléation, croissance cristalline et agglomération.

La force motrice de cristallisation par molécule est donnée par l'écart entre le potentiel chimique  $\mu_{\text{sursaturée}}$  de la solution à l'état sursaturé et celui  $\mu_{\text{saturée}}$  de la solution à l'état saturé. Soit :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{sursaturée}} - \mu_{\text{saturée}} = (\mu_{\text{standard}} + k_B T \ln a) - (\mu_{\text{standard}} + k_B T \ln a_{\text{eq}}) \quad \text{Eq. (I-17)}$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left( \frac{a}{a_{eq}} \right) \quad \text{Eq. (I-18)}$$

avec

a = activité de l'espèce en solution avant cristallisation
a <sub>eq</sub> = activité de l'espèce dans la solution saturée
k <sub>B</sub> = constante de Boltzman = 1,38 10 <sup>-23</sup> J.K <sup>-1</sup>
μ <sub>standard</sub> = potentiel chimique dans l'état standard

Il est alors possible de définir la sursaturation de différentes manières en utilisant par exemple des expressions adimensionnelles qui permettent des comparaisons plus faciles entre différents systèmes :

$$S = \frac{a}{a_{eq}}, \text{ rapport de sursaturation} \quad \text{Eq. (I-19)}$$

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

$$\sigma = \frac{(a - a_{eq})}{a_{eq}} = \beta - 1, \text{ rapport de sursaturation relative} \quad \text{Eq. (I-20)}$$

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

Mais la définition de la sursaturation la plus communément utilisée reste la sursaturation absolue :

$$s = (a - a_{eq}) \quad \text{Eq. (I-21)}$$

L'équation 'Espèce <sub>liquide</sub> = Espèce <sub>solide</sub>' est relative à un équilibre de phases, mais il arrive qu'il faille considérer un équilibre chimique réactionnel en solution. Pour les solutions d'électrolytes, l'espèce inorganique en solution subit toujours une dissociation totale ou partielle en espèces ioniques.

Si l'on considère le cristal A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> formé de n anions et de m cations, on définit alors le produit de solubilité K<sub>sp</sub> par le produit des activités des espèces. La force motrice de la cristallisation s'exprime par :

$$\Delta\mu = m\Delta\mu_A + n\Delta\mu_B \quad \text{Eq. (I-22)}$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left[ \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n} \right] \quad \text{Eq. (I-23)}$$

On peut alors mettre la sursaturation sous les formes suivantes :

$$S = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \quad \text{Eq. (I-24)}$$

$$\sigma = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} - 1 \quad \text{Eq. (I-25)}$$

$$s = a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n - K_{sp} \quad \text{Eq. (I-26)}$$

La sursaturation peut aussi se définir par rapport à la variation du potentiel chimique pour chaque ion.

On obtient alors les expressions de la force motrice et des sursaturations suivantes :

$$\Delta\mu = (m+n)k_B T \ln \left[ \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n} \right] \quad \text{Eq. (I-27)}$$

$$S = \left[ \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{(m+n)}} \quad \text{Eq. (I-28)}$$

$$\sigma = \left[ \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} - 1 \right]^{\frac{1}{(m+n)}} \quad \text{Eq. (I-29)}$$

$$s = \left( a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n \right)^{\frac{1}{(m+n)}} - K_{sp}^{\frac{1}{(m+n)}} \quad \text{Eq. (I-30)}$$



## 1.4. Nucléation

Une solution sursaturée n'est pas à l'état d'équilibre thermodynamique, donc elle a tendance à se déplacer vers l'équilibre. La seule façon d'y arriver est d'éliminer le surplus qu'elle contient par cristallisation. La nucléation est le processus au cours duquel des cristaux ayant une taille critique  $L^*$  naissent au sein de cette solution sursaturée. Ces cristaux sont appelés germes cristallins ou nucléi et vont se développer par croissance ou se redissoudre, leur évolution étant fonction de la sursaturation qu'ils vont rencontrer.

Considérons le diagramme de phase binaire solide-liquide de la courbe de solubilité ou de saturation. Il définit deux domaines (domaine sous-saturé et domaine sur-saturé) et trois zones (cf. Figure I-2).

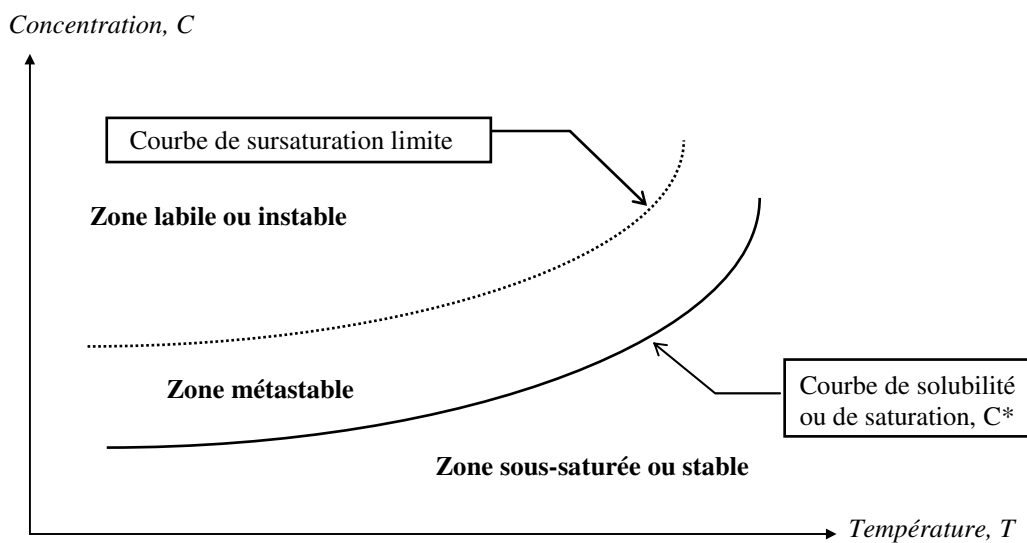


Fig. (I-2) : Courbe de solubilité et de sursaturation limite

La figure (I-2) permet d'identifier trois zones :

### Zone stable ou de sous-saturation

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

### Zone métastable

Au-dessus de la courbe de solubilité s'étend le domaine des solutions sursaturées. La concentration est alors supérieure à la solubilité et la solution aura tendance à libérer l'excédent de soluté sous forme solide. Cependant cette tendance n'est pas toujours vérifiée. En effet, l'apparition d'une nouvelle phase au voisinage supérieur de la courbe de solubilité présente parfois une cinétique infiniment lente.

Ainsi, bien que la solution ne se trouve pas à l'équilibre thermodynamique, la nucléation primaire est impossible et l'évolution d'un tel système en l'absence de cristaux est infiniment lente. Si bien que l'observateur aura l'impression d'observer une solution à l'équilibre. Il suffit toutefois d'ajouter un cristal dans une solution métastable pour déclencher les processus de cristallisation, ramenant le système vers l'équilibre. Cette zone est une caractéristique spécifique du couple soluté-solvant. La largeur de cette zone a une grande importance pour la conduite des procédés de cristallisation.

#### Zone labile ou instable

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

La nucléation correspond à la formation de ces germes ou nucléi. Elle joue un rôle important au cours de la précipitation, car bien qu'elle ne consomme que très peu de matière, elle détermine le nombre et la taille des cristaux formés.

#### **1.4.1 Temps d'induction**

Le temps d'induction mesure l'écart entre l'établissement de la sursaturation et l'apparition des nucléi. Sa mesure est délicate et dépend fortement de la sensibilité de l'appareil de détection utilisé (turbidimétrie, calorimétrie, conductimétrie, pH-métrie, diffusion de la lumière, variation de l'indice de réfraction...). Le temps d'induction dépend aussi directement des cinétiques de nucléation et de croissance qui font apparaître puis croître les nucléi jusqu'à leur limite de détection. On peut alors exprimer le temps d'induction comme la somme des temps d'apparition des germes et du temps de croissance jusqu'à atteindre une taille détectable par l'appareil de mesure utilisé.

$$t_{\text{induction}} = t_{\text{nucléation}} + t_{\text{croissance jusqu'à une taille détectable}} \quad \text{Eq. (I-31)}$$

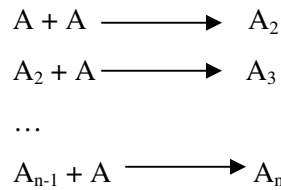
Il existe différentes façons pour constater l'apparition des premiers cristaux en solution, par exemple, on peut observer (Söhnel et Garside, 1992) :

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

#### **1.4.2 Nucléation primaire homogène**

La nucléation spontanée dans une solution très pure s'appelle « nucléation primaire homogène », car les noyaux solides sont formés dans la phase liquide. Malgré le fait que ces noyaux ont une taille très petite, ils peuvent contenir de dix à quelques milliers de molécules. Comment expliquer la formation de la phase solide à partir d'une phase liquide ne contenant aucune trace de solide ? Les noyaux ne

sont pas formés d'une collision simultanée de plusieurs molécules, car un tel événement est pratiquement impossible. Le mécanisme le plus probable est la séquence composée de collisions bimoléculaires du type :



A représente dans ce schéma la molécule de soluté dans la solution, tandis que  $A_2, A_3, \dots, A_{n-1}$  représentent des agrégats de ces molécules appelés « embryons ». Ce processus est dynamique, les embryons se forment et se dissolvent très rapidement jusqu'à la formation d'embryons d'une taille critique  $A_n$  qui représentent la première structure ayant des propriétés d'une phase solide. Ces agrégats sont plus stables et arrivent à croître.

La vitesse de production des germes ou des embryons (« clusters » pour les Anglo-Saxons) des futurs cristaux qui n'est d'autre que la vitesse de nucléation est fournie par une loi de type Arrhenius:

$$r_N = r_{N_{max}} \exp\left[\frac{-\Delta G_{critique}}{k_B T}\right] \quad \text{Eq. (I-32)}$$

avec

	$r_N$ : vitesse de nucléation
	$r_{N_{max}}$ : vitesse maximale possible de nucléation ( $\sim 10^{36} \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ )
	$k_B$ : constante de Boltzman

Créer un germe signifie créer un volume et une surface, on définit l'énergie libre de formation d'un embryon comme :

$$\Delta G = S \cdot \gamma + V \Delta G_v \quad \text{Eq. (I-33)}$$

avec

	$S, V$ : surface et volume de l'embryon
	$\gamma$ : tension superficielle entre la solution et l'embryon
	$\Delta G_v$ : énergie libre d'excès par unité de volume

- $\gamma \cdot S$  est l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe. C'est une énergie positive qui croît avec la surface et tend donc à limiter la formation du germe.
- $V \Delta G_v$  est l'énergie de volume qui correspond au passage de l'état dissout à l'état cristallin. C'est une énergie négative qui correspond à une organisation des molécules dans le réseau cristallin.

Dans le cas d'une sphère de diamètre L, l'énergie libre de formation se met sous la forme :

$$\Delta G(L) = \pi L^2 \gamma + \frac{\pi}{6} L^3 \Delta G_v \quad \text{Eq. (I-34)}$$

La fonction  $\Delta G(L)$  admet un maximum qui correspond à une valeur particulière  $L_{\text{critique}}$  de la taille des agrégats. Cette valeur est la taille critique des nucléi. La formation d'un germe nécessite le franchissement de la barrière énergétique  $\Delta G_{\text{critique}}$ . Un agrégat ayant la taille critique peut soit gagner une molécule et auquel cas il croît spontanément, soit au contraire perdre une molécule et auquel cas il se dissout et disparaît.

$\left(\frac{\partial \Delta G(L)}{\partial L}\right)_{L_{\text{critique}}} = 0$  permet de déterminer d'après l'équation (I-34) :

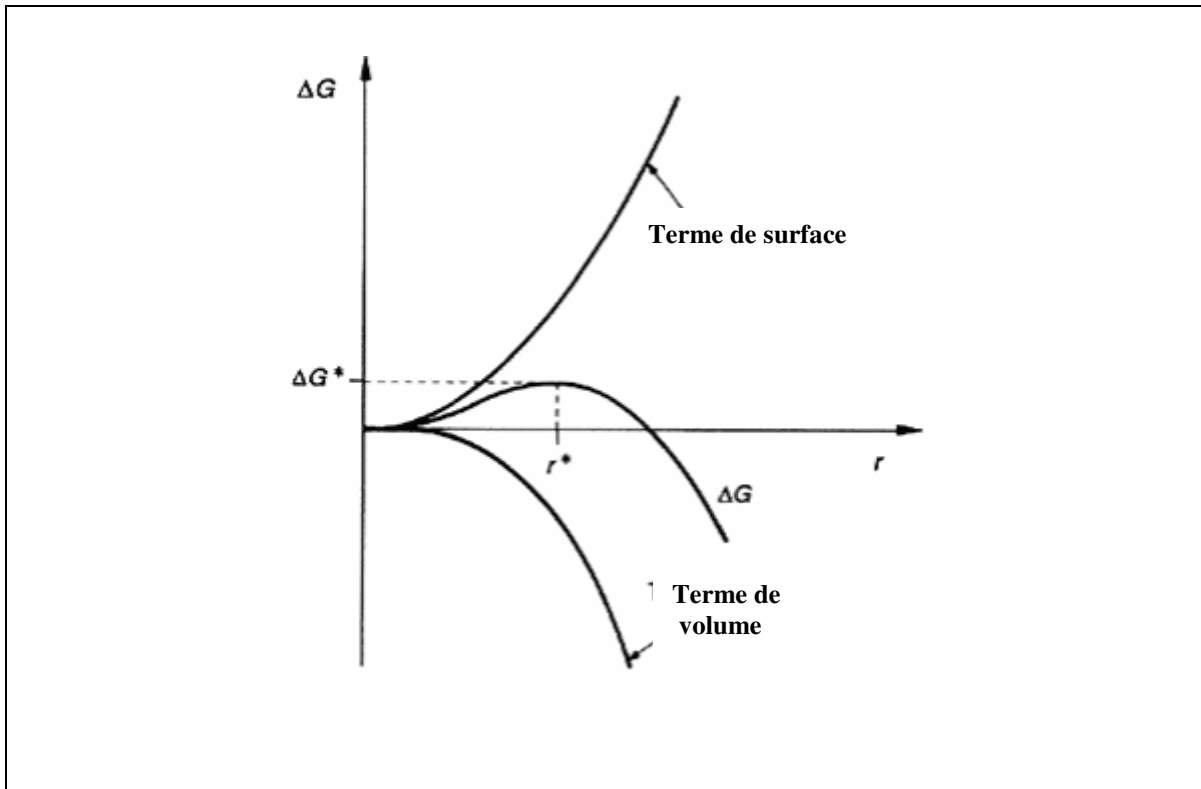
$$L_{\text{critique}} = -\frac{4\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Eq. (I-35)}$$

d'où

$$\Delta G_{\text{critique}} = \frac{1}{3}\pi L_{\text{critique}}^2 \gamma \quad \text{Eq. (I-36)}$$

Pour une taille critique  $L_{\text{critique}} = 2 r^*$ , le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ( $r > r^*$ ) ou qu'on lui retire ( $r < r^*$ ) une molécule :

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} M_s}{\rho_s RT} \frac{1}{\ln(S)} \quad \text{Eq. (I-37)}$$



*Fig. (I-3) : Variation de l'excès de l'énergie libre de formation en fonction de la taille de l'embryon*

L'énergie libre d'activation de germination  $\Delta G^* = \Delta G(r^*)$  vaut :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{M_s}{\rho_s RT} \right)^2 \gamma_{SL}^3 \frac{1}{(\ln S)^2} \quad \text{Eq. (I-38)}$$

La taille des nucléi est fonction de la nature du produit et de la sursaturation selon :

$$L_{\text{nucléi}} = \frac{4\gamma M_s}{\rho_s RT} \frac{1}{\ln S} = \frac{A}{\ln S} \quad \text{Eq. (I-39)}$$

Ce qui donne :

$$r_N = r_{N,\text{max}} \exp \left[ -\frac{16\pi\gamma^3 V_M^2}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right] = A_{\text{hom}} \exp \left[ \frac{-B_{\text{hom}}}{(\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. (I-40)}$$

Le facteur  $B_{\text{hom}}$  s'écrit alors :

$$B_{\text{hom}} = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{M_s}{\rho_s RT} \right)^2 \frac{\gamma_{SL}^3}{k_B T} \quad \text{Eq. (I-41)}$$

Les deux relations précédentes correspondent aux noyaux de forme sphérique. Souvent, il est difficile de connaître la tension superficielle, le volume moléculaire et la forme réelle des noyaux. Pour cette raison, on fait apparaître les constantes  $A_{\text{hom}}$  et  $B_{\text{hom}}$  qui englobent en une seule valeur l'influence de plusieurs grandeurs physico-chimiques et géométriques. Un paramètre crucial dans ces équations est la tension interfaciale ou énergie de surface solide/solution  $\gamma_{SL}$ .  $r^*$  et  $\Delta G^*$  sont d'autant plus faibles et la nucléation d'autant plus favorisée que  $\gamma_{SL}$  est faible. Par ailleurs,  $\gamma_{SL}$  traduisant l'affinité du solvant pour le cristal, plus cette affinité est grande, plus  $\gamma_{SL}$  est petit et meilleure est la solubilité. Ceci explique l'importance du choix du solvant en cristallisation. Les valeurs de  $\gamma_{SL}$  peuvent être estimées grâce à Nielsen et Söhnel (1971), Söhnel (1983) ou Mersmann (1990) et se trouvent en général dans la plage  $10 \text{ mJ m}^{-2} < \gamma_{SL} < 150 \text{ mJ m}^{-2}$ .

La tension interfaciale peut être estimée à partir de la relation de Mersmann (1990) établie à partir de 58 systèmes de solides anhydres en solution aqueuse :

$$\gamma_{SL} = 0,414 k_B T \left( C_{\text{cristaux}} \mathcal{N}_A \right)^{\frac{2}{3}} \ln \left( \frac{C_{\text{cristaux}}}{C_e} \right) \quad \text{Eq. (I-42)}$$

avec

- $\mathcal{N}_A$  : nombre d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$
- $C_{\text{cristaux}}$  : concentration molaire de la substance cristallisée =  $\rho_{\text{cristaux}} / M$
- $C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre
- $\rho_{\text{cristaux}}$  : densité de la phase solide
- $M$  : masse molaire des cristaux

En remplaçant (I-42) dans la relation (I-41), on constate que le paramètre B est indépendant de la température. Dans la littérature, on peut trouver des domaines et des estimations des paramètres A et B :

- $A_{\text{hom}} \approx 10^{33 \pm 3} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  Nyvlt et al (1985)
- $A_{\text{hom}} \approx 10^{36} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  Dirksen et Ring (1991)
- $5 \leq B_{\text{hom}} \leq 200$  Mersmann et Kind (1991)

$$A_{\text{hom}} = \frac{1,7}{C_{\text{cristaux}} \mathcal{N}_A} \ln \frac{C_{\text{cristaux}}}{C_e} \quad \text{Eq. (I-43)}$$

$$B_{\text{hom}} = 1,2 \left( \ln \frac{C_{\text{cristaux}}}{C_e} \right)^3 \quad \text{Eq. (I-44)}$$

### 1.4.3 Nucléation primaire hétérogène

La *nucléation primaire hétérogène* se réalise lorsque des surfaces solides étrangères (i.e. de nature différente de celle de l'espèce qui cristallise) « catalysent » la génération des nucléi. Ces surfaces jouant le rôle de support à la nucléation sont par exemple :

- la paroi du réacteur
- le mobile d'agitation
- les chicanes
- des poussières
- des impuretés insolubles

Des particules étrangères pouvant jouer le rôle de catalyseur de nucléation sont présentes dans tout liquide ou système gazeux. Par exemple, on peut estimer entre  $10^{13}$  et  $10^{23}$  le nombre de particules étrangères présentes dans  $1 \text{ m}^3$  de liquide soi-disant purifié de toute impureté, les plus petites particules étrangères pouvant alors avoir une taille d'environ 80 nm (Söhnel et Garside, 1992).

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

$$\Delta G^*_{\text{hétérogène}} = \Delta G^*_{\text{homogène}} f(\alpha) \quad \text{Eq. (I-45)}$$

$$r_{N,\text{hétérogène}} = A_{\text{hétérogène}} \exp\left(\frac{-B_{\text{hétérogène}}}{(\ln S)^2}\right) \quad \text{Eq. (I-46)}$$

où  $\alpha$  représente l'angle de contact entre le germe et la particule solide comme le montre la figure (I-4) (Mersmann et Kind (1988)).

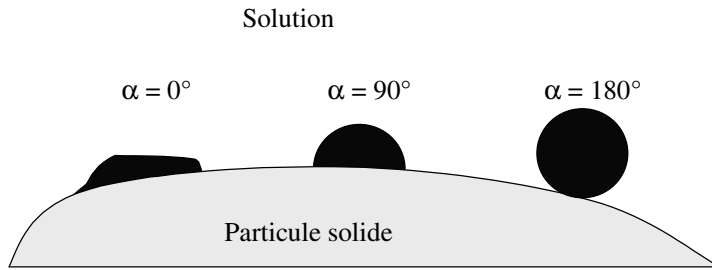


Fig. (I-4) : Nucléation hétérogène sur une surface étrangère

- $A_{\text{hétérogène}} = A_{\text{homogène}} \sqrt{f(\alpha)}$  Kind et Mersmann (1983)
- $B_{\text{hétérogène}} = B_{\text{homogène}} g(\alpha)$

Dans la pratique, les paramètres  $A_{\text{homogène}}$  et  $B_{\text{homogène}}$  sont déterminés expérimentalement.

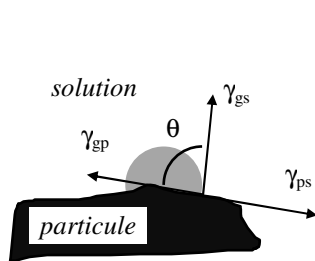
Comme le montrent la Figure (I-4) et l'équation (I-45), on peut distinguer deux cas :

- $\alpha = 0^\circ$  : (conditions de mouillabilité totale), la nucléation peut avoir lieu facilement pour des sursaturations très faibles.
- $0 < \alpha < 180^\circ$  : la solution mouille la particule étrangère. Dans ce cas,  $f(\alpha) < 1$  et donc  $\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$ . Cela signifie que la surface de la particule étrangère rend la nucléation plus facile et joue le rôle de catalyseur de nucléation de telle sorte que la nucléation se produit pour des sursaturations plus basses que sans la présence de cette surface étrangère.
- $\alpha = 180^\circ$  : (conditions de non mouillabilité), la phase solide n'est pas mouillée par le liquide et on a  $f(\alpha) = 1$  et donc  $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ . Dans ce cas, la nucléation n'est pas influencée par la présence de la surface étrangère.

Cependant, la détermination de  $\alpha$  reste difficile car elle nécessite la connaissance des tensions interfaciales du trinôme 'particule - solution - particule étrangère' selon l'équation d'Young :

$$\gamma_{ps} = \gamma_{gp} + \gamma_{gs} \cos \theta \quad \text{Eq. (I-47)}$$

Avec



- $\gamma_{gp}$  : énergie interfaciale germe/particule
- $\gamma_{gs}$  : énergie interfaciale germe/solution
- $\gamma_{ps}$  : énergie interfaciale particule/solution

Dans le cas simple de l'apparition d'une calotte sphérique, on a :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = -nk_B T \ln(S) + A_{\text{cristal/solution}} \gamma_{\text{cristal/solution}} + A_{\text{cristal/support}} (\gamma_{\text{cristal/support}} - \gamma_{\text{support/solution}}) \quad \text{Eq. (I-48)}$$

$$\Delta G_{\text{hétérogène}}^{\text{critique}} = \Delta G_{\text{homogène}}^{\text{critique}} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right) \quad \text{Eq. (I-49)}$$

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

En *précipitation industrielle* et pour des substances très faiblement solubles, les hauts niveaux de sursaturation générés par la réaction chimique font que la nucléation primaire homogène supplante la nucléation primaire hétérogène. En revanche, en *crystallisation industrielle*, la nucléation primaire a lieu essentiellement selon un processus hétérogène du fait de sursaturations faibles en général. Un problème majeur et très courant en cristallisation industrielle apparaît alors : la nucléation primaire hétérogène sur les parois de la cuve peut conduire à un encroûtement de la cuve.

La cinétique de nucléation hétérogène est parfois décrite par une loi en puissance (Söhnel et Garside (1992)) :

$$r_{N, \text{hétérogène}} = k_{\text{hétérogène}} \cdot s^i \quad \text{Eq. (I-50)}$$

Des relations empiriques en loi puissance sont également parfois utilisées pour décrire la nucléation primaire globale (Dirksen et Ring, 1991).

$$r_N = k_N \cdot s^n \quad \text{Eq. (I-51)}$$

Avec	$k_N$ : constante cinétique de nucléation primaire $s$ : sursaturation absolue $n$ : de 3 à 6 pour la nucléation primaire hétérogène, de 6 à 100 pour la nucléation primaire homogène
------	---

#### **1.4.4 Nucléation secondaire**

La *nucléation secondaire* se réalise lorsque des surfaces solides de même nature que le soluté ‘‘catalysent’’ la génération de nucléi. Ces cristaux peuvent être issus de la nucléation primaire ou être introduits pendant l’opération de cristallisation (ensemencement ou amorçage par exemple). La nucléation secondaire peut se produire à très faible sursaturation. Dans les suspensions à forte densité en cristaux, c’est de loin le mécanisme de nucléation le plus répandu. Il est possible de distinguer trois types de nucléation secondaire : nucléation secondaire apparente, vraie et de contact (Dirksen et Ring (1991)). La nucléation secondaire apparente se produit lorsque des fragments sont arrachés à la surface des particules et peuvent devenir de nouveaux centres de croissance s’ils sont de dimension supérieure à la taille critique. La nucléation secondaire vraie regroupe les mécanismes où un nucléi est formé par interaction entre un cristal et un élément solide (paroi, mobile...). Cette nucléation n’a lieu que dans



des conditions de faible sursaturation et pour des suspensions chargées. La nucléation secondaire de contact provient de la collision d'un cristal en phase de croissance avec une surface de même nature que celle qui cristallise.

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

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

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

Certains auteurs (Garside (1985)) expriment la cinétique de nucléation secondaire par :

$$J_s = k_s \varepsilon^h (\Delta C)^i M_T^j \quad \text{Eq. (I-52)}$$

Où

	$J_s$ : fréquence de nucléation secondaire ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )
	$\varepsilon$ : énergie dissipée ( $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
	$\Delta C$ : sursaturation ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
	$M_T$ : concentration des cristaux en suspension ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

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

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

L'influence de la température est très complexe. Les expériences ont montré que la température n'influence pratiquement pas l'exposant i représentant l'ordre de la nucléation. Les exposants j et h dépendent de plusieurs facteurs notamment la valeur de la sursaturation, les propriétés des cristaux, le type et matériel de construction du mobile d'agitation, la viscosité de la solution, la présence d'impuretés et ils ne sont pratiquement pas extrapolables.

#### **1.4.5 Nucléation et procédés de cristallisation**

Dans un réacteur, la nucléation est la somme des différentes contributions de nucléation homogène, hétérogène et secondaire (nucléation de surface et d'attrition).

$$r_N = r_{N, \text{homogène}} + r_{N, \text{hétérogène}} + r_{N, \text{surface}} + r_{N, \text{attrition}} \quad \text{Eq. (I-53)}$$

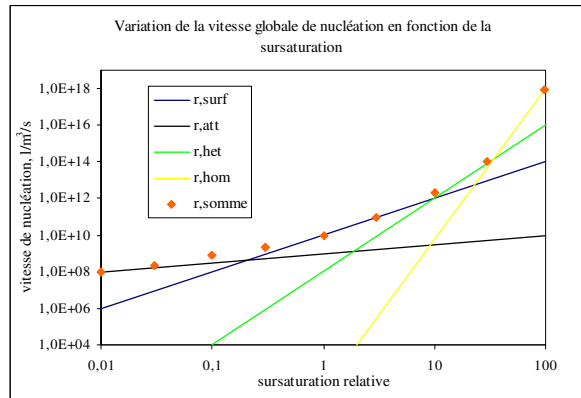


Fig. (I-5) : Variation de la vitesse globale de nucléation en fonction de la sursaturation

Suivant le domaine de sursaturation considéré, le terme de nucléation prédominant varie (cf. Fig. (I-5)). Ainsi, aux faibles sursaturations, la nucléation de surface domine alors qu'aux fortes valeurs de sursaturation, la nucléation homogène l'emporte.

## 1.5. Croissance

### 1.5.1 Généralités sur le phénomène de croissance cristalline

Le processus de nucléation a conduit à la formation de germes de taille critique  $L^*$  qui vont pouvoir intégrer des éléments de croissance et diminuer ainsi leur énergie libre. Cette étape constitue la croissance cristalline et se poursuit tant que la phase liquide reste sursaturée. La croissance cristalline est un des principaux processus influençant sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est à dire la distribution de taille des cristaux, leur morphologie et leur pureté. Une approche mécanistique décompose la croissance cristalline en trois étapes successives qui se déroulent en série, l'une après l'autre (Jancic et Grootsholten, 1984) (cf. Figure I-6) :

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

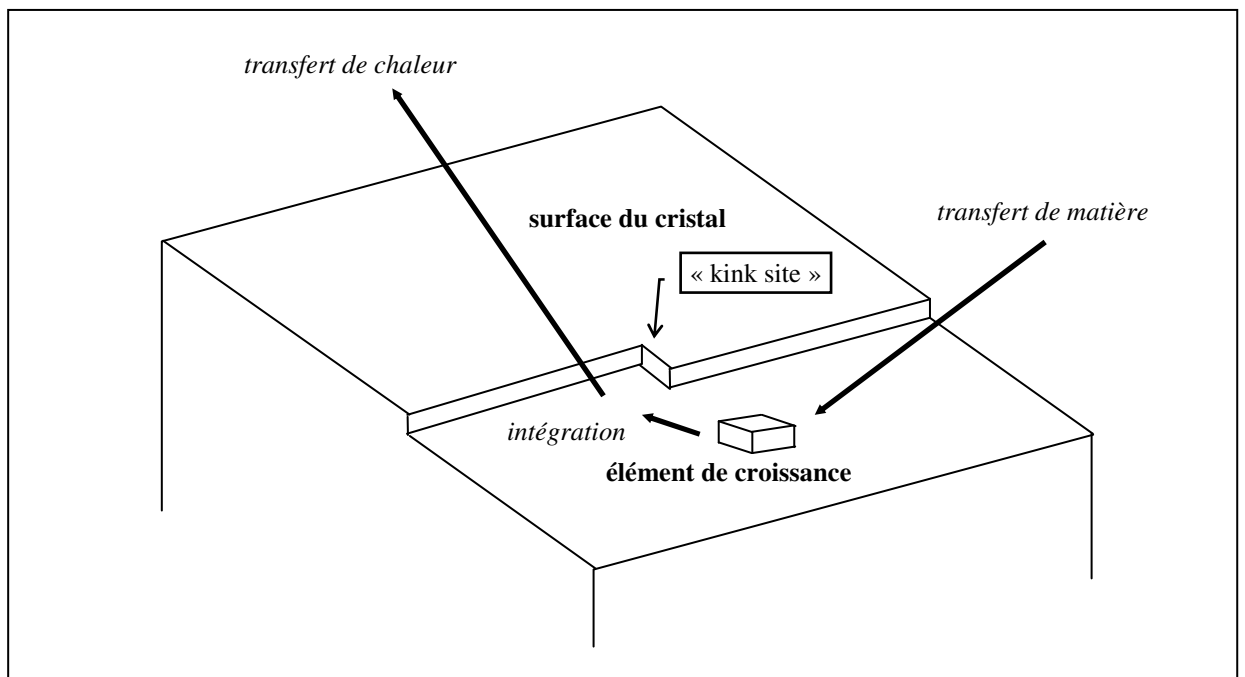


Fig. (I-6) : Les différentes étapes de croissance cristalline.

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

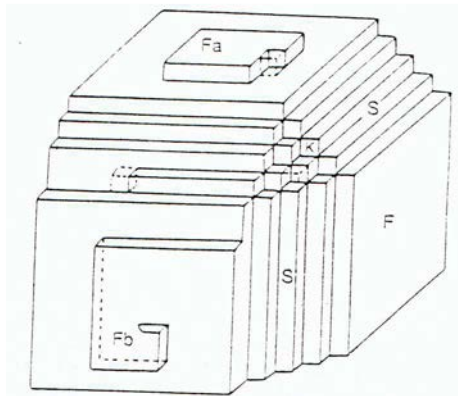
Les deux premiers processus sont caractérisés chacun par leur propre vitesse, tandis que la vitesse globale de croissance cristalline sera limitée par la vitesse la plus faible.

L'état de surface des cristaux peut s'avérer déterminant sur la vitesse de croissance cristalline. Ainsi, les surfaces dites rugueuses croissent plus vite que les surfaces dites lisses (Dirksen et Ring (1991)).

Un facteur qui a été ignoré jusqu'à présent dans le développement de nouveaux modèles de croissance est la dépendance du mécanisme de croissance vis-à-vis de la taille des cristaux (« size-dependent growth »). De nombreux résultats expérimentaux, tant avec des systèmes solubles qu'avec des systèmes très peu solubles, ont été interprétés comme résultant de cinétiques de croissance cristalline fonction de la taille des cristaux (Söhnel et Garside, 1992).

### 1.5.2 Intégration dans le réseau cristallin

Sauf cas exceptionnels, le cristal est limité par des faces planes F. Les faces rugueuses en escaliers S ou en coins K disparaissent plus rapidement en raison de leur forte vitesse de croissance (Fig. I-7). Les faces F poussent par extension latérale de couches soit par un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle soit par un mécanisme de croissance par dislocation et les faces présentent alors une spirale de croissance (Fig. I-8).



Les faces F du cristal croissent :

- soit par germination bidimensionnelle (Fa)
- soit par spirale de croissance (Fb)

Fig. (I-7) : Représentation schématique d'un cristal exhibant des faces planes (F), en escaliers (S) ou en coins (K)

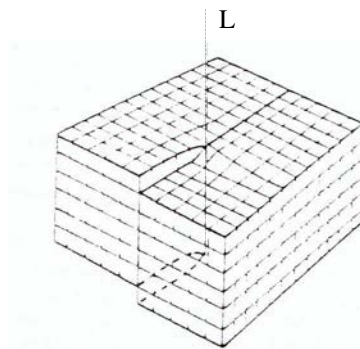


Fig. (I-8) : Dislocation vis générée par un cisaillement du cristal le long de la ligne de dislocation L

La face du cristal n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique du fait de l'existence des gradins de la spirale. A est un point haut, B un point bas (Fig. I-9).

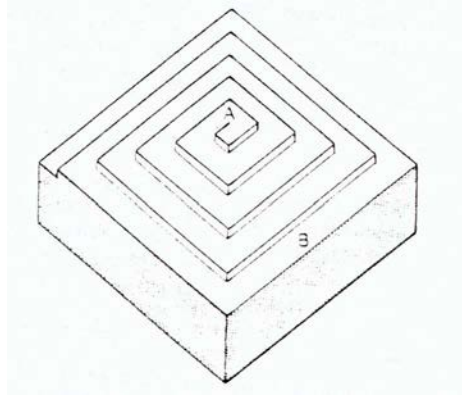


Fig. (I-9) : Spirale de croissance polygonale fréquemment observée sur les cristaux organiques tels que les *n*-alcanes (paraffines linéaires)

### 1.5.3 Mécanisme de croissance par intégration : régime chimique

Si la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transport, on parle de *croissance réactionnelle* ou de *limitation par intégration de surface* (« surface integration controlled »). Dans le cas général, la vitesse d'intégration est directement reliée à la sursaturation par une loi puissance :

$$G = k_g s^g \quad \text{Eq. (I-54)}$$

Avec

s :	sursaturation absolue.
k <sub>g</sub> :	constante cinétique de croissance avec 10 <sup>-12</sup> ≤ k <sub>g</sub> ≤ 10 <sup>-4</sup> m.s <sup>-1</sup>
g :	exposant qui dépend du mécanisme de croissance en général compris entre 1 et 2.

Théoriquement, d'après le modèle de Burton, Cabrera et Frank (1951) qui s'accorde en général d'une manière assez satisfaisante avec les observations pratiques, g = 2 pour les valeurs de sursaturation faible tandis que g = 1 pour les valeurs de sursaturation plus élevée. Burton, Cabrera et Frank ont proposé en supposant la migration vers la surface comme étape limitante :

$$G = \alpha s^2 \tanh\left(\frac{\beta}{s}\right) \quad \text{Eq. (I-55)}$$

Avec

s :	sursaturation absolue
α, β :	paramètres cinétiques à déterminer

Cette relation donne  $G \approx \alpha s^2$  aux faibles sursaturations et  $G \approx \alpha \beta s$  aux fortes sursaturations.

1.6. Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle : régime diffusionnel

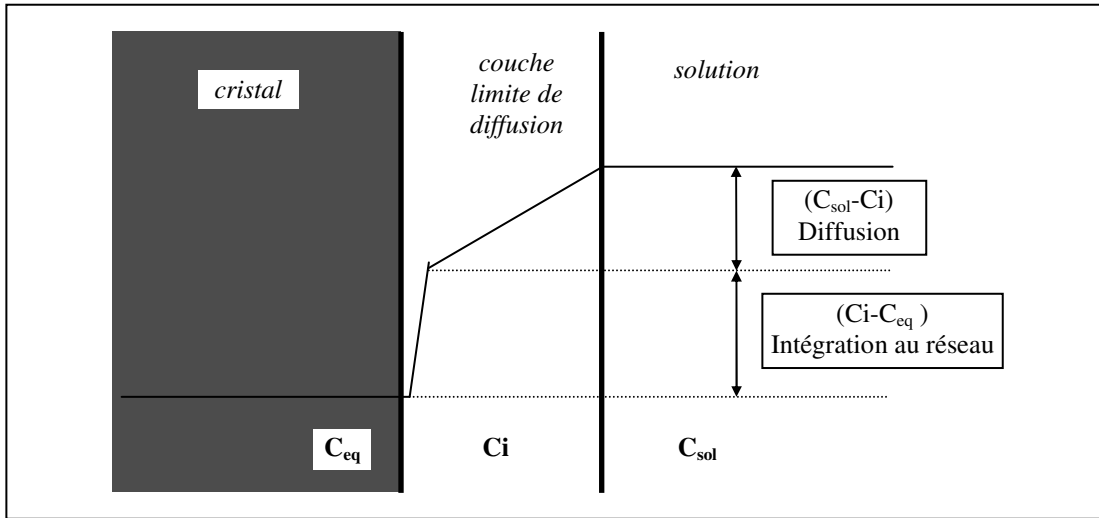


Fig. (I-10) : Modèle du film en cristallisation (Nallet, 1997).

Le flux de transfert externe de soluté  $F_t$ , par convection et par diffusion s'écrit :

$$F_t = k_d(C_{sol} - C_i)A_c \tag{Eq. (I-56)}$$

- Où
- $F_t$  : flux en  $\text{mol.s}^{-1}$
  - $A_c$  : surface des cristaux en  $\text{m}^2$
  - $C_{sol}$  : concentration en soluté dans la solution en  $\text{mol.m}^{-3}$
  - $C_i$  : concentration à l'interface cristal-solution en  $\text{mol.m}^{-3}$
  - $k_d$  : coefficient de transfert global de matière en  $\text{m.s}^{-1}$

Au niveau d'un cristal, le bilan matière s'écrit :

$$F_t M_c = \frac{dm_c}{dt} = 3\rho_c \phi_v L^2 G = 3\rho_c A_c \frac{\phi_v}{\phi_s} G \tag{Eq. (I-57)}$$

Lorsque le processus de transfert est limitant, on a  $C_i \approx C_{eq}$  et la vitesse de croissance est directement proportionnelle à la sursaturation absolue  $s$ .  $k_d$  peut être calculée à l'aide de corrélations.

$$G = \frac{\phi_s}{\phi_v} \frac{k_d M_c}{3\rho_c} (C_{sol} - C_e) \tag{Eq. (I-58)}$$

Armenante et Kirwan (1989) ont proposé la loi suivante pour des particules de taille inférieure à 30  $\mu\text{m}$  :

$$\frac{k_d L}{D} = 2 + 0.52 \left( \frac{\rho L_e^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0.52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.33} \tag{Eq. (I-59)}$$

- Avec
- $L_e$  : diamètre équivalent du cristal
  - $D$  : diffusivité dans la couche limite,

$\mu$ : viscosité de la solution, $\rho$ : masse volumique de la solution, $\varepsilon$ : puissance spécifique.
--

Le régime diffusionnel est facilement identifiable expérimentalement, puisque la constante de croissance dépend de la vitesse de l'agitation par l'intermédiaire du coefficient de transfert.

*- Influence simultanée des processus élémentaires sur la croissance cristalline*

Les deux processus ont souvent des vitesses du même ordre de grandeur. L'expression  $G = k_g s^g$  est utilisée avec des valeurs intermédiaires pour  $k_g$  et  $g$ . Pour quantifier l'influence de chaque processus on peut définir un facteur d'efficacité  $\eta$  :

$$\eta = \frac{\text{vitesse réelle de croissance cristalline}}{\text{vitesse de croissance cristalline en l'absence du processus de transfert de matière}}$$

$$\eta = \left( \frac{C_i - C_{eq}}{C_{sol} - C_{eq}} \right)^g \quad \text{Eq. (I-60)}$$

Où  $C_i$  est la concentration de l'espèce à la surface du cristal

Le coefficient d'efficacité exprime le taux d'influence du processus d'intégration dans le réseau cristallin sur la vitesse de croissance cristalline.

- Contrôle par l'intégration dans le réseau  $\eta \approx 1$
- Contrôle par le transfert de masse  $\eta \approx 0$

On peut exprimer le facteur d'efficacité en fonction du nombre de Damköhler  $Da$  défini par :

$$Da = \frac{\text{vitesse max du processus d'intégration dans le cristal}}{\text{vitesse max du processus de transfert de matière}} = \frac{k_g (C_{sol} - C_{eq})^{g-1}}{\frac{k_d \phi_s}{3\phi_v \rho_{cristal}}} \quad \text{Eq. (I-61)}$$

Le processus d'intégration est ainsi limitant pour de faibles sursaturations, pour une agitation intensive et pour les petits cristaux (fort coefficient de transfert de matière), alors que dans les conditions inverses le transfert de matière devient limitant.

En première approximation, on postule souvent que les cristaux d'une même espèce croissent à la même vitesse quelle que soit leur taille (hypothèse de Mac Cabe : tous les cristaux, quelle que soit leur taille, ont une vitesse de croissance identique, laquelle est mesurée par rapport à une seule dimension caractéristique). On remarque toutefois que cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas où la cristallisation est contrôlée par la diffusion. Deux phénomènes se présentent alors :

- La vitesse de croissance peut dépendre de la taille
- Des cristaux de même taille peuvent croître avec des vitesses différentes.

La température influence les étapes de diffusion et d'intégration par l'intermédiaire de l'énergie d'activation. Les coefficients cinétiques suivent des lois de type Arrhénius :

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{Eq. (I-62)}$$

$$k_g = k_{g0} \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad \text{Eq. (I-63)}$$

avec  $E_d$  et  $E_g$  les énergies d'activation des étapes diffusionnelles et chimiques.

La température joue un rôle important sur le mécanisme de croissance. Ainsi, à faible température l'étape d'intégration est l'étape limitante alors qu'à température plus importante, les autres conditions opératoires étant identiques, c'est l'étape de diffusion qui contrôle la cinétique de croissance (Söhnel et Garside, 1992). Remarquons également que la vitesse de nucléation est souvent accélérée avec une augmentation de température, ce qui peut s'accompagner de changements de morphologie, de taille des cristallites ou de structure cristalline. Ainsi, un changement de température peut avoir simultanément une influence sur les mécanismes de nucléation et de croissance. Il est cependant difficile de faire des prédictions quantitatives sur l'effet de la température sur les cinétiques de nucléation et de croissance car en plus d'apparaître de façon explicite dans les expressions théoriques, différents paramètres pouvant apparaître dans ces expressions sont également fonction de la température.

La présence d'impuretés ou d'additifs peut réduire la valeur de  $k_g$  par rapport à sa valeur dans des systèmes d'une grande pureté (Mersmann et Kind, 1988).

La viscosité (i.e. la nature du solvant) des suspensions peut réduire considérablement l'étape de transfert de matière et donc la cinétique de croissance (cf. équation (I-59)).

### 1.7. Mûrissement d'Ostwald

Lorsque la croissance est terminée (concentration revenue à la solubilité  $C_{eq}$ ), de nombreux cristaux de tailles très différentes se trouvent dans le système. Or la solubilité d'un cristal dépend de sa taille d'après :

$$\ln \frac{C_{critique}}{C_e} = \frac{2M\gamma}{\rho RT} \frac{1}{r_{critique}} \quad \text{Eq. (I-64)}$$

Un cristal est donc d'autant plus soluble que sa taille est faible. Il y a une sur-solubilité des petits cristaux dans une solution globalement à l'équilibre de concentration. Globalement, il ya une partielle dissolution des plus petits cristaux, la matière passant en solution alimente la croissance des plus gros cristaux. En théorie, ce processus ne s'arrête que si tous les cristaux ont la même taille. Dans la



pratique, en raison de la cinétique du processus (très lente), le mûrissement concerne essentiellement les très petits cristaux.

### **1.8. Généralités sur les phénomènes d'agrégation et d'agglomération**

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

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

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

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

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

- L'agglomération primaire qui concerne les particules de taille supérieure au micron dépend de quatre mécanismes :
  - 1- Collage des cristaux par rapprochement des couches de diffusion
  - 2- Nucléation spontanée sur les faces en croissance
  - 3- Nucléation de plusieurs germes à la même place
  - 4- Croissance anormale de cristaux (dendrites...)
- L'agglomération secondaire provoquée par le mouvement Brownien et par les forces de cisaillement

En précipitation, la cinétique d'agglomération est d'autant plus grande que :

- 1- Les cinétiques sont élevées,
- 2- Les concentrations en réactifs sont fortes,
- 3- Le milieu est fortement agité.

Il arrive aussi que le pH ait une grande importance en jouant sur le potentiel Zêta.

La première approche théorique traitant de l'agrégation a été développée par Von Smoluchowski (1917). Smoluchowski a distingué l'agrégation péricinétique (due au mouvement brownien) de l'agrégation orthocinétique (lorsque la suspension est soumise à une forme de turbulence).

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

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

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

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

### 1.8.1 Agglomération péricinétique

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

$$l_k = \left[ \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right]^{1/4} \quad \text{Eq. (I-65)}$$

Avec

$$\left| \begin{array}{l} \nu = \frac{\mu}{\rho} : \text{viscosité cinématique} \\ \varepsilon : \text{Energie dissipée (W.kg}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Ainsi les particules colloïdales sont insensibles aux turbulences du liquide et pourront s'agréger selon un processus péricinétique. L'agrégation péricinétique est due au mouvement Brownien des particules à l'intérieur des paquets de fluide insensibles aux turbulences du liquide. On peut alors déduire la dissipation turbulente locale à partir de la puissance moyenne par la relation :

$$\varepsilon = \phi \bar{\varepsilon} \quad \text{Eq. (I-66)}$$

où le coefficient  $\phi$  prend en compte la non uniformité spatiale de la puissance locale dissipée.

Pour des réacteurs standards agités par des turbines Rushton, les valeurs de  $\phi$  sont données sous forme de cartographie dans la littérature (Costes et Courderc (1988) ; Wu et Patterson (1989)).

Les particules colloïdales étant plus petites que l'échelle de Kolmogorov (de 10 à 60  $\mu\text{m}$ , Villermaux (1986)), elles sont donc insensibles aux turbulences du fluide et peuvent s'agglomérer à l'intérieur des tourbillons élémentaires. L'agrégation rapide de ces colloïdes n'est fonction que de la fréquence de collision et de la taille des particules qui entrent en contact.

La fréquence de collision due au mouvement Brownien des particules est liée à la diffusion suivant l'équation de Stokes Einstein :

$$D = \frac{2k_B T}{3\pi\mu r} \quad \text{Eq. (I-67)}$$

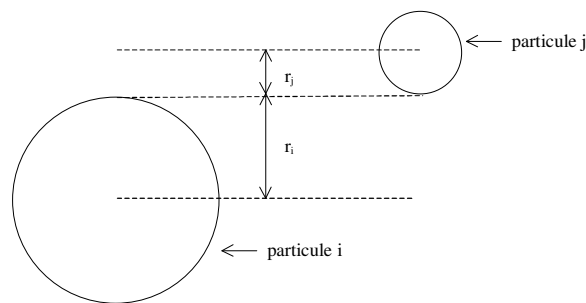


Fig. (I-11) : Collision entre deux particules

Il y a collision dès lors que la distance séparant les particules est inférieure à la somme de leur rayon (Smoluchowski (1917) – cf. Figure (I-11)). On peut alors trouver le noyau d'agglomération suivant (Elimelech et al (1995)) :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{2k_B T (r_i + r_j)^2}{3\pi\mu r_i r_j} \quad \text{Eq. (I-68)}$$

$\beta_{(i,j)}$  devient constant lorsque  $r_i = r_j$ .

Cependant toutes les collisions ne sont pas efficaces et il faut introduire un facteur d'efficacité  $\beta_{ef}$ .

### 1.8.2 Agglomération orthocinétique

Dans la pratique, les procédés d'agrégation se déroulent dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de turbulence. Le mouvement des particules dû à l'agitation peut alors augmenter la vitesse (ou probabilité) de collision entre ces particules. L'agrégation orthocinétique concerne les particules sensibles aux mouvements de la suspension et dont la taille est supérieure à l'échelle de Kolmogorov. Ce sont les particules de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$  qui s'agrègent principalement selon ce mécanisme (Schaer, 1997).

Elle concerne les particules sensibles aux turbulences et dépend donc de l'agitation de la suspension. La fréquence de collision peut alors augmenter avec l'agitation et Smoluchowski a démontré en

régime laminaire qu'elle dépendait du gradient de vitesse d'agitation  $\dot{\gamma}$ . Le noyau d'agglomération est alors donné par :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{1}{6} \dot{\gamma} (r_i + r_j)^3 \quad \text{Eq. (I-69)}$$

Pour l'étendre au régime turbulent, Camp et Stein (1943) ont exprimé  $\dot{\gamma}$  en fonction de la puissance moyenne dissipée  $\bar{\varepsilon}$  selon :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}} \quad \text{Eq. (I-70)}$$

Le tableau suivant regroupe quelques noyaux d'agglomérations fréquemment utilisés :

Noyau – $\beta(L, \lambda)$	Commentaires	Source
$\beta_0$	Indépendant de la taille	Smit et al. 1994
$\beta_0(L\lambda)^3$	Produit	Smit et al. 1994
$\beta_0(L^3 + \lambda^3)$	Somme	Smit et al. 1994
$\beta_0 \frac{(L + \lambda)^2}{L\lambda}$	Mouvement Brownien (régime continu)	Smoluchowski 1917
$\beta_0(L + \lambda)^2(L^3 + \lambda^3)^{\frac{1}{2}}$	Mouvement Brownien (régime moléculaire libre)	Friedlander 1977
$\beta_0(L + \lambda)^3$	Cisaillement (profil de vitesse linéaire)	Low 1975
$\beta_0(L + \lambda)^{\frac{7}{3}}$	Cisaillement (profil de vitesse non linéaire)	Shilov et al. 1973 Tobin et al. 1990
$\beta_0(L + \lambda)^2 L - \lambda $	Décantation gravitationnelle ( $L > 50$ )	Berry 1967
$\beta_0 \frac{(L^3 - \lambda^3)^2}{(L^3 + \lambda^3)}$	Noyau de Berry analytique (approximation)	Thompson 1968
$\beta_0(L + \lambda)^2 L^2 - \lambda^2 $	Décantation gravitationnelle et inertielle ( $L < 50$ )	Schuman 1940 Drake 1972
$\beta_0(L^3 + 2)(\lambda^3 + 2)$	Polymérisation en chaîne ramifiée	Stockmayer 1943
$\beta_0 \frac{(L + \lambda)(L\lambda)^{\frac{3}{2}}}{(L^3 + \lambda^3)^{\frac{3}{2}}}$	Basée sur la théorie cinétique	Schuman 1940

Tab. (I-1) : Tableau de quelques noyaux d'agglomération (Schaer E. (1997))

### 1.9. Probabilité de désagrégation

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

La probabilité de désintégration ou fréquence de brisure est fonction de la turbulence dans la zone d'agitation. Cette intensité de turbulence est représentée par le produit de  $N$  et  $D$  au voisinage de l'agitateur, c'est-à-dire par le cisaillement turbulent  $\tau_1$  (Elimelech et al., 1995) :

$$\tau_1 = [ND]^2 \qquad \text{Eq. (I-71)}$$

La fréquence de brisure  $\Gamma$  est alors proportionnelle à l'intensité de cisaillement turbulent  $\tau_1$  en bout de pale de l'agitateur :

$$\Gamma \propto [ND]^2 \qquad \text{Eq. (I-72)}$$

## 2. NOTIONS GENERALES SUR LA FLUIDISATION

La fluidisation liquide-solide est généralement définie comme étant la mise en suspension de particules par un liquide s'écoulant de manière ascendante dans une colonne. En fait, la fluidisation apparaît entre des débits limites correspondant à la fin du lit fixe et au début de l'entraînement des particules. Ainsi lors de l'écoulement ascendant d'un fluide à travers un lit de particules, quatre stades peuvent être observés suivant le débit du fluide : Pour les faibles débits, le lit reste fixe (sa hauteur reste constante) et la chute de pression augmente en fonction de débit ; Lorsque le débit augmente jusqu'à une certaine vitesse au minimum de fluidisation, des frémissements commencent à apparaître au sein du lit et la chute de pression devient constante et égale au poids apparent du lit : ce point correspond à la limite entre le lit fixe et le lit fluidisé : c'est le minimum de fluidisation ; Quand la vitesse du liquide devient plus importante que la vitesse au minimum de fluidisation, la hauteur du lit augmente en fonction du débit et donc la distance moyenne entre chaque particule augmente. Les particules sont mises en suspension par le liquide ; Lorsque le débit devient très important et que la vitesse du liquide devient supérieure à la vitesse terminale de chute des particules, celles-ci sont entraînées par le liquide hors de la colonne de fluidisation. La fluidisation permet de mettre en contact la totalité de la surface de la particule avec le fluide et ainsi d'augmenter les échanges thermiques et massiques entre les différentes phases par rapport aux lits fixes.

Dans cette partie, on a effectué une compilation des différentes recherches traitant de la fluidisation de particules sphériques ou non par des liquides newtoniens.

### 2.1. Particules sphériques

La fluidisation des particules sphériques par des fluides newtoniens a fait l'objet de nombreuses études (revues de Couderc, 1985 ; Di Felice, 1995 ; etc...) qui ont permis d'établir de nombreux modèles pour caractériser le minimum de fluidisation et l'expansion.

#### 2.1.1 Le minimum de fluidisation

L'équation d'Ergun est l'une des plus utilisées pour obtenir la vitesse au minimum de fluidisation :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho) = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu}{\phi^2 d^2} U_{0mf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho}{d \phi} U_{0mf}^2 \quad \text{Eq. (I-73)}$$

Ou sous sa forme adimensionnelle :

$$\frac{Ar}{\text{Re}_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \text{Re}_{mf} \quad \text{Eq. (I-74)}$$

où  $U_{0mf}$  et  $\varepsilon_{mf}$  sont respectivement la vitesse superficielle et la porosité du lit au minimum de fluidisation,  $\phi$  est un facteur de sphéricité.  $Ar$  est le nombre d'Archimède et  $Re_{mf}$  est le nombre de Reynolds de particule définis respectivement par les relations adimensionnelles suivantes :

$$Ar = \frac{d^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu^2} \quad \text{Eq. (I-75)}$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho d U_{0mf}}{\mu} \quad \text{Eq. (I-76)}$$

Le problème majeur de ce genre de relation est l'utilisation de la porosité au minimum de fluidisation qui doit être connue parfaitement pour éviter une imprécision dans les calculs. Par exemple, Wen et

Yu (1966) ont déterminé expérimentalement les valeurs des coefficients  $\frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2}$  et  $\frac{1}{\varepsilon_{mf}^3 \phi}$  de

l'équation d'Ergun pour s'affranchir des valeurs de la porosité et du facteur de sphéricité. Ils obtiennent la relation suivante :

$$Re_{mf} = \sqrt{(33,7)^2 + 0,0408 Ar} - 33,7 \quad \text{Eq. (I-77)}$$

D'autres corrélations sont basées sur l'analyse dimensionnelle des résultats expérimentaux comme par exemple la relation de Riba et Al (1978) qui fait intervenir le nombre de Galilée et le nombre de masse volumique  $Mv$  :

$$Re_{mf} = 1,54 \cdot 10^{-2} Ga^{0,66} Mv^{0,70} \quad \text{pour } 10 < Re_{mf} < 1000 \quad \text{Eq. (I-78)}$$

où  $Ga$  et  $Mv$  sont définis par les relations suivantes :

$$Ga = \frac{d^3 \rho^2 g}{\mu^2} \quad \text{Eq. (I-79)}$$

$$Mv = \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \quad \text{Eq. (I-80)}$$

### 2.1.2 L'expansion

En ce qui concerne l'expansion, les relations les plus connues sont les équations de Richardson et Zaki (1954) qui ont été déterminées à partir de données expérimentales ou des équations dérivées :

$$\frac{U_0}{U_{t\infty}} = \varepsilon^z \quad \text{Eq. (I-81)}$$

avec

$$z = 4,65 + 20 \left( \frac{d}{D} \right) \quad \text{pour } \text{Re}_{t\infty} \leq 0,2$$

$$z = (4,40 + 18 \left( \frac{d}{D} \right)) \text{Re}_{t\infty}^{-0,03} \quad \text{pour } 0,2 \leq \text{Re}_{t\infty} \leq 1$$

$$z = (4,40 + 18 \left( \frac{d}{D} \right)) \text{Re}_{t\infty}^{-0,1} \quad \text{pour } 1 \leq \text{Re}_{t\infty} \leq 200$$

$$z = 2,40 \quad \text{pour } \text{Re}_{t\infty} > 200$$

$z$  est l'indice de fluidisation et  $U_{t\infty}$  est la vitesse terminale de chute d'une particule dans un milieu infini.

Garside et Al-Dibouni (1977) ont développé une relation permettant le calcul de la vitesse superficielle, mais en utilisant la vitesse terminale de chute d'une particule dans la colonne de fluidisation :

$$\frac{U_0}{U_t} = \varepsilon^z \quad \text{Eq. (I-82)}$$

où  $z$  est obtenu par la relation suivante :

$$z = \frac{5,1 + 0,27 \text{Re}_t^{0,9}}{1 + 0,1 \text{Re}_t^{0,9}} \quad \text{Eq. (I-83)}$$

$\text{Re}_t$  étant calculé à partir de la vitesse terminale de chute d'une particule dans la colonne de même diamètre que celle de fluidisation.

De nombreuses autres équations ont été déterminées, comme par exemple la relation de Wen et Yu (1966) basée sur l'équilibre des forces lors de l'expansion :

$$\varepsilon^{4,7} Ar = 18 \text{Re} + 2,70 \text{Re}^{1,687} \quad \text{Eq. (I-84)}$$

## 2.2. Particules non sphériques

### 2.2.1 Le minimum de fluidisation

La vitesse au minimum de fluidisation pour les particules non sphériques est généralement obtenue à partir de l'équation d'Ergun en remplaçant le diamètre de la sphère  $d$  par un diamètre équivalent  $d_e$ . La forme de la particule est prise en compte par le facteur de sphéricité  $\phi$ . Les définitions de  $\phi$  et de  $d_e$  varient suivant les auteurs, ce qui peut engendrer d'importantes erreurs au niveau des résultats.



### 2.2.2 L'expansion

En ce qui concerne l'expansion des particules non sphériques fluidisées par des liquides newtoniens, relativement peu d'études ont été effectuées et généralement, des adaptations simples des relations obtenues pour les sphères sont développées en utilisant des diamètres équivalents et des facteurs de forme.

Par exemple Richardson et Zaki (1954) ont adapté leur équation en régime turbulent ( $Re > 500$ ) en prenant en compte le facteur de forme  $K_f$  dans l'indice de fluidisation  $z$  :

$$Z = 2,7 K_f^{0,16} \text{ avec } K_f = \frac{\pi d_v^3}{6 d_c^3} \quad \text{Eq. (I-85)}$$

$d_v$  est le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule et  $d_c$  est le diamètre du cercle de même maître couple que la particule dans sa position la plus stable. La vitesse terminale de chute a été obtenue expérimentalement.

Fouda et Capes (1977) ont utilisé les équations de Richardson et Zaki (1954) pour les particules non sphériques :

$$\frac{U_0}{U_i} = [1 - \kappa(1 - \varepsilon)]^z \quad \text{Eq. (I-86)}$$

où  $z$  est l'indice de fluidisation de Richardson et Zaki (1954) et  $\kappa$  est un facteur correctif hydrodynamique qui prend en compte une couche inerte de liquide autour de la particule, obtenu par la relation suivante :

$$\kappa = \left[ \left( \frac{d_2}{d_1} \right) \left( \frac{a_{v_2}}{a_{v_1}} \right) \right]^{0,284} \quad \text{Eq. (I-87)}$$

où  $\frac{d_2}{d_1}$  est un rapport de longueur caractéristique qui dépend du type de particules et  $\frac{a_{v_2}}{a_{v_1}}$  est un rapport de surfaces spécifiques.

### 2.3. Estimation de la vitesse terminale de chute $U_t$

Concernant la vitesse terminale de chute, le tableau ci-dessous rassemble les corrélations empiriques les plus utilisées, en fonction du domaine d'écoulement :

Domaine de	Limites	Formule précise	Formule approximative
Stokes	$Ar < 27,6$	$Re_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})^{-1}$	Eq. (I-88) $Re_t = \frac{Ar}{18}$
Van Allen	$27,6 < Ar < 4,4 \cdot 10^5$	$Re_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})^{-1}$	Eq. (I-89) $Re_t = 0,15 Ar^{0,714}$
Newton	$4,4 \cdot 10^5 < Ar < 1,1 \cdot 10^{11}$	Eq. (I-90)	$Re_t = (3 Ar)^{0,5}$

Tab. (I-2) : détermination de la vitesse terminale de chute  $U_t$

$$Re_t = \frac{\rho_L d_p U_t}{\mu_L} \quad \text{Eq. (I-91)}$$

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho_L (\rho_s - \rho_L)}{\mu_L^2} \quad \text{Eq. (I-92)}$$

On peut également utiliser des formulations équivalentes (les mêmes équations du tableau I-2), en utilisant les coefficients de frottement liquide-solide ( $C_x$ ) :

$$\frac{C_x}{Re_t} = \frac{4}{3} \frac{g \mu_L (\rho_s - \rho_L)}{\rho_L^2 U_t^3} \quad \text{Eq. (I-93)}$$

$$C_x = \frac{4}{3} \frac{g d_p (\rho_s - \rho_L)}{\rho_L U_t^2} \quad \text{Eq. (I-94)}$$

Domaine de	Limites	Formule précise	Approximatives
Stokes	$10^{-4} < Re_t < 1$	$C_x = \frac{24}{Re_t} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})$	Eq. (I-95) $C_x = 24 Re_t^{-1}$
Van Allen	$1 < Re_t < 10^3$	$C_x = \frac{24}{Re_t} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})$	Eq. (I-96) $C_x = 18,5 Re_t^{0,6}$
Newton	$10^3 < Re_t < 5 \cdot 10^5$	Eq. (I-97)	$C_x = 0,44$

Tab. (I-3) : corrélations les plus utilisées du coefficient de frottement

Les relations de Stokes et Van Allen sont les plus utilisées dans le cas de particules sphériques. D'autres corrélations ont été proposées, pour estimer le coefficient de frottement mais avec un nombre de paramètres plus élevé ; pour les travaux antérieurs à 1978, on consultera Riba (1978) : nous citons les relations suivantes (Haider et Levenspiel, 1989) :

- Corrélations de Khan et Richardson (1987) (5 paramètres)

$$C_x = (2,25 \text{Re}_t^{-0,31} + 0,36 \text{Re}_t^{0,06})^{3,45} \quad \text{Re}_t < 3 \cdot 10^5 \quad \text{Eq. (I-98)}$$

- Corrélation de Flemmer et Banks (1986) (5 paramètres)

$$C_x = \frac{24}{\text{Re}_t} 10^E \quad \text{Re}_t < 8,6 \cdot 10^4 \quad \text{Eq. (I-99)}$$

$$E = 0,261 \text{Re}_t^{0,369} - 0,105 \text{Re}_t^{0,431} - \frac{0,124}{1 + \log_{10}(\text{Re}_t)^2}$$

- Corrélation de Turton et Levenspiel (1986) (5 paramètres)

$$C_x = \frac{24}{\text{Re}_t} (1 + 0,173 \text{Re}_t^{0,657}) + \frac{0,413}{1 + 16300 \text{Re}_t^{-1,09}} \quad \text{Eq. (I-100)}$$

- Corrélation de Haider et Levenspiel (1989) (4 paramètres)

$$C_x = \frac{24}{\text{Re}_t} (1 + A \text{Re}_t^B) + \frac{C}{1 + D \text{Re}_t^{-1}} \quad \text{Eq. (I-101)}$$

avec : A = 0,1806    B = 0,6459    C = 0,4251    et    D = 6880,95

Les mêmes auteurs (Haider et Levenspiel) proposent également une relation de la même forme, pour les particules non sphériques (excepté le disque), avec les paramètres suivants :

$$A = 8,171 \exp(-4,0655 \phi) \quad C = 0,0964 + 0,05565 \phi$$

$$B = 73,69 \exp(-5,0784 \phi) \quad D = 5,378 \exp(6,2122 \phi)$$

$$\phi \text{ (facteur de forme)} = \frac{\text{l'aire d'une sphère ayant le même volume que la particule}}{\text{l'aire de la particule}}$$

- Estimation du coefficient n

On trouve dans la littérature les corrélations suivantes :

- Garside et Al-Dibouni (1977)

$$n = \frac{5,1 + 0,28 \text{Re}_t^{0,9}}{1 + 0,1 \text{Re}_t^{0,9}} \quad \text{avec} \quad \text{Re}_t = \frac{\rho_L d_p U_t}{\mu_L} \quad \text{Eq. (I-102)}$$

- Wallis (1969)

$$n = 4,7 \left( \frac{1 + 0,15 \text{Re}_t^{0,687}}{1 + 0,253 \text{Re}_t^{0,687}} \right) \quad \text{Eq. (I-103)}$$

- Carey (1987) propose une relation générale :

$$n = 1,09 \left( 7,54 - \ln \left( \frac{\left( 1 + 4,15 \cdot 10^{-5} \text{Re}_t^2 C_x \right)^{0,5} - 1}{2,07 \cdot 10^{-5} \text{Re}_t} \right) \right) \quad \text{Eq. (I-104)}$$

et une autre approchée :

$$n = 1,09 (7,54 - \ln (C_x \text{Re}_t)) \quad \text{lorsque } \text{Re}_t < 1000 \quad \text{Eq. (I-105)}$$

- Grace (1982) cite quelques relations en fonction des diamètres des particules et de la colonne ainsi que du nombre de Reynolds :

$$n = 4,65 + 20 \frac{d_p}{D_c} \quad \text{Re}_t < 0,2 \quad \text{Eq. (I-106)}$$

$$n = \left( 4,4 + 18 \frac{d_p}{D_c} \right) \text{Re}_t^{-0,03} \quad 0,2 < \text{Re}_t < 1 \quad \text{Eq. (I-107)}$$

$$n = \left( 4,4 + 18 \frac{d_p}{D_c} \right) \text{Re}_t^{-0,1} \quad 1 < \text{Re}_t < 200 \quad \text{Eq. (I-108)}$$

$$n = 4,4 \text{Re}_t^{-0,1} \quad 200 < \text{Re}_t < 500 \quad \text{Eq. (I-109)}$$

$$n = 2,4 \quad \text{Re}_t > 500 \quad \text{Eq. (I-110)}$$

### **3. CONCLUSION DU CHAPITRE I**

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

On retiendra qu'en précipitation et surtout en présence de très fortes sursaturations, le mécanisme de nucléation qui intervient prioritairement est le mécanisme de nucléation primaire homogène. Après les étapes de génération et de croissance des nucléi, d'autres phénomènes peuvent intervenir. Parmi eux, on peut citer : l'agrégation, l'agglomération et le mûrissement. Ces phénomènes sont difficiles à prévoir et nécessitent des études au cas par cas, suivant le système et les conditions opératoires étudiées.

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

Enfin, ce chapitre était aussi l'occasion de rappeler les phénomènes de base de la fluidisation pour les particules sphériques et non sphériques.

## NOMENCLATURE ET NOTATIONS

a	: Activité de l'espèce chimique	(mol.m <sup>-3</sup> )
a <sub>v</sub>	: Surface spécifique	(m <sup>2</sup> /g)
A	: Paramètre cinétique, Surface	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ), (m <sup>2</sup> )
Ar	: Nombre adimensionnel d'Archimède	(-)
B	: Vitesse de nucléation, Paramètre cinétique	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ), (-)
B(p,q)	: Fonction mathématique Bêta	(-)
C <sub>cristaux</sub>	: Concentration	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>e</sub>	: Concentration à l'équilibre	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>x</sub>	: Coefficient de frottement liquide-solide	(-)
C <sub>i</sub>	: Concentration en soluté à l'interface cristal-solution	(mol L <sup>-1</sup> )
C <sub>S</sub>	: Concentration de la phase solide	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>j</sub>	: Concentration du réactif j	(mol.m <sup>-3</sup> )
C*	: Solubilité du sel A <sub>w</sub> B <sub>v</sub>	(mol.m <sup>-3</sup> )
C*(L)	: Solubilité d'une particule de taille L	(mol.m <sup>-3</sup> )
C*(∞)	: Solubilité apparente	(mol.m <sup>-3</sup> )
d	: Diamètre de l'agitateur	(m)
d	: Diamètre de la particule	(m)
d <sub>4,3</sub>	: Taille moyenne en volume	(m)
d <sub>c</sub>	: Diamètre du cercle de même maître couple que la particule	(m)
d <sub>v</sub>	: Diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule	(m)
D	: Diamètre de la colonne ou réacteur de fluidisation	(m)
D	: Diffusivité	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Da	: Nombre de Damköhler	(-)
E <sub>d</sub> , E <sub>g</sub>	: Energie d'activation	(J.mol <sup>-1</sup> )
f	: Fugacité	(-)
F	: Flux de transfert de matière	(mol.s <sup>-1</sup> )
g	: Constante de gravité	m <sup>2</sup> /s
g, k <sub>g</sub>	: Constantes cinétiques de croissance	(-), (m <sup>4</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
G	: Vitesse de croissance cristalline	(m.s <sup>-1</sup> )
G	: Energie de Gibbs	(J)
Ga	: Nombre adimensionnel de Galilé	(-)
ΔG	: Energie libre	(J)
ΔG	: Energie libre d'activation de germination	(J)
ΔG*	: Energie libre d'activation de germination critique	(J)
ΔG <sub>s</sub>	: Energie libre de surface	(J)
ΔG <sub>v</sub>	: Energie libre de volume	(J)
ΔH <sub>c</sub>	: Chaleur de cristallisation	(J mol <sup>-1</sup> )
I	: Force ionique	(mol m <sup>-3</sup> )
j	: Indice	(-)
J <sub>s</sub>	: Fréquence de nucléation secondaire	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
k <sub>B</sub>	: Constante de Boltzman	(J.K <sup>-1</sup> )
k <sub>d</sub>	: Coefficient de transfert	(m.s <sup>-1</sup> )
K <sub>sp</sub>	: Produit de solubilité	(mol <sup>2</sup> .L <sup>-2</sup> )
l <sub>k</sub>	: Echelle de Kolmogorov	(m)
L	: Taille de la particule	(m)
$\bar{L}$	: Taille moyenne	(m)
m <sub>j</sub>	: Moment d'ordre j de la distribution	(m <sup>k-3</sup> )
M	: Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
M <sub>T</sub>	: Concentration de cristaux en suspension	(kg.m <sup>-3</sup> )
n	: Fonction densité de population	(m <sup>-3</sup> )

$n, k_n$	: Constantes cinétiques de nucléation	(-) ( $\text{mol}^{-n}\text{m}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$ )
$n$	: Indice d'expansion	(-)
$N$	: Vitesse d'agitation	( $\text{s}^{-1}$ )
$N$	: Densité de flux	( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$N_i$	: Nombre de particule de taille [taille i; taille i+1]	( $\text{m}^{-3}$ )
$N_p$	: Nombre de puissance du mobile d'agitation	(-)
$N_A$	: Nombre d'Avogadro ( $6.02 \cdot 10^{23}$ )	( $\text{mol}^{-1}$ )
$p(u,v)$	: Probabilité de brisure	(-)
$r$	: Rapport géométrique de classe	(-)
$r$	: Rayon de la particule	(m)
$R$	: Constante des gaz parfaits	( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$Re$	: Nombre adimensionnel de Reynolds	(-)
$Re_t$	: Nombre de Reynolds à la vitesse terminale de chute	(-)
$r_N$	: Vitesse de nucléation	( $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$s$	: Sursaturation absolue	( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$S$	: Surface de la particule	( $\text{m}^2$ )
$S$	: Sursaturation relative	(-)
$t$	: Temps	(s)
$T$	: Température	(K)
$u$	: Volume de la particule	( $\text{m}^3$ )
$u_o$	: Vitesse superficielle	(m/s)
$U_{omf}$	: Vitesse superficielle au minimum de fluidisation	(m/s)
$U_t$	: Vitesse terminale de chute	(m/s)
$v$	: Volume de la particule	( $\text{m}^3$ )
$V$	: Volume du réacteur	( $\text{m}^3$ )
$V_M$	: Volume moléculaire	( $\text{m}^3$ )
$x$	: Distance	(m)
$z$	: Charge de l'ion	(-)
$z$	: Indice de fluidisation de Richardson et Zaki	(-)

Lettres grecques :

$\alpha$	: Angle de contact germe/substrat	(rad)
	: Paramètre cinétique	( $\text{m}^7\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\beta$	: Paramètre cinétique	( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\beta_0$	: Noyau d'agglomération	( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\delta(t)$	: Fonction Delta de Dirac	(-)
$\varepsilon$	: Puissance dissipée	( $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
$\varepsilon_{omf}$	: Porosité du lit au minimum de la fluidisation	(-)
$\lambda$	: Conductivité ionique	( $\text{m}^2\cdot\text{kmol}^{-1}\Omega^{-1}$ )
	: Taille de particule	(m)
$\eta$	: Facteur d'efficacité	(-)
$\gamma$	: Tension superficielle	( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\gamma_j$	: Coefficient d'activité de l'espèce ionique j	(-)
$\gamma_{SL}$	: Energie interfaciale germe/solution	( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\gamma_{gp}$	: Energie interfaciale germe/particule	( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\gamma_{gs}$	: Energie interfaciale germe/solution	( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\gamma_{ps}$	: Energie interfaciale particule/solution	( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\gamma_{\pm}$	: Coefficient d'activité	(-)
$\Gamma$	: Fréquence de brisure	( $\text{s}^{-1}$ )
$\phi$	: Coefficient de non uniformité spatiale	(-)
$\phi$	: Facteur de forme	(-)
$\phi_s$	: Facteur de forme surfacique	(-)

$\phi_v$	: Facteur de forme volumique	(-)
$\phi_x, \phi_y, \phi_z$	: Facteurs de forme selon les trois directions de l'espace	(-)
$\Phi$	: Facteur de sphéricité	(-)
$\lambda$	: Taille de la particule	(m)
$\mu$	: Potentiel chimique	(J)
$\mu$	: Viscosité	(Pa.s)
$\nu$	: Viscosité cinématique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
	: Nombre de particules formées par brisure	(-)
$\rho$	: Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_L$	: Masse volumique du liquide	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_s$	: Masse volumique du solide	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\sigma$	: Rapport de sursaturation relative	(-)
	: Ecart type	(-)
$\tau$	: Cisaillement turbulent	(s <sup>-1</sup> )

Indices ou Exposants :

*	: Etat du cristal élémentaire
*	: Etat critique
diss	: Dissolution
eq	: Solution saturée
réf	: Etat de référence
standard	: Etat standard
s	: Solvant
sursaturée	: Solution sursaturée



*EQUILIBRE DU CARBONATE DE CALCIUM  
EN MILIEU CITRATE*

## 1. INTRODUCTION

Fréquemment, le polymorphisme décide de la fonctionnalité et des propriétés de beaucoup de matériaux. En conséquence, dans de nombreuses industries, la maîtrise de la cristallisation et de la précipitation des polymorphes est ardemment exigée. Le carbonate de calcium est un matériau très utilisé dans plusieurs applications industrielles. Il est utilisé comme additif dans beaucoup de domaines: papier, imprimerie, plastique, industrie alimentaire, médecine...Ce matériau a suscité beaucoup d'attention dans la littérature en raison de ses nombreuses applications. En fait, il précipite sous trois formes polymorphiques : vaterite (orthorhombique), aragonite (hexagonal) et calcite (rhomboédrique). Ces polymorphes se distinguent par leurs propriétés thermodynamiques (densité, solubilité...), et par leurs stabilités différentes : la calcite est la forme la plus stable et la vaterite la moins stable. Toutefois, suivant les conditions opératoires (pH, sursaturation, température, présence d'impuretés...), on obtient souvent un mélange de ces trois polymorphes. Ainsi, le carbonate de calcium constitue un composé modèle pour étudier la précipitation des polymorphes et comprendre leur mécanisme de formation. Ainsi, ce matériau a été retenu comme substance modèle pour l'étude de la précipitation dans les réacteurs à lit fluidisé. Le précipité doit répondre à des qualités spécifiques comme la taille, la pureté et la forme du cristal. L'utilisation d'additifs, particulièrement des agents complexants est souvent cruciale pour orienter la forme et la pureté du précipité. L'ion citrate est souvent utilisé comme additif pour contrôler la précipitation des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ .

D'une part, l'étude de l'équilibre du carbonate de calcium en milieu citrate n'a pas été traitée dans la littérature, d'autre part, cet additif affecte les polymorphes du carbonate de calcium et les cinétiques de transformation. L'objet de ce chapitre est d'étudier le polymorphisme du carbonate de calcium et sa solubilité en milieu citrate.

## 2. LE POLYMORPHISME

Se dit de cristaux de même composition chimique ou formule chimique mais cristallisant selon des arrangements différents. Ainsi, l'andalousite, le disthène et la sillimanite forment trois polymorphes des aluminosilicates, tandis que le charbon, le graphite et le diamant sont trois autres polymorphes du carbone. Le système cristallographique n'est pas lié seulement à la nature chimique du produit : il peut changer avec le solvant et les conditions de cristallisation (température, nature des autres solutés présents...). Deux substances qui cristallisent sous des formes presque identiques sont dites isomorphes : ce sont le plus souvent des composés dont les structures chimiques sont identiques. Le polymorphisme est un facteur déterminant dans l'obtention des fonctions d'usage adéquates et les propriétés souhaitées pour plusieurs types de produits et divers secteurs industriels. Le contrôle de la précipitation de plusieurs polymorphes est une étape importante vers l'obtention des fonctionnalités et caractéristiques fixées à l'avance. La précipitation des polymorphes inclut aussi les hydrates qui

crystallisent en intégrant des molécules d'eau, ou encore des solvates et d'autres comme les espèces amorphes. La répartition entre toutes ces formes est le résultat de mécanismes de nucléation et de croissance compétitifs et de transformation des phases instables vers les formes les plus stables.

La température et la sursaturation sont considérées comme les facteurs les plus importants dans le contrôle du polymorphisme, sans oublier la nature du polymorphe qui compose la semence utilisée dans certains procédés de cristallisation. La présence d'additifs et la nature du solvant et des interfaces ...et bien d'autres facteurs comme l'agitation et les conditions de mélange des réactifs mis en jeu s'avèrent déterminants dans l'orientation de la forme cristalline. Les facteurs qui influencent la nature du polymorphe sont présentés dans la figure suivante (M. Kitamura, 2002) :

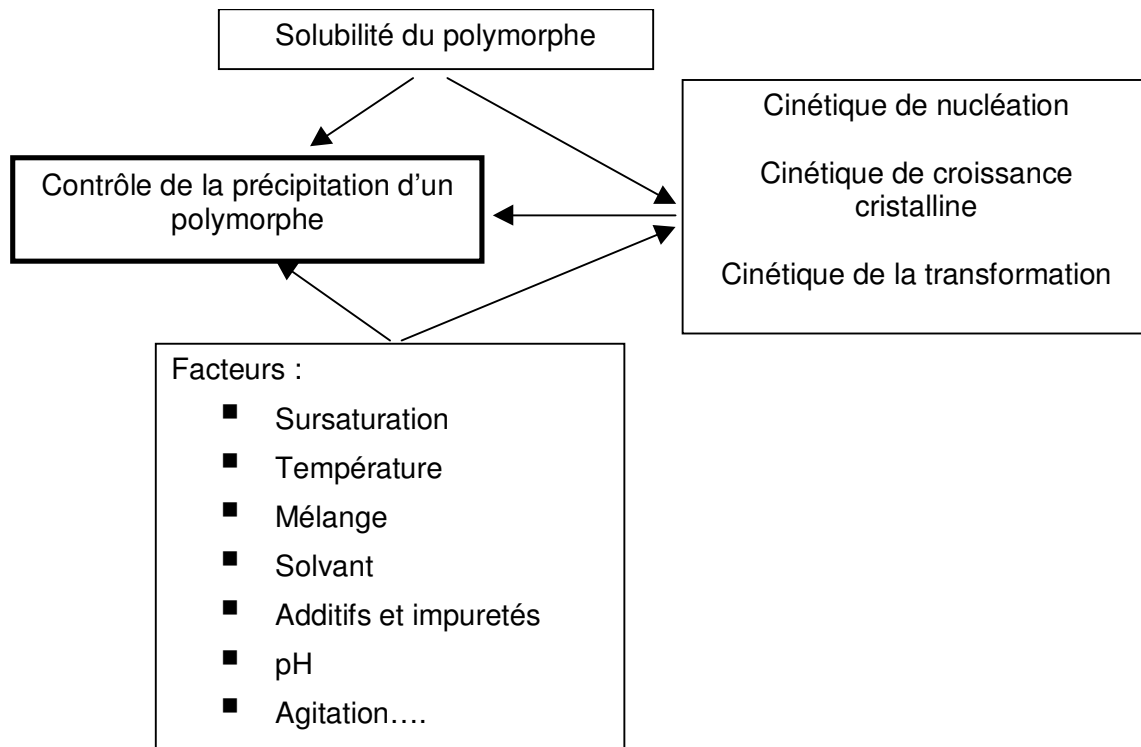


Fig. (II-1) : Contrôle du polymorphisme en précipitation

La cristallisation donne toujours en premier lieu, pour des raisons cinétiques, le polymorphe dont l'énergie libre est la plus proche de celle du système initial, c'est à dire celui dont la solubilité est immédiatement inférieure à la concentration de départ. Le composé à énergie libre la plus faible, le plus stable thermodynamiquement, est donc formé dans un second temps. En fait, la phase métastable persistera aussi longtemps qu'aucun germe du polymorphe le plus stable n'apparaîtra en solution. La transformation de phase en solution nécessite la dissolution de la phase métastable dans la phase liquide à partir de laquelle la forme stable va procéder à la nucléation suivie de la croissance. Considérons une forme métastable (1) et une forme stable moins soluble (2). Initialement, la solution est en contact avec la phase solide (1) telle que la composition de la solution devienne égale à la

solubilité  $C^*_1$  de la phase métastable. Comme la solution est sursaturée vis-à-vis de la phase (2), la nucléation de la phase (2) prend place et les nucléi commencent à croître provoquant alors une chute de la concentration en dessous de la solubilité de la phase métastable (1). C'est pourquoi la phase (1) se dissout au profit de la croissance de la phase (2) jusqu'à ce que la phase (1) disparaisse totalement. La description des cinétiques de ces processus est basée sur les équations exprimant la vitesse de dissolution de la phase (1) de force motrice ( $C^*_1 - C$ ) :

$$\frac{-1}{G_1^{2/3}} \frac{dG_1}{dt} = k_d (C^*_1 - C) \frac{M_1}{M_0} \frac{k_{a,1} N_1^{1/3}}{(\rho_1 k_{v,1})^{2/3}} \quad \text{Eq. (II-1)}$$

et la croissance de la phase (2) de force motrice ( $C - C^*_2$ ) :

$$\frac{-1}{G_2^{2/3}} \frac{dG_2}{dt} = k_g (C - C^*_2) \left( \frac{M_2}{M_0} \right)^8 \frac{k_{a,2} N_2^{1/3}}{(\rho_2 k_{v,2})^{2/3}} \quad \text{Eq. (II-2)}$$

Où  $k_d$  et  $k_g$  sont respectivement les constantes de dissolution de la phase 1 et de croissance de la phase 2. Dans ces équations, les deux espèces sont vues comme deux espèces chimiques différentes de poids moléculaires  $M_1$  et  $M_2$ .  $M_0$  est la masse molaire de la forme anhydre si la transformation fait intervenir des formes hydratées. A partir de la loi d'action des masses, on peut exprimer l'évolution de la concentration en soluté pendant la transition :

$$C = C_0 + \frac{M_0}{M_1 V} (G_{1,i} - G_1) - \frac{M_0}{M_2 V} (G_2 - G_{2,i}) \quad \text{Eq. (II-3)}$$

Où  $V$  correspond au volume de liquide contenant initialement ( $G_{1,i} + G_{2,i}$ ) de phase solide et  $C_0$  correspond à la concentration initiale en soluté. L'avancement de la réaction est alors donné par :

$$\alpha = \frac{G_2}{G_2 + G_1 \frac{M_2}{M_1}} \quad \text{Eq. (II-4)}$$

Où  $G_1$  et  $G_2$  sont les quantités (en g) des phases (1) et (2) présentes à l'instant  $t$  dans le solide de masse totale ( $G_1 + G_2$ ).

Les équations peuvent être résolues numériquement pour des valeurs spécifiques de  $k_g$  et  $k_d$ . Le rapport de ces deux constantes détermine l'allure des courbes  $C(t)$  et  $\alpha(t)$ , alors que leur valeur absolue détermine la position des courbes sur l'axe des temps. Les équations peuvent être reformulées en terme de taille de cristaux et de vitesse de croissance linéaire. D'un point de vue cinétique, la dissolution de la phase métastable et la croissance de la phase stable sont des processus qui se déroulent en série et l'étape la plus lente impose la vitesse globale. On peut alors distinguer trois cas :

(i)  $k_d \ll k_g$ , (ii)  $k_d \approx k_g$ , (iii)  $k_d \gg k_g$ .

Dans le cas (i), la transformation de phase est contrôlée par la croissance de la phase stable. Dans le cas (ii), les deux processus imposent la vitesse globale. Au niveau de la courbe C(t), pour le cas (i) la concentration immédiatement après le début de la transformation tombe à une valeur comprise entre la solubilité de la phase métastable et la solubilité de la phase stable alors que, pour le cas (iii), la concentration tombe uniquement lorsque la transformation est complète. En revanche, l'allure de la courbe  $\alpha(t)$  est quasiment identique pour les deux cas. Il est donc important lorsqu'on suit une transformation de phase de contrôler non seulement la composition de la phase solide, mais aussi la concentration de la solution.

### 3. LE CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium trouve de nombreuses applications industrielles. En effet, le  $\text{CaCO}_3$  est utilisé comme additifs dans de nombreux domaines tels que la pharmacie, l'alimentation, les papiers, les peintures et les plastiques. D'autre part, la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  peut être gênante puisque ce précipité fait partie des composés entartrant des canalisations d'eau, des unités de chauffage et de refroidissement où l'eau non purifiée est utilisée comme fluide caloporteur.

La calcite est le composé le plus stable thermodynamiquement du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Ce dernier présente trois polymorphes anhydres à savoir la vaterite de structure orthorhombique, l'aragonite de structure hexagonale, la calcite de structure rhomboédrique ; deux hydrates :  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et une phase amorphe (ACC). Suivant les conditions opératoires de pH, de sursaturation, de température, d'impuretés présentes dans le milieu...on peut obtenir un polymorphe bien particulier ou souvent un mélange de ces polymorphes du carbonate de calcium. Toutes les formes métastables se transforment en passant d'un composé moins stable à un composé plus stable jusqu'à la calcite qui présente la plus faible solubilité (Söhnel et Garside, 1992). Les produits de solubilité de ces composés sont résumés dans le tableau suivant et sont dans l'ordre de solubilité décroissante :

*Tab. (II-1) : Produits de Solubilité à 25 °C*

Composé	$-\log K_S$	Référence
ACC	6,40	Brevecic et Nielsen, 1993
$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,62	Bischoff et col., 1993
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,15	Kralj et Brevecic, 1995
Vaterite	7,91	Plummer et Busenberg, 1982
Aragonite	8,32	Plummer et Busenberg, 1982
Calcite	8,48	Plummer et Busenberg, 1982

La stabilité thermodynamique des polymorphes est dans l'ordre décroissant la calcite, l'aragonite et la vaterite.

La vaterite se forme souvent en premier pour se transformer rapidement en calcite dans des conditions standard de température et de pression. En revanche, quand l'aragonite est présente, sa transformation vers la phase la plus stable est beaucoup plus lente car la solubilité des deux phases est très proche. Bien que la calcite soit la phase la plus stable à température ambiante et pression atmosphérique, les précipités obtenus sont souvent un mélange des différents polymorphes avec une phase majoritaire. Les propriétés physico-chimiques, telles que la solubilité, la morphologie, la taille et la densité sont différentes d'un polymorphe à l'autre. Dans certaines applications industrielles, le contrôle du polymorphisme est d'une très grande importance. En effet, dans les industries du papier par exemple, quand le  $\text{CaCO}_3$  est utilisé comme additif, les propriétés telles que la qualité d'impression, la brillance et la couleur sont très dépendantes des polymorphes présents.

La répartition de ces polymorphes est le résultat d'une compétition entre les mécanismes de nucléation, de croissance de chaque polymorphe et de la transformation des formes instables vers une forme plus stable. C'est pourquoi les conditions opératoires influent sur le polymorphisme. Le comportement complexe de la précipitation de ces polymorphes et de l'effet des additifs rend souvent un contrôle difficile des conditions opératoires sur le polymorphisme. De nombreuses études qualitatives ont été menées sur la précipitation du carbonate de calcium en présence ou non de semences, sur l'influence des impuretés, sur les conditions de formation des différentes phases. En revanche, peu d'informations quantitatives sont disponibles dans la littérature. Le but de cette partie est de rassembler les informations de la littérature relatives à l'influence des impuretés et des conditions opératoires telles que le pH, la température, la vitesse d'agitation, etc... sur le polymorphisme du carbonate de calcium.

### **3.1. Influence des conditions opératoires**

#### **3.1.1 Effets de la température et du pH**

La température, agissant sur la solubilité, influe sur la répartition polymorphique. Ce qui est surprenant, dans le cas du  $\text{CaCO}_3$ , c'est la forte influence de la température sur une plage très restreinte.

Déjà en 1957, J.L. Wray et col. avaient constaté cet effet en mélangeant dans un réacteur semi fermé deux solutions équimolaires  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (et/ ou  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0.1 M. A  $40^\circ\text{C}$ , ils n'obtenaient que de la calcite pure tandis qu'à  $45^\circ\text{C}$ , le précipité était un mélange composé de 30 % de calcite et de 70 % d'aragonite, qui se transformait en 2 heures en 90 % de calcite. A  $50^\circ\text{C}$  le précipité n'était constitué que d'aragonite se transformant en un mélange à 70 % d'aragonite et 30 % de calcite après 18 heures. A  $70^\circ\text{C}$ , en revanche, après 18H de maturation, le précipité est encore constitué de 100 % d'aragonite. Ce phénomène a été confirmé en 2002 par M. Kitamura qui a montré,

toujours en réacteur semi fermé (à partir de solution équimolaire de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans la même gamme de concentration (0.05M à 0.2M), que les trois polymorphes étaient présents à 50°C. En revanche, à 25°C, les deux polymorphes, vaterite et calcite, sont seuls présents dans le précipité. En solution plus diluée, le même phénomène a également été observé en 1999 par K.J Westin et col. En effet, au cours d'une précipitation en réacteur semi fermé (à partir de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0.003M pour chacun des réactifs), ils ont mis en évidence un mélange de vaterite et de calcite à 25° C, un mélange des trois polymorphes à 50° C et l'aragonite pure à 75°C. De même en milieu plus concentré, Z. Hu et col. ont constaté que la température optimale pour la précipitation d'aragonite à partir de  $\text{CaSO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.6M) était de 60°C. On peut donc conclure que la température influe fortement sur la répartition polymorphique du carbonate de calcium dans une gamme restreinte de 25 à 70°C.

Par ailleurs, en 1998, C.Y. Tai et Col. ont étudié l'influence du pH sur les polymorphes formés. A température ambiante, et pour des conditions de pH fixé et de sursaturation constante ( $2.5 < S < 5.5$ ), les auteurs ont montré que la vaterite pure était obtenue à pH inférieur à 10, que la calcite pure était obtenu pour un pH autour de 11. En revanche, à haute température ( $> 58^\circ\text{C}$ ), l'aragonite devient majoritaire même quand le pH est inférieur à 11 alors que la calcite demeure toujours majoritaire à pH supérieur à 12. Très peu d'études ont été réalisées sur l'influence de la température et/ou du pH sur la transformation de phase en solution aqueuse.

### **3.1.2 Effets de la concentration et de la vitesse d'alimentation en carbonate**

L'article de M. Kitamura (2002) présente également l'effet de la concentration et donc de la sursaturation sur le polymorphisme. En effet, en passant d'une concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  de 0.05 à 0.2 M, la proportion de vaterite augmente au dépens de la calcite prouvant que la calcite se forme plutôt à faible sursaturation contrairement à la vaterite.

Z. Hu et Col. (2003) ont confirmé les résultats de Kitamura en montrant que plus la concentration en carbonate était importante, plus le pourcentage en calcite augmentait. Des résultats similaires ont été observés en faisant varier le débit d'alimentation en carbonate.

### **3.1.3 Effet de la vitesse d'agitation**

Gutjarhr et col. (1996) ont étudié l'effet de l'agitation sur les cinétiques de croissance et de dissolution de la calcite et de l'aragonite en utilisant une méthode à pH constant dans la gamme  $-0.6 < S - 1 < 3$ . Ils ont montré qu'il n'y a pas d'effet de la vitesse d'agitation ( $200 - 700 \text{ min}^{-1}$ ) sur la vitesse de croissance confirmant le fait que la croissance est limitée par un phénomène d'intégration de surface et non par un phénomène de diffusion. Les résultats de cette étude ont aussi montré que la dissolution de l'aragonite était favorisée par une forte vitesse d'agitation.

### 3.1.4 Effet du ratio $(Ca^{2+})/(CO_3^{2-})$ et du contre ion

K.J. Westin (1999) a aussi montré que lorsque le ratio  $(Ca^{2+})/(CO_3^{2-})$  passait de 4 à 8, l'aragonite devenait la phase majoritaire alors que la vaterite dominait pour des ratios plus faibles. Z. Hu et col. (2003) ont aussi souligné l'importance du contre ion des sels utilisés sur la vitesse de nucléation et sur la morphologie des différents polymorphes.

### 3.1.5 Effet de la force ionique

En 1989, S. Zhon et col. ont étudié l'influence de la salinité sur la précipitation de l'aragonite et de la calcite à 25 °C en utilisant un ensemencement. Ils ont montré, à sursaturation constante, que la solubilité de l'aragonite et de la calcite augmentait avec la salinité entre 5 et 44 g/L de NaCl. En revanche, les résultats de cette étude n'ont pas montré d'influence significative de la salinité sur la vitesse de croissance des deux espèces. Contrairement à S. Zhon et col.(1989), Y. Zhang et col.(1998) ont montré une très forte influence de la salinité (entre 0.1 et 2 M) sur la vitesse de croissance de la calcite à 25°C et ont déterminé une vitesse de croissance proportionnelle à la racine carrée de la force ionique.

## 3.2. Effets des impuretés

Certains additifs ont un effet marqué sur la vitesse de nucléation et de croissance. Leur influence sur la nucléation détermine les formes polymorphiques. D'autres ont un effet sur la transformation de phase. Classiquement, le polymorphe le moins stable apparaît en premier, pour se transformer ensuite plus au moins vite en une forme plus stable. Une telle transformation peut être ralentie ou même complètement bloquée par l'ajout de certains additifs. Ces derniers freinent soit la cinétique de dissolution de la phase la moins stable soit la cinétique de nucléation/croissance de la phase la plus stable. L'effet de différents cations métalliques sur la précipitation du  $CaCO_3$  a beaucoup été décrit dans la littérature.

### 3.2.1 Les cations

En 1982, O. Söhnel et col. ont étudié l'influence des impuretés cationiques sur la précipitation du  $CaCO_3$ . Ils ont conclu que les impuretés de petit rayon et d'énergie d'hydratation supérieure à celle de  $Ca^{2+}$  favorisaient la formation de l'aragonite. Ainsi, les ions  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  favorisent la formation de l'aragonite alors que les cations  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  favorisent la formation de la calcite.  $Mg^{2+}$  ralentit les transformations de la vaterite et de l'aragonite en calcite. En revanche, les cations  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $K^+$  sont complètement inactifs sur la précipitation.



De même, en 1984, H. J. Meyer a étudié l'effet de 34 impuretés sur la vitesse de croissance de la calcite, la plupart étaient des cations divalents. Il a observé que les additifs avaient presque tous un effet sur la croissance et qu'ils étaient efficaces même à faible concentration. Meyer (1984) a qualifié les ions  $\text{Fe}^{2+}$  comme étant les plus forts inhibiteurs, parce que ces derniers sont efficaces même à des concentrations inférieures à  $10^{-9}$  M. A  $50^\circ\text{C}$ , il a montré une inhibition totale de la transformation de l'aragonite en calcite pour des concentrations de  $10^{-8}$  M de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  M de  $\text{Be}^{2+}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$  M de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$  M de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$  M de  $\text{Mg}^{2+}$ . Au niveau de la nucléation, l'addition de  $10^{-5}$  M de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $10^{-4}$  M de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $10^{-3}$  M de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $10^{-2}$  M de  $\text{Mg}^{2+}$  suffisent pour avoir 100 % d'aragonite formée dans le mélange initial.

Ce phénomène a été confirmé et approfondi par A. Gutjarhr et col. (1996). En effet, ils ont étudié l'influence des cations divalents sur les vitesses de croissance de la calcite et dissolution de l'aragonite et à partir d'une concentration de  $10^{-3}$  M sans avoir d'effet apparent sur la dissolution de l'aragonite. Ils qualifient également le  $\text{Fe}^{2+}$  comme étant le plus fort inhibiteur de croissance de la calcite et n'ayant aucune influence sur l'aragonite. Quant aux autres cations étudiés tels  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , leur inhibition au niveau de la transformation de l'aragonite en calcite est due à la fois à un effet sur la dissolution de l'aragonite et sur la croissance de la calcite.

D. M. Barber et col. ont étudié, en 1975, l'influence de l'ion Cobalt sur la précipitation du carbonate de calcium à  $25^\circ\text{C}$  dans une eau de mer de salinité égale à 35 g/L. A faible concentration de  $\text{Co}^{2+}$  ( $> 5 \cdot 10^{-4}$  M), ils ont observé un mélange de calcite et vaterite. En revanche, à forte concentration ( $> 3 \cdot 10^{-3}$  M), la plupart des précipités sont de l'aragonite pure. En augmentant encore la concentration ( $> 5 \cdot 10^{-3}$  M), ils ont vu apparaître la forme amorphe. En 1995, N. Wada et col. ont étudié l'influence de 7 cations divalents  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  sur la transformation de phase de l'aragonite en calcite. Ils ont montré que les cations  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  favorisaient la formation de l'aragonite.

En 2003, E. Loste et col. ont étudié la précipitation du carbonate de calcium à partir de solutions aqueuses fortement sursaturées contenant de fortes concentrations en magnésium. Ils ont montré que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  stabilisaient la forme amorphe en s'incorporant à l'intérieur de cette forme, retardant ainsi la transformation vers la calcite. Les formes amorphes contenant beaucoup de magnésium se transforment en calcite magnésienne à haut taux de magnésium et en formes hydratées. En 2002, Kitamura a étudié l'influence du  $\text{Mg}^{2+}$  sur la transformation de la vaterite en calcite et a montré que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ralentissent la transformation en inhibant la vitesse de croissance de la calcite.

### 3.2.2 Les anions

O. Söhnel et col. (1982) ont également montré dans leur article que les anions Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'ont qu'une très faible influence sur la cinétique de précipitation. Meyer (1984), qui a étudié aussi l'influence de différents anions sur la précipitation du CaCO<sub>3</sub>, a montré que l'anion le plus pénalisant était l'ion phosphate avec une réduction de 80 % sur la croissance de la calcite à partir d'une concentration de 0,2 ppm. Les ions sulfates ont peu d'influence, il faut atteindre une concentration > 10<sup>-2</sup> M de sulfate pour favoriser la formation d'aragonite. Zeshan Hu et Yulin Deng (2003) ont confirmé aussi le fait que les ions sulfates favorisaient la formation de l'aragonite. Au contraire, M. Djarova et col. (1988) ont montré que les ions sulfates favorisaient la formation de la vaterite.

## 4. L'ION CITRATE

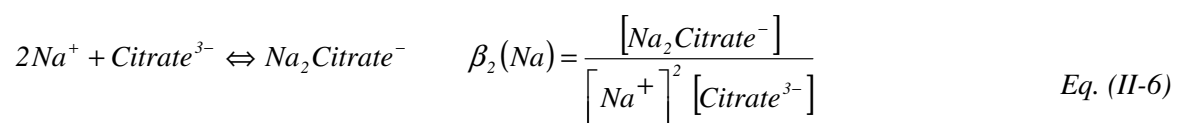
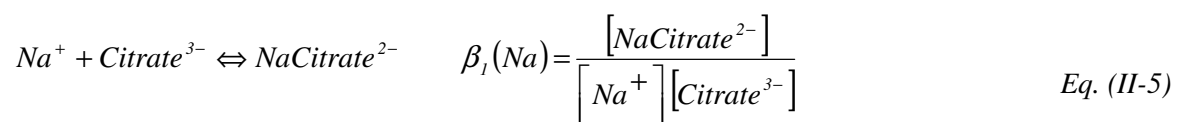
### 4.1. Introduction

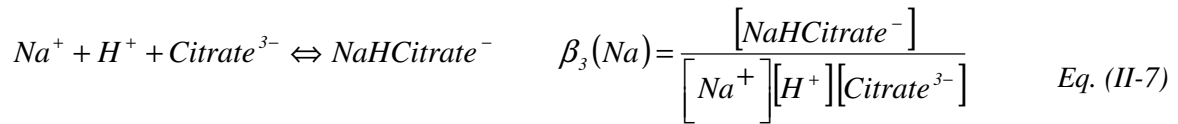
L'étude de la précipitation du carbonate de calcium a été entreprise par un très grand nombre d'auteurs. Néanmoins, les conditions opératoires de synthèse de chaque polymorphe ne semblent pas clairement identifiées en raison de l'apparition des phases plus solubles que la calcite au début de la réaction de précipitation. L'ajout d'un additif à des concentrations bien déterminées joue un rôle déterminant pour orienter la forme cristalline et favoriser l'obtention de l'un des polymorphes. La solubilité d'un précipité peut augmenter de manière importante en présence d'additifs qui forment des complexes avec l'anion ou le cation du précipité. Dans le cas du carbonate de calcium, la présence de citrate de sodium Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> conduit à la formation d'un complexe suffisamment stable pour permettre aux ions citrates de concurrencer les ions carbonates.

On peut trouver dans la littérature quelques données sur le système citrate – calcium – sodium et les complexes qui peuvent se former selon la valeur du pH :

### 4.2. Complexes du système Citrate – Na – H

Les équilibres mettant en jeu des complexes avec les ions citrates sont les suivants :

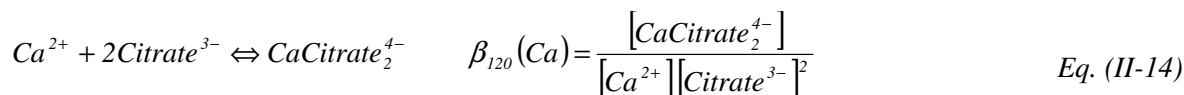
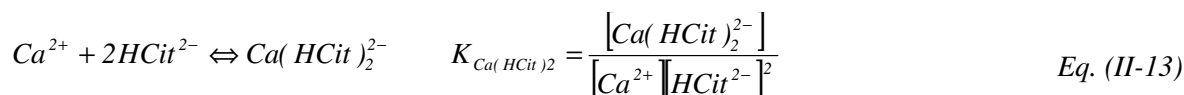
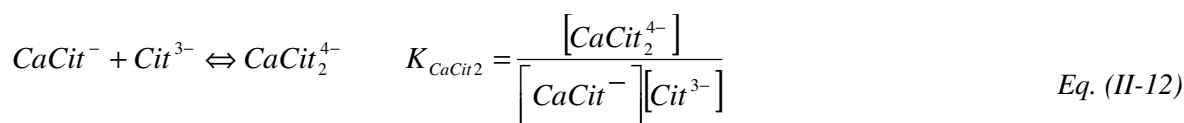
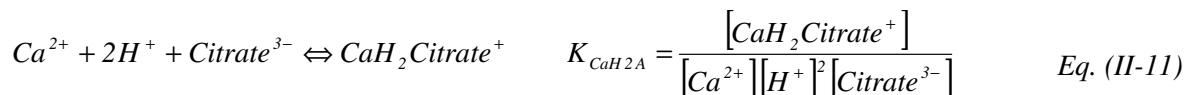
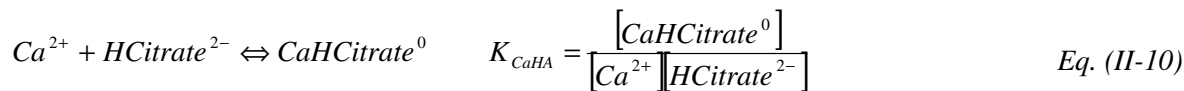
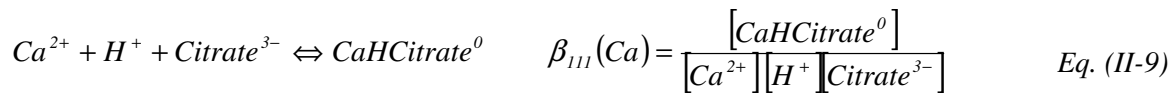
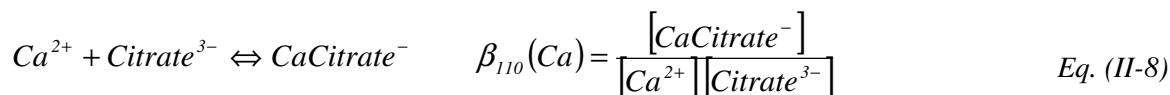




Tab. (II-2) : Constantes de complexation du système sodium-citrate

Equilibre	T °C	I (mol/l)	Log $\beta_i$
(1)	10	0.1	1.03
	<b>25</b>	<b>0.1</b>	<b>1.03</b>
	40	0.1	1.02
	50	0.1	1.02
	10	0.5	1.06
	<b>25</b>	<b>0.5</b>	<b>1.03</b>
	40	0.5	1.01
	50	0.5	0.99
	10	1	1.26
	<b>25</b>	<b>1</b>	<b>1.21</b>
	40	1	1.16
	50	1	1.12
(2)	10	0.1	1.49
	<b>25</b>	<b>0.1</b>	<b>1.48</b>
	40	0.1	1.47
	50	0.1	1.46
	10	0.5	1.55
	<b>25</b>	<b>0.5</b>	<b>1.50</b>
	40	0.5	1.46
	50	0.5	1.43
	10	1	1.90
	<b>25</b>	<b>1</b>	<b>1.81</b>
	40	1	1.72
	50	1	1.66
(3)	10	0.1	6.44
	<b>25</b>	<b>0.1</b>	<b>6.43</b>
	40	0.1	6.45
	50	0.1	6.47
	10	0.5	6.5
	<b>25</b>	<b>0.5</b>	<b>6.45</b>
	40	0.5	6.44
	50	0.5	6.44
	10	1	6.85
	<b>25</b>	<b>1</b>	<b>6.76</b>
	40	1	6.70
	50	1	6.67

### 4.3. Complexes du système Ca – Citrate – H



Les données de la littérature sont résumées comme suit :

Tab. (II-3) : Constantes d'équilibre du système calcium - citrate

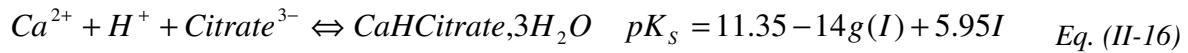
T °C	I (mol/l)	Equilibre	Constantes
25		8	$\log\beta_{110} = 3,11$
25	0.24	12	$\log K_{CaCit_2} = 1,22$
25	0	8 10 11	$\log\beta_{110} = 4,68$ $\log K_{CaHA} = 3,09$ $\log K_{CaH_2A} = 1,10$
25	0	8 10 11	$\log\beta_{110} = 4,90$ $\log K_{CaHA} = 3,05$ $\log K_{CaH_2A} = 1,15$
25	0	8 10 14 13	$\log\beta_{110} = 4,84$ $\log K_{CaHA} = 3,29$ $\log\beta_{120} = 8,02$ $\log K_{Ca(HA)_2} = 6,79$
25	0	8	$\log\beta_{110} = 4,85$
25	0.16	8	$\log\beta_{110} = 3,15$
25	0.15	8	$\log\beta_{110} = 3,17$
25	0.1	8 9 10	$\log\beta_{110} = 4,68$ $\log\beta_{111} = 8,02$ $\log K_{CaHA} = 2,32$
25	0.2	8	$\log\beta_{110} = 3,11$
25	0	8 10	$\log\beta_{110} = 4,91$ $\log K_{CaHA} = 2,81$

L'enthalpie de formation du complexe  $\text{CaCitrate}^-$  est négative (exothermique) comme l'indique le tableau (II-4) montrant la stabilité de ce complexe en présence des ions citrate et calcium :

*Tab. (II-4) : Données sur le complexe  $\text{CaCitrate}^-$*

I (mol/l)	T °C	$\Delta G_{110}^0$ (KJ/mol)	$\Delta H_{110}^0$ (KJ/mol)
0.2	25	-17,72	-10,78
0	25	-28	-6,27

D'après l'étude de Robertis et col. (1995), le système Ca – Citrate – H conduit aux précipités suivants (les calculs effectués prennent en compte la formation des espèces  $\text{CaCl}^+$  et  $\text{NaCl}^0$ ) :

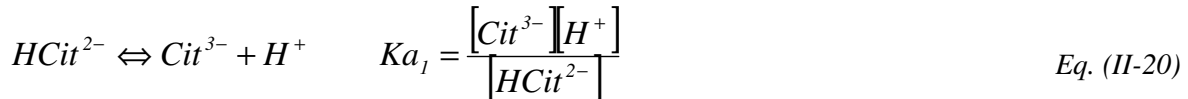
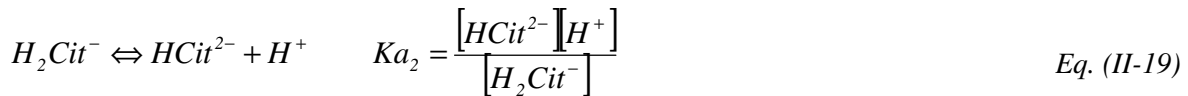
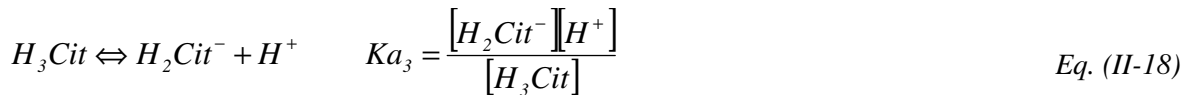


Avec

$$g(I) = \frac{\sqrt{I}}{2 + 3\sqrt{I}} + 0.1I^{3/2} \quad \text{Eq. (II-17)}$$

#### 4.4. Etude de la protonation de l'ion citrate

Les 3 acidités de l'acide citrique sont :



*Tab. (II-5) : Données sur les énergies de protonation (T= 25 °C et I = 0 mol/l )*

Equilibre	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta Cp^0$ (KJ/K/mol)
20	1.6	0.24
19	-2.5	0.39
18	7.9	0.53

Les constantes de protonation de l'ion citrate en fonction de la température et dans une solution de NaCl sont :

Tab. (II-6) : Constantes d'équilibre de la protonation de l'ion citrate (mol/l)

T °C	Ka <sub>3</sub>	Ka <sub>2</sub>	Ka <sub>1</sub>	pKa <sub>3</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>1</sub>
0	6,03E-04	1,45E-05	4,05E-07	3,22	4,84	6,39
5	6,31E-04	1,54E-05	4,11E-07	3,20	4,81	6,39
10	6,69E-04	1,60E-05	4,14E-07	3,17	4,80	6,38
15	6,92E-04	1,65E-05	4,13E-07	3,16	4,78	6,38
<b>20</b>	<b>7,21E-04</b>	<b>1,70E-05</b>	<b>4,09E-07</b>	<b>3,14</b>	<b>4,77</b>	<b>6,39</b>
<b>25</b>	<b>7,45E-04</b>	<b>1,73E-05</b>	<b>4,02E-07</b>	<b>3,13</b>	<b>4,76</b>	<b>6,40</b>
30	7,66E-04	1,76E-05	3,99E-07	3,12	4,75	6,40
35	7,78E-04	1,77E-05	3,78E-07	3,11	4,75	6,42
40	7,96E-04	1,78E-05	3,69E-07	3,10	4,75	6,43
45	7,99E-04	1,76E-05	3,45E-07	3,10	4,75	6,46
50	8,04E-04	1,75E-05	3,28E-07	3,09	4,76	6,48

#### 4.5. SYNTHÈSE DE LA CALCITE EN PRÉSENCE DES IONS CITRATE

Le but des premières expériences est de confirmer la synthèse de la calcite pure en milieu citrate en utilisant le système CaCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le ratio molaire calcium/citrate sera augmenté progressivement au cours de ces essais de 6 à 1000. Les méthodes utilisées pour caractériser les polymorphes du carbonate de calcium sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). La figure ci-dessous représente le pilote de laboratoire utilisé pour effectuer ces essais. Il est composé d'un réacteur en verre de volume 2 l, chicané, agité mécaniquement et muni d'une double enveloppe reliée à un bain thermostaté. Un couvercle en Téflon est placé au dessus du réacteur pour minimiser l'intégration du dioxyde de carbone provenant de l'air. Les expériences ont été effectuées à 20 °C à une vitesse d'agitation de 900 min<sup>-1</sup> en utilisant des solutions préparées à partir de CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> de qualité analytique (pureté > 99%). Dans toutes les expériences, on mélange deux solutions équimolaires de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CaCl<sub>2</sub>, à 20 °C sans contrôler le pH de la solution (free-drift method). 1 L d'une solution fraîchement préparée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,1 mol/L est ajouté à un même volume d'une solution de CaCl<sub>2</sub> à 0,1 mol/L. Afin d'éviter des effets de mélange lors de la mise en contact, on choisit la même concentration de citrate de sodium dans chaque fluide réactif. Dans toutes les expériences, la concentration initiale des deux solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium est fixée à 0.1 M. Le rapport molaire calcium/citrate varie de 6 à 1000. La durée de la synthèse est de 90 minutes. A la fin de l'essai, on filtre la suspension sur Büchner avec une pompe à vide, en effectuant plusieurs lavages successifs du gâteau avec de l'eau permutée. Le gâteau obtenu est séché à l'air libre. Pour mieux comprendre l'effet des ions citrate sur la nucléation et la croissance des différents polymorphes du carbonate de calcium, on a effectué deux séries d'expériences : une sur un réacteur fermé (chapitre II), l'autre en utilisant l'appareil destiné à l'étude de nucléation (chapitre III). Dans cette étude, l'identification des différents polymorphes et

l'analyse de l'influence des ions citrate sur leur formation simultanée sont réalisées par le couplage de trois méthodes d'analyse : la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X ( DRX ) et la granulométrie laser.



Fig. (II-2) : Pilote de synthèse

En variant le rapport molaire calcium/ citrate de 12 à 100, la précipitation a conduit à l'obtention de la calcite comme l'indique le diffractogramme X de la figure (II-3).

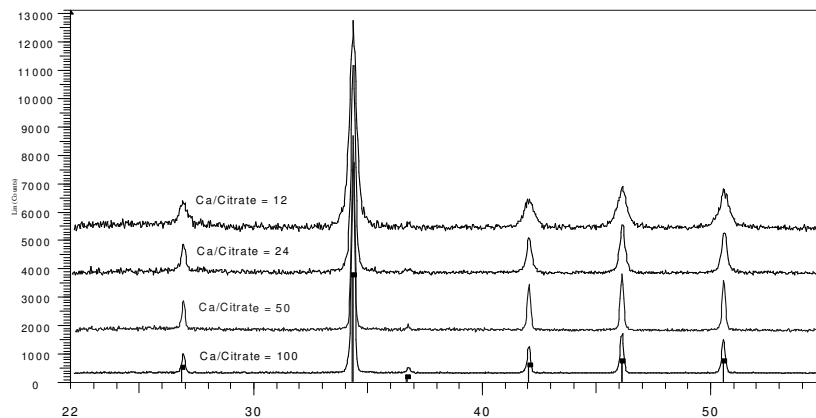
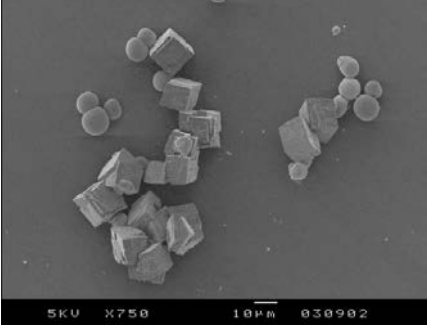
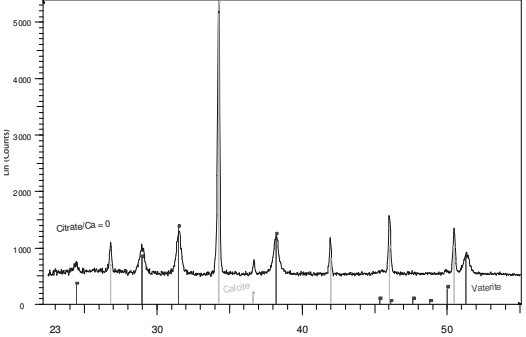


Fig. (II-3) : Résultats de la synthèse en réacteur fermé (Rapport molaire Ca/Citrate : 12, 24, 50 et 100)

Pour un rapport molaire de Ca/citrate égal à 1000, on a obtenu un mélange de 4% de vaterite (sphère) et 96 % de calcite (cube). La synthèse sans citrate a conduit à 40% de vaterite et 60% de calcite

Tab. (II-7) : Synthèse d'un mélange de calcite et vaterite en réacteur fermé

<p>Rapport molaire citrate/ Ca = 0,001</p>	
<p>Synthèse sans citrate</p>	

D'une part, pour les concentrations en citrate inférieures à  $0,5 \text{ mol.m}^{-3}$ , un mélange de vaterite et de calcite est obtenu. D'autre part, pour les concentrations en citrate supérieures à  $0,5 \text{ mol.m}^{-3}$ , la précipitation de la vaterite est évitée. Ainsi, la présence de quantités très faibles d'ions citrate modifie le rapport des quantités de deux des polymorphes du carbonate de calcium : calcite et vaterite. Plusieurs mesures granulométriques (Fig (II-4)) ont montré l'existence de particules très fines de taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . Pour confirmer l'origine de ces particules, on a eu recours à des photographies réalisées au microscope électronique à balayage (Fig.(II-4)). Ces photographies montrent qu'en plus de la vaterite sphérique et de cristaux rhomboédriques de calcite, quelques particules d'aragonite sont présentes avec une morphologie caractéristique de forme dendritique. Etant donné leur faible concentration volumique, elles ne sont pas identifiées par DRX.

Le polymorphe sphérique de vaterite a une taille moyenne de  $2 \text{ à } 3 \mu\text{m}$ , sa croissance est fortement ralentie par les ions citrate, par conséquent, ces petites particules sont rapidement transformées par



dissolution et alimentent le processus de croissance de la calcite (dimension particulaire environ 10  $\mu\text{m}$ ) et de l'aragonite (dimension particulaire environ 0,4  $\mu\text{m}$ ). En fait, on observe grâce aux photographies de microscopie électronique à balayage l'absence des particules sphériques après environ 10 minutes après le début de l'essai de synthèse. L'aragonite et la calcite se développent lentement jusqu'à la fin de l'expérience comme représentée sur la figure (II-4). La première crête correspond aux petites particules d'aragonite qui ne disparaissent pas même après dix jours. Sa fraction volumique augmente lentement jusqu'à environ 40 minutes et diminue lorsqu'on atteint la sursaturation minimale au delà de laquelle elle n'est plus stable. Elle se transforme ainsi en calcite, le polymorphe le plus stable. La cinétique de transformation des deux polymorphes métastables est pilotée par la solubilité de chacun. En effet, l'aragonite a besoin d'un temps très long pour être transformée en calcite, tandis que la vaterite se transforme au bout de quelques minutes. Le pourcentage volumique de ce premier pic, représentant l'aragonite, augmente de 4.7 % à 9.6 % quand la concentration en citrate passe respectivement de  $5 \cdot 10^{-4}$  (rapport molaire calcium/citrate = 100) à  $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (rapport molaire calcium/citrate = 12).

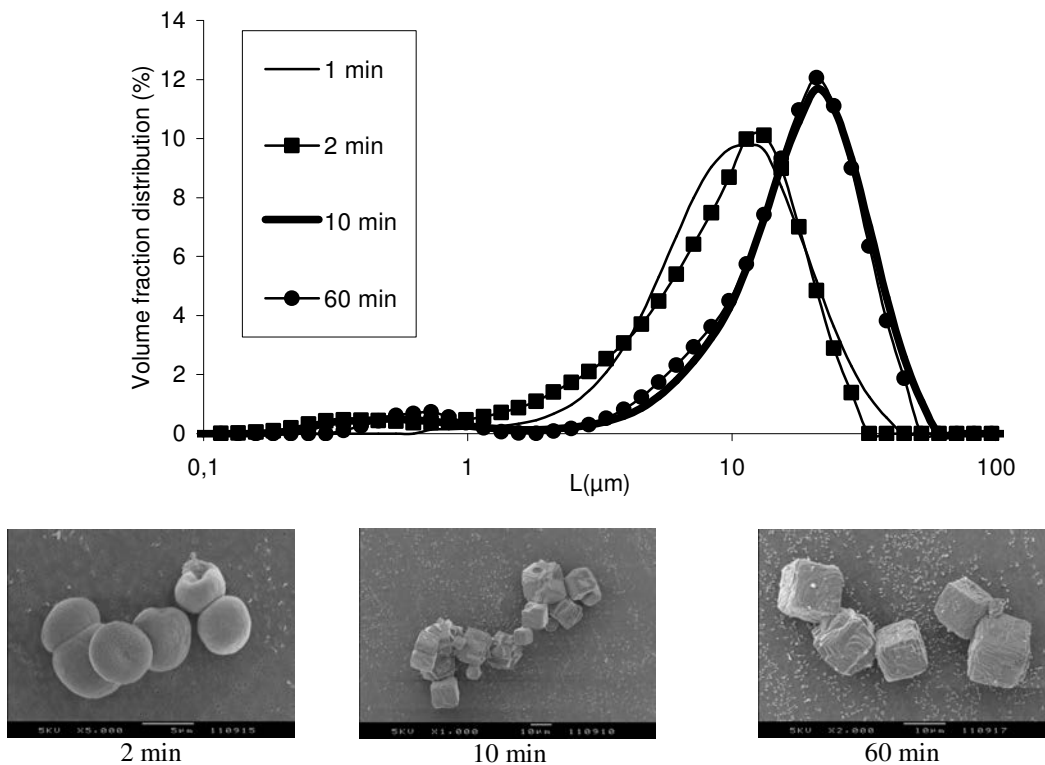


Fig. (II-4) : Mesures granulométriques et photos MEB d'un mélange des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  (Rapport molaire  $\text{Ca/citrate} = 100$ )

#### 4.6. Interprétation

Les ions citrate influencent la formation des polymorphes du carbonate de calcium. Cette influence est probablement due à l'adsorption sélective de ces ions sur les surfaces des polymorphes. L'augmentation de la concentration en ions citrate empêche la formation de la vaterite, mais favorise la formation de l'aragonite et la calcite. L'influence significative des ions citrate sur la formation des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  peut être expliquée par les résultats de Vdovic et Kralj (2000), qui ont montré que le potentiel électrocinétique ( $\xi$ ) de la vaterite est positif dans la gamme de pH approximativement de 8-10: les ions citrate, qui sont chargés négativement, réduisent la charge positive de la vaterite en raison de leur adsorption sur les emplacements chargés. Ainsi, pour des concentrations élevées en citrate, le potentiel électrocinétique de la vaterite est sensiblement réduit, ce qui inhibe sa précipitation.

### 5. MODELE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EQUILIBRE D'UNE SOLUTION DE CARBONATE DE CALCIUM EN PRESENCE DES IONS CITRATE

#### 5.1. Méthode systématique pour résoudre les problèmes à équations multiples

Pour pouvoir résoudre un problème impliquant des équilibres multiples, il faut disposer d'autant d'équations algébriques indépendantes qu'il y a de participants actifs dans le système étudié. On va utiliser trois types d'équations algébriques à savoir des expressions de constantes d'équilibres, des équations de bilan de matière et l'équation du bilan des charges.

Les équations de bilan de matière lient les concentrations à l'équilibre des différentes espèces en solution aux concentrations analytiques des différents solutés. L'équation du bilan des charges constitue la condition d'électroneutralité, la solution reste électriquement neutre bien qu'elles puissent contenir une myriade d'ions : la concentration molaire des charges positives est toujours égale à la concentration molaire des charges négatives.

Les étapes de la méthode systématique de résolution des problèmes impliquant plusieurs équilibres sont :

- Etape 1 : équilibrer toutes les équations chimiques
- Etape 2 : définir la quantité à calculer en terme de concentrations d'équilibre
- Etape 3 : écrire les expressions des constantes d'équilibre pour tous les équilibres de l'étape 1 et rechercher leurs valeurs numériques dans les tables
- Etape 4 : écrire les expressions des bilans de matière pour le système
- Etape 5 : écrire si possible l'expression du bilan des charges pour le système

- Etape 6 : comparer le nombre d'équations indépendantes au nombre de concentrations inconnues dans les équations établies dans les étapes 3, 4 et 5. Cette étape est particulièrement importante car elle permet de déterminer s'il est possible ou non de résoudre le problème. On peut recourir à des approximations adéquates concernant la concentration d'une ou de plusieurs inconnues.
- Etape 7 : insérer les approximations susceptibles de simplifier les calculs algébriques
- Etape 8 : résoudre les équations algébriques relatives aux concentrations d'équilibre de manière à obtenir un résultat provisoire pour l'étape 2.
- Etape 9 : juger de la validité des approximations faites dans l'étape 7 en se basant sur les valeurs provisoires calculées dans l'étape 8

## 5.2. Bilans et mise en équation du problème

On doit tenir compte de l'effet de complexation des ions  $Ca^{2+}$  par l'ion citrate et des équilibres acido-basiques liés aux  $CO_3^{2-}$ . On commencera par tester les hypothèses simplificatrices avant d'effectuer un calcul rigoureux beaucoup plus long et laborieux.

Les équilibres à considérer sont :

Equilibre	$K_{(i)}$	Référence
$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	(1)	Plummer (1982)
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3^0$	(2)	Plummer (1982)
$Ca^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow CaHCO_3^+$	(3)	Plummer (1982)
$Ca^{2+} + OH^- \Leftrightarrow CaOH^+$	(4)	Plummer (1982)
$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	(5)	Plummer (1982)
$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	(6)	Plummer (1982)
$Na^+ + CO_3^{2-} \Leftrightarrow NaCO_3^-$	(7)	Söhnel (1992)
$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$	(8)	Plummer (1982)
$Na^+ + C_6H_5O_7^{3-} \Leftrightarrow NaC_6H_5O_7^{2-}$	(9)	Daniele (1990)
$Ca^{2+} + C_6H_5O_7^{3-} \Leftrightarrow CaC_6H_5O_7^{2-}$	(10)	Amico (1982)
$C_6H_5O_7^{3-} \Leftrightarrow C_6H_6O_7^{2-} + OH^-$	(11)	De Robertis (1990)
$C_6H_6O_7^{2-} \Leftrightarrow C_6H_7O_7^- + OH^-$	(12)	De Robertis (1990)

Les bilans de matière globaux sur Ca,  $CO_3$  et Citrate donnent :

$$\begin{aligned}
 TCA &= [Ca^{2+}] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + [CaOH^+] + [CaCit^-] \\
 TCO &= [CO_3^{2-}] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \\
 TCIT &= [Cit^{3-}] + [HCit^{2-}] + [H_2Cit^-] + [H_3Cit] + [CaCit^-]
 \end{aligned}
 \tag{II-21}$$

Comme TCA = TCO, on obtient :

$$[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaCit^-] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]
 \tag{II-22}$$

1<sup>ère</sup> hypothèse :

$$[Ca^{2+}] \gg [CaOH^+] \text{ et } [CO_3^{2-}] \gg [H_2CO_3]
 \tag{II-23}$$

Il vient ainsi :

$$[Ca^{2+}] + [CaCit^-] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]
 \tag{II-24}$$

2<sup>ème</sup> hypothèse :

$$[Cit^{3-}] \gg [HCit^{2-}] + [H_2Cit^-] + [H_3Cit]
 \tag{II-25}$$

$$TCIT = [Cit^{3-}] + [CaCit^-] = [Cit^{3-}] \left( 1 + \frac{[CaCit^-]}{[Cit^{3-}]} \right) = [Cit^{3-}] \left( 1 + K_c [Ca^{2+}] \right)
 \tag{II-26}$$

En écrivant le bilan des charges :

$$\begin{aligned}
 &2[Ca^{2+}] + [Na^+] + [CaHCO_3^+] + [CaOH^+] + [H^+] \\
 &= \\
 &[CaCit^-] + 2[CO_3^{2-}] + 3[Cit^{3-}] + [HCO_3^-] + 2[HCit^{2-}] + [H_2Cit^-] + [Cl^-] + [OH^-]
 \end{aligned}
 \tag{II-27}$$

en appliquant les hypothèses précédentes :

$$2[Ca^{2+}] + [Na^+] + [CaHCO_3^+] + [H^+] = [CaCit^-] + 2[CO_3^{2-}] + 3[Cit^{3-}] + [HCO_3^-] + [Cl^-] + [OH^-]
 \tag{II-28}$$

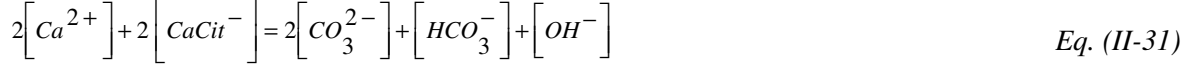
3<sup>ème</sup> hypothèse :



de plus,



il en découle :



or



par conséquent,



d'autre part,

$$K_2 = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \quad \text{Eq. (II-34)}$$

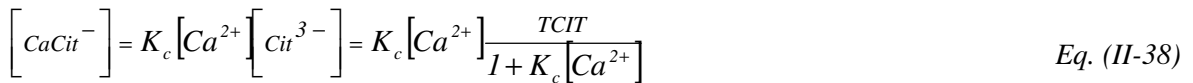
d'où :

$$[HCO_3^-] = \sqrt{K_2 [CO_3^{2-}]} \quad \text{Eq. (II-35)}$$

comme



et



alors

$$[Ca^{2+}] \left[ 1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]} \right] = [CO_3^{2-}] \left[ 1 + \sqrt{\frac{K_2}{[CO_3^{2-}]}} \right] \quad \text{Eq. (II-39)}$$

L'inconnue étant la concentration en  $Ca^{2+}$ , on peut finalement écrire :

$$\left[Ca^{2+}\right] \left[1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]}\right] = \frac{K_S}{[Ca^{2+}]} \left[1 + \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]}\right] \quad \text{Eq. (II-40)}$$

ou encore

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{\sqrt{\frac{K_S}{1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]}} \left[1 + \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]}\right]}}{\sqrt{\frac{K_S}{1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]}} \left[1 + \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]}\right]}} \quad \text{Eq. (II-41)}$$

On peut introduire le coefficient d'activité de CaCO<sub>3</sub>, on obtient :

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{1}{\gamma_{CaCO_3}^{\pm}} \frac{\sqrt{\frac{K_S}{CaCO_3} \left[1 + \gamma_{CaCO_3}^{\pm} \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]}\right]}}{\sqrt{\frac{K_S}{CaCO_3} \left[1 + \gamma_{CaCO_3}^{\pm} \sqrt{\frac{K_2}{K_S} [Ca^{2+}]}\right]}} \quad \text{Eq. (II-42)}$$

D'après les coefficients de Bromely (1973) (voir annexe 3) :

$$\begin{aligned} \log \gamma_{CaCO_3}^{\pm} = & -\frac{4A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1 + 0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{CO_3} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1 + 0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{Ca} \\ & + \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{CaCl_2}}{(1 + 0.75I)^2} + B_{CaCl_2} \right] m_{Cl} + \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{Na_2CO_3}}{(1 + 0.75I)^2} + B_{Na_2CO_3} \right] m_{Na} \\ & + \frac{2.5^2}{2} \left[ \frac{0.36 + 3.6B_{Ca_3Cit_2}}{(1 + 0.25I)^2} + B_{Ca_3Cit_2} \right] m_{cit} \end{aligned} \quad \text{Eq. (II-43)}$$

Le calcul de ce coefficient nécessite la connaissance de la force ionique qui est donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = \frac{1}{2} (4TCA + 4TCO + [Na^+] + [Cl^-] + 9TCIT) \quad \text{Eq. (II-44)}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = 4TCA + [NaCl] + 6TCIT \quad \text{Eq. (II-45)}$$

D'où, les équations retenues :

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{\gamma^{\pm} CaCO_3} \sqrt{\frac{K_S \left[ 1 + \gamma^{\pm} \sqrt{\frac{K_2}{K_S}} [Ca^{2+}] \right]}{1 + K_c \frac{TCIT}{1 + K_c [Ca^{2+}]}}} \quad \text{Eq. (II-46)}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = 4TCA + [NaCl] + 6TCIT \quad \text{Eq. (II-47)}$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{CaCO_3}^{\pm} = & -\frac{4A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1+0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{CO_3} + 2 \left[ \frac{0.24 + 2.4B_{CaCO_3}}{(1+0.375I)^2} + B_{CaCO_3} \right] m_{Ca} \\ & + \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{CaCl_2}}{(1+0.75I)^2} + B_{CaCl_2} \right] m_{Cl} + \frac{1.5^2}{2} \times \left[ \frac{0.12 + 1.2B_{Na_2CO_3}}{(1+0.75I)^2} + B_{Na_2CO_3} \right] m_{Na} \\ & + \frac{2.5^2}{2} \left[ \frac{0.36 + 3.6B_{Ca_3Cit_2}}{(1+0.25I)^2} + B_{Ca_3Cit_2} \right] m_{cit} \end{aligned} \quad \text{Eq. (II-48)}$$

Avec A = 0,509,

Les valeurs des paramètres d'interaction sont calculées à partir des données suivantes :

Cation	B <sup>+</sup>	δ <sup>+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,0374	0,119
Na <sup>+</sup>	0	0,28
H <sup>+</sup>	0,0875	0,103

Anion	B <sup>-</sup>	δ <sup>-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,028	-0,67
Cl <sup>-</sup>	0,0643	-0,067
OH <sup>-</sup>	0,076	-1

### 5.3. Etude expérimentale

La diversité des données expérimentales permet la détermination des propriétés thermodynamiques. C'est au travers de multiples méthodes expérimentales qu'il est possible de construire une représentation valable sur un vaste domaine de température et de composition (Mesmer et al., 1997) : les données d'équilibre (coefficients calorimétriques, coefficients d'activité...) sont complétées par des données calorimétriques et volumétriques permettant d'estimer la cohérence des modèles à partir des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés des solutions d'électrolytes les plus utiles pour le dimensionnement des installations de séparation (distillation, évaporation, cristallisation,

précipitation...) sont les données d'équilibres liquide/vapeur et liquide/solide. Si les enthalpies de dissolution sont peu utilisées par les industriels, elles permettent toutefois de déterminer la variation des propriétés d'équilibre avec la température.

### 5.3.1 Mesure de la solubilité

Les techniques de mesure d'équilibre liquide/solide sont variées et dépendent de la nature du solvant et du soluté (Potter et al., 1978 ; Wyatt et al., 1996 ; Tavares et al., 1998 ; Zhang et al., 1998).

On distingue plusieurs techniques pour mesurer la valeur de la solubilité. Il est possible de classer ces méthodes en deux grandes familles : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques. Au cours d'une technique dynamique, on contrôle une grandeur pendant que le système est soumis à la variation d'une autre. Parmi ces techniques, la conductimétrie mesure la variation de la conductance au cours d'ajout de solvant (modification de la composition) (Berthet et Counieux, 1992). La calorimétrie différentielle à balayage DSC contrôle le flux de chaleur avec la variation de température de l'échantillon pour une composition donnée. Pour une mesure en technique statique, on attend que le système atteigne l'état d'équilibre solide-liquide et on prélève la phase liquide, exactement saturée. La connaissance de la composition de la phase liquide saturée fournit la valeur de la saturation. Le prélèvement de la phase solide peut permettre d'établir la nature du solide en équilibre avec la solution saturée. Notre choix s'est porté sur les méthodes statiques. La plupart des techniques statiques fonctionnent sur la même structure : une solution saturée avec un excès de solide est obtenue dans une enceinte thermostatée. Une fois l'équilibre atteint, on prélève une partie de la phase liquide que l'on analyse (Lohmann et al., 1997 ; Pinho et al., 1996 ; Culberson et al., 1978). Cependant le prélèvement et l'analyse de la solution exactement saturée varient d'une méthode à l'autre. Généralement le liquide exactement saturé est prélevé à l'aide d'une seringue, parfois thermostatée, pour éviter toute cristallisation intempestive. Dans le cas où les sels sont particulièrement solubles, la solution saturée est généralement très visqueuse et par conséquent rend tout prélèvement par aspiration délicat ; la situation devient encore plus ardue dès l'instant où la température de travail est très différente de la température ambiante : la dépression provoquée lors de l'aspiration provoque systématiquement une amorce de cristallisation bouchant le conduit de prélèvement. Nous avons alors développé au sein du laboratoire une technique statique palliant toutes les difficultés précédemment évoquées.

### 5.3.2 Principe et protocole de la méthode

Le principe de la méthode reste globalement similaire aux techniques dites statiques : une solution saturée en équilibre avec la calcite pure et en présence d'ions citrate et de NaCl, est maintenue à la température de travail fixée à 25 °C par circulation d'un fluide caloporteur dans l'enceinte à double paroi. On mesure la température à l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt 100. La solution exactement saturée n'est pas prélevée par aspiration, mais par refoulement : on plonge dans le système un conduit muni à son extrémité d'un filtre de verre fritté de porosité P40 (16 à 40 µm) ; l'enceinte hermétiquement close est soumise à une surpression d'un gaz neutre, dans notre cas de l'azote, provoquant une montée du liquide exactement saturé dans le conduit. Pour éviter toute cristallisation dans le tube de prélèvement, l'ensemble du dispositif est placé dans un four dont la température est



supérieure à la température de travail dans le cas où la solubilité est une fonction croissante de la température. La méthode est décrite dans la thèse de Nicolas (2002).

### 5.3.3 Validation du modèle physico-chimique

Les expériences effectuées montrent un excellent accord entre la solubilité mesurée via le protocole précédent et la solubilité calculée à l'aide du modèle physico-chimique développé précédemment. Ce modèle est donc un moyen permettant de calculer les solubilités des polymorphes du carbonate de calcium en prenant en compte la présence des ions citrate et en variant la force ionique du milieu. Ces solubilités influencent l'état de sur ou sous-saturation et par conséquent permettent de mieux comprendre les processus de transformation des polymorphes les moins stables en polymorphe le plus stable.

*Tab. (II-8) : Validation expérimentale du modèle physico-chimique*

NaCl (mol L <sup>-1</sup> )	Citrate (mol L <sup>-1</sup> )	Solubilité à partir du modèle (mol L <sup>-1</sup> )	Solubilité à partir de l'expérience (mol L <sup>-1</sup> )
0	0,0005	3,91E-04	3 ,88E-04
0	0,001	6,32E-04	6,34E-04
0,01	0,0005	4,20E-04	4,19E-04
0,01	0,001	6,68E-04	6,70E-04

## 6. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'effet d'un agent complexant (les ions citrate) sur le polymorphisme du carbonate de calcium en réacteur fermé. Cette étude nous a permis de déterminer une concentration minimale de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l en ions citrate à fixer pour la suite des chapitres conduisant majoritairement à la calcite et quelques traces d'aragonite. En dessous de cette limite, la vaterite n'est pas inhibée et peut croître au sein du milieu conduisant à un mélange de calcite et vaterite.

Un modèle physico-chimique a été élaboré et validé expérimentalement. Il sera utile pour l'étude de la sursaturation par rapport à chaque polymorphe et les processus de transformation des polymorphes du carbonate de calcium.

## NOMENCLATURE ET NOTATIONS

$B^+ B^-$	: Paramètre d'interaction	(-)
$C$	: Concentration	(mol.m <sup>-3</sup> )
$C_e$	: Concentration à l'équilibre	(mol.m <sup>-3</sup> )
$G$	: Vitesse de croissance cristalline	(m.s <sup>-1</sup> )
$\Delta G$	: Energie libre	(J)
$I$	: Force ionique	(mol.m <sup>-3</sup> )
$k_d$	: Coefficient de transfert	(m.s <sup>-1</sup> )
$k_g$	: Constante cinétique de croissance	(m <sup>4</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$Ka_1 Ka_2 Ka_3$	: Constantes de protonation de la citrate	(mol <sup>2</sup> .L <sup>-2</sup> )
$K_i$	: Produit de solubilité	(mol <sup>2</sup> .L <sup>-2</sup> )
$M_0$	: Masse molaire de la forme anhydre	(kg.mol <sup>-1</sup> )
$s$	: Sursaturation absolue	(mol.m <sup>-3</sup> )
$S$	: Sursaturation relative	(-)
$t$	: Temps	(s)
$T$	: Température	(K)
TCA	: Concentration totale en Ca <sup>2+</sup>	(mol/L)
TCIT	: Concentration totale en ion citrate	(mol/L)
$z$	: Charge de l'ion	(-)

### Lettres grecques :

$\alpha$	: Avancement en fonction du temps	(-)
$\delta^+ \delta^-$	: Paramètres d'interaction	(-)
$\gamma^\pm$	: Coefficient d'activité	(-)
$\rho$	: Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )

### Indices ou exposants :

1	: Phase 1	
2	: Phase 2	
*	: Solution saturée	

*CINETIQUE DE NUCLEATION ET DE  
CROISSANCE CRISTALLINE DU  
CARBONATE DE CALCIUM EN MILIEU  
CITRATE*

## **1. INTRODUCTION**

L'utilisation d'additifs, particulièrement des agents complexant est souvent cruciale pour orienter la forme et la pureté du précipité. L'ion citrate peut être souvent utilisé comme additif pour contrôler la précipitation des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ . Les études publiées dans la littérature ont un caractère qualitatif et la formation des polymorphes de carbonate de calcium est seulement étudiée. En outre, la cinétique de nucléation du carbonate de calcium en présence des ions citrate mérite un approfondissement. Ainsi, le but de ce travail est d'étudier les mécanismes de nucléation de deux polymorphes du carbonate de calcium (calcite et aragonite) en présence des ions citrate, d'établir les relations quantitatives de leur taux de nucléation, de déterminer la cinétique de croissance du polymorphe le plus stable (calcite) et d'étudier l'influence des paramètres opératoires (température, sursaturation...) sur son taux de croissance.

## **2. CINETIQUE DE NUCLEATION**

### **2.1. Introduction**

La rapidité du processus de nucléation et la faible taille des nucléi rendent l'opération de mesure de la cinétique de nucléation délicate. En effet, cette rapidité implique une forte sensibilité à l'état de mélange. Ainsi, un des premiers problèmes à résoudre est de s'affranchir de cette influence du mélange.

En 1969, Nielsen propose une méthode du type « Stop-flow » pour étudier la cinétique de nucléation primaire de plusieurs sels. Cette approche repose sur l'injection rapide des réactifs dans un mélangeur de type « Hartridge- Roughton ».

### **2.2. Principe de la méthode**

Le dispositif utilisé pour l'étude de la cinétique de nucléation du  $\text{CaCO}_3$  est un appareil inspiré de celui de Nielsen. Il est construit spécialement pour les mesures de vitesse de nucléation. Cet appareil a été développé par le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy et le Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, France.

Cette méthode repose sur l'injection et le mélange rapide des réactifs, suivi du blocage de la nucléation par dilution instantanée dans une solution faiblement sursaturée permettant la croissance des nucléi jusqu'à une taille détectable. Le dénombrement des nucléi se fait ensuite par mesure granulométrique.

Pour que la mise en contact des réactifs soit plus rapide que la cinétique de nucléation, on a recouru à une configuration de tube Hartridge- Roughton, assurant un temps de micro mélange très faible.

Le temps de mélange lors de la dilution est aussi un paramètre important. Il doit être très faible afin que la nucléation ne se poursuive pas dans le volume de dilution simultanément à la croissance. En effet, si la somme des temps de passage et de mélange est supérieure au temps d'induction, des sursaturations locales persistent et favorisent par la suite la nucléation, ce qui rend impossible le dénombrement des nucléi formés uniquement dans le tube de nucléation.

### 2.3. Détermination des temps de mélange et d'induction

#### 2.3.1 Temps de mélange

On peut déterminer ce temps par la corrélation de Baldyga et Bourne :

$$t_{mél} = 17,24 \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad \text{Eq. (III-1)}$$

Avec :

$\nu$  : Viscosité cinématique

$\varepsilon$  : Puissance locale dissipée par la turbine à la sortie du tube de nucléation.

La puissance  $\varepsilon$  est proportionnelle à la puissance moyenne  $\bar{\varepsilon}$ , le coefficient de proportionnalité peut être estimé à 10 pour notre configuration.

La puissance moyenne  $\bar{\varepsilon}$  est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N^3 d^5}{V} \quad \text{Eq. (III-2)}$$

Où

$N_p$  : nombre de puissance

$N$  : vitesse d'agitation

$V$  : volume de liquide

$d$  : diamètre de l'agitateur.

Dans notre cas, pour une turbine Rushton de diamètre 35 mm, une vitesse de 700 min<sup>-1</sup> et des volumes de dilution compris entre 130 et 700 ml, les temps de mélange sont compris entre 2 et 5 ms. Pour ce temps assez faible, on peut s'assurer de la chute instantanée de la sursaturation et par la suite du blocage du processus de nucléation au cours de la dilution.

#### 2.3.2 Temps d'induction

Le temps d'induction est le temps qui s'écoule entre l'établissement de la sursaturation et l'apparition des premiers germes. Cependant, ce temps est difficile à mesurer. De ce fait, un temps d'induction

expérimental est défini comme le temps entre le mélange des réactifs et l'observation du premier germe. Ce temps dépend ainsi de la méthode de détection.

Dans la littérature, on trouve des valeurs différentes du temps d'induction du  $\text{CaCO}_3$ . Selon Söhnel et Müllin (1982) et à partir d'une étude faite pour la détermination des temps d'induction de plusieurs composés, on peut tirer les valeurs suivantes :

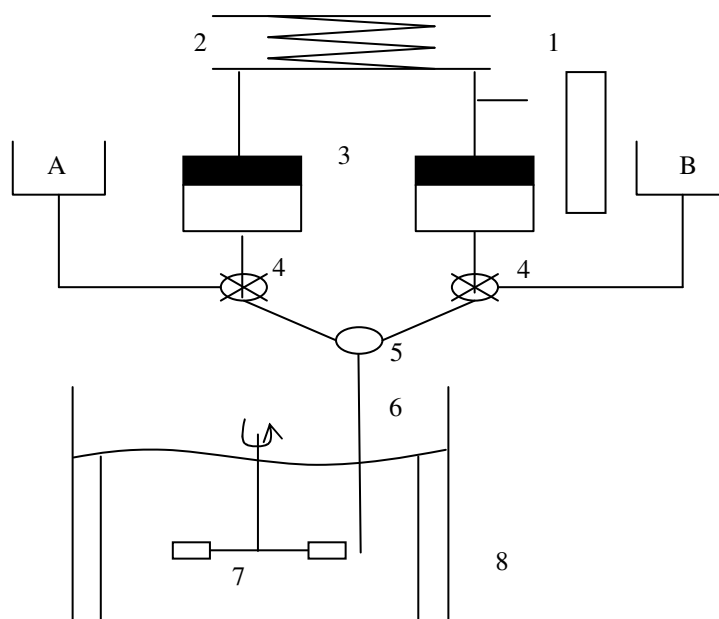
Pour  $S = 23$ ,  $t_{\text{ind}} \approx 0.1$  s

$S = 10$ ,  $t_{\text{ind}} \approx 4$  s

Selon Gomes-Morales (1996), le temps d'induction pour une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{CO}_3^{2-}$  de  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  (équivalent à  $S = 70$ ), le temps d'induction est égal à 118 s.

## 2.4. Protocole expérimental

Le montage utilisé pour l'étude de la cinétique de nucléation du carbonate de calcium est donné dans la figure suivante :



*Fig. (III-1) : Montage expérimental pour la détermination de la cinétique de nucléation*

A Solution de  $\text{CaCl}_2$  et de citrate de sodium

B Solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de citrate de sodium

1 Détecteur optique

2 Ressort

3 Pistons cylindriques

4 Vanne à trois voies

5 Dispositif de mélange Hartridge - Roughton

6 Tube de nucléation

7 Turbine Rushton

8 Bac de dilution

Les réactifs sont introduits dans les réservoirs depuis les pots d'alimentation à l'aide du mouvement ascendant des pistons. Les pistons sont reliés à un système mécanique commandé par deux leviers. Les réservoirs à double enveloppe sont reliés à un thermostat permettant de maintenir constante la température des réactifs.

L'actionnement des pistons permet l'injection rapide et simultanée des réactifs dans le tube de nucléation, qui est équipé d'un dispositif de mélange du type Hartridge-Roughton. Le temps de micro mélange est de 1 ms. La forte sursaturation créée dans le tube lance le processus de nucléation. Ce tube est de 10 cm de longueur et de 2 mm de diamètre.

Un système optique composé de deux détecteurs et d'un compteur électronique permet de mesurer le temps de descente des pistons qui correspond au temps d'écoulement des réactifs. La période d'injection est de 0,84 s. Ce temps correspond à un débit d'environ  $39,3 \text{ ml.s}^{-1}$  et un temps de passage dans le tube de nucléation de 8 ms.

Le tube de nucléation est placé dans le courant de décharge d'une turbine Rushton. Cette position et l'utilisation de chicanes dans le réservoir de dilution permettent de minimiser le temps de mélange.

A la sortie du tube de nucléation, le mélange dilué dans le bac a une sursaturation faible, qui stoppe la nucléation et autorise uniquement la croissance des germes en consommant la matière restante dans le bac de dilution.

La solution contenue initialement dans le bac de dilution est préalablement dégazée par un flux d'azote pendant un temps suffisant pour l'élimination du  $\text{CO}_2$  dissout dans la dilution et ainsi éviter des réactions parasites. Le volume de dilution est choisi de façon à obtenir la sursaturation la plus faible permettant la croissance des nucléi jusqu'à une taille détectable. Un granulomètre laser du type " Malvern Mastersizer S " est employé pour déterminer la distribution granulométrique des cristaux de carbonate de calcium dans le bac de dilution.

L'étape de croissance dans le bac de dilution dure un temps suffisant pour l'obtention de particules de taille détectable. Pendant cette période, le réservoir de dilution est modérément agité et la surface du liquide est protégée par l'azote.

La nucléation du carbonate de calcium est réalisée expérimentalement par le mélange équimolaire de 16,5 ml de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec 16,5 ml de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . Chaque solution contient la même concentration en citrate, ce qui permet d'assurer en tout point la présence de citrate au cours du mélange des réactifs.

Le succès de cette méthode dépend de la maîtrise de toutes les étapes, c'est à dire de la nucléation jusqu'à la détermination de la distribution granulométrique. En effet, les contraintes sont :

- un temps de micro mélange des réactifs inférieur au temps d'induction

- une dilution rapide
- une absence de nucléation, d'agglomération et de brisure dans le bac de dilution.

Afin de déterminer l'avancement des réactions, les expériences sont suivies par conductimétrie.

Le conductimètre utilisé est un Tacussel modèle CD810 équipé d'une sonde à réponse rapide. Avant chaque série de mesure, cette sonde est étalonnée et une correction de température est également effectuée. Un programme d'acquisition permet d'afficher et d'enregistrer la valeur de conductivité correspondant à la concentration des espèces en solution.

La conductivité peut être exprimée de la façon suivante :

$$\chi = 2\lambda_{Ca} [Ca^{2+}] + 2\lambda_{CO_3} [CO_3^{2-}] + \lambda_{Cl} [Cl^-] + \lambda_{Na} [Na^+] + 3\lambda_{Cit} [Cit^{3-}] \quad Eq. (III-3)$$

$$= C_0 \left( 2\lambda_{Ca}(1-X) + 2(R_1 - X)\lambda_{CO_3} + 2\lambda_{Cl} + (2R_1 + 3r)\lambda_{Na} + 3r\lambda_{Cit} \right) \quad Eq. (III-4)$$

avec

$$C_0 = [Ca^{2+}]_0 \quad Eq. (III-5)$$

$$X = \frac{[Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_0} \quad Eq. (III-6)$$

$$R_1 = \frac{[CO_3^{2-}]_0}{[Ca^{2+}]_0} \quad Eq. (III-7)$$

$$r = \frac{[Cit^{3-}]_0}{[Ca^{2+}]_0} \quad Eq. (III-8)$$

La conductivité à l'instant initial et à l'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$\chi_0 = C_0 \left( 2\lambda_{Ca} + 2R_1\lambda_{CO_3} + 2\lambda_{Cl} + (2R_1 + 3r)\lambda_{Na} + 3r\lambda_{Cit} \right) \quad Eq. (III-9)$$

$$\chi_{eq} = C_0 \left( 2\lambda_{Ca}(1-X_{eq}) + 2R_1(1-X_{eq})\lambda_{CO_3} + 2\lambda_{Cl} + (2R_1 + 3r)\lambda_{Na} + 3r\lambda_{Cit} \right) \quad Eq. (III-10)$$

$$X_{eq} = \frac{[Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{eq}}{[Ca^{2+}]_0} \quad Eq. (III-11)$$

Pour  $R_1 = 1$  on a :

$$\frac{\chi_0 - \chi}{\chi_0 - \chi_{eq}} = \frac{X}{X_{eq}} \quad Eq. (III-12)$$

Ainsi, à partir du signal conductimétrique, on peut déterminer les concentrations des ions en solution.



## 2.5. Identification des différents polymorphes et influence de la concentration en citrate sur leur formation pendant la phase de nucléation

Cette étude est effectuée en variant la concentration en citrate de 0 à  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ . Les expériences faites ont prouvé que des quantités variables des trois polymorphes, calcite, vaterite et aragonite, peuvent être obtenues dans cette gamme de variation de concentration en citrate. L'étude structurale des espèces de carbonate de calcium formées en fonction de la concentration en citrate utilisée lors de la nucléation a montré que la formation de ces polymorphes dépend directement de cette concentration. En effet, suivant la concentration en citrate, on peut favoriser la formation d'une espèce au profit d'une autre. L'identification des espèces formées est effectuée par le couplage des analyses par microscopie électronique à balayage avec des analyses granulométriques. Les photos suivantes sont prises pour des échantillons préparés dans les mêmes conditions opératoires et pour le même rapport de sursaturation, la seule variable est la concentration en citrate.

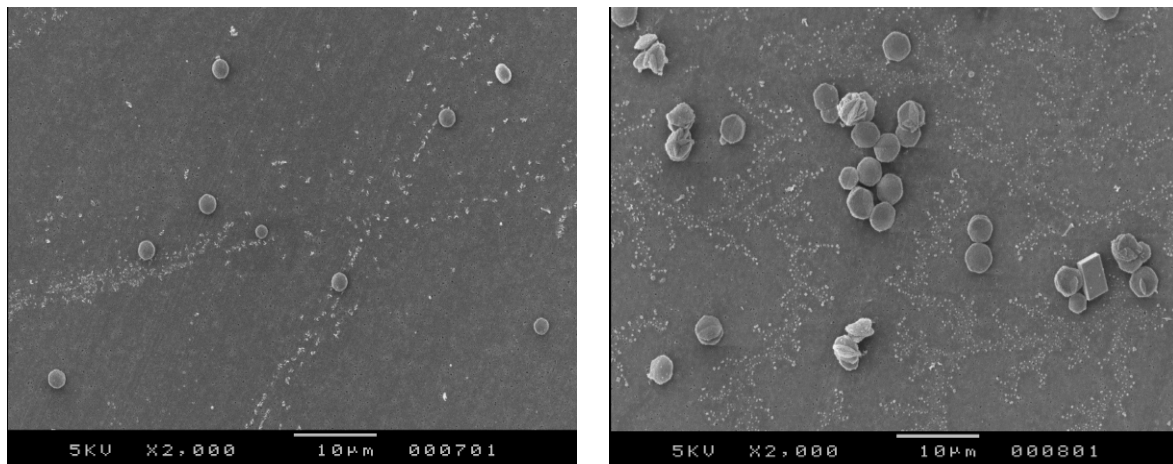


Fig. (III-2) : Photographies MEB d'un mélange de vaterite et d'aragonite produit simultanément ( $C_{cit} = 0,08 \text{ mol.m}^{-3}$ )

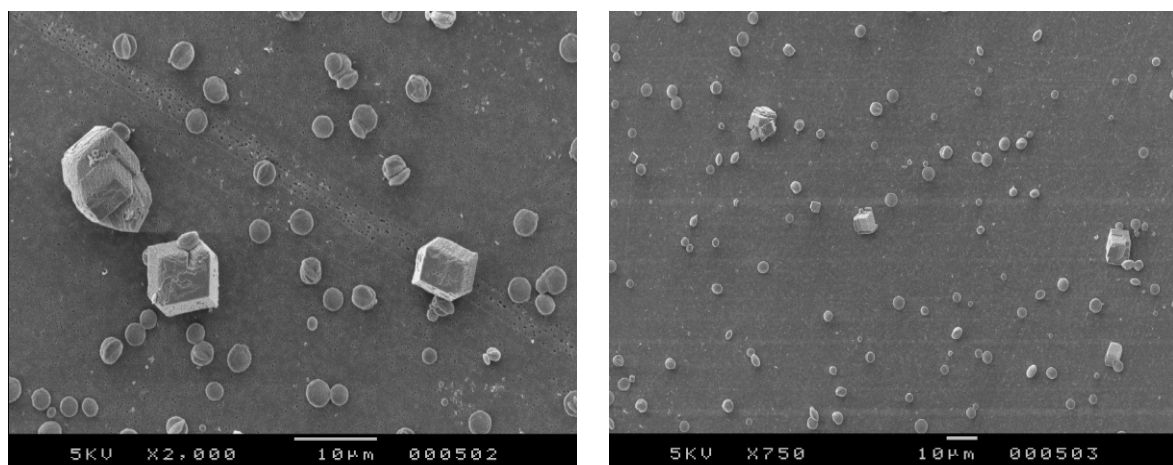


Fig. (III-3) : Photographies MEB d'un mélange de calcite, de vaterite et d'aragonite produit simultanément ( $C_{cit} = 0.4 \text{ mol.m}^{-3}$ )

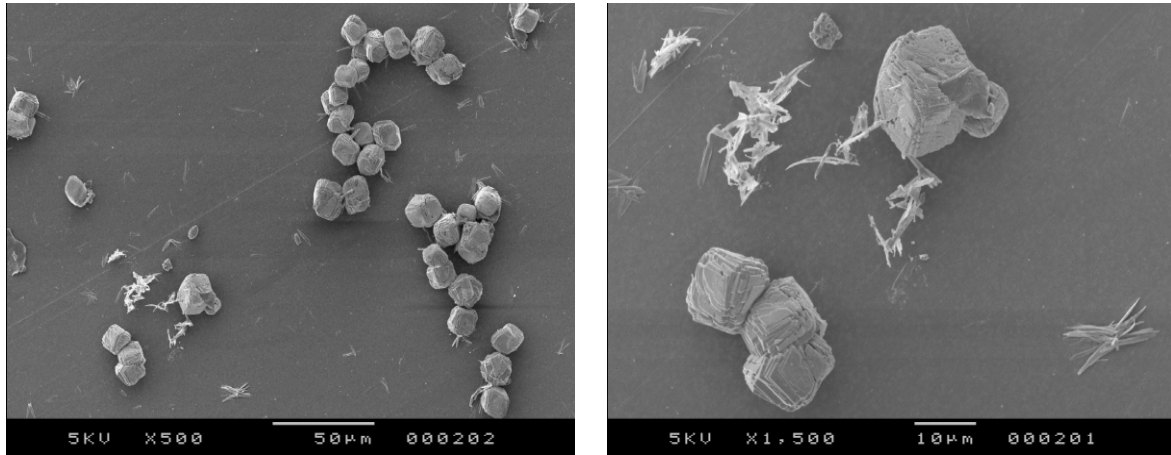


Fig. (III-4) : Photographies MEB d'un mélange de calcite et d'aragonite produit simultanément ( $C_{cit} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ )

Les photographies MEB révèlent l'existence des trois formes cristallines : les cubes correspondent à la calcite, les formes sphériques représentent la vaterite, et les formes allongées (structure dendritique) correspondent à l'aragonite. Les deux photographies MEB de la figure (III-2) montrent que pour une concentration faible en citrate ( $C_{cit} = 0,08 \text{ mol.m}^{-3}$ ), on favorise la formation d'aragonite et de vaterite. Pour cette concentration, les formes cubiques sont aussi présentes, mais d'une façon peu significative. Pour une concentration plus élevée ( $C_{cit} = 0,4 \text{ mol.m}^{-3}$ ), les trois espèces sont formées simultanément et dans des proportions voisines (figure (III-3)). Les photographies de la figure (III-4) prises pour une concentration en citrate de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$  révèlent la présence des deux formes caractéristiques de l'aragonite et de la calcite.

Ainsi, une forte concentration en ions citrate favorise la précipitation de la calcite et de l'aragonite qui représentent les polymorphes les plus stables du  $\text{CaCO}_3$ . La figure (III-5) illustre la variation des distributions de taille en fonction de la concentration en ions citrate.

Dans les deux cas où la concentration en citrate est faible, on remarque que les distributions volumiques des polymorphes se recouvrent, ce qui rend la détermination du nombre de particules correspondant à chaque polymorphe très difficile. Néanmoins, pour une concentration en ions citrate de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ , seulement la calcite et l'aragonite sont formées et leur distribution de taille de particules ne se recouvre pas. En suivant l'évolution du taux volumique d'aragonite en fonction de la concentration en citrate, on remarque que ce taux augmente avec la concentration en citrate. Les ions citrate favorisent donc la formation de l'aragonite.

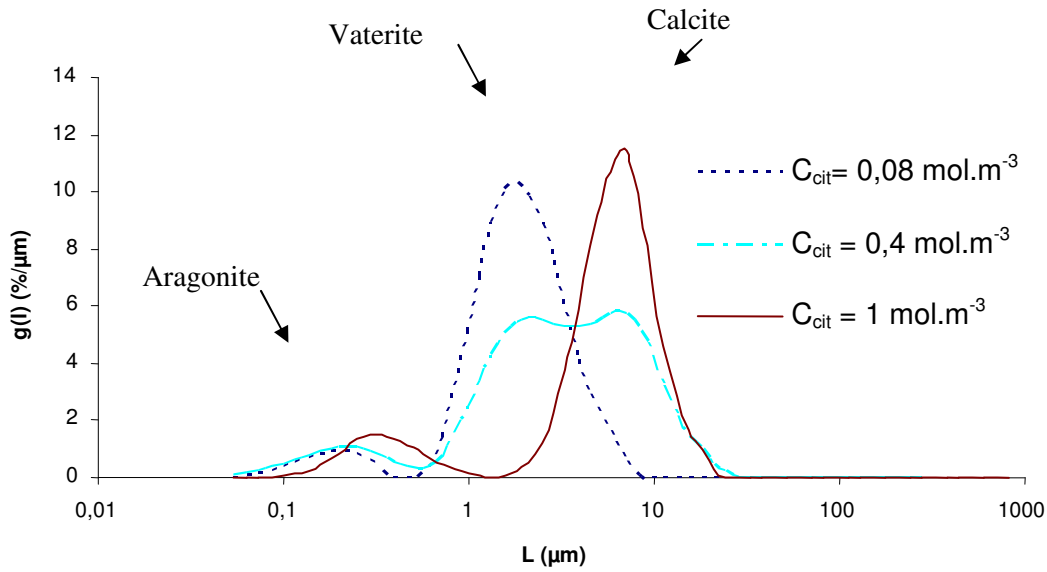


Fig. (III-5) : Variation de  $g(L)$  en fonction de la concentration en citrate

## 2.6. Détermination de la cinétique de nucléation de l'aragonite et de la calcite en milieu citrate

Les expériences sont réalisées en variant le rapport de sursaturation entre 30 et 135 pour l'aragonite (équivalent entre 35 et 160 pour la calcite), la concentration en citrate utilisée est fixée à  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

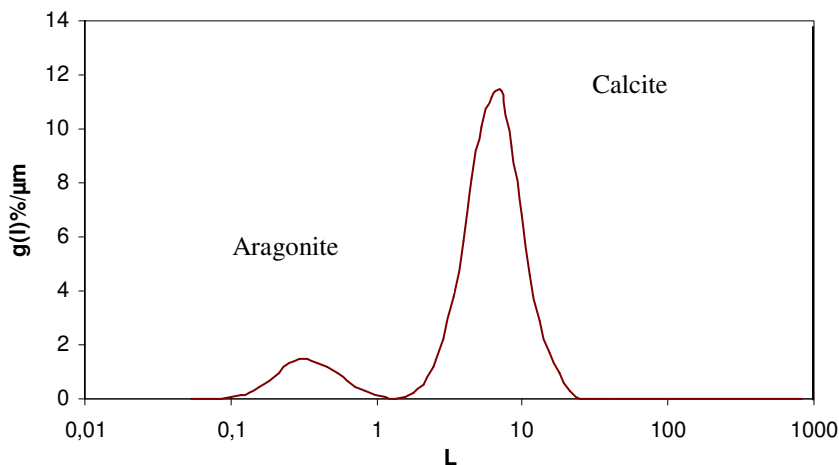


Fig. (III-6) : Distribution granulométrique d'un mélange d'aragonite et de calcite produit simultanément

La distribution granulométrique bimodale représentée sur la figure (III-6) est utilisée pour obtenir séparément le nombre de particules d'aragonite et de calcite produite par nucléation. D'abord, la distribution bimodale est séparée en deux distributions massiques normales distinctes correspondant à la calcite et à l'aragonite, respectivement (voir figure (III-7)).

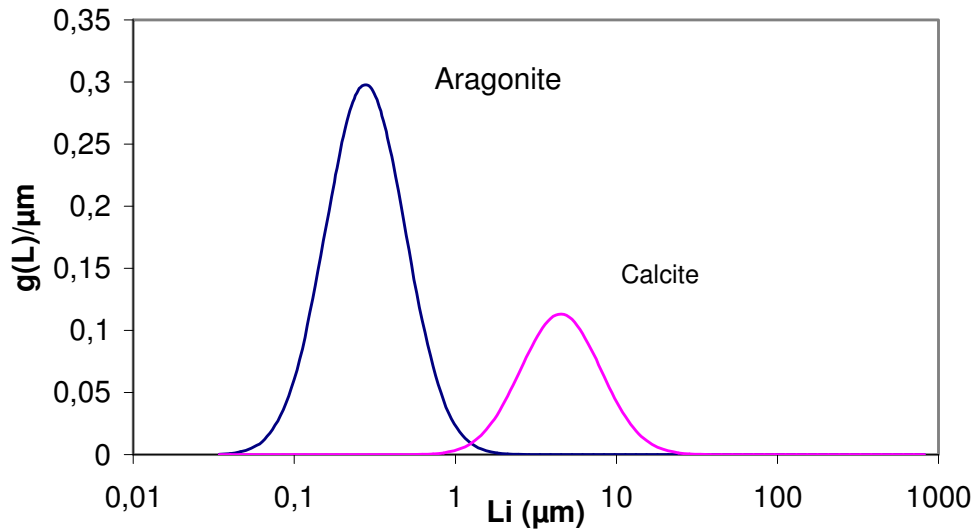


Fig. (III-7) : Distribution massique d'aragonite et de calcite produit simultanément

A partir des distributions massiques de chaque polymorphe, on détermine le nombre  $N$  de particules. Cette procédure tient compte du fait que les polymorphes ont différentes densités et différents facteurs de forme.

A partir du nombre  $N$  de germes déterminés, on calcule la vitesse de nucléation  $R_n$  en se basant sur la relation suivante :

$$N = R_n V_{\text{tube}} t_{\text{ecou}} \quad \text{Eq. (III-13)}$$

Avec  $V_{\text{tube}}$  : volume du tube de nucléation  
 $t_{\text{ecou}}$  : le temps d'injection des deux réactifs

Cette relation traduit le fait que pendant le test, le tube correspond à un réacteur ouvert.

### 2.6.1 Etude de reproductibilité

Pour déterminer la reproductibilité de nos tests, on a effectué cinq essais pour une même sursaturation. Ce test permet d'évaluer l'erreur relative dans la détermination du taux de nucléation.

Ce test est effectué pour une concentration initiale en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $C_0$ ) de  $80 \text{ mol.m}^{-3}$ . Cette concentration correspond aux rapports de sursaturation suivants :  $S_{\text{aragonite}} = 44,6$  et  $S_{\text{calcite}} = 52,8$ .

Tab. (III-1) : Taux de nucléation ( $\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) de cinq essais identiques

	$R_{n1}$	$R_{n2}$	$R_{n3}$	$R_{n4}$	$R_{n5}$
Aragonite	$5,81.10^{17}$	$4,02.10^{17}$	$6,45.10^{17}$	$6,37.10^{17}$	$4,22.10^{17}$
Calcite	$1,77.10^{14}$	$2,07.10^{14}$	$2,14.10^{14}$	$1,81.10^{14}$	$2,23.10^{14}$

Ce tableau met en évidence la faible dispersion des mesures. En effet, à partir d'un traitement statistique de ces résultats (test de Student avec une précision de 95 %), on trouve que le taux de nucléation peut être calculé avec une incertitude de 27 % pour l'aragonite et de 13 % pour la calcite, ce qui est satisfaisant pour ce genre de mesures.

### 2.6.2 Résultats expérimentaux

La vitesse de nucléation  $R_n$  est mesurée pour huit valeurs de sursaturation différentes, ces expériences sont effectuées dans les mêmes conditions décrites précédemment.

Les rapports de sursaturation sont calculés à partir de l'expression suivante :

$$S_a = \sqrt{\frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{S,i}}} = \gamma_{CaCO_3}^{\pm} \sqrt{\frac{c_{Ca^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{K_{S,i}}} \quad \text{Eq. (III-14)}$$

Où :  $a_j$  et  $c_j$  sont respectivement l'activité et la concentration de l'entité j.

$K_{s,i}$  est le produit de solubilité de l'espèce i.

Le coefficient d'activité  $\gamma$  est calculé par la méthode de Bromley (voir annexe 1)

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

*Tab. (III-2) : Valeurs expérimentales des taux de nucléation en fonction du rapport de sursaturation*

$C_0$ (mol m <sup>-3</sup> )	S aragonite	$R_n$ (Aragonite)	S calcite	$R_n$ (calcite)
5	29,9	$4,15 \cdot 10^{17}$	35,5	$1,74 \cdot 10^{14}$
6,5	37,6	$5,05 \cdot 10^{17}$	44,6	$1,80 \cdot 10^{14}$
8	44,6	$5,37 \cdot 10^{17}$	52,8	$2,00 \cdot 10^{14}$
10	53,0	$7,77 \cdot 10^{17}$	62,9	$2,79 \cdot 10^{14}$
12	60,8	$8,53 \cdot 10^{17}$	72,0	$3,61 \cdot 10^{14}$
20	86,8	$4,26 \cdot 10^{18}$	102,8	$1,29 \cdot 10^{15}$
30	113,0	$5,76 \cdot 10^{18}$	133,9	$4,03 \cdot 10^{15}$
40	135,2	$1,24 \cdot 10^{19}$	160,2	$5,03 \cdot 10^{15}$

Les paramètres cinétiques sont obtenus à partir de l'équation de Volmer et Weber (1926) en traçant  $\ln(R_n)$  en fonction de  $1/(\ln(S))^2$ . L'équation de Volmer et Weber est la suivante :

$$R_n = R_{n,max} \exp\left(\frac{-B_i}{(\ln(S))^2}\right) \quad \text{Eq. (III-15)}$$

$$\ln(R_n) = \ln(R_{n,max}) - B_i/(\ln(S))^2 \quad \text{Eq. (III-16)}$$

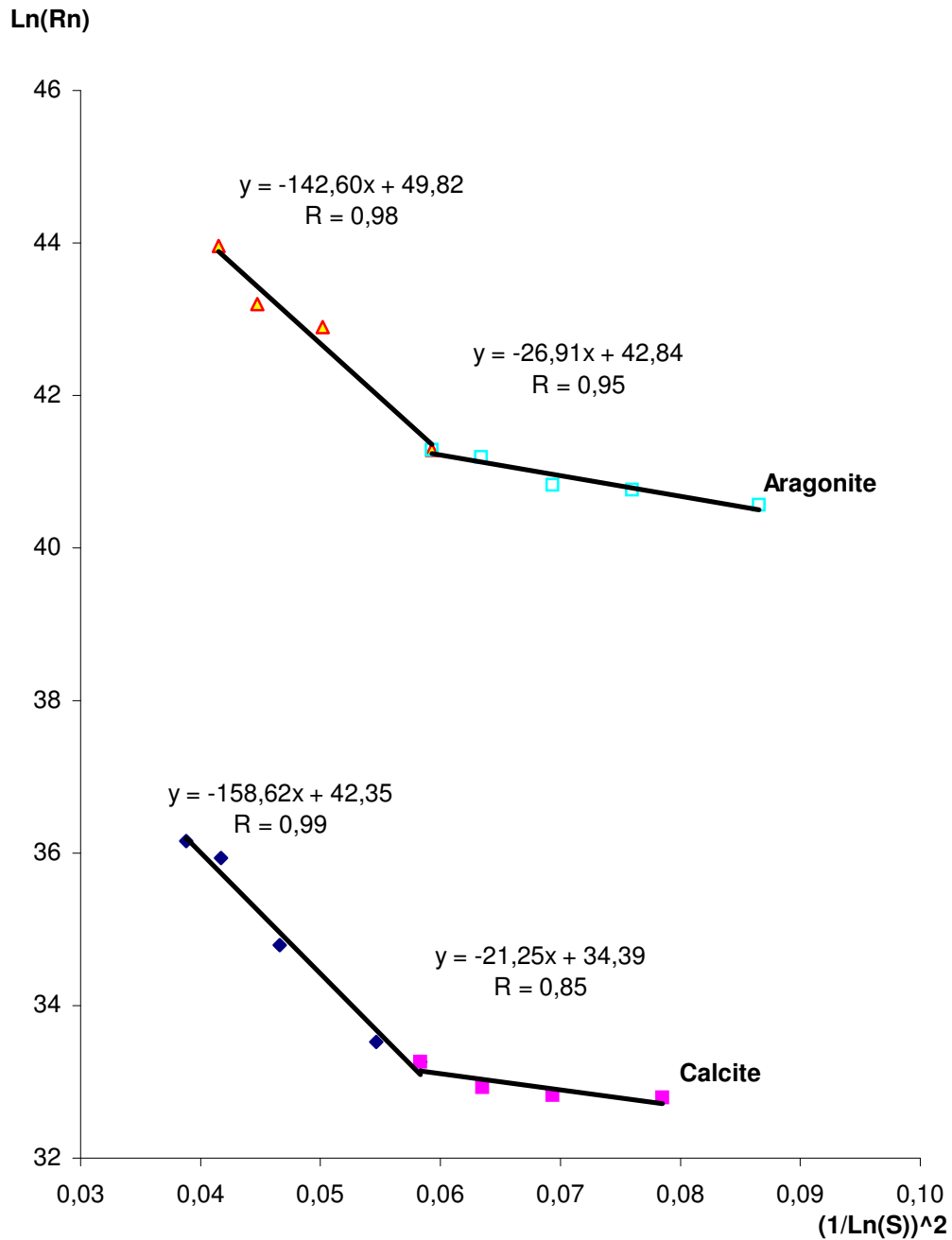


Fig. (III-8) : Vitesse de nucléation de la calcite et de l'aragonite en fonction du rapport de sursaturation

La figure (III-8) montre clairement l'existence de deux mécanismes de nucléation : processus primaire hétérogène et processus primaire homogène. Le rapport critique de sursaturation, c'est à dire le rapport

de sursaturation qui limite ces deux zones a une valeur de 60 pour l'aragonite et de 63 pour la calcite. Etant donné que ces deux valeurs sont très proches, on pourrait prendre la valeur 60 comme étant le rapport moyen de sursaturation qui sépare les deux processus pour chacun des deux polymorphes. Le traitement mathématique des données expérimentales de la figure (III-8) est effectué séparément pour chaque mécanisme et pour chaque polymorphe afin de déterminer les coefficients cinétiques respectifs.

Les modèles cinétiques des deux polymorphes sont les suivants :

- *L'aragonite :*

Pour  $S < 60$

$$R_{n,hétérogène} = 3,9 \cdot 10^{18} \exp \frac{-26,9}{[LnS]^2} \quad Eq. (III-17)$$

Pour  $S > 60$

$$R_{n,homogène} = 4,2 \cdot 10^{21} \exp \frac{-142,6}{[LnS]^2} \quad Eq. (III-18)$$

- *La calcite :*

Pour  $S < 63$

$$R_{n,hétérogène} = 8,7 \cdot 10^{14} \exp \frac{-21,3}{[LnS]^2} \quad Eq. (III-19)$$

pour  $S > 63$

$$R_{n,homogène} = 2,3 \cdot 10^{18} \exp \frac{-158,6}{[LnS]^2} \quad Eq. (III-20)$$

## 2.7. Calcul de la tension superficielle

Le Coefficient exponentiel B est donné par l'expression suivante (Söhnel et Garside, 1992):

$$B = \frac{4\varphi_a^3}{27\varphi_v^2} \frac{\gamma^3 V_m^2}{(k_B T)^3} \quad Eq. (III-21)$$

Avec :

$k_B$  : Constante de Boltzmann

$V_m$  : Volume moléculaire

$\varphi_a$  : Facteur de forme surfacique

$\varphi_v$  : Facteur de forme volumique

$\gamma$  : Tension superficielle

T : température (K)

A partir de l'équation précédente, on peut déterminer la tension superficielle entre la phase solide et la solution.

$$\gamma = \left( \frac{27\rho_c^2 \phi_v^2 R^2 k_b T^3}{4M_c^2 \phi_s^3} B \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. (III-22)}$$

Où  $M_c$  : masse molaire du  $\text{CaCO}_3$

$\rho_c$  : masse volumique du  $\text{CaCO}_3$

La détermination des tensions superficielles de chaque polymorphe tient compte des valeurs différentes de leurs facteurs de forme. Les résultats de cette partie sont rassemblés dans le tableau suivant :

*Tab. (III-3) : Récapitulatif des résultats*

Polymorphe	Processus	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Aragonite	Homogène	38
	Hétérogène	21
Calcite	Homogène	44
	Hétérogène	22

## 2.8. Discussion

L'aragonite et la calcite ont une structure semblable et une stabilité thermodynamique à peine différente. En effet, l'aragonite est légèrement moins stable que la calcite à température et à pression ambiantes. Ainsi, il est normal de trouver presque la même valeur de tension superficielle pour les deux polymorphes.

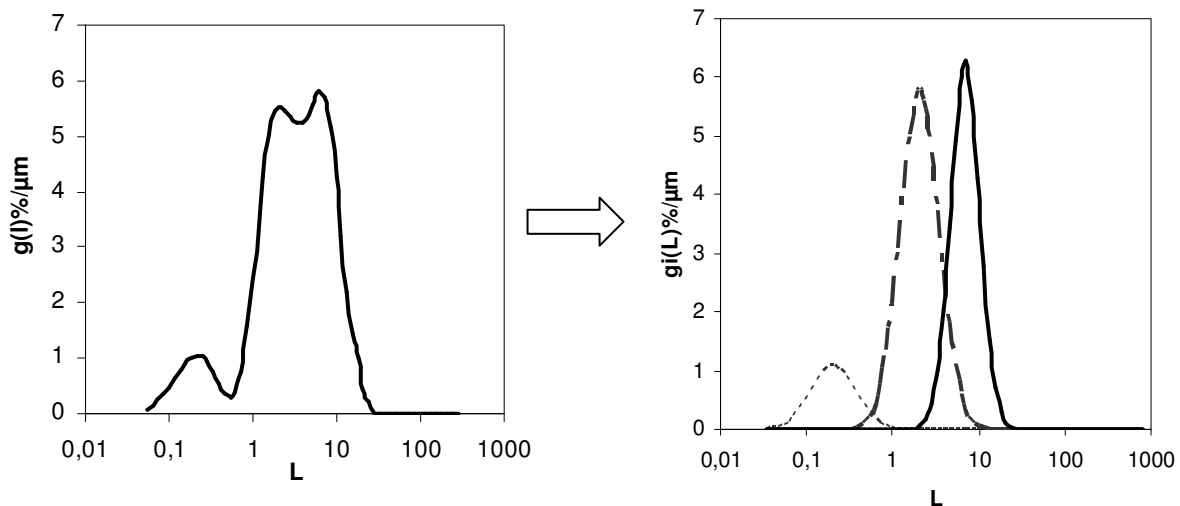
La tension superficielle de la calcite indiquée dans la littérature en absence des ions citrate a des valeurs différentes : 98 mJ.m<sup>-2</sup> (Söhnel et Mullin, 1982), 25 mJ.m<sup>-2</sup> (Manoli et Dalas, 1999), 37,3 mJ.m<sup>-2</sup> (Verdoes, 1992). Pour l'aragonite la valeur trouvée dans la littérature est celle donnée par Dalas et Manoli (2001):  $\gamma_{aragonite} = 51 \text{ mJ.m}^{-2}$ . La comparaison de cette valeur avec les valeurs obtenues prouve que les ions citrate influencent raisonnablement la tension superficielle et ce, en diminuant la barrière énergétique du processus de nucléation et en facilitant la nucléation de l'aragonite. L'utilisation des ions citrate a favorisé la formation de l'aragonite. On trouve dans la littérature un résultat semblable aux résultats présents : selon Wada (1995), la présence des impuretés cationiques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) favorise aussi la formation de l'aragonite. Les



équations (III-16) à (III-19) montrent que le coefficient pré-exponentiel  $R_{n,max}$  de l'aragonite est approximativement plus élevé de trois ordres de grandeur que celui de la calcite, ce qui constitue un résultat étonnant. Ainsi, dans les mêmes conditions de fonctionnement, la génération de l'aragonite domine la génération de la calcite malgré le fait que ce deuxième polymorphe soit plus stable thermodynamiquement. D'une façon générale, les ions citrate sont connus comme inhibiteurs de croissance pour le carbonate de calcium (Meyer, 1984). Nos observations prouvent que l'activité d'inhibition est plus importante dans le cas de l'aragonite que celui de la calcite. Selon ces observations, nous pouvons présumer que le troisième polymorphe du carbonate de calcium : la vaterite, peut également être produit par nucléation, mais sa croissance est fortement gênée par les ions citrate, rendant impossible le comptage des particules de vaterite. En outre, ces particules très petites peuvent être rapidement dissoutes au profit de la croissance des deux autres polymorphes.

### 2.9. Exemple d'un test de nucléation donnant naissance aux trois espèces simultanément

Il est possible de déterminer simultanément les taux de nucléation des trois polymorphes en déconvoluant les distributions granulométriques. Un exemple de distribution granulométrique obtenue est représenté sur la figure suivante :



*Fig. (III-9) : Distribution granulométrique d'un mélange des trois polymorphes produits simultanément*

A partir de la distribution d'un mélange, on peut déterminer la distribution de chaque polymorphe. La procédure est décrite en annexe.

### 3. CINETIQUE DE CROISSANCE CRISTALLINE

#### 3.1. Introduction

La modélisation des opérations industrielles de précipitation nécessite des grandeurs moyennes dépendantes des propriétés des cristaux. De ce fait, on doit travailler sur des échantillons de cristaux qui peuvent comporter plusieurs populations de dimensions différentes permettant de déterminer les paramètres moyens de croissance.

La méthode utilisée au cours de ce travail est développée par Muhr, Leclerc et Plasari (1997). Cette méthode consiste à introduire une charge cristalline importante dans une solution sursaturée et d'évaluer la quantité de matière consommée par la croissance.

Cette méthode a été conçue pour un système lent (hydroxyde d'aluminium), puis elle a été utilisée pour des systèmes plus rapides (Andrieu, 1999).

Les conditions de cette méthode (concentration de la solution, temps de croissance...) doivent assurer une masse précipitée négligeable par rapport à la masse des cristaux introduit. Les phénomènes de nucléation, agglomération et brisure doivent être négligeables, pour ne pas modifier le nombre des particules et pour assurer une croissance pure. Le suivi de la croissance est effectué par conductimétrie, cette approche permet d'évaluer la quantité de matière consommée. On a eu aussi recours à des analyses granulométriques, qui permettent de déterminer la distribution de taille de particules. Ces analyses permettent aussi de vérifier l'absence des phénomènes parasites (agglomération, brisure...).

#### 3.2. Principe théorique de la méthode

La croissance a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité, ainsi le bilan de population est le suivant :

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} = N_{\text{nucléation}} + N_{\text{agglomération}} + N_{\text{brisure}} \quad \text{Eq. (III-23)}$$

avec  $\psi(L,t)$  : distribution de taille en nombre telle que  $\psi(L,t)dL$  représente le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  par unité de volume à l'instant  $t$ .

En négligeant les termes de nucléation, agglomération et brisure, on obtient :

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} = 0 \quad \text{Eq. (III-24)}$$

Soit  $m_k$  le moment d'ordre  $k$  de la densité de population :

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k \psi(L,t) dL \quad \text{Eq. (III-25)}$$

En multipliant chaque terme du bilan de population par  $L^k$  et après intégration il vient :

$$\frac{\partial m_k(t)}{\partial t} = kG(t)m_{k-1}(t) \quad \text{Eq. (III-26)}$$

Le bilan matière pour la phase de croissance est le suivant :

$$M_C V_l (c_0 - c(t)) = M_s(t) - M_{s_0} \quad \text{Eq. (III-27)}$$

Avec  $M_C$  : masse molaire du carbonate de calcium

$M_s(t)$  : masse des cristaux à l'instant  $t$

$M_{s_0}$  : masse des cristaux introduits initialement

$V_l$  : volume du liquide.

D'où en dérivant (III-26)

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{M_C V_l} \frac{dM_s(t)}{dt} \quad \text{Eq. (III-28)}$$

En supposant que  $\phi_v$  et  $\rho_c$  sont indépendants de  $L$ , le bilan s'écrit :

$$M_C V_l (c_0 - c(t)) = V_s \phi_v \rho (m_3 - m_{3_0}) \quad \text{Eq. (III-29)}$$

Avec :  $V_s$  le volume total de la suspension.

D'où

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{3V_s \phi_v \rho}{M_C V_l} G(t) m_2 \quad \text{Eq. (III-30)}$$

Le fait que la masse totale qui précipite n'excède pas 5 % de la masse cristalline initiale justifie les deux hypothèses suivantes :

- La variation de la masse cristalline est négligeable :

$$m_{s_0} \approx m_s \quad \text{Eq. (III-31)}$$

$m_{s_0}$  et  $m_s$  étant la concentration massique des cristaux avant et après croissance.

- La variation de la surface totale des cristaux est négligeable, le moment d'ordre 2 est donc presque constant :

$$m_{2_0} \approx m_2 \quad \text{Eq. (III-32)}$$

$$m_2 = \frac{m_s}{\phi_v \rho} \int_0^\infty \frac{g(L,t)}{L} dL \quad \text{Eq. (III-33)}$$

Avec  $g(L,t)$  : la distribution de particule en masse (ou en volume)

$$m_{2_0} = \frac{m_s}{\phi_v \rho} \int_0^\infty \frac{g(L, t=0)}{L} dL \quad \text{Eq. (III-34)}$$

On pose :

$$I(t) = \int_0^\infty \frac{g(L, t)}{L} dL \quad \text{Eq. (III-35)}$$

Il vient donc :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{3M_{s_0}}{M_C V_l} G(t) I_0 \quad \text{Eq. (III-36)}$$

Ainsi, cette dernière expression ne dépend pas des facteurs de forme des cristaux dont la détermination s'avère délicate pour certains systèmes, d'où un avantage certain de cette méthode.

### 3.3. Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats consiste à déterminer les paramètres cinétiques du modèle décrivant la croissance à partir de l'évolution de la concentration de la solution et aussi de déterminer le mécanisme de croissance limitant.

Pour ce faire, on doit élaborer les équations qui relient l'évolution de la concentration en fonction du temps pour les différents régimes. L'identification des résultats expérimentaux aux différentes équations mathématiques établies permet de déterminer le régime limitant et par suite les paramètres du modèle cinétique adéquat.

#### 3.3.1 Cas du régime chimique

Dans le cas où le régime chimique est limitant, la vitesse de croissance est reliée à la sursaturation absolue par une loi en puissance :

$$G = k_g s^g \quad \text{Eq. (III-37)}$$

s : sursaturation absolue

$k_g$  : constante cinétique de croissance

g : ordre de croissance

$$s = \left( a_{Ca} a_{CO_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_s^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (III-38)}$$

Soit  $\gamma_{CaCO_3}^\pm$  le coefficient d'activité du  $CaCO_3$  déterminé par la méthode de Bromley (annexe 1). Pour que les résultats soient fiables, on va tenir compte de la variation de  $\gamma$  au cours du temps, la détermination de ce coefficient est effectuée par un calcul itératif.

En introduisant le coefficient d'activité  $\gamma$  dans l'équation précédente, on trouve :

$$s = \gamma_{CaCO_3}^{\pm} \left( C_{Ca} C_{CO_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_s^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (III-39)}$$

A partir de l'équation (III-36), on obtient l'expression suivante :

$$-\frac{dc}{dt} = K_g s^g \quad \text{Eq. (III-40)}$$

Avec

$$K_g = \frac{3M_{so}}{M_c} k_g I_0 \quad \text{Eq. (III-41)}$$

On peut écrire ainsi :

$$\frac{dC}{dt} = -K_g (\gamma^{\pm} \sqrt{[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]} - \sqrt{K_s})^g \quad \text{Eq. (III-42)}$$

Pour la suite, on définit maintenant les grandeurs suivantes :

$C_0$  : concentration en  $Ca^{2+}$  injectée initialement

$C_{lib}$  : concentration de  $Ca^{2+}$  libérée par les cristaux introduits initialement

$TCA_0$  : quantité de calcium totale (initiale)

$$TCA_0 = C_0 + C_{lib}$$

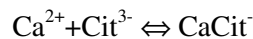
$TCO_0$  : quantité de  $CO_3^{2-}$  initiale

$TCIT$  : quantité de citrate totale

$[CaCit^-]$  : concentration du complexe  $CaCit^-$

Les complexes qui peuvent exister sont les deux espèces suivantes  $NaCit^-$  et  $CaCit^-$ . En comparant leur constante de formation, on peut considérer que seulement la formation de  $CaCit^-$  est significative.

L'équation de la réaction de complexation est la suivante :



La quantité de citrate totale est :

$$TCIT = [Cit^{3-}] + [CaCit^-] \quad \text{Eq. (III-43)}$$

On a :

$$[CaCit^-] = K_f [Ca^{2+}] [Cit^{3-}] \quad \text{Eq. (III-44)}$$

Il vient:

$$[CaCit^-] = TCIT - \frac{TCIT}{1 + K_f [Ca^{2+}]} \quad \text{Eq. (III-45)}$$

Soit TCA la concentration en calcium totale au cours du temps :

$$TCA = [Ca^{2+}] + [CaCit^-] = [Ca^{2+}] + TCIT - \frac{TCIT}{1 + K_f [Ca^{2+}]} \quad \text{Eq. (III-46)}$$

Soit  $[CO_3^{2-}]$ : concentration de  $CO_3^{2-}$  au cours du temps

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{TCO}_0 - (\text{TCA}_0 - \text{TCA}) \quad \text{Eq. (III-47)}$$

$$= \text{TCO}_0 - \text{TCA}_0 + [\text{Ca}^{2+}] + \text{TCIT} - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{Eq. (III-48)}$$

$$= \text{Cst} + [\text{Ca}^{2+}] - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{Eq. (III-49)}$$

Avec

$$\text{Cst} = \text{TCO}_0 - \text{TCA}_0 + \text{TCIT} \quad \text{Eq. (III-50)}$$

En explicitant la concentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  dans l'équation (III-42), on obtient :

$$\frac{dC}{dt} = -K_g \left[ \gamma^\pm \sqrt{[\text{Ca}^{2+}] \left[ [\text{Ca}^{2+}] - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} + \text{Cst} \right]} - \sqrt{K_s} \right]^g \quad \text{Eq. (III-51)}$$

D'autre part on a :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dTCA}{dt} = \frac{d \left( [\text{Ca}^{2+}] + \text{TCIT} - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \right)}{dt} \quad \text{Eq. (III-52)}$$

$$= \frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \left[ 1 + \frac{K_f \cdot \text{TCIT}}{\left( 1 + K_f [\text{Ca}^{2+}] \right)^2} \right] \quad \text{Eq. (III-53)}$$

Il vient :

$$- \left[ 1 + \frac{K_f \cdot \text{TCIT}}{\left( 1 + K_f [\text{Ca}^{2+}] \right)^2} \right] \left[ \frac{1}{\gamma^\pm \sqrt{[\text{Ca}^{2+}] \left[ [\text{Ca}^{2+}] - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} + \text{Cst} \right]} - \sqrt{K_s}} \right]^g d[\text{Ca}^{2+}] = K_g \cdot dt \quad \text{Eq. (III-54)}$$

Ou encore :

$$f([\text{Ca}^{2+}], g) d[\text{Ca}^{2+}] = K_g \cdot dt \quad \text{Eq. (III-55)}$$

En intégrant entre  $t = 0$  et un instant  $t$ , on trouve :

$$F_g(t) = \int_0^t f([\text{Ca}^{2+}], g) d[\text{Ca}^{2+}] = K_g \cdot t \quad \text{Eq. (III-56)}$$

L'intégration est effectuée par la méthode de Weddle's Rule, cette procédure consiste à subdiviser l'intervalle d'intégration ( $a < x < b$ ) en  $n/6$  sub-intervalles ( $n$  multiple de 6), chacun est de longueur  $6h$ .

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{3h}{10} (f_0 + 5f_1 + f_2 + 6f_3 + f_4 + 5f_5 + 2f_6 + 5f_7 + f_8 + \dots + 6f_n - 3 + f_n - 2 + 5f_n - 1 + f_n)$$

Le calcul de cette intégrale est effectué sur les valeurs expérimentales, la valeur de  $g$  retenue est celle qui donne un minimum d'écart à la linéarité.

### 3.3.2 Cas du régime diffusionnel

Lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion, la vitesse globale linéaire de croissance est donnée par la relation suivante :

$$G = k_d \frac{\phi_s}{\phi_v} \frac{M_c}{3\rho_c} (c - c_{eq}) \quad \text{Eq. (III-57)}$$

En explicitant G dans l'expression (III-57), il vient :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{M_{s_0} k_d \phi_s}{V_l \rho_c \phi_v} I_0(c - c_{eq}) = K_{dif}(c - c_{eq}) \quad \text{Eq. (III-58)}$$

Avec

$$K_{dif} = \frac{M_{s_0} k_d \phi_s}{V_l \rho_c \phi_v} \quad \text{Eq. (III-59)}$$

D'où, il vient :

$$\frac{dc}{(c - c_{eq})} = K_{dif} dt \quad \text{Eq. (III-60)}$$

L'intégration de l'équation précédente conduit à l'expression :

$$\frac{c - c_{eq}}{c_0 - c_{eq}} = \exp(-K_{dif}t) \quad \text{Eq. (III-61)}$$

Ainsi, l'avancement suit une loi exponentielle.

### 3.3.3 Cas du régime intermédiaire

Dans le cas de l'absence d'une étape limitante, c'est-à-dire les vitesses de transfert et d'intégration sont du même ordre de grandeur, l'expression de la vitesse de croissance est plus compliquée et elle met en évidence la contribution des deux régimes ensemble.

La vitesse G est exprimée comme suit :

$$G = K_i (C - C_{eq}) \quad \text{Eq. (III-62)}$$

Avec  $K_i$  coefficient caractéristique du régime intermédiaire.

Par exemple pour un ordre  $g = 1$ , on peut écrire :

$$K_i = \frac{1}{\frac{1}{\gamma k_g} + \frac{3\phi_v \rho_c}{k_d \phi_s M_c}} \quad \text{Eq. (III-63)}$$

Comme dans le cas du régime diffusionnel, on trouve que l'avancement suit une loi exponentielle.

## 3.4. Etude expérimentale

### 3.4.1 Montage expérimental

Le montage décrit dans la figure ci-dessous, consiste en un précipiteur thermostaté agité par une turbine Rushton, dans lequel a lieu la croissance. Dans ce réacteur, on plonge une sonde

conductimétrique reliée à un conductimètre et à un système d'acquisition qui permet le suivi des concentrations dans la solution.

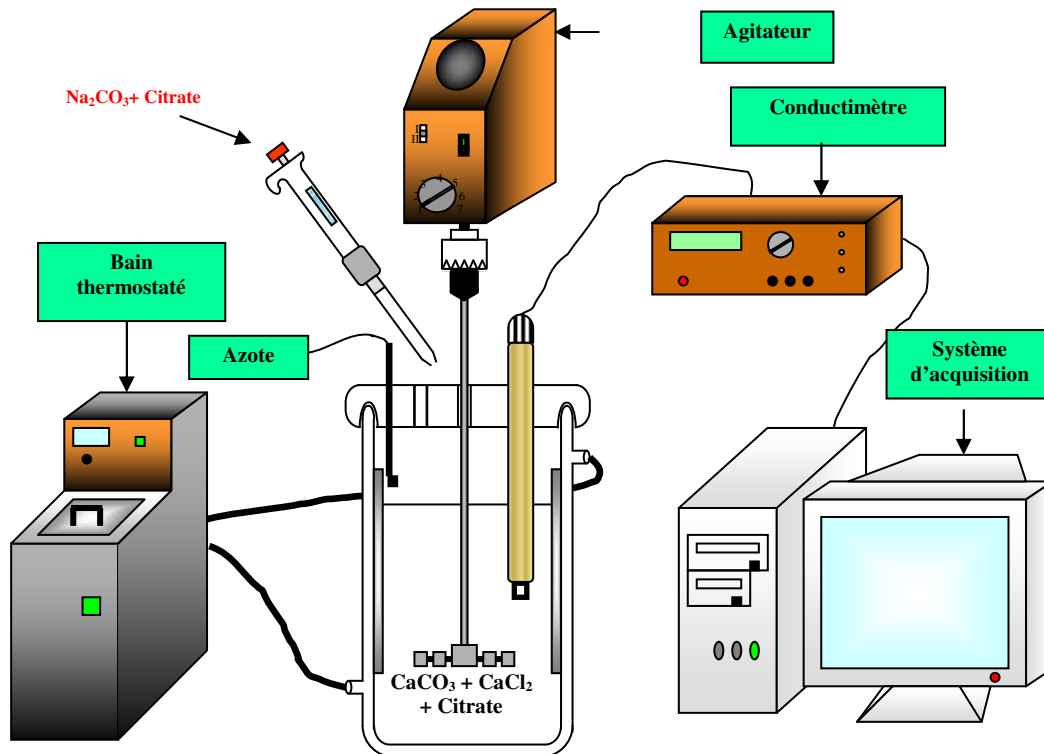


Fig. (III-10) : Montage expérimental

### 3.4.2 Mode opératoire

Une solution citrate - chlorure de calcium est préalablement préparée et introduite dans le précipiteur, la concentration en ion citrate est de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ . Cette solution est mise sous agitation avec barbotage d'azote pendant une durée suffisante pour l'élimination du  $\text{CO}_2$  dissous dans la solution.

Des cristaux de carbonate de calcium (Calcite) sont ajoutés dans la solution, ces cristaux sont préalablement préparés en suivant une procédure décrite en annexe, la quantité de cristaux est choisie de sorte que la masse totale précipitée n'excède pas 5% de cette charge.

$$M_c V_i C_0 \leq 0,05 M_{s,0}$$

Eq. (III-64)

La suspension est mise sous agitation tout le long de l'expérience et un flux d'azote assure la couverture du ciel du réacteur afin de s'affranchir de toute réaction avec le dioxyde de carbone de l'air ambiant.

Après homogénéisation de la suspension et stabilisation de la température, un échantillon est prélevé et analysé par le granulomètre afin de déterminer la distribution granulométrique initiale des cristaux.



Après le lancement du programme d'acquisition, une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est injectée rapidement dans la suspension, la concentration de cette solution est choisie de façon à vérifier un rapport  $R = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0}{[\text{CO}_3^{2-}]_0}$  fixé à l'avance, R étant un paramètre de cette étude qu'on fait varier. Le signal conductimétrique marque alors un pic au moment de l'injection du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  qui décroît durant quelques minutes puis se stabilise marquant la fin de l'expérience.

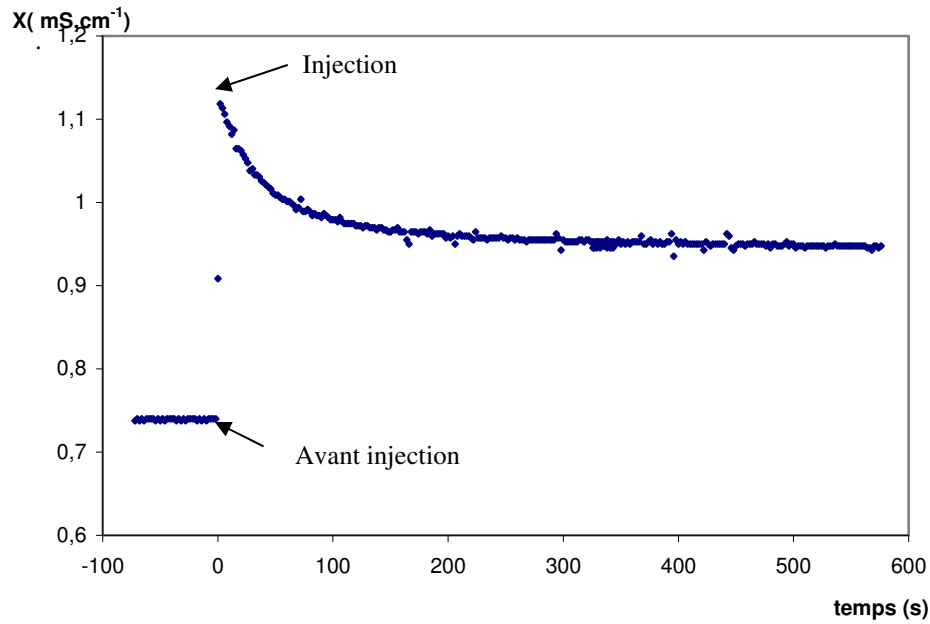


Fig. (III-11) : Exemple de signal conductimétrique lors d'un test de croissance

Un échantillon de la suspension finale est analysé par le granulomètre afin de suivre la variation de la distribution pendant la manipulation.

### 3.4.3 Exploitation du signal conductimétrique

La conductivité globale de la solution s'exprime, dans notre cas par :

$$\chi = 2\lambda_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] + 2\lambda_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] + \lambda_{\text{Cl}} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}} [\text{Na}^+] + 3\lambda_{\text{Cit}} [\text{Cit}^{3-}] + \lambda_{\text{CaCit}} [\text{CaCit}^-] \quad \text{Eq. (III-65)}$$

$$\chi = 2\lambda_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] + 2\lambda_{\text{CO}_3} \left[ \text{TCO}_0 - \text{TCA}_0 + \text{TCIT} - \left( \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \right) + [\text{Ca}^{2+}] \right] + 2\lambda_{\text{Cl}} C_0 + 2\lambda_{\text{Na}} [2\text{RC}_0 + 3\text{TCIT}] + 3\lambda_{\text{Cit}} \left[ \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \right] + \lambda_{\text{CaCit}} \left[ \text{TCIT} - \frac{\text{TCIT}}{1 + K_f [\text{Ca}^{2+}]} \right] \quad \text{Eq. (III-66)}$$

Pour R=1 on a :

$$\chi = 2[Ca^{2+}]A_{CaCO_3} + 2C_0A_{NaCl} + 2\lambda_{CO_3}(TCO_0 - TCA_0) + 3A_{Na_3Cit} \left( \frac{TCIT}{I + K_f [Ca^{2+}]} \right) + TCIT \left[ I - \frac{I}{(I + K_f [Ca^{2+}])} \right] (2A_{Na_2CO_3} + A_{NaCaCit}) \quad Eq. (III-67)$$

L'équation précédente conduit à une équation du second degré dont les coefficients dépendent des valeurs de conductivité des différents constituants :

$$a[Ca^{2+}]^2 + b[Ca^{2+}] + c = 0 \quad Eq. (III-68)$$

Avec a, b et c des fonctions de  $A_{CaCO_3}, A_{NaCl}, A_{Na_3Cit}, A_{Na_2CO_3}, A_{NaCaCit}, \lambda_{CO_3}$

La résolution de cette équation est complexe par le fait que ces coefficients sont variables au cours du temps. En effet, les coefficients de conductivité dépendent de la force ionique I qui varie au cours de la réaction :

$$A = A^0 - A\sqrt{I} \quad Eq. (III-69)$$

La méthode de calcul des valeurs de A et de  $A^0$  est décrite dans en annexe.

La détermination de l'évolution de la concentration  $[Ca^{2+}]$  est effectuée par un calcul numérique itératif.

### 3.4.4 Vérification des hypothèses

La méthode de détermination de la cinétique de croissance fait appel à deux hypothèses qu'il faut vérifier expérimentalement.

#### 3.4.4.1 Variation de la surface des cristaux

La méthode suppose qu'en présence d'une charge cristalline importante, la surface des cristaux directement reliée au moment d'ordre 2 est constante :

$$m_{2_0} = \frac{m_s}{\phi_v \rho} \int_0^\infty \frac{g(L, t=0)}{L} dL \quad Eq. (III-70)$$

Etant donné que la masse totale précipitée n'excède pas 5% de la masse initialement introduite, on peut supposer que la variation de la concentration en solide  $m_s$  est négligeable, ainsi le moment d'ordre 2 est proportionnel au terme I(t) donné par :

$$I(t) = \int_0^\infty \frac{g(L, t)}{L} dL \quad Eq. (III-71)$$

Le tableau suivant rassemble les valeurs initiales et finales de quelques échantillons étudiés :

Tab. (III-4) : Comparaison des valeurs de  $I$  avant et après le test de croissance

essai	$I$ initiale ( $m^{-1}$ )	$I$ finale ( $m^{-1}$ )	Ecart (%)
ex 1	44233	42546	-3,8
ex 2	45585	44831	-1,7
ex 3	42566	43765	+2,8
ex 4	49055	48271	-1,6
ex 5	49465	48109	-2,7
ex 6	49431	47400	-4,1
ex 7	48715	49627	+1,9

L'écart moyen absolu pour ces échantillons est de 2,7%, et dans tous les cas, on trouve que l'écart est inférieur à 4,1%. L'hypothèse d'une variation faible de la surface des cristaux est donc justifiée.

### 3.4.4.2 Absence de nucléation, brisure et agglomération

Pour s'assurer de l'absence des processus précités, on a fait appel à trois types de vérification : comparaison des distributions granulométriques avant et après le test de croissance, variation du nombre de particule et observations au MEB.

#### Comparaison des distributions granulométriques

La figure (III-12) donne un exemple de comparaison de distributions obtenu pour  $S = 19$ .

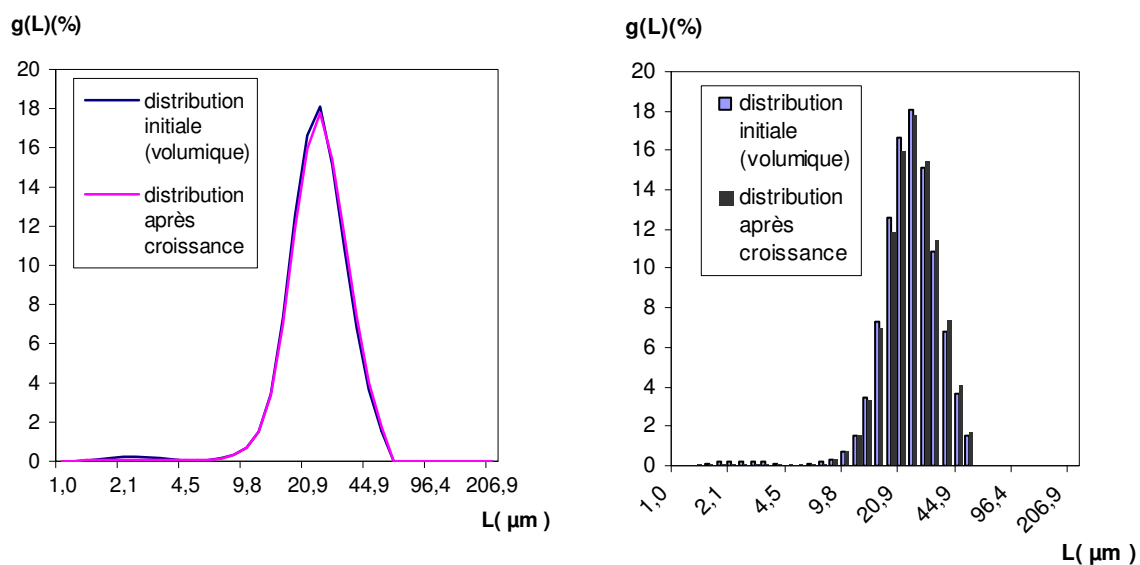


Fig. (III-12) : Variation de la distribution granulométrique au cours du test de croissance

Nous constatons qu'aucune classe ne présente de variation importante de sa population. Il n'y a ni apparition de nouvelles classes de grosses particules due à des phénomènes d'agglomération, ni de petits cristaux qui pourraient se former par nucléation ou brisure.

**Variation du nombre de particules**

A partir des distributions granulométriques, on peut déterminer le nombre de particules avant et après le test de croissance.

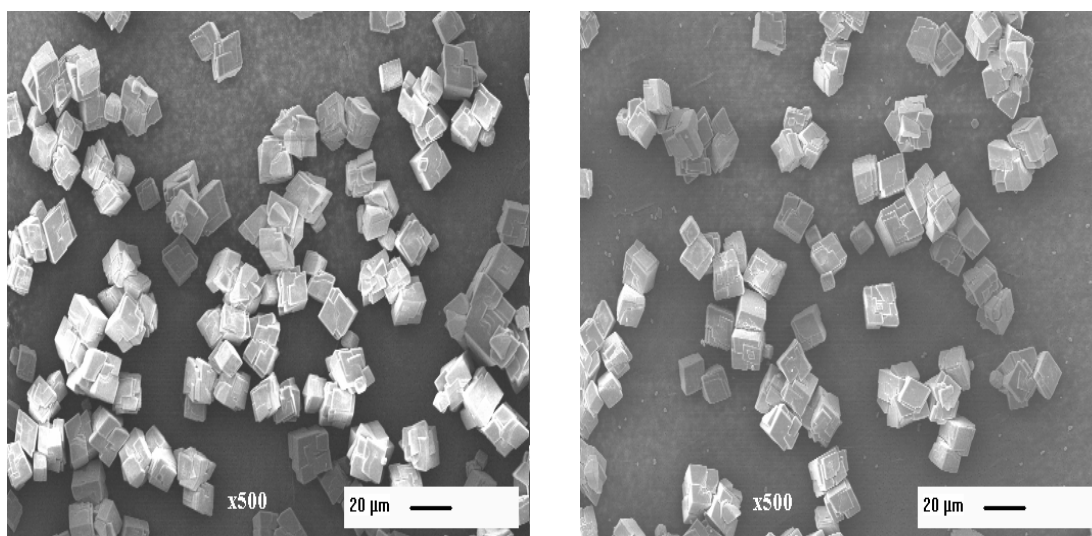
*Tab. (III-5) : Comparaison du nombre de particules avant et après le test de croissance*

S	Nombre initial de particules	Nombre final de particules	Ecart %
8	$3,56 \cdot 10^{+9}$	$3,40 \cdot 10^{+9}$	4,5
19	$5,52 \cdot 10^{+9}$	$5,74 \cdot 10^{+9}$	4,0
31	$7,92 \cdot 10^{+9}$	$7,88 \cdot 10^{+9}$	0,5

Le tableau précédent montre l'évolution du nombre de particules au cours de la croissance. Ceci met en évidence une variation qui n'excède pas 4,5%. On peut affirmer que la variation du nombre de particules au cours du test de croissance n'est pas significative.

**Observations au MEB**

Les photographies MEB confirment les conclusions précédentes. En effet ces photos ne montrent ni des variations importantes des tailles ni apparition de nouvelles formes ou classes.



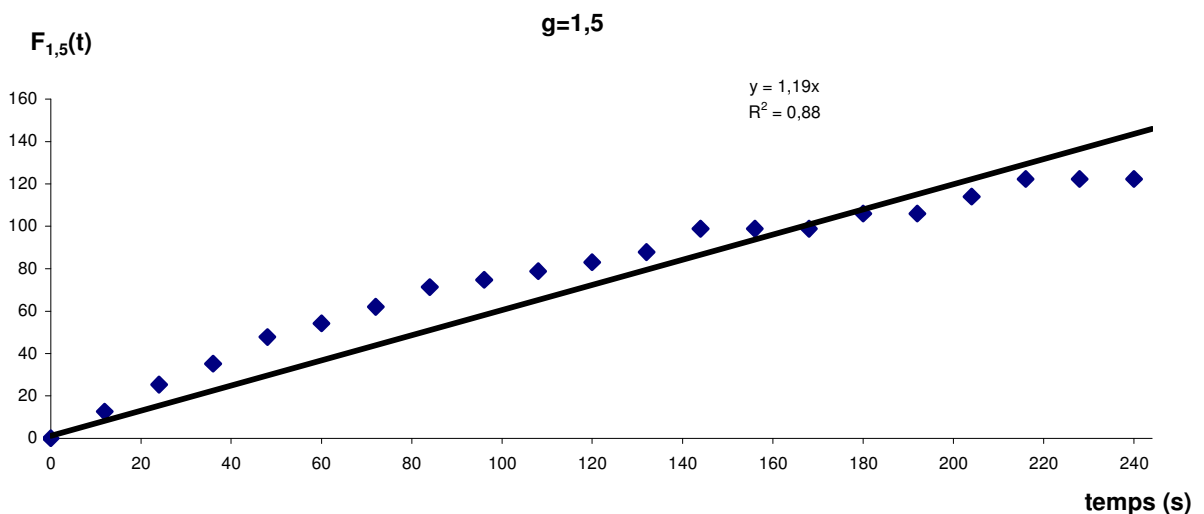
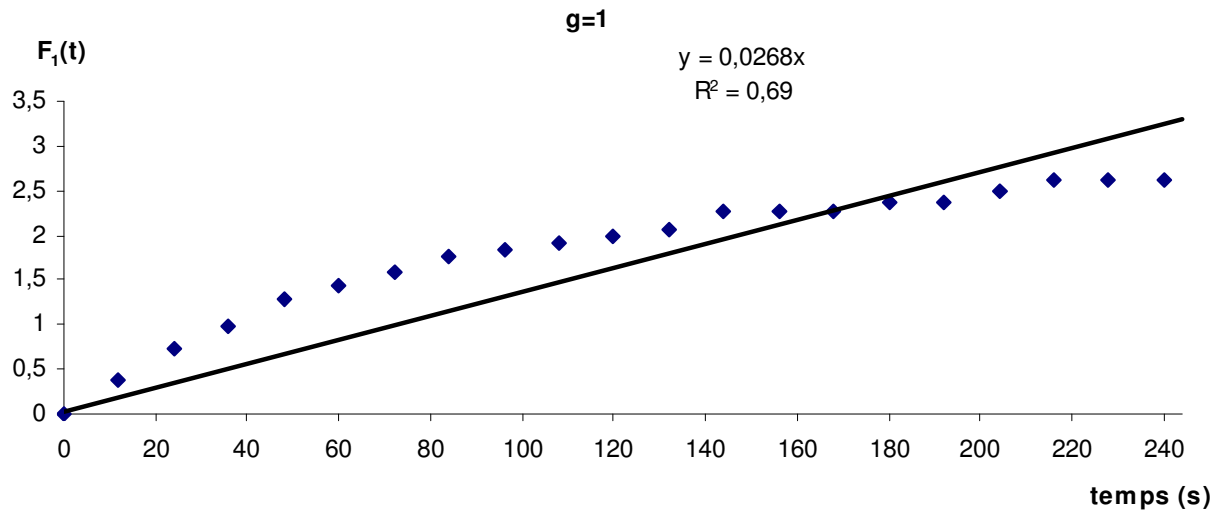
*Fig. (III-13) : Photographies MEB avant et après le test de croissance*

### 3.5. Détermination des paramètres cinétiques de croissance

Pour déterminer les paramètres cinétiques de croissance cristalline, il suffit de suivre l'évolution de la concentration en ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) au cours du test de croissance et de réaliser le traitement mathématique décrit précédemment. Au début, on va supposer que le régime est chimique et on vérifiera ensuite cette hypothèse.

#### 3.5.1 Exemple de détermination de l'ordre g et de la constante de vitesse $k_g$

La détermination de l'ordre cinétique g consiste à traiter mathématiquement l'équation (III-57) pour différentes valeurs de g, puis à choisir la valeur qui donne un écart minimal à la linéarité. Les trois figures suivantes représentent un traitement fait pour les résultats d'une expérience réalisée dans les conditions suivantes :  $S = 19$ ,  $N = 900 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . La valeur de  $k_g$  est proportionnelle à la pente de la droite  $y = F_g(t)$ .



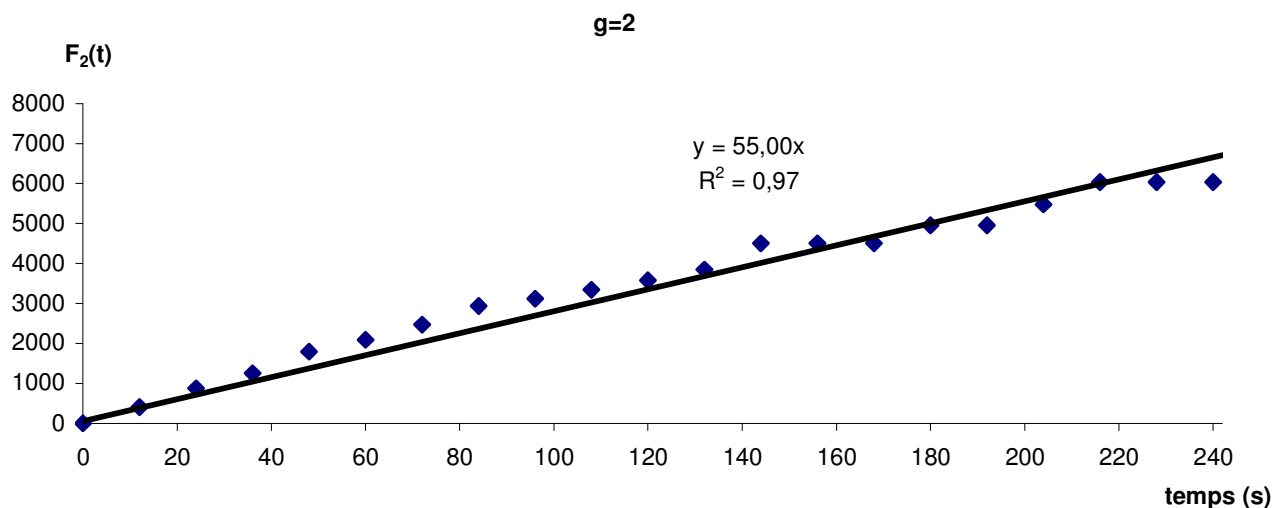


Fig. (III-14) : Traitement mathématique des résultats

L'observation de l'ordre 2 est confirmée par toutes les expériences réalisées. En admettant qu'il s'agit pour l'instant d'un régime chimique, estimons à présent la constante cinétique  $k_g$  pour différentes conditions opératoires.

### 3.5.2 Etude de reproductibilité

Pour déterminer la reproductibilité de nos tests, on a effectué cinq essais dans les mêmes conditions. Ce test permet d'évaluer l'erreur relative dans la détermination de la vitesse de croissance cristalline. Il est effectué dans les conditions suivantes :  $S = 19$ ,  $R=1$ ,  $N = 900 \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Tab. (III-6) : Vitesse de croissance de cinq essais identiques

	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5
$k_g \text{ (m}^7\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)}$	$7,60 \cdot 10^{-9}$	$9,06 \cdot 10^{-9}$	$6,37 \cdot 10^{-9}$	$7,66 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-9}$

Le tableau précédent met en évidence la faible dispersion des mesures. En effet, à partir d'un traitement statistique de ces résultats (test de Student avec une précision de 95%), on constate que la vitesse de croissance peut être calculée avec une incertitude d'environ 20%, ce qui est satisfaisant pour ce type de mesures.

### 3.5.3 Cinétique de croissance pour différentes sursaturations

Le tableau suivant regroupe les valeurs de  $g$  et les valeurs moyennes de  $k_g$  issues des différentes manipulations, ces essais sont réalisés pour  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $R = 1$  et pour les valeurs de sursaturations :  $S = 8, 19$  et  $31$ .

Tab. (III-7) : Paramètres cinétiques pour différentes sursaturations

S	g	$k_g$
8	2	$9,62 \cdot 10^{-9}$
19	2	$7,35 \cdot 10^{-9}$
31	2	$6,40 \cdot 10^{-9}$

Dans les différentes manipulations, on voit que l'ordre reste égal à 2. La faible dispersion des valeurs de  $k_g$  est liée à la gamme restreinte de sursaturation étudiée. A partir de ce tableau, on peut déduire un modèle cinétique global :

$$G = 7,79 \cdot 10^{-9} s^2 \quad (\pm 20\%) \quad \text{Eq. (III-72)}$$

Ou autrement :

$$G = (7,79 \pm 1,56) \cdot 10^{-9} s^2 \quad \text{Eq. (III-73)}$$

On peut exprimer cette vitesse en fonction du rapport de sursaturation.

Sachant que  $S = \frac{s}{\sqrt{K_s}} + 1$ , on trouve :

$$G = (2,76 \pm 0,55) \cdot 10^{-11} (S-1)^2 \quad \text{Eq. (III-74)}$$

### 3.5.4 Influence de la concentration en citrate

Pour étudier l'influence de la concentration en citrate, on a étudié la cinétique de croissance pour quatre concentrations différentes en citrate, le tableau (III-8) regroupe les résultats obtenus :

Tab. (III-8) : Influence de la concentration en citrate sur la constante cinétique  $k_g$

$C_{\text{cit}}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$k_g$ (m <sup>7</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Diminution %
0	$9,58 \cdot 10^{-9}$	****
0,5	$8,57 \cdot 10^{-9}$	11
1	$7,35 \cdot 10^{-9}$	23
1,5	$6,04 \cdot 10^{-9}$	37

Pour les quatre concentrations, on a trouvé que l'ordre cinétique reste constant :  $g=2$ . Ces expériences montrent un léger effet inhibiteur des ions citrate sur la vitesse de croissance cristalline.

### 3.5.5 Influence de la température sur la cinétique de croissance

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de croissance du carbonate de calcium est effectuée entre 10 et 40°C.

Tab. (III-9) : Influence de la température sur les paramètres cinétiques

T (°C)	g	k <sub>g</sub>
10	2	4,87.10 <sup>-9</sup>
20	2	7,35.10 <sup>-9</sup>
30	2	2,34.10 <sup>-8</sup>
40	2	3,38.10 <sup>-8</sup>

Le tableau (III-9) montre que l'ordre cinétique reste le même pour les différentes températures, alors que la constante cinétique est affectée. En effet, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de k<sub>g</sub>. La température influence la vitesse de croissance par l'intermédiaire de l'énergie d'activation. Les coefficients cinétiques suivent une loi de type Arrhenius :

$$k_g = k_{g0} \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right) \quad \text{Eq. (III-75)}$$

E<sub>g</sub> désigne l'énergie d'activation.

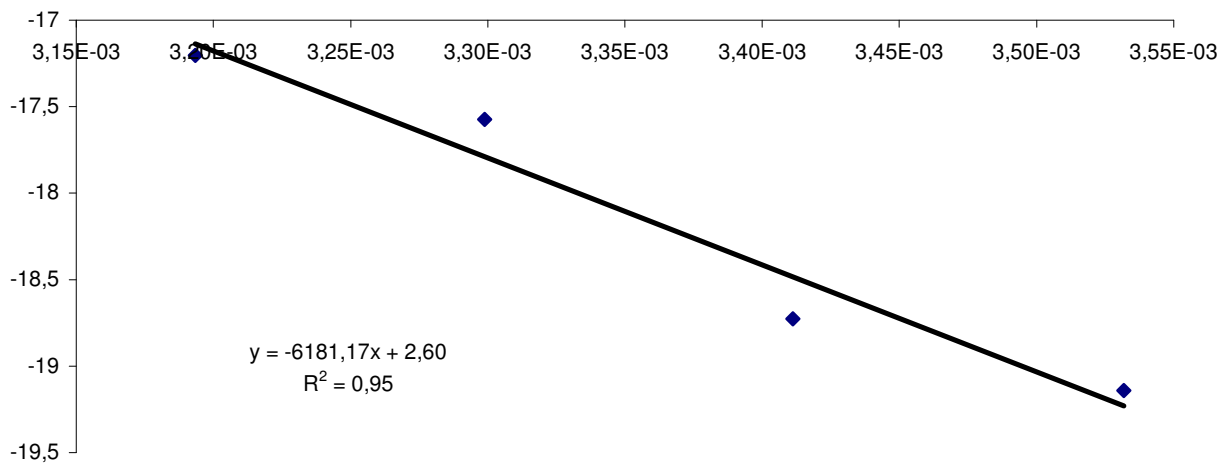


Fig. (III-15) : Variation de la constante cinétique en fonction de la température

A partir de la figure (III-15), on peut déterminer l'expression de k<sub>g</sub> en fonction de la température :

$$k_g = 13,46 \exp\left(\frac{-51390}{RT}\right) \quad \text{Eq. (III-76)}$$

On obtient une énergie d'activation de 51,4 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### 3.5.6 Conditions non stœchiométriques

Le tableau suivant regroupe les valeurs expérimentales de g et de k<sub>g</sub> pour différentes valeurs de R

$$(R = \frac{[Ca^{2+}]_0}{[CO_3^{2-}]_0}).$$



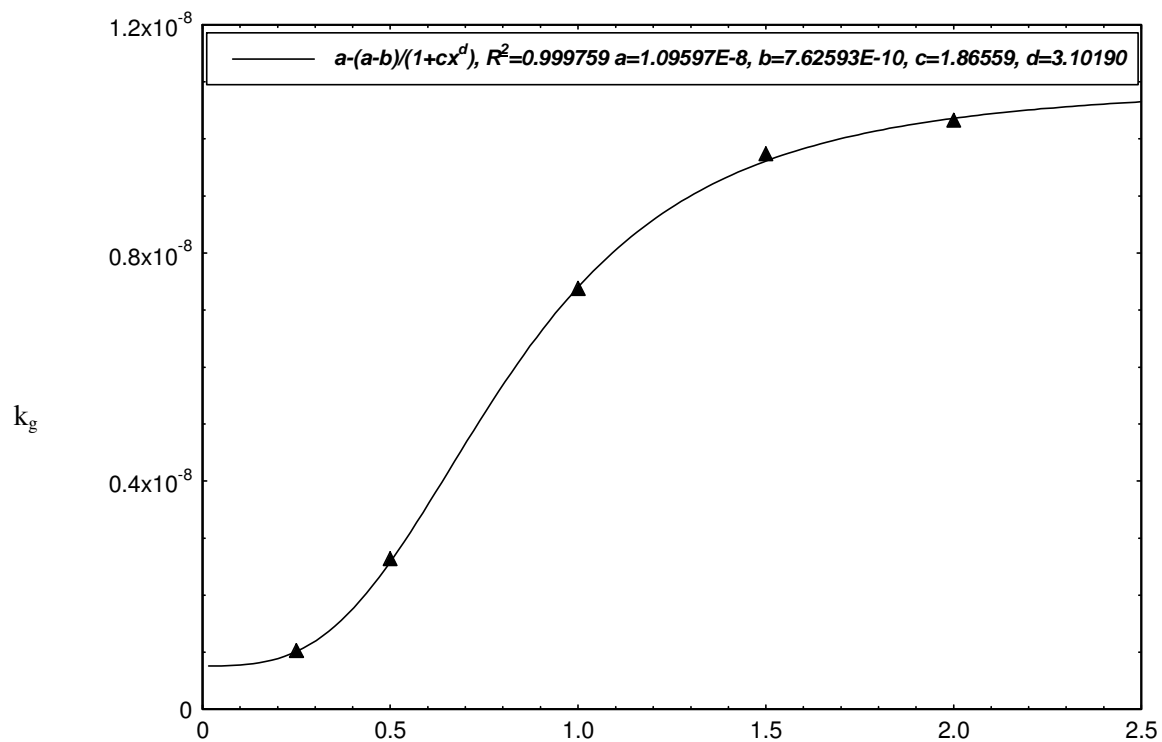
Les concentrations sont choisies de façon à obtenir une sursaturation proche de 19, tout en respectant le rapport R choisi. Tous ces tests sont effectués dans les mêmes conditions (T=20°C, N=900 min<sup>-1</sup>).

Tab. (III-10) : Paramètres cinétiques dans les conditions non stœchiométriques

R	g	k <sub>g</sub>
0,25	2	1,00.10 <sup>-9</sup>
0,5	2	2,61.10 <sup>-9</sup>
1	2	7,35.10 <sup>-9</sup>
1,5	2	9,71.10 <sup>-9</sup>
2	2	10,3.10 <sup>-9</sup>

On voit que l'excès de Ca<sup>2+</sup> entraîne une augmentation de la vitesse de croissance, tandis qu'un défaut de Ca<sup>2+</sup> entraîne une diminution de la vitesse de croissance. Ce type de variation peut être décrit par des relations du type : (Churchill et Usagi, 1972, 1974)

$$k_g = k_{g,\infty} - \frac{k_{g,\infty} - k_{g,0}}{1 + aR^b} \quad \text{Eq. (III-77)}$$



$$R = \frac{[Ca^{2+}]_0}{[CO_3^{2-}]_0}$$

Fig. (III-16) : Variation de la constante cinétique k<sub>g</sub> en fonction du rapport R (calcium/carbonate)

Ainsi, on peut écrire l'expression suivante :

$$k_g = 1,096 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1,020 \cdot 10^{-8}}{1 + 1,867 \cdot R^{0,302}} \quad \text{Eq. (III-78)}$$

### 3.6. Interprétation des résultats

Les expériences ont mis en évidence un ordre 2, il convient de vérifier que l'on est bien en régime chimique. Il est intéressant de calculer le nombre de Damköhler, ainsi que le facteur d'efficacité  $\eta$ , afin de comparer la constante cinétique correspondante à un régime diffusionnel à la constante mesurée expérimentalement. Pour un ordre cinétique d'intégration de valeur 2, la vitesse de croissance cristalline du carbonate de calcium est exprimée par la relation suivante :

$$G = k_g s^2 \quad \text{Eq. (III-79)}$$

$$= k_g \left( \sqrt{\gamma^{\pm 2} [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} - \sqrt{K_s} \right)^2 \quad \text{Eq. (III-80)}$$

$$= k_g \gamma^{\pm 2} \left( \sqrt{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} - \sqrt{\frac{K_s}{\gamma^{\pm 2}}} \right)^2 \quad \text{Eq. (III-81)}$$

Généralement, la concentration à l'interface solution - cristal est différente de la concentration en solution, pour cette raison, la vitesse de croissance cristalline peut être exprimée par les relations suivantes :

$$G = k_g \gamma^{\pm 2} (C_i - C_{eq})^2 \quad \text{Eq. (III-82)}$$

avec  $C_i$  : concentration à l'interface solution cristal

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre

$$G = \frac{k_d \phi_s M_c}{3 \phi_v \rho} (C_{sol} - C_i) \quad \text{Eq. (III-83)}$$

$$= K_{dif} (C_{sol} - C_i) \quad \text{Eq. (III-84)}$$

avec  $K_{dif}$  : constante cinétique du régime diffusionnel

$C_{sol}$  : concentration au sein de la solution

La différence  $C_i - C_{eq}$  est facilement déterminée par l'équation :

$$k_g \gamma^{\pm 2} (C_i - C_{eq})^2 = K_{dif} (C_{sol} - C_i) \quad \text{Eq. (III-85)}$$

La manière la plus simple pour résoudre cette équation est la suivante :

$$k_g \gamma^{\pm 2} (C_i - C_{eq})^2 = K_{dif} (C_{sol} - C_{eq}) + K_{dif} (C_{eq} - C_i) \quad \text{Eq. (III-86)}$$

D'où

$$k_g \gamma^{\pm 2} (C_i - C_{eq})^2 + K_{dif} (C_i - C_{eq}) - K_{dif} (C_{sol} - C_{eq}) = 0 \quad \text{Eq. (III-87)}$$

et

$$C_i - C_{eq} = \frac{-K_{dif} + \sqrt{K_{dif}^2 + 4K_{dif}k_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})}}{2k_g \gamma^{\pm 2}} \quad \text{Eq. (III-88)}$$

En remplaçant l'expression de  $(C_i - C_{eq})$  dans l'équation (III-82), la vitesse de croissance sera :

$$G = \frac{\left[ -K_{dif} + \sqrt{K_{dif}^2 + 4K_{dif}k_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})} \right]^2}{4k_g \gamma^{\pm 2}} \quad \text{Eq. (III-89)}$$

De la même façon, le facteur d'efficacité sera :

$$\eta = \frac{k_g \gamma^{\pm 2} (C_i - C_{eq})^2}{k_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})^2} = \frac{(C_i - C_{eq})^2}{(C_{sol} - C_{eq})^2} \quad \text{Eq. (III-90)}$$

$$\eta = \left[ \frac{-K_{dif} + \sqrt{K_{dif}^2 + 4K_{dif}k_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})}}{2k_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})} \right]^2 \quad \text{Eq. (III-91)}$$

Le nombre de Damköhler est défini comme suit :

$$Da = \frac{K_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})^2}{K_{dif} (C_{sol} - C_{eq})} = \frac{K_g \gamma^{\pm 2} (C_{sol} - C_{eq})}{K_{dif}} \quad \text{Eq. (III-92)}$$

En remplaçant  $Da$  dans l'équation (III-92), on obtient :

$$\eta = \left[ \frac{-Da}{2} + \sqrt{\frac{1}{4Da^2} + \frac{1}{Da}} \right]^2 \quad \text{Eq. (III-93)}$$

### 3.6.1 Détermination de $k_d$

La constante cinétique en régime diffusionnel est reliée au coefficient de transfert  $k_d$ , qui peut être calculé par la formule d'Armenante et Kirwan (1989) :

$$\frac{k_d L}{D} = 2 + 0,52 \left( \frac{L^{\frac{4}{3}} \varepsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu} \right)^{0,52} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{0,3} \quad \text{Eq. (III-94)}$$

Avec

D : Coefficient de diffusion

$\bar{\varepsilon}$  : Puissance moyenne dissipée (équation (III-2))

$\nu$  : Viscosité cinématique

Le coefficient de diffusion  $k_d$  peut être exprimé comme suit :

$$k_d = \frac{D}{L} \left( 2 + 0,52 \left( \frac{L^{\frac{4}{3}} \varepsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu} \right)^{0,52} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{0,3} \right) \quad \text{Eq. (III-95)}$$

$$= aL^{-1} + bL^{-0,31} \quad \text{Eq. (III-96)}$$

### 3.6.2 Détermination de la taille caractéristique moyenne $L_m$

La consommation de matière lors de la croissance peut être exprimée par les relations suivantes :

$$\frac{dm}{dt} = k_d S \Delta C = \Delta C \phi_s \int_0^{\infty} (aL^{-1} + bL^{-0,31}) L^2 n(L) dL \quad \text{Eq. (III-97)}$$

$$= \int_0^{\infty} k_d \Delta C \phi_s L^2 n(L) dL \quad \text{Eq. (III-98)}$$

$$= \Delta C \phi_s (a m_1 + b m_{1,69}) \quad \text{Eq. (III-99)}$$

Si on raisonne sur des grandeurs moyennes ( $\bar{m}, L_m, \bar{K}_d$ ), on obtient :

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = \bar{K}_d S \Delta C = \bar{K}_d \Delta C \phi_s L_m^2 \int_0^{\infty} n(L) dL = (a L_m^{-1} + b L_m^{-0,31}) \Delta C \phi_s L_m^2 m_0 \quad \text{Eq. (III-100)}$$

$$= (a L_m^{-1} + b L_m^{-0,31}) \Delta C \phi_s m_0 \quad \text{Eq. (III-101)}$$

En résolvant les deux équations (III-100) et (III-101), on peut obtenir la valeur de  $L_m$  :

$$a L_m^{-1} + b L_m^{-0,31} = a \frac{m_1}{m_0} + b \frac{m_{1,69}}{m_0} \quad \text{Eq. (III-102)}$$

### 3.6.3 Détermination du coefficient de diffusion du $\text{CaCO}_3$

La diffusivité d'un électrolyte  $A_m^z B_{v_2}^z$  est donnée par la loi de Nernst :

$$D = \frac{RT}{F^2} \left[ \frac{(v_1 + v_2)(\lambda_1^0 \times \lambda_2^0)}{v_1 z (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)} \right] \quad \text{Eq. (III-103)}$$

Avec :  $v_1, v_2$  : nombre de cations et d'anions libérés par la dissolution d'une molécule d'électrolyte.

$z$  : charge de chaque ion

$F$  : nombre de Faraday

$\lambda_1^0, \lambda_2^0$  : conductivité de chaque ion

A  $T = 20^\circ\text{C}$ , on trouve  $D = 7,49 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

### 3.6.4 Mécanisme de croissance

La viscosité cinématique est assimilée à celle de l'eau et la puissance dissipée est estimée à 1,82 W/kg.

Ainsi, on trouve  $k_d \approx 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pour un coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\text{CaCO}_3}^\pm$  de 0,6 : on trouve un nombre de Damköhler  $Da$  de l'ordre de 0,012 et un facteur d'efficacité  $\eta$  de l'ordre de 0,978.

Ainsi, on peut affirmer que la croissance est contrôlée par l'intégration du réseau cristallin.

### 3.7. Comparaison avec les résultats de la littérature

L'ordre cinétique de croissance de la calcite déterminé au cours de ce travail est en accord avec les valeurs déterminées par plusieurs travaux. En effet, Koutsoukos (1991), Dalas (2001), Söhnel (1982), Dawe (1997), Christoffersen (1990), Kralj (1997), Tai (1993)... ont trouvé la même valeur :  $g=2$ . De même, la valeur de la constante cinétique  $k_g$  est proche des valeurs de la littérature.

$$k_g = 2,76 (\pm 0,33) 10^{-11} \text{ m.s}^{-1} \quad \text{Eq. (III-104)}$$

La valeur déterminée par Tai est  $k_g = 4,18 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ . Pour Gomez-Morales (1996)  $k_g$  est de l'ordre de  $4,05 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ .

Si on compare ces valeurs à la valeur déterminée en absence de citrate ( $k_g = 3,40 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ ) on trouve que l'écart entre ces valeurs est minime.

Les valeurs de l'énergie d'activation proposées dans la littérature sont nombreuses :

$$E_g = 55,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Kralj 1997)} ; E_g = 46,9 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Dawe 1997)} ; E_g = 46 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Koutsoukos 1991)}$$

On voit que ces valeurs sont proches de la valeur obtenue :  $E_g = 51,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cet accord entre les valeurs met en évidence la qualité de la méthode utilisée dans ce travail.

Lors de l'étude de l'effet de la variation du rapport calcium/carbonate sur la vitesse de croissance, on a trouvé que l'excès de calcium entraîne une augmentation de la vitesse et que son défaut par rapport au carbonate la diminue. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Gomez-Morales (1996).

La réduction de la vitesse de croissance du carbonate de calcium en présence de citrate est observée dans d'autres études. En effet, une étude faite par Meyer (1984) sur plusieurs types d'impuretés a montré le même résultat. Selon Meyer, une concentration de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en citrate entraîne une diminution de 20% sur le taux de croissance de la calcite.

Koutsoukos (1991) rapporte aussi que la présence des additifs entraîne la diminution des vitesses de croissance. Selon cet auteur, ceci est dû à l'adsorption de ces impuretés sur les sites actifs de croissance à la surface de la calcite.

## 4. CONCLUSION DU CHAPITRE III

Au cours de ce travail, nous avons développé une nouvelle méthodologie permettant de calculer simultanément les cinétiques de nucléation de plusieurs polymorphes. Cette méthode permet de mieux comprendre la génération simultanée des polymorphes thermodynamiquement stable et instable. Les lois cinétiques correspondant aux mécanismes de nucléation : homogène et hétérogène ont été déterminées pour deux polymorphes du carbonate de calcium : calcite et aragonite. Nous avons aussi étudié la croissance du polymorphe le plus stable du carbonate de calcium (calcite) en milieu citrate. Cette étude est réalisée en suivant une méthode développée au LSGC basée sur

l'évaluation du taux de croissance d'une quantité importante de cristaux par suivi conductimétrique. Au cours de cette étude, on a tenu compte des équilibres thermodynamiques dus aux réactions de complexation.

Les résultats obtenus montrent que le mécanisme de croissance cristalline de la calcite présente un ordre 2 avec une constante cinétique de l'ordre de  $7,79 \cdot 10^{-9} \text{ m}^7 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et que la vitesse de croissance cristalline est profondément modifiée dans des conditions non stœchiométriques. Cette étude a permis d'analyser l'influence des paramètres opératoires (température, sursaturation...) sur le taux de croissance. Enfin, cette étude nous a permis de déterminer les lois cinétiques de nucléation et de croissance d'un composé modèle nécessaires à la modélisation des opérations industrielles et en particulier la précipitation de la calcite en réacteur à lit fluidisé.

## NOMENCLATURE ET NOTATIONS

a	: Activité de l'espèce chimique	(mol.m <sup>-3</sup> )
A	: Surface	(m <sup>2</sup> )
B	: Paramètre cinétique	(J)
C <sub>cristaux</sub>	: Concentration	(mol.m <sup>-3</sup> )
C	: Concentration en ions Ca <sup>2+</sup>	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>0</sub>	: Concentration en ions Ca <sup>2+</sup> à l'état initial	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>eq</sub>	: Concentration en ions Ca <sup>2+</sup> à l'équilibre	(mol.m <sup>-3</sup> )
d	: Diamètre de l'agitateur	(m)
d <sub>4,3</sub>	: Taille moyenne en volume	(m)
D	: Diffusivité	(m <sup>2</sup> /s)
Da	: Nombre de Damköhler	(-)
E <sub>d</sub> , E <sub>g</sub>	: Energie d'activation	(J.mol <sup>-1</sup> )
F	: Flux de transfert de matière	(mol.s <sup>-1</sup> )
g	: Ordre cinétique de croissance cristalline	(-)
g(L,t)	: fonction de distribution volumique	(m <sup>-1</sup> )
G	: Vitesse de croissance cristalline	(m.s <sup>-1</sup> )
ΔG	: Energie libre	(J)
I	: Force ionique	(mol.m <sup>-3</sup> )
J <sub>s</sub>	: Fréquence de nucléation secondaire	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
k <sub>B</sub>	: Constante de Boltzmann	(J.K <sup>-1</sup> )
k <sub>d</sub>	: Coefficient de transfert global de matière	(m.s <sup>-1</sup> )
k <sub>g</sub>	: Constante cinétique de croissance cristalline	(m <sup>7</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
K <sub>sp</sub>	: Produit de solubilité	(mol <sup>2</sup> .L <sup>-2</sup> )
L	: Taille de la particule	(m)
$\bar{L}$	: Taille moyenne	(m)
m <sub>n</sub>	: Moment d'ordre n de la distribution	(m <sup>n-3</sup> )
m <sub>s</sub>	: masse des cristaux par unité de volume	(kg.m <sup>-3</sup> )
M <sub>c</sub>	: Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
M <sub>S</sub>	: Concentration de cristaux en suspension	(kg.m <sup>-3</sup> )
N	: Vitesse d'agitation	(s <sup>-1</sup> )
N <sub>i</sub>	: Nombre de particules de taille [taille i; taille i+1]	(m <sup>-3</sup> )
N <sub>p</sub>	: Nombre de puissance du mobile d'agitation	(-)
n	: Nombre de particules par unité de volume et par unité de temps	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
N <sub>A</sub>	: Nombre d'Avogadro (6.02 .10 <sup>23</sup> )	(mol <sup>-1</sup> )
r	: Rayon de la particule	(m)
R	: Constante des gaz parfaits	(J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
R <sub>N</sub>	: Vitesse de nucléation	(mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
s	: Sursaturation absolue	(mol.m <sup>-3</sup> )
S	: Rapport de sursaturation	(-)
Sr	: Sursaturation relative	(-)
t	: Temps	(s)
t <sub>mél</sub>	: Temps de mélange	(s)
t <sub>ind</sub>	: Temps d'induction	(s)
T	: Température	(K)
V <sub>dil</sub>	: Volume de dilution	(m <sup>3</sup> )
V <sub>tube</sub>	: Volume du tube de nucléation	(m <sup>3</sup> )
z	: Charge de l'ion	(-)

Lettres grecques :

$\varepsilon$	: Puissance dissipée	(W.kg <sup>-1</sup> )
$\Phi = \varepsilon / \bar{\varepsilon}$	: Coefficient de proportionnalité	(-)
$\lambda$	: Conductivité ionique	(m <sup>2</sup> .kmol <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup> )
$\gamma$	: Tension superficielle	(J.m <sup>-2</sup> )
$\gamma_{\pm}$	: Coefficient d'activité	(-)
$\phi_s$	: Facteur de forme surfacique	(-)
$\phi_v$	: Facteur de forme volumique	(-)
$\mu$	: Potentiel chimique	(J)
$\mu$	: Viscosité	(Pa.s)
$\nu$	: Viscosité cinématique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\rho$	: Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\lambda$	: conductivité molaire	(Sm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )

Indices ou Exposants :

critique	: Etat critique
eq	: Solution saturée
*	: Etat d'équilibre
sursaturée	: Solution sursaturée



*PRECIPITATION DU CARBONATE DE  
CALCIUM DANS LE REACTEUR A LIT  
FLUIDISE*

## 1. INTRODUCTION

La fluidisation est un procédé industriel dans lequel des particules solides sont mises en suspension par un fluide en circulation, ce qui implique une augmentation de la surface de transfert solide-fluide par rapport aux lits fixes. Les différentes phases sont en mouvement continu, ce qui améliore les coefficients de transfert convectif. De par ces différents avantages, la fluidisation est utilisée dans de nombreux domaines industriels : la chimie, la pétrochimie, la métallurgie, la biochimie, l'agroalimentaire, le traitement des déchets... Ses applications sont nombreuses et variées : enrobage de particules, séchage, chaudière à lits fluidisés, cristallisation, craquage catalytique, précipitation...

Différents types de fluidisation peuvent être distingués selon les phases en présence : les fluidisations liquide-solide, gaz-solide et gaz-liquide-solide. Cette technologie des lits fluidisés peut être utilisée en cristallisation et en précipitation.

Les cristallisoirs à lit fluidisé (type Krystal-Oslo, DTB) ont fait l'objet d'un grand intérêt depuis plusieurs années. Néanmoins, les précipiteurs à lit fluidisé n'ont pas connu le même essor, le nombre de publications dans ce domaine est faible sans commune mesure avec les publications relatives à la cristallisation dans un lit fluidisé.

Dans un procédé de précipitation, le produit est caractérisé par sa morphologie, structure, granulométrie, surface spécifique, volume poreux, taille des pores, cristallinité, pureté... Ces propriétés sont liées d'une façon étroite aux fonctions d'usages et sont définies à l'avance. La production des solides divisés à propriété contrôlée est conditionnée par la maîtrise du procédé de précipitation. D'une part, le procédé regroupe plusieurs paramètres importants à savoir le mélange, l'hydrodynamique, la cinétique... Le mélange des phases et leur mise en contact constituent l'étape limitante et demeurent une problématique de l'ingénieur procédé en raison de la rapidité des phénomènes en précipitation. Les problèmes liés à l'hydrodynamique se traduisent par une distribution de sursaturation au niveau du réacteur et expliquent la difficulté de maîtriser la forme et la granulométrie des cristaux obtenus. D'autre part, la formulation utilisée permet de fixer la nature des réactifs mis en jeu et les conditions de température et de pH. Son choix est déterminant pour orienter la forme de la phase cristalline à produire.

Une étude du mélange des réactifs au sein du lit a été entreprise via une réaction de décoloration acide base afin de déterminer l'influence de plusieurs paramètres opératoires comme la granulométrie de la phase solide, la vitesse du fluide et la teneur en solide sur les caractéristiques du mélange (micro et macromélange).

Notre travail a porté aussi sur l'étude de la précipitation du carbonate de calcium dans un réacteur à lit fluidisé. Les expériences ont été effectuées en présence d'une charge solide conséquente permettant de diminuer la sursaturation et de favoriser la croissance cristalline. La distribution granulométrique à la

sortie du lit et à différents endroits de la zone de classification a été analysée. Enfin, on a déterminé la capacité maximale du précipiteur à lit fluidisé étudié.

## **2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Les expériences sont réalisées dans un réacteur à lit fluidisé de volume total 10 L (voir fig. (IV-1)). Le réacteur est constitué de deux zones : une zone de fluidisation cylindrique (partie inférieure) de diamètre 100 mm et une zone de décantation cylindro-conique (partie supérieure) de diamètre 200 mm. Ce pilote de 10 litres, équipé de capteurs de pression pour les mesures des pressions différentielle et statique, de sondes conductimétriques pour la DTS et de deux électrovannes pour la récupération des particules, est conçu selon le fonctionnement indiqué par la figure (IV-1). Le pilote est relié à un ordinateur pour l'acquisition automatique des données. Deux parties transparentes en verre et plexiglas sont employées pour visualiser la dynamique du processus de mélange.

Les différents éléments de l'installation sont :

- Une partie supérieure de diamètre 0,2 m permet la clarification du précipité et comporte trois sorties pour l'évacuation des solutions par surverse.
- Une partie inférieure de diamètre 0,1 m est considérée pour la précipitation du produit.
- Une partie conique fait la jonction entre les deux parties cylindriques précédentes.
- Deux sorties en bas, commandées par deux électrovannes permettant leurs ouverture et fermeture automatiques. Ces deux sorties sont conçues pour la récupération du précipité.
- La colonne est munie d'une échelle graduée pour faciliter la mesure de la hauteur du lit.
- Deux pompes péristaltiques alimentent en continu les fluides réactifs dans le réacteur avec le même débit, qui peut varier de 10 à 100 L/h pour chaque solution.
- Une pompe de recyclage peut être utilisée pour faciliter la fluidisation des particules dans le cas d'un débit d'alimentation faible.
- Quatre rotamètres sont utilisés pour mesurer les débits de recyclage et des réactifs.
- Quatre bacs, de 300 l chacun, sont utilisés pour la préparation des solutions réactives.
- Deux pompes sont utilisées pour relier les solutions d'un bac à l'autre afin d'assurer une alimentation en continu.

Toute l'installation est supportée à l'aide d'un châssis sur des roues pour faciliter le déplacement du pilote.

Dans la partie cylindrique supérieure, le liquide décanté de la surverse peut être partiellement recyclé, si nécessaire, via une boucle externe, pour être réinjecté en partie basse du réacteur au travers d'un dispositif de distribution adapté afin d'assurer une fluidisation homogène. Une fraction de la surverse est extraite du système, afin de maintenir un volume constant dans le réacteur. Au fur et à mesure de la précipitation, les particules grossissent et finissent par atteindre une taille suffisante pour sédimenter, elles sont soutirées en fond de réacteur via une vanne électro-magnétique.

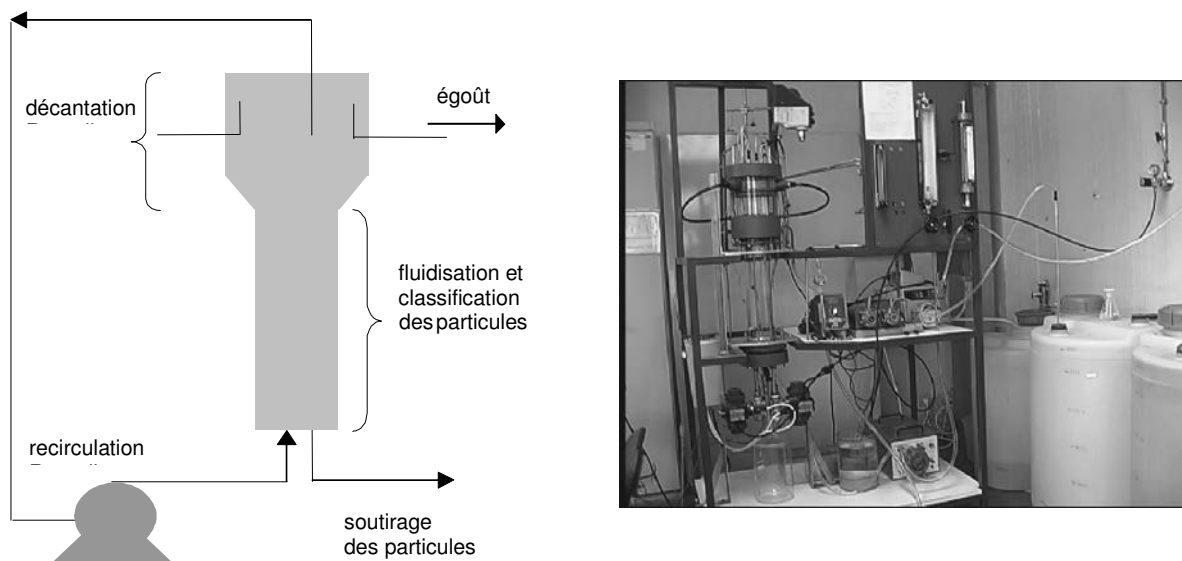


Fig. (IV-1) : Dispositif expérimental (à gauche schéma de principe et à droite photo)

### 3. HYDRODYNAMIQUE DE LA FLUIDISATION

Cette partie est dédiée à la caractérisation de l'hydrodynamique de la fluidisation, en étudiant l'influence de plusieurs paramètres opératoires comme la granulométrie, la vitesse du fluide et la teneur en solide sur les caractéristiques du mélange (micro et macromélange) et d'autres grandeurs du lit comme l'expansion. Cette partie rendra compte de l'influence du diamètre des particules et de leurs pourcentages massiques ou volumiques sur la porosité et la vitesse minimale de fluidisation. En plus, l'étude de l'expansion du lit permettra d'estimer la vitesse terminale de chute et l'indice  $n$  de fluidisation.

#### 3.1. Microbilles utilisées

Ces sont des billes de verre formées essentiellement de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ . Elles sont sphériques, possèdent une forte résistance à l'écrasement. Les propriétés de ces billes sont représentées dans le tableau suivant :

Tab. (IV-1) : Propriétés des billes

Densité ( $\text{kg/m}^3$ )	Indice de réfraction	Point de ramollissement	Conductivité thermique (W/mK)
2500	1,51	> 680° C	0,837 à 0° C 1,507 à 500° C

### 3.2. Mode opératoire

Pour un pourcentage massique (ou volumique) donné correspondant à une fraction de microbilles, le même protocole expérimental sera appliqué :

- On prépare une masse  $m$  de microbilles à l'aide d'une balance, ces microbilles sont lavées et rincées plusieurs fois : le liquide surnageant les microbilles qui sédimentent est éliminé (ce qui permet d'éliminer les fines microbilles)
- On remplit une partie du lit avec de l'eau, on verse la masse précédente, puis on complète avec de l'eau.
- Une fois le lit sédimenté, la manipulation est lancée. A chaque fois, on augmente le débit, on mesure la hauteur du lit correspondante.

Chaque expérience est répétée deux fois par souci de reproductibilité. Les pourcentages massiques étudiés pour chaque plage granulométrique de microbilles sont : 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50%.

### 3.3. Résultats et exploitation

Les courbes suivantes (figures IV-2 à IV-5) représentent la variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement.

On peut observer que chaque courbe est divisée en trois parties : pour les faibles débits, la hauteur reste constante et le lit reste fixe ; en augmentant le débit, la hauteur commence à augmenter rapidement et la pente de la courbe n'est plus horizontale, dans ce cas le lit devient mobile ; pour des débits plus importants, la hauteur du lit tend à se stabiliser de nouveau et le lit reste mobile. Toute la colonne est remplie de billes qui commencent à se diriger vers la surverse. Cette tranche ne paraît pas dans toutes les courbes et notamment pour les billes des diamètres plus importants (200-300  $\mu\text{m}$ ) qui demandent des débits forts pour être entraînées.

Lorsque le débit augmente jusqu'à une certaine vitesse, des frémissements commencent à apparaître au sein du lit et le point qui relie les deux tranches de la courbe correspond à la limite entre le lit fixe et le lit fluidisé : c'est le minimum de fluidisation. Quand la vitesse du liquide devient plus importante que la vitesse au minimum de fluidisation, la hauteur du lit augmente avec le débit. En effet, la distance moyenne entre chaque particule augmente, les particules sont mises en suspension par le liquide et la porosité du lit augmente rapidement. Lorsque le débit devient très important et que la vitesse du liquide devient supérieure à la vitesse terminale de chute des particules, celles-ci sont entraînées par le liquide hors de la colonne de fluidisation.

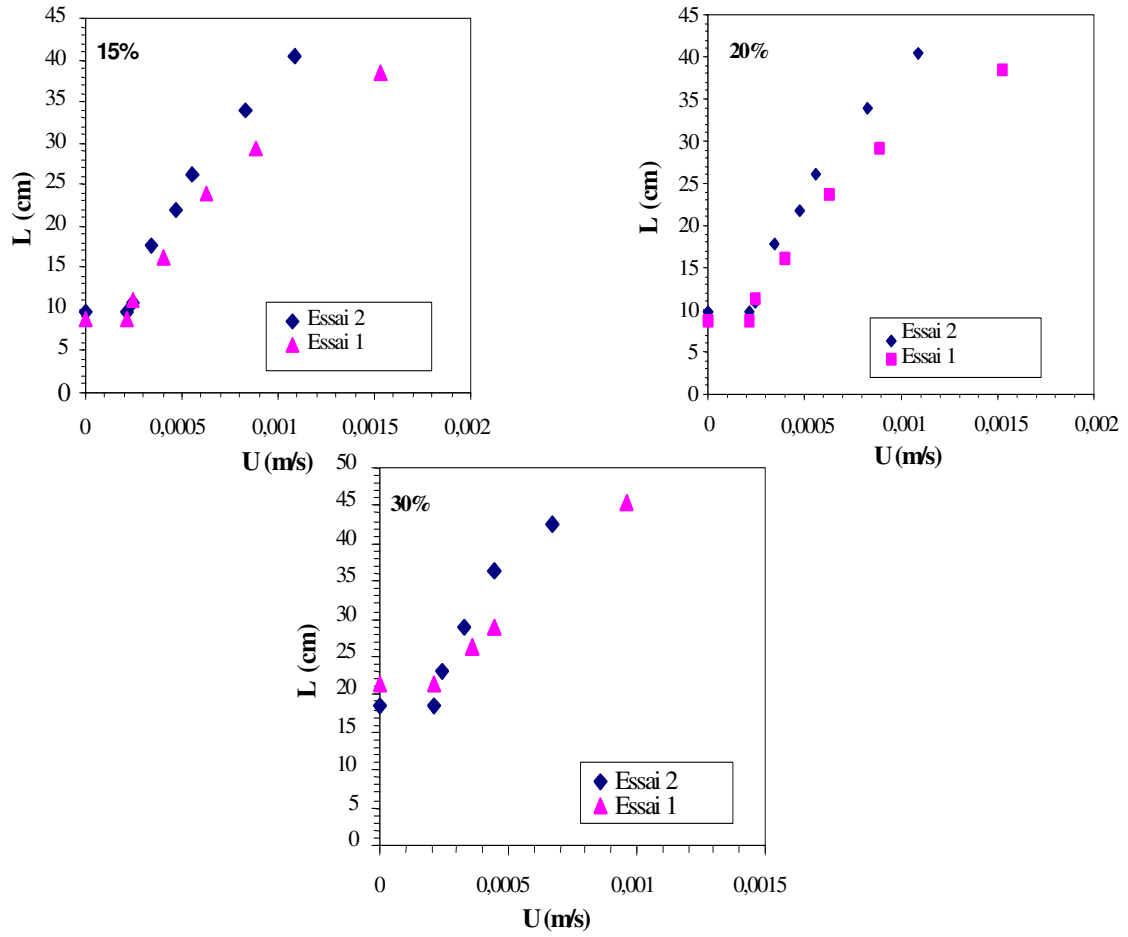


Fig. (IV-2) : Variation de la hauteur du lit  $L$  en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre  $0-50 \mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques

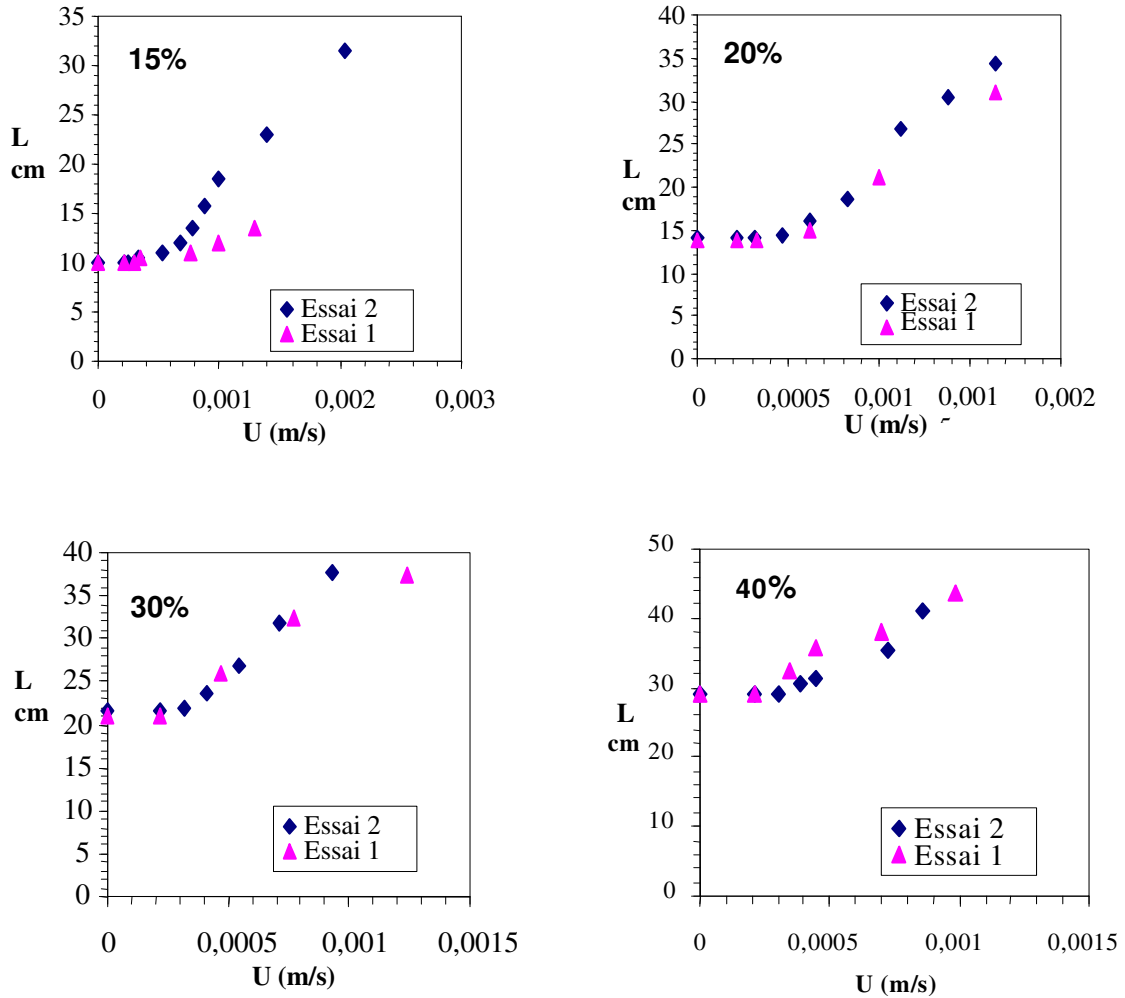


Fig. (IV-3) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 50-105  $\mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques

Dans la plupart des courbes, on a obtenu une bonne reproductibilité et les courbes de deux essais différents sont presque confondues. Une légère différence est observée dans quelques cas et surtout pour les billes de faible diamètre et petits pourcentages massiques. Dans ces cas, il est indispensable, dans chaque essai, de laisser le temps nécessaire pour que les billes se tassent bien dans le lit et la porosité se stabilise.

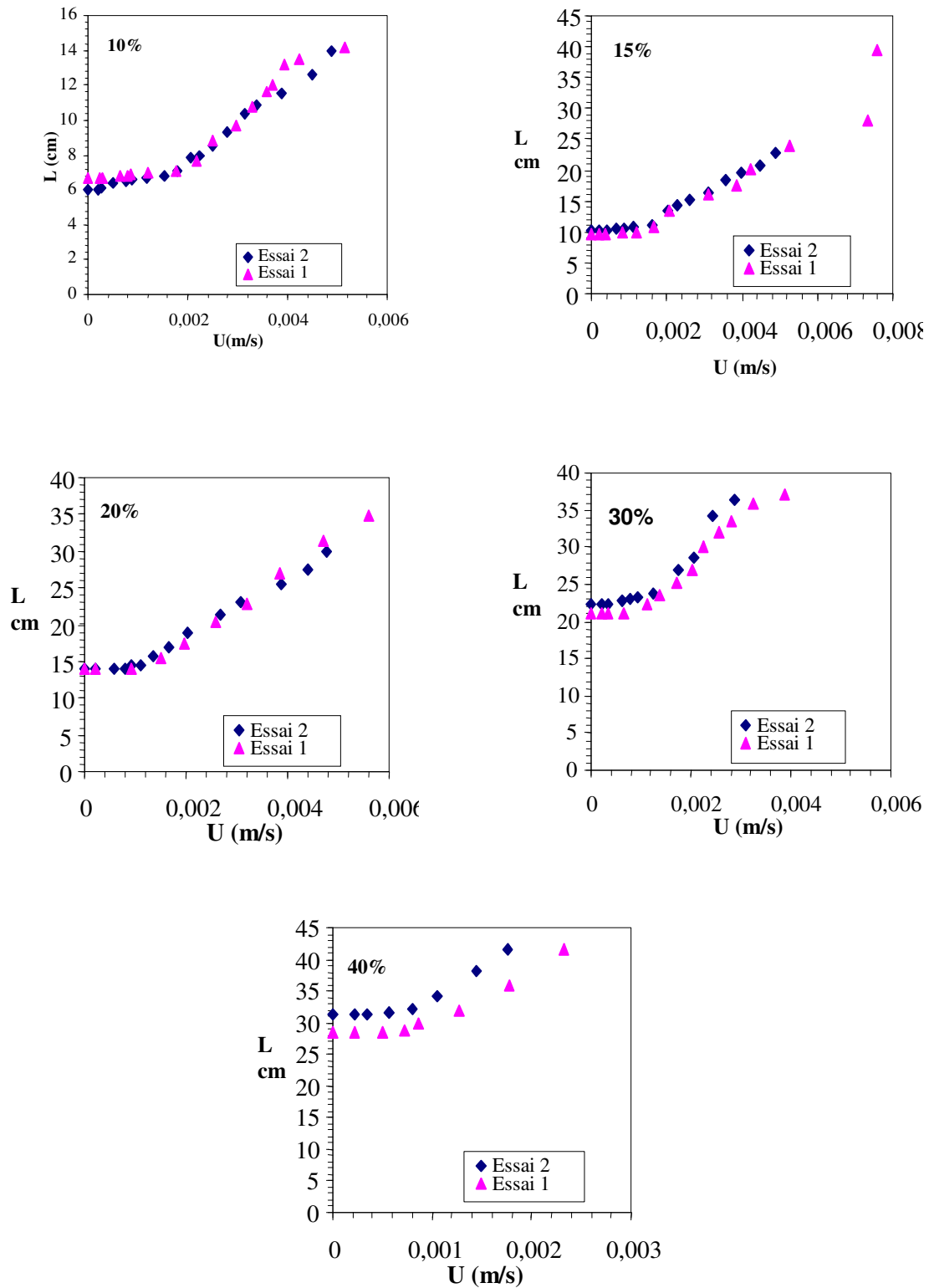


Fig. (IV-4) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 105-200  $\mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques



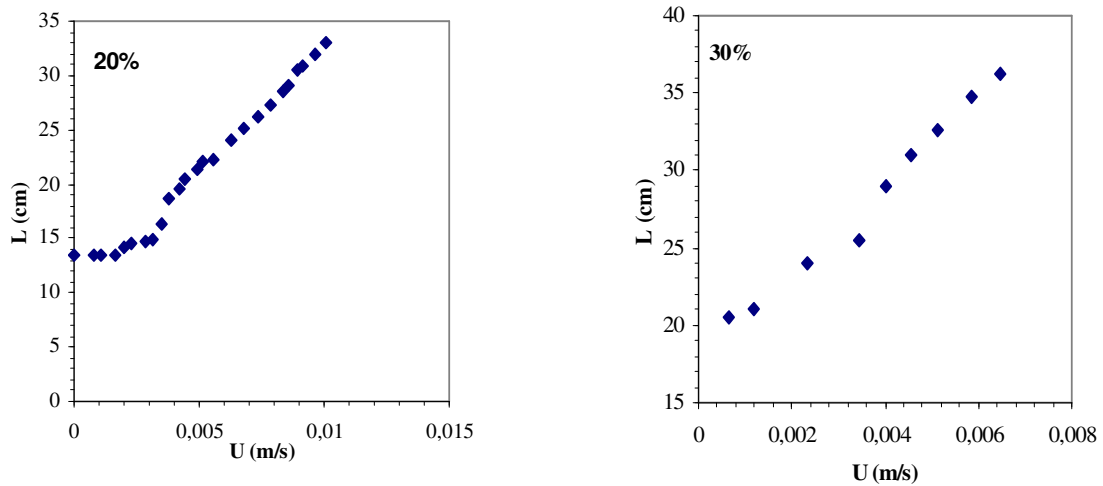


Fig. (IV-5) : Variation de la hauteur du lit en fonction de la vitesse d'écoulement pour des billes de diamètre 200-300  $\mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques

Pour les billes de diamètre 200-300  $\mu\text{m}$ , un seul essai est effectué en raison d'un problème technique au niveau des électrovannes. On peut extraire de ces courbes la vitesse minimale de fluidisation. La vitesse terminale de chute peut être calculée à partir de la loi d'expansion.

Les courbes suivantes représentent la variation de la vitesse d'écoulement de l'eau en fonction de la porosité du lit sous leurs formes logarithmiques.

La variation du  $\text{Ln}(U)$  en fonction de  $\text{Ln}(\varepsilon)$  suit quasiment des droites affines. Ce résultat vérifie bien la loi d'expansion du lit. Pour la même coupe granulométrique, les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont presque identiques. En augmentant le diamètre des billes, la pente de la droite augmente et l'ordonnée à l'origine diminue mais avec un signe négatif.

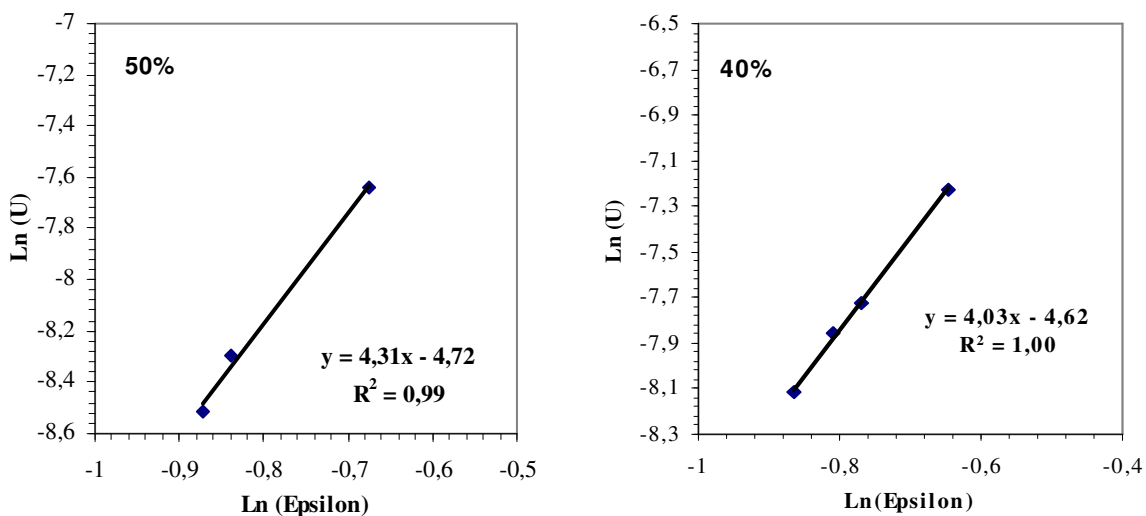


Fig. (IV-6) :  $\text{Ln}(U) = f(\text{Ln}(\varepsilon))$  pour des billes de diamètre 50-105  $\mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques

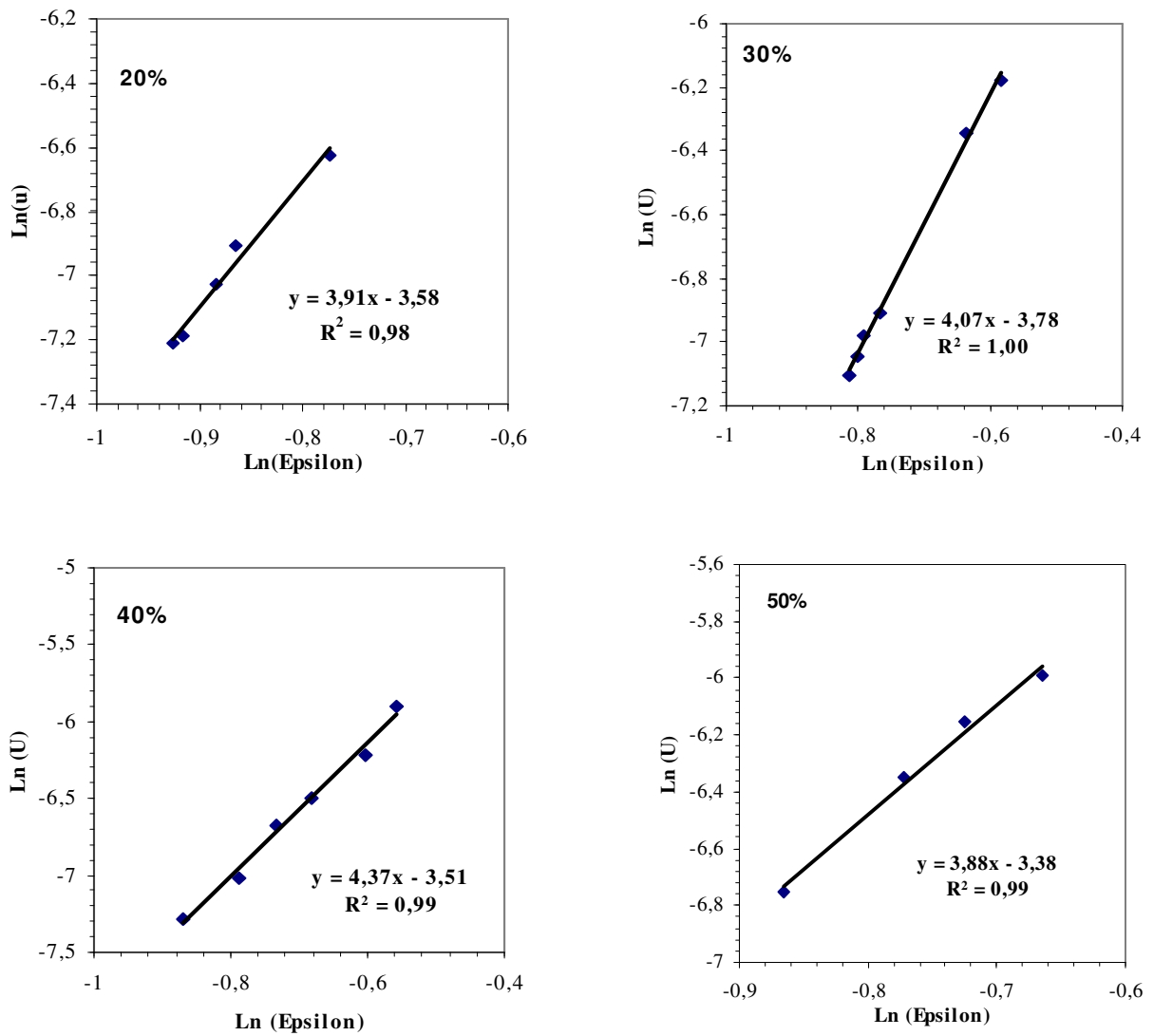


Fig. (IV-7) :  $\text{Ln}(U) = f(\text{Ln}(\epsilon))$  pour des billes de diamètre 105-200  $\mu\text{m}$  à différents pourcentages massiques

Pour chaque classe de microbilles, la vitesse terminale de chute est constante en fonction du pourcentage massique dans le lit. Cette vitesse augmente lorsque les diamètres des billes deviennent de plus en plus importants.

La légère différence de la valeur de  $U_t$  (calculée en utilisant les équations de Richardson et Zaki – voir Chapitre I-2) pour les différents pourcentages massiques est due aux erreurs de mesures et au facteur de forme. On peut prendre une valeur moyenne pour chaque type des billes.

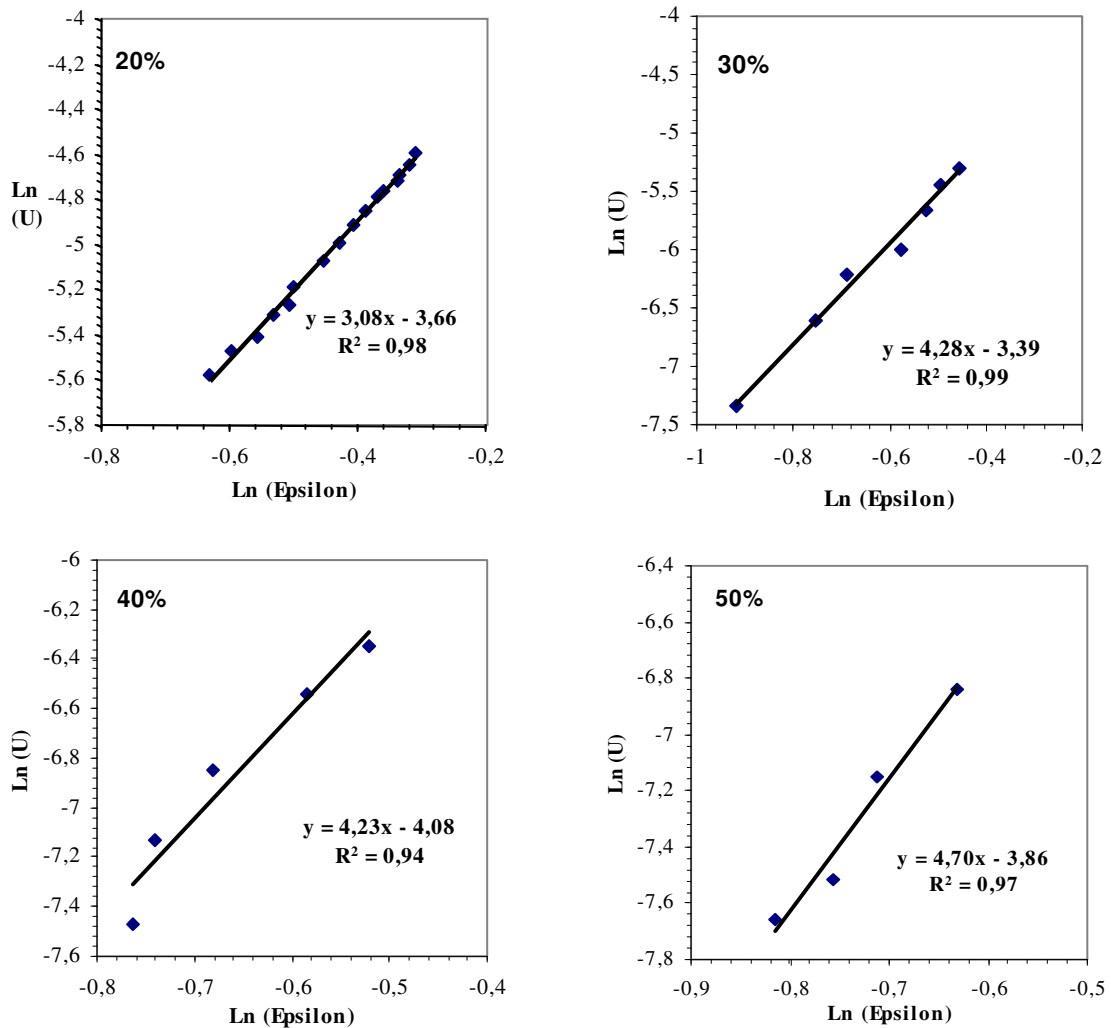


Fig. (IV-8) :  $Ln(U) = f(Ln(\epsilon))$  pour des billes de diamètre 200-300  $\mu m$  à différents pourcentages massiques

Pour les faibles pourcentages massiques de 10 et 20 %, on a remarqué l'existence d'une zone de turbulence sur une hauteur voisine de celle du lit conduisant à une fluidisation non homogène. En ayant un pourcentage massique de solide de 30, 40 à 50%, la fluidisation est plus homogène : une petite couche de solide au fond de la colonne permet de bien répartir les courants de liquide.

On peut tirer de ces courbes, la vitesse minimale de fluidisation, la vitesse terminale de chute (à partir de l'ordonnée à l'origine) et la loi d'expansion du lit fluidisé.

Ces paramètres sont quasiment constants en fonction du pourcentage massique des billes et ne varient qu'avec le diamètre. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

*Tab. (IV-2) : Détermination de la vitesse au minimum de fluidisation*

Coupe granulométrique (µm)	0--50	50--105	105--200	200--300
$U_{mf}$ (m/s)	-	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$

La vitesse au minimum de fluidisation augmente avec la granulométrie des billes. Pour des faibles diamètres, cette vitesse est difficile à déterminer expérimentalement.

Les valeurs de la porosité au minimum de fluidisation sont proches de 0,4. On peut calculer cette vitesse minimale à l'aide de relations de la littérature. Les relations de Grace et Richardson (1982) sont les plus adaptées pour calculer cette porosité du lit. Les calculs effectués reposent sur des diamètres équivalents calculés à partir de la distribution volumique des particules obtenue par granulométrie laser.

*Tab. (IV-3) : Calcul théorique de la vitesse au minimum de fluidisation*

$d_{equiv}$ (µm)	47	102	186	265
$U_{mf}$ (Grace)(m/s)	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$
$U_{mf}$ (Richardson )(m/s)	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-4}$

On remarque que les valeurs théoriques et expérimentales sont proches, une légère différence est observée en raison des imprécisions de mesures, de la forme des particules éventuellement et du diamètre  $d_{equiv}$  utilisé. Le tableau suivant nous donne les erreurs relatives en comparant les deux résultats :

*Tab. (IV-4) : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la vitesse au minimum de fluidisation*

Coupe granulométrique (µm)	0--50	50--105	105--200	200--300
Erreur (Grace) (%)	-	29,3	5,47	1,77
Erreur (Richardson) (%)	-	33,1	10,5	7

On remarque que l'erreur augmente pour les faibles diamètres des billes à cause de la non homogénéité du lit : la turbulence du fluide observée provoque des erreurs de mesure de la hauteur. Les corrélations de Grace au minimum de fluidisation s'approchent le mieux des valeurs expérimentales pour ce type de microbilles.

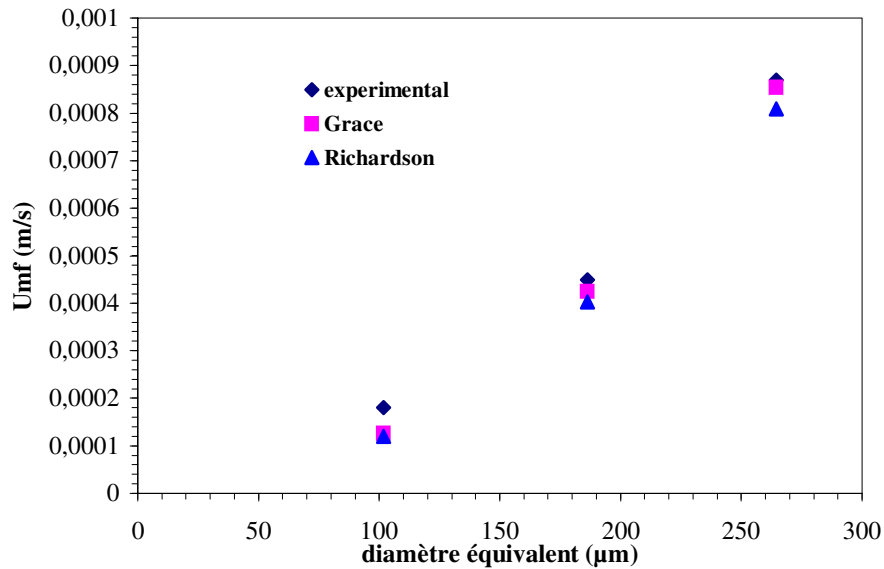


Fig. (IV-9) : Résultats expérimentaux en comparaison avec la littérature

D'autre part, on peut calculer les valeurs moyennes expérimentales de la vitesse terminale de chute  $U_t$  et l'indice  $n$  de fluidisation. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab. (IV-5) : Résultats expérimentaux de  $U_t$  et  $n$

Coupe granulométrique (μm)	0--50	50--105	105--200	200--300
$U_t$ (m/s)	-----	0,0094	0,022	0,032
$n$	-----	3,98	4,15	4,17

Pour les petites billes (0--50), on n'a pas pu déterminer la loi d'expansion. La vitesse terminale de chute et l'indice de fluidisation augmentent avec le diamètre des billes.

Le calcul théorique se base sur un diamètre moyen des billes. On a pris la valeur de  $d_{[4,3]}$  donnée par le granulomètre laser.

## 4. ETUDE DU MELANGE DANS LE REACTEUR A LIT FLUIDISE

### 4.1. Généralités sur le mélange

Le phénomène de mélange a été toujours important et il a préoccupé de nombreux industriels et chercheurs au fil des siècles. L'un des rôles les plus importants du mélange est de favoriser le contact entre des espèces réactives en vue de l'optimisation d'un processus, qu'il soit physique ou chimique. Dans le cas d'une réaction chimique, la transformation des réactifs s'opère à l'échelle moléculaire et

est, par conséquent, fortement conditionnée par l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres. On entrevoit ici l'idée d'une échelle du mélange :

- le macromélange, mélange à l'échelle du réacteur,
- le micromélange, mélange à l'échelle moléculaire.

Le macromélange est le résultat de la répartition spatiale des agrégats macroscopiques mis en solution puis ensuite dispersés dans le réacteur. Cette phase s'achève lorsque la dispersion de ces agrégats dans la totalité du volume du réacteur laisse apparaître un fluide macroscopiquement homogène.

Maintenant, si l'on réduit l'échelle d'observation de la structure du fluide au niveau microscopique, on retrouve encore des hétérogénéités comme l'indique la figure ci-dessous. Le micromélange représente l'ensemble des processus de mélange qui ont lieu à l'échelle moléculaire.

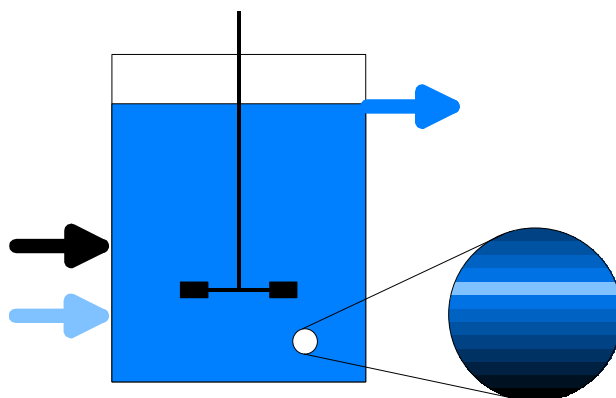


Fig. (IV-10) : Hétérogénéités existant dans un réacteur agité continu parfaitement macromélangé.

Cette notion de micromélange a vu le jour dans les années 50 suite aux travaux novateurs de Danckwerts (1959) et de Zwietering (1958). Depuis cette époque, de nombreuses études ont été effectuées reconnaissant l'importance du micromélange dans le processus général de mélange car c'est lui qui influence directement le rendement, la sélectivité et la qualité des produits dans certaines réactions d'importance industrielle.

Ainsi, il est indispensable d'avoir une bonne connaissance et une bonne maîtrise du phénomène de mélange afin de pouvoir prétendre, au niveau industriel, à un meilleur contrôle de la qualité des produits, à une utilisation plus valorisante de l'énergie, ainsi qu'à la sécurité des procédés. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation de l'état du mélange afin de vérifier la qualité de ce dernier.

#### 4.2. Notions théoriques et caractérisation expérimentale du phénomène de macromélange

Parmi les différentes méthodes de détermination des temps de mélange existantes (colorimétrie par réaction chimique, thermique, avec traceurs radioactifs ou conductimétrie), la méthode colorimétrie à la phénolphthaléine nous a semblé la plus facile à mettre en œuvre. Cette méthode

consiste à injecter à la place des fluides réactifs une solution d'un acide fort et d'une base forte (pour une réaction instantanée) en présence de phénolphaléine, et de déterminer ainsi le volume (et donc le temps) nécessaire à la décoloration du mélange. Pour une meilleure observation de la limite de décoloration, l'indicateur coloré est ajouté dans les deux masses fluides. Il faut noter que cette méthode ne permet d'accéder qu'au temps global de mélange et qu'elle reste qualitative.

#### 4.2.1 Notions générales

Le temps de mélange (i.e. le temps de macromélange) est une mesure de l'efficacité du mélange global dans les réacteurs agités continus. Ce temps de mélange est défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir un degré d'homogénéité donné à partir d'une composition initiale non homogène. Le degré d'homogénéité peut être mesuré par des méthodes physiques ou chimiques. Bien qu'un très grand nombre de travaux expérimentaux aient été publiés sur le sujet, deux techniques ont essentiellement été utilisées : les techniques conductimétriques et les méthodes de décoloration d'un indicateur coloré. Ces techniques sont généralement utilisées en mode discontinu (réacteur fermé) et les temps de mélange  $t_M$  déterminés par ces deux méthodes sont donc relatifs à l'historique d'évolution du traceur ou de l'indicateur coloré.

Dans la méthode de décoloration, on peut suivre l'évolution du phénomène de mélange dans l'espace du réacteur. L'instant à partir duquel disparaissent les derniers agrégats colorés peut dans ce cas être défini comme un temps de (macro+micro) mélange  $t_M$ .

Les valeurs des temps de mélange trouvées par ces deux méthodes en mode discontinu ne sont pas toujours strictement identiques mais donnent des tendances voisines.

Enfin, il est fondamental d'avoir présent à l'esprit que la conductimétrie relève exclusivement du macromélange alors que la décoloration d'un indicateur coloré relève du macro et du micro-mélange (Plasari, 1999).

#### 4.2.2 Détermination du temps de mélange (macro et micro) de deux réactifs dans un réacteur agité continu par la méthode de décoloration acide-base.

La neutralisation d'un acide fort par une base forte, suivie visuellement par un indicateur coloré a été étudiée par de nombreux auteurs (Pohorecki and Baldyga, 1983 ; Li and Toor, 1986). Cette méthode a l'avantage de fournir une indication visuelle du dernier point dans le réacteur où le mélange a lieu. La méthode de décoloration donne la possibilité d'observer le processus de mélange dans l'intégralité du réacteur avec l'avantage de ne pas nécessiter de sonde intrusive et donc perturbatrice des écoulements. Ces expériences de visualisation sont expérimentalement très simples à réaliser. Ces avantages apparents nous ont conduit à la sélectionner comme méthode d'investigation qualitative et quantitative du phénomène de macro et micro-mélange. Cependant, il ne faut pas oublier que cette méthode ne fournit pas d'informations sur l'efficacité du mélange aux moments initiaux de l'opération de

mélange. Mais, comme nous le verrons plus loin, les réactions test de micromélange peuvent donner des informations sur l'efficacité du mélange aux moments initiaux de l'opération de mélange de façon qualitative et quantitative.

Les solutions d'acide et de base sont alimentées de façon continue et avec des débits identiques. La concentration de l'acide est en léger excès stoechiométrique (5%) par rapport à la base. L'évolution du processus de réaction est suivie visuellement avec un indicateur coloré. Le temps de mélange peut alors être calculé en utilisant le volume de décoloration de l'indicateur, qui constitue le volume de mélange  $V_M$ . Si on connaît ou si on peut déterminer le débit volumique total de fluide  $Q_{VM}$  s'écoulant à travers le volume de mélange, alors on peut accéder au temps de mélange dans les conditions opératoires étudiées :

$$t_M = \frac{V_M}{Q_{VM}} \quad \text{Eq. (IV-1)}$$

### 4.2.3 Réactifs et mode opératoire

Des solutions d'un acide fort et d'une base forte doivent être utilisées. Nous recommandons, par exemple, d'utiliser de l'acide sulfurique et de la soude caustique. Afin d'observer un changement de couleur bien marqué, la normalité des solutions diluées d'acide et de base doit être au moins égale à  $10^{-3}$  N. La normalité de l'indicateur coloré doit être au moins deux ordres de grandeur plus faibles afin de s'assurer que son influence sur la réaction principale soit négligeable (Hiby, 1981).

Nous recommandons d'utiliser les solutions aqueuses aux concentrations suivantes :

- normalité de la solution de NaOH : 0.040 N
- normalité de la solution de  $H_2SO_4$  : 0.042 N

La phénolphthaléine est un excellent indicateur coloré à condition de l'ajouter juste après avoir préparé les réactifs frais. En effet, dans des solutions alcalines très concentrées, la phénolphthaléine se détériore. Par conséquent, il faut préparer les solutions juste avant de les utiliser. Pour la phénolphthaléine, le virage (passage de l'incolore au rose) se produit à un pH voisin de 8.7. La phénolphthaléine se dissout aisément dans la solution de NaOH, à condition de bien s'y prendre. Voici le protocole que nous recommandons pour une préparation de 15 L de soude + phénolphthaléine : dissoudre 2.25 g de phénolphthaléine dans 40 mL d'alcool éthylique que l'on verse ensuite dans 15 L de solution NaOH de normalité 0.040 N.

Il est préférable d'utiliser de l'eau filtrée et déminéralisée pour préparer les différentes solutions aqueuses. Celle-ci présente l'avantage d'être d'une qualité constante (ce qui est important pour des raisons de reproductibilité des résultats) et d'être libérée de toute trace de matière solide en suspension. Lorsque les solutions acides et basiques sont pompées de façon continue dans le réacteur, une zone de mélange colorée en rose va se révéler. Lorsque les phénomènes se sont stabilisés, on peut alors procéder aux prises de vue photographiques.



#### 4.2.4 Les réactions instantanées

Les réactions de neutralisation d'un acide fort par une base forte sont considérées comme étant instantanées. De telles réactions (par exemple :  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ , réaction du deuxième ordre) ont des constantes de réaction de l'ordre de  $10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Harnby et al., 1992).

Supposons que l'on puisse pré-mélanger les ions à l'échelle moléculaire sans pour autant que la réaction ne se produise. Dans cette hypothèse, la vitesse avec laquelle les ions diffuseraient pour se rencontrer peut être calculée. Dans la mesure où ces ions auraient une concentration nulle au moment où ils se rencontrent (car leur réaction est instantanée), leur vitesse de réaction serait alors égale à leur vitesse de diffusion. L'expression donnée par le modèle dit de "contrôle par la rencontre" (encounter-controlled model) est donnée par l'équation (IV-2) :

$$k = \frac{8RT}{3\mu} \quad \text{Eq. (IV-2)}$$

$k$  est une valeur limite pour une constante de réaction de second ordre contrôlée par la diffusion. Pour des solutions aqueuses diluées à 298 K, l'équation (IV-2) donne  $k \approx 7 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ce qui, comparé à la valeur de  $10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  donnée ci-dessus, montre que la réaction de neutralisation est "contrôlée par la rencontre", c'est-à-dire que les deux réactifs ne peuvent pas co-exister et disparaissent au moment même de leur rencontre. Il est important de reconnaître que les réactions de second ordre ayant des valeurs de  $k$  plus faibles peuvent être contrôlées par le mélange (mixing controlled). Dans ce cas les réactions sont considérablement ralenties par le phénomène de mélange, car les réactifs, initialement séparés, commencent déjà à réagir avant qu'ils ne soient complètement mélangés.

#### 4.3. Notions théoriques du phénomène de micromélange

Dans un réacteur, mélanger consiste à homogénéiser une concentration sous l'effet de la diffusion moléculaire et des gradients de vitesse générés par le mobile d'agitation. La matière est convectée par le champ de vitesse sous forme de tourbillons. La description du mélange fait intervenir, par conséquent, l'évolution transitoire des champs de vitesse et de concentration.

La structure d'un fluide semble être divisée en paquets constitués de molécules solidaires qui ont, par conséquent, sensiblement la même vitesse à un instant donné. Entre les paquets, se forment des tourbillons intenses où le fluide subit des variations brusques de vitesse. Dans ces zones de forts gradients, les paquets de fluide sont déformés, fragmentés puis disséminés pour participer, ensuite, à la vie d'autres tourbillons.

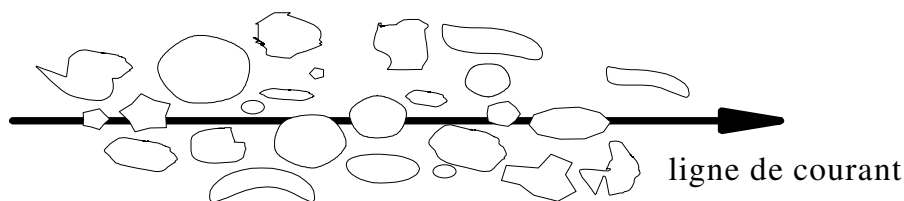


Fig. (IV-11) : Structure d'un écoulement turbulent

Au sein d'un écoulement turbulent, par exemple dans un réacteur agité, le fluide se déplace donc par paquets de dimensions extrêmement variables (Figure IV-11) qui s'entremêlent et se mélangent les uns aux autres à leur frontière (Figure IV-12) (Falk, 1998).

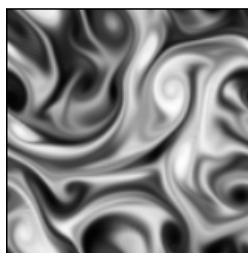


Fig. (IV-12) : Agrégats d'un fluide réel

#### 4.4. Etat de ségrégation du fluide

L'état de ségrégation du fluide indique l'échelle à laquelle le mélange peut être considéré comme homogène ou non. On considère les deux états extrêmes suivants :

- Etat de microfluide qui représente un fluide intimement brassé à l'échelle moléculaire (deux molécules quelconques peuvent venir en contact l'une avec l'autre).
- Etat de macrofluide ou de ségrégation totale pour lequel les molécules du fluide restent groupées par les agrégats évoqués précédemment.

Le macromélange consiste à brasser ces agrégats et les répartir de manière uniforme dans le réacteur.

On peut définir le temps de micromélange comme le temps caractéristique nécessaire pour passer de l'état de macrofluide à l'état de microfluide.

L'étude du spectre d'énergie du champ de concentration du mélange de deux solutions décrit les interactions entre les paquets de traceur jusqu'à homogénéisation complète du milieu ; on peut observer les grandes étapes suivantes :

- La première étape consiste à distribuer un courant de fluide dans un autre, sous l'effet des gradients de vitesse du fluide ; on crée ainsi des agrégats de grande taille  $L_S$  qui sont brassés entre eux et qui n'échangent pratiquement pas de matière avec leur environnement.  $L_S$  est une macro-échelle de turbulence. En général,  $L_S$  est égal au diamètre des tubes d'alimentation. C'est le processus de macromélange.

- Dans une deuxième étape, les agrégats de composition uniforme diminuent de taille essentiellement sous l'effet du cisaillement turbulent. Ce processus est appelé mélange par dispersion. La surface de contact entre ces agrégats augmente au cours du temps. La dimension des agrégats diminue jusqu'à ce que le cisaillement turbulent n'ait plus d'importance. A l'échelle moléculaire, le milieu reste cependant fortement ségrégé.
- Puis, dans une troisième étape, le mélange est assuré par le processus de cisaillement laminaire et de diffusion moléculaire jusqu'à une dimension ultime au-delà de laquelle tout agrégat disparaît instantanément par diffusion.

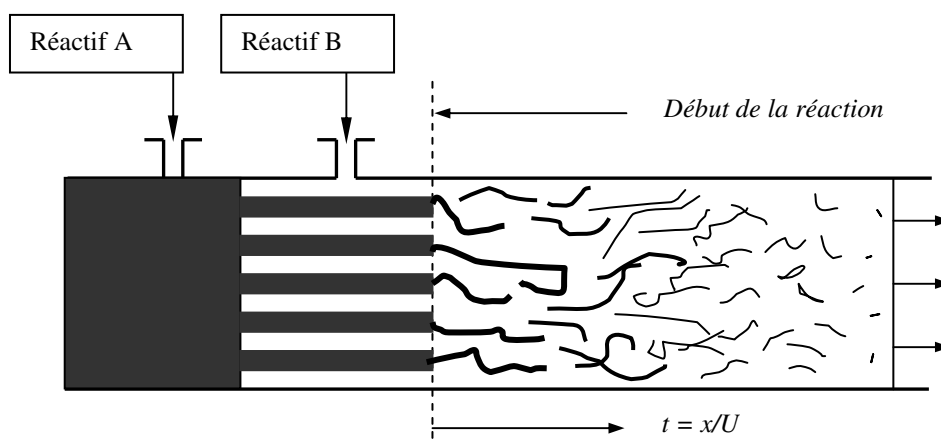


Fig. (IV-13) : Mélange par distribution, dispersion et diffusion dans une conduite.

La figure (IV-13) montre bien les trois étapes caractérisant le mécanisme de mélange. Ces trois étapes sont essentiellement consécutives, bien qu'elles puissent être, jusqu'à un certain degré, simultanées. En général, on utilise les termes de mélange par diffusion pour la troisième étape et de mélange convectif pour les deux premières étapes.

#### 4.5. Les phénomènes de micromélange

Compte tenu des descriptions faites précédemment, la notion de micromélange devient ambiguë au sens de la mécanique des fluides si on le définit en terme de mélange aux petites échelles, car nous ne savons pas délimiter le domaine où il commence. Mais la notion de micromélange prend toute sa signification si on la réfère à l'échelle où il y a compétition entre les processus de micromélange et les réactions chimiques.

Cette compétition peut être définie en terme de temps caractéristiques :

- temps caractéristique de réaction  $t_r$ ,
- temps caractéristique de micromélange  $t_m$ .

L'intensité du couplage est caractérisée par le nombre adimensionnel de Villermaux  $Vi$ , défini par :

$$Vi = t_m / t_r \quad \text{Eq. (IV-3)}$$

- Si  $t_r \gg t_m$  ( $V_i \ll 1$ ) : les réactions mises en œuvre sont beaucoup plus lentes que les processus de micromélange. On peut considérer le réacteur comme homogène.
- Si  $t_r < t_m$  ( $V_i > 1$ ) : les réactions mises en œuvre sont plus rapides que le processus de disparition des agrégats. Le réacteur ne peut être considéré comme homogène. On a dans ce cas un problème de micromélange, car il y a compétition entre le processus de mélange et de réaction.

Les réactions concernées par les problèmes de micromélange sont donc toutes les réactions rapides ainsi que les réactions réalisées en milieu visqueux pour lesquelles les temps de micromélange sont grands.

#### 4.6. Etude du mélange dans le lit fluidisé via la réaction de décoloration

##### 4.6.1 Mode opératoire

Comme l'indique la figure (VI-1), le lit est constitué de zones transparentes en verre et en Plexiglass afin d'avoir la possibilité de photographier le processus du mélange dans l'intégralité du lit. On prépare des volumes de 300 l pour chaque réactif (voir figure IV-14) et on alimente le réacteur avec les mêmes débits  $Q = Q_A = Q_B$ .



Fig. (IV-14) : Préparation des réactifs A ( $H_2SO_4$  + phénolphtaléine) et B (NaOH + phénolphtaléine)

Deux positions d'injection ont été étudiées (voir figure (IV-15)) :

- ✓ Position 1 in situ : les deux réactifs A (incolore) et B (rouge) sont injectés au sein du lit au voisinage du distributeur (au fond de la colonne).

✓ Position 2 : A est injecté dans le circuit de recyclage juste avant le distributeur et B à l'intérieur du lit.

Des séries d'expériences ont été menées en phase homogène monophasique (sans solide) en faisant varier le débit  $Q$  des deux réactifs, la position d'injection et le taux de recyclage  $r$  défini par le rapport du  $Q_r / (Q_A + Q_B)$ .

En phase hétérogène (en présence de microbilles), on a fait varier la granulométrie et la teneur en particules dans le lit.

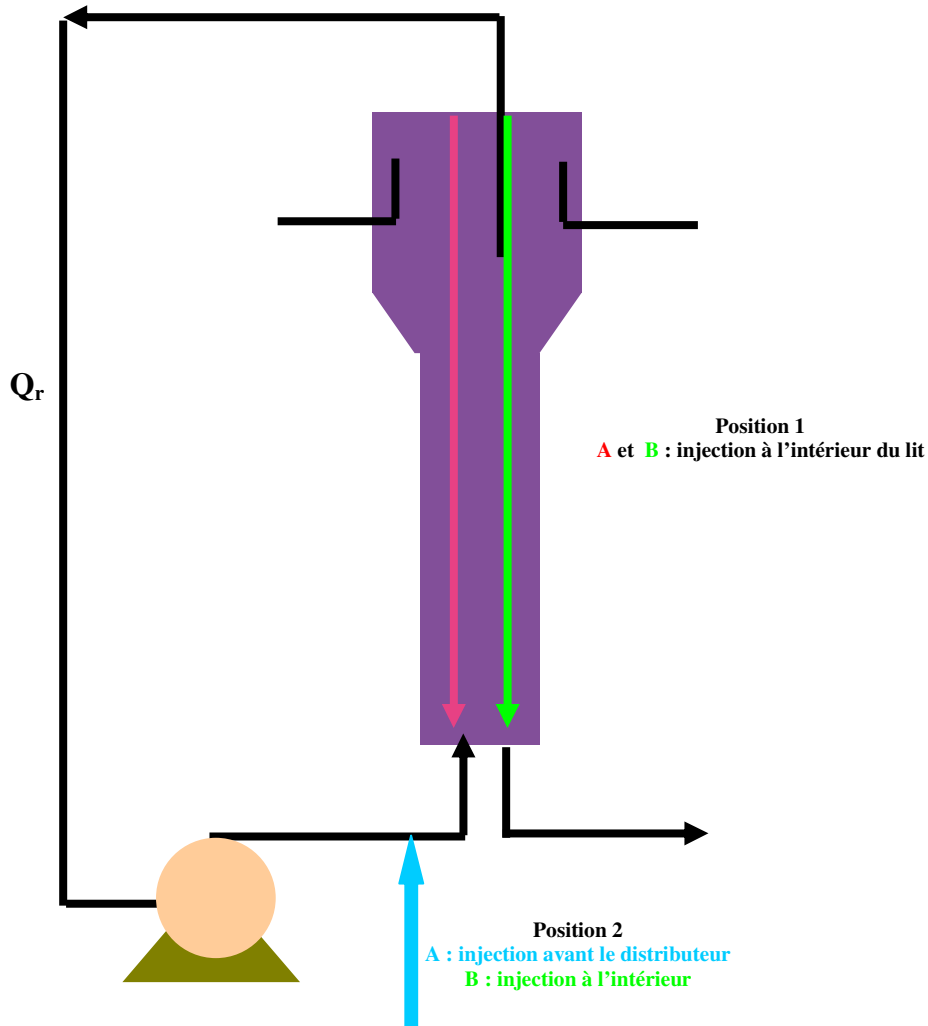


Fig. (IV-15) : Positions d'injection de A et B

#### 4.6.2 Exploitations des résultats

Le mélange dans le lit fluidisé n'est pas satisfaisant, Les figures (IV-16) et (IV-17) montrent, contrairement aux hypothèses et aux modèles proposés dans la littérature, une zone rouge très étendue synonyme d'un mauvais mélange dans une grande partie du lit et qui se réduit davantage en augmentant le débit des réactifs comme le montre la figure (IV-16). Cette zone rouge se réduit encore en passant de la position 1 à la position 2 (voir figure (IV-17)). L'injection de l'un des réactifs dans la

position 2, avant le distributeur, permet d'améliorer le contact des réactifs et par conséquent le volume de la zone rouge se réduit. En conservant la position 2, la figure (IV-17) montre aussi une réduction de la zone de mélange à la suite d'une augmentation du débit des réactifs. Ainsi, en phase homogène, on utilisera la position 2 comme position d'injection des réactifs, d'autant plus favorable que les débits d'alimentation sont importants.

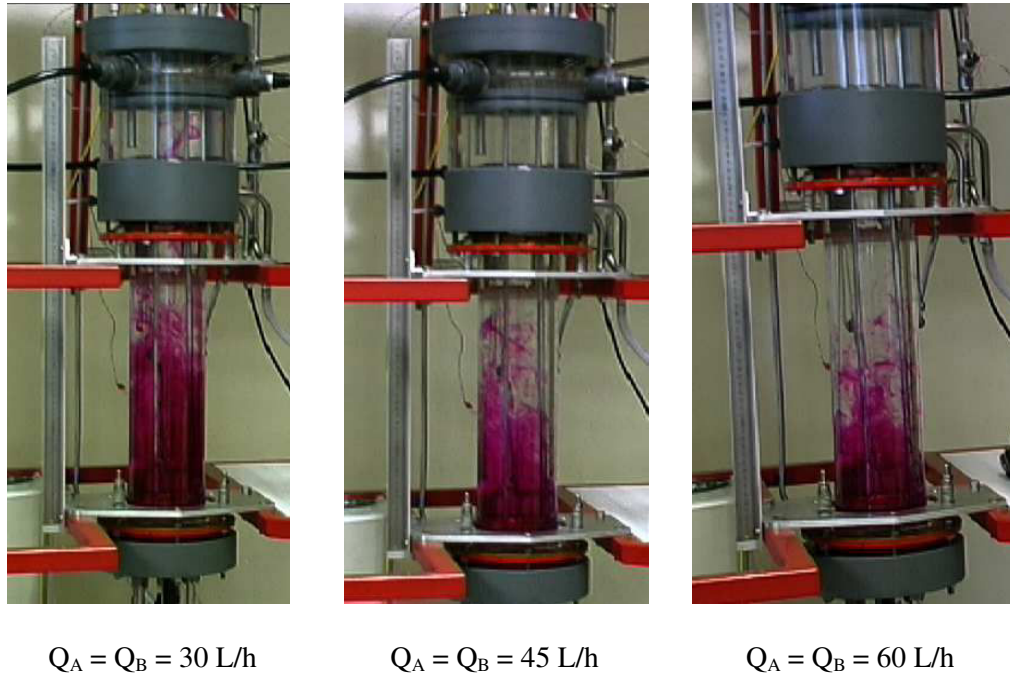


Fig. (IV-16) : Influence du débit d'alimentation (position 1)

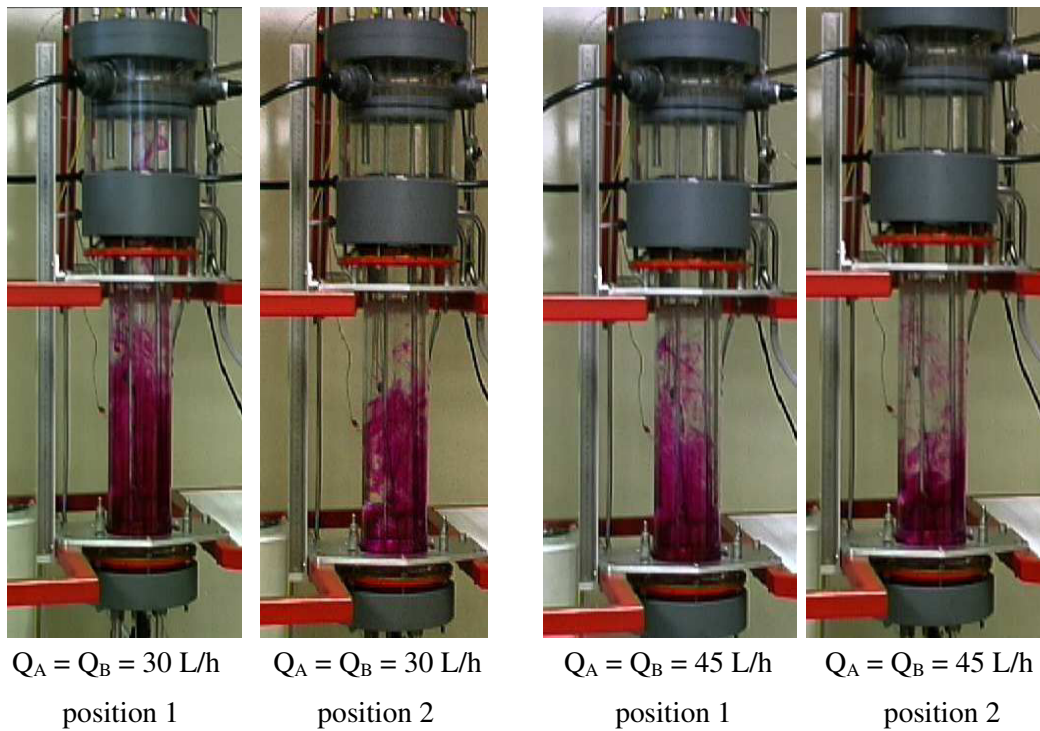


Fig. (IV-17) : Influence de la position d'injection

Cette même conclusion a été vérifiée qualitativement (voir figure (IV-18)), en phase hétérogène (en présence de microbilles), tout en restant dans la zone de fluidisation où le lit est expansé. La présence d'une charge solide réduit davantage la zone rouge synonyme d'un mauvais mélange et permet d'améliorer le mélange dans le lit fluidisé.

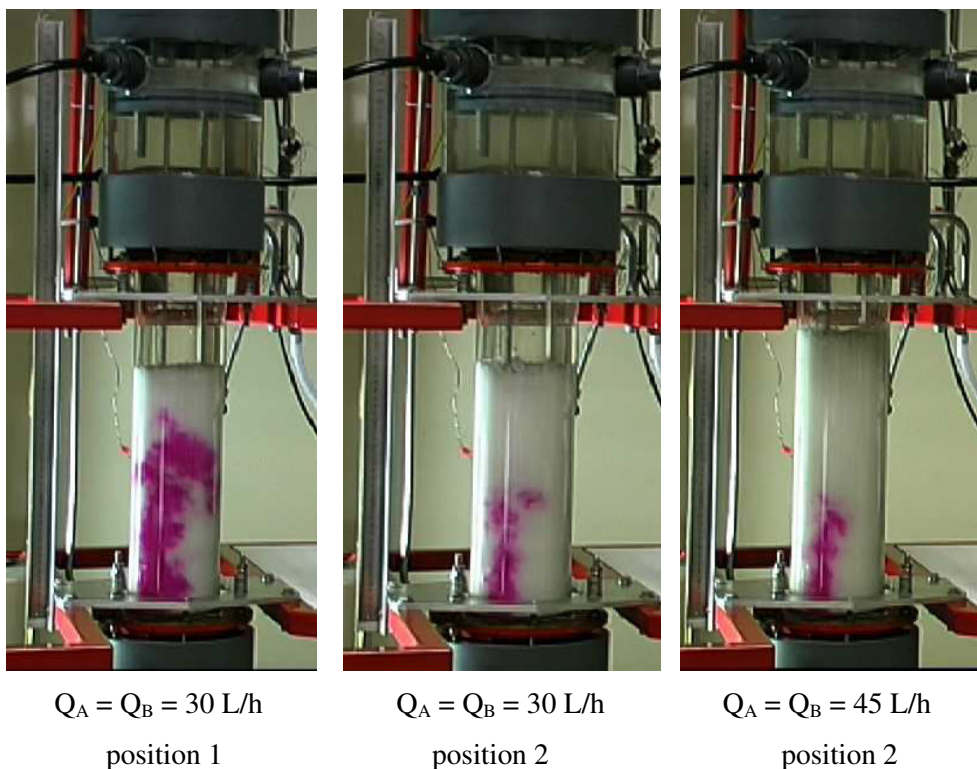


Fig. (IV-18) : Réaction de décoloration en présence des microbilles (200-300  $\mu\text{m}$ )

## 5. ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS LE LIT FLUIDISÉ

### 5.1. Introduction

La substance modèle choisie pour réaliser des précipitations expérimentales dans le réacteur à lit fluidisé est la calcite, le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium. La littérature est très abondante sur la précipitation du carbonate de calcium en solution. Trois formes polymorphiques peuvent être obtenues : calcite, aragonite et vaterite. Dans de nombreux cas, deux ou trois de ces polymorphes peuvent être générés simultanément, selon les conditions de sursaturation, de température, de pH ou de concentration en impuretés. Pour éviter la précipitation simultanée de ces trois polymorphes, un additif est ajouté aux solutions réactives : le citrate de sodium. Les ions citrate sont des agents de complexation qui conduisent à la formation de cristaux de calcite. Pour une

concentration en ions citrate de  $10^{-3}$  mol/L, le précipité obtenu est presque totalement composé de calcite, avec toutefois quelques traces d'aragonite.

## 5.2. Les Réactifs

La précipitation de la calcite est donc réalisée en mélangeant des solutions équimolaires de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  en présence d'ions citrate comme additif ( $10^{-3}$  mol/L), sans contrôle du pH. Les ions citrate sont ajoutés à la même concentration dans les deux solutions pour éviter des inhomogénéités de concentration en ions citrate dans le réacteur, pouvant conduire à la formation locale des autres polymorphes.

Les deux réactifs sont injectés en bas de colonne selon la position 2 d'injection décrite précédemment (Figure IV-15). Dans chaque expérience, les deux solutions sont pompées avec des débits constants et égaux.

On prépare deux solutions aqueuses de carbonate de sodium et de chlorure de calcium en ajoutant du citrate de sodium. Les propriétés physico-chimiques de ces réactifs sont regroupées dans le tableau suivant :

*Tab. (IV-6) : Propriétés physico-chimiques des réactifs*

	Composition chimique	Masse molaire (g/mol)
Chlorure de calcium	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,02
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99
Citrate de sodium	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	294,1

Les réactifs sont pesés à l'aide d'une balance, dissous dans de l'eau en utilisant des agitateurs électriques et versés dans les bacs de 300 L. On remplit les réservoirs avec de l'eau et on dose les solutions avant d'ajouter le citrate de sodium.

### 5.2.1 Dosage du chlorure de calcium

On prend 10 ml de la solution. On ajoute 10 ml de tampon pH = 10 et quelques gouttes d'indicateur coloré (NET). Le chlorure de calcium est dosé par l'EDTA à 0,04M.

### 5.2.2 Dosage du carbonate de sodium

On prend 10 ml de la solution. On ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré (phénolphthaléine) et on dose par l'acide chlorhydrique à 0,1M. On fait un deuxième dosage avec le méthyle orange.



### 5.3. Précipitation dans le lit fluidisé

Dans cette étude, nous avons entrepris trois séries d'expériences pour trois concentrations différentes des réactifs. Dans chaque série, on a fait varier les débits d'alimentation et on s'intéresse à la production de carbonate de calcium précipité. Les concentrations et les débits utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

*Tab. (IV-7) : Concentrations et débits utilisés ( $Q_r = 0$ )*

	10(l/h)	20(l/h)	30(l/h)	40(l/h)	50(l/h)	60(l/h)	70(l/h)	80(l/h)	100(l/h)
0,01 (mol/l)	*		*		*				
0,04 (mol/l)		*	*	*		*	*		
0,08 (mol/l)								*	*

Une fois la manipulation lancée, la formation du précipité commence à avoir lieu. Les deux réactifs réagissent rapidement et le niveau de solide augmente dans la colonne. Il faut attendre un temps suffisant avant que le régime permanent ne soit établi apparaît (2 à 3 jours par manipulation). Pour suivre la taille des particules formées au cours du temps, une prise d'essai est effectuée à chaque trente minutes et passée au granulomètre laser. De plus, quelques gouttes de la suspension sont déposées sur des plots pour une observation au microscope électronique à balayage (MEB). On suit pour chaque concentration la variation de porosité du lit et du diamètre moyen en volume  $d_{[4,3]}$  des particules en fonction du débit des réactifs et à différents niveaux du lit.

L'influence de deux paramètres importants est présentée : la concentration en réactifs et les débits d'alimentation des fluides réactifs. La concentration en réactifs dans chaque solution varie de 0,01 à 0,08 mol/L et les débits d'alimentation de chaque solution réactive de 10 à 100 L/h.

La figure (IV-19) montre le précipiteur à lit fluidisé en régime continu dans des conditions normales de fonctionnement.

En fin d'expériences, des échantillons sont prélevés simultanément à différentes hauteurs dans le lit fluidisé (partie cylindrique inférieure) ainsi qu'en soutirage bas. La distribution de taille de particules est mesurée par granulométrie laser. Le précipité obtenu est ensuite filtré, lavé, séché et observé au Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour déterminer la morphologie des particules, et soumis à la Diffraction des Rayons X (DRX) pour quantifier sa composition polymorphique.

Pour chacune des expériences réalisées, les particules solides de carbonate de calcium obtenues par précipitation dans le lit fluidisé sont des agglomérats de calcite de distribution de taille relativement étroite. La figure (IV-20) montre la forme des agglomérats, ainsi que la forme des particules élémentaires qui les composent.



Fig. (IV-19) : Précipitation du carbonate de calcium en réacteur à lit fluidisé ( $Q_A=Q_B=80$  L/h)

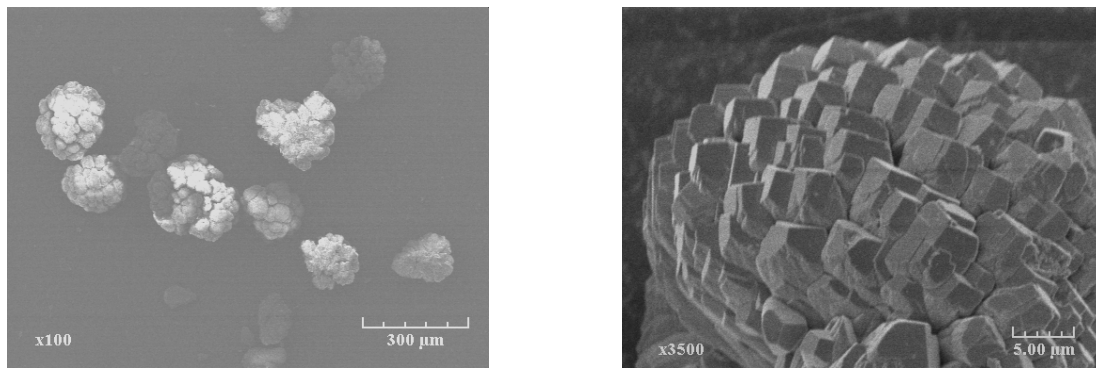


Fig. (IV-20) : Photographies de grains de calcite réalisées au MEB

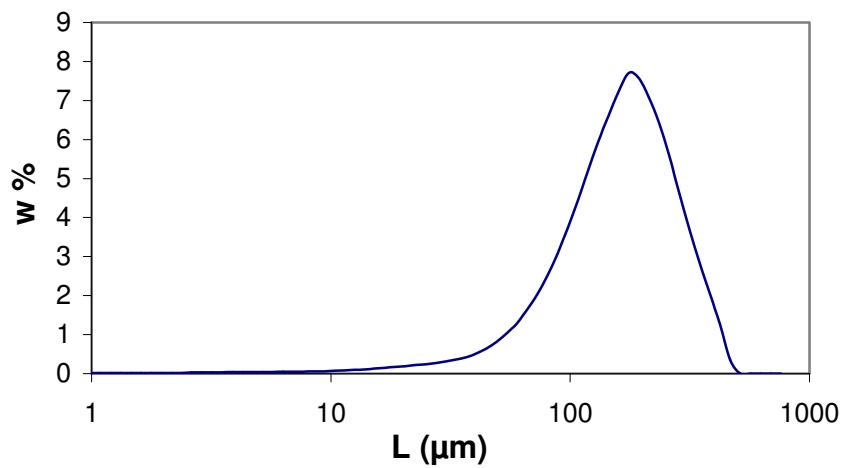


Fig. (IV-21) : Distribution de taille en masse de la calcite ( $Q = 80$  L/h)

La figure (IV-21) illustre la distribution de taille de particules en masse obtenue pour une expérience (la taille moyenne en masse de la distribution est de 175  $\mu\text{m}$  et le coefficient de variance de 0,55).

#### 5.4. Calcul des porosités du lit

On prend un échantillon de suspension dans une éprouvette graduée de masse connue.

$m_{\text{sus}}$  : masse de la suspension ( $\text{CaCO}_3$  solide + solution),

$V_{\text{sus}}$  : volume de la suspension

$\rho_{\text{sus}} = m_{\text{sus}} / V_{\text{sus}}$  : masse volumique de la suspension,

$w_{\text{CaCO}_3}$  : fraction massique du précipité,

$\rho_{\text{sol}}$  : masse volumique de la solution,

$\rho_{\text{CaCO}_3}$  : masse volumique du précipité,

On a :

$$\frac{1}{\rho_{\text{sus}}} = \frac{w_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{CaCO}_3}} + \frac{(1-w_{\text{CaCO}_3})}{\rho_{\text{sol}}} \quad \text{Eq. (IV-4)}$$

D'où

$$w_{\text{CaCO}_3} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{sus}}} - \frac{1}{\rho_{\text{sol}}}}{\frac{1}{\rho_{\text{CaCO}_3}} - \frac{1}{\rho_{\text{sol}}}} \quad \text{Eq. (IV-5)}$$

alors la porosité du lit est :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{\text{sus}} * w_{\text{CaCO}_3}}{\rho_{\text{CaCO}_3} * V_{\text{sus}}} \quad \text{Eq. (IV-6)}$$

La fraction volumique du solide est :

$$\alpha = 1 - \varepsilon \quad \text{Eq. (IV-7)}$$

Pour calculer la porosité minimale du lit, il faut laisser le solide se déposer dans l'éprouvette, ensuite on mesure son volume  $V$  :

$$\varepsilon_{\text{min}} = 1 - \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{V} \quad \text{Eq. (IV-8)}$$

La fraction volumique maximale du solide est donnée par la relation suivante :

$$\alpha_{\max} = 1 - \varepsilon_{\min}$$

*Eq. (IV-9)*

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

*Tab. (IV-8) : Variation de la porosité du lit en fonction du débit des réactifs pour différentes concentrations*

	10(l/h)	20(l/h)	30(l/h)	40(l/h)	50(l/h)	60(l/h)	70(l/h)	80(l/h)	100(l/h)
0,01 (mol/l)	0,85		0,84		0,83				
0,04 (mol/l)		0,69	0,70	0,69	0,69	0,68	0,68		
0,08 (mol/l)								0,70	-

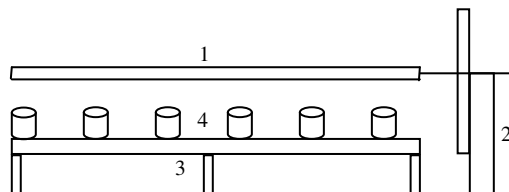
*Tab. (IV-9) : Variation de la porosité minimale du lit en fonction du débit des réactifs pour différentes concentrations*

	10(l/h)	20(l/h)	30(l/h)	40(l/h)	50(l/h)	60(l/h)	70(l/h)	80(l/h)	100(l/h)
0,01 (mol/l)	0,64		0,63		0,64				
0,04 (mol/l)	-	0,60	0,59	0,60	0,61	0,60	0,60		
0,08 (mol/l)								0,62	-

On observe que la porosité du lit ne varie pas avec le débit des réactifs. Elle est plus élevée pour une concentration plus faible de précipité, cela est lié à la formation de particules de faible diamètre. Généralement, on peut dire que, sauf pour des concentrations très faibles, le pourcentage volumique du vide dans le lit est proche de 69 %. De même, la porosité minimale qui varie peu avec la concentration dans le lit reste constante en changeant le débit des réactifs. En laissant le lit se tasser, le pourcentage volumique maximal de solide atteint 64 %.

- *Variations des diamètres moyens des particules le long du lit*

Pour suivre la distribution granulométrique des particules produites à différents niveaux du lit, un système d'échantillonnage a été conçu permettant de prendre en même temps un échantillon du précipité à différentes hauteurs du lit. Comme le montre la figure ci-dessous, ce système comporte quatre éléments :



*Fig. (IV-22) : Système d'échantillonnage*

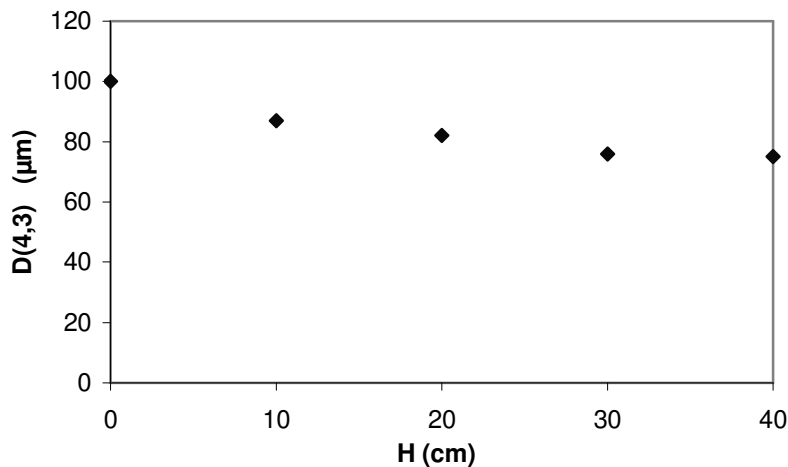
- 1 Un piston en acier percé de trous distants de 10 cm, permettant l'entrée de la suspension.
- 2 Un support en plastique dur et robuste fixe le piston.
- 3 Un autre support sert à mettre les récipients sous les positions exactes des trous.
- 4 Des récipients numérotés dans lesquels on transfère les échantillons de suspensions prélevées dans le piston

Après avoir été lavé, le piston est introduit dans le lit verticalement, fixé sur la tête de la colonne et rempli par les échantillons à analyser. Ensuite, ils sont transférés dans les récipients qui vont être passés au granulomètre laser. On fait un échantillonnage à la fin de chaque expérience et on suit la distribution de taille des particules le long du lit. Les résultats montrent que les plus faibles diamètres sont prélevés en partie haute du lit, mais la différence de taille est faible. On peut consulter à titre d'exemple, pour une concentration des réactifs de 0,01M et un débit de 50 L/h, le tableau suivant :

*Tab. (IV-10) : Exemple de variation du  $d_{[4,3]}$  le long du lit*

Position	1(en bas du lit)	2	3	4	5(en haut du lit)
Hauteur H (cm)	0	10	20	30	40
$d_{[4,3]}$ ( $\mu\text{m}$ )	100	87	82	76	75

La figure (IV-23) représente la variation de la taille moyenne en masse mesurée à différentes hauteurs dans la partie cylindrique inférieure du réacteur à lit fluidisé. Dans toutes les expériences, la variation de la taille moyenne en masse en fonction de la hauteur est faible, ce qui atteste que dans la zone cylindrique inférieure du lit fluidisé, la classification des particules est un phénomène influençant sensiblement la distribution de taille de particules. Il est intéressant de noter la quasi-absence de fines particules dans tous les échantillons prélevés dans cette zone (entre H = 0 et 40 cm).



*Fig. (IV-23) : Variation de la taille moyenne en masse en fonction de la hauteur dans le réacteur  
(C = 0,01 mol/l ; Q = 50 L/h)*

5.5. Influence du débit sur la taille moyenne en volume  $d_{[4,3]}$

Le tableau (IV-11) et la figure (IV-24) montrent qu’une augmentation du débit augmente la taille moyenne en volume des particules. Toutefois, l’augmentation de la vitesse du fluide dans la colonne augmente l’entraînement des particules et diminue la concentration en volume de la phase solide dans le lit.

Tab. (IV-11) : Variation du diamètre  $d_{[4,3]}$  des particules en fonction du débit des réactifs

	10(l/h)	30(l/h)	40(l/h)	50(l/h)	60(l/h)	70(l/h)	80(l/h)	100(l/h)
0,01 (mol/l)	54	100		130				
0,04 (mol/l)		122	174		261	245		
0,08 (mol/l)							583	51

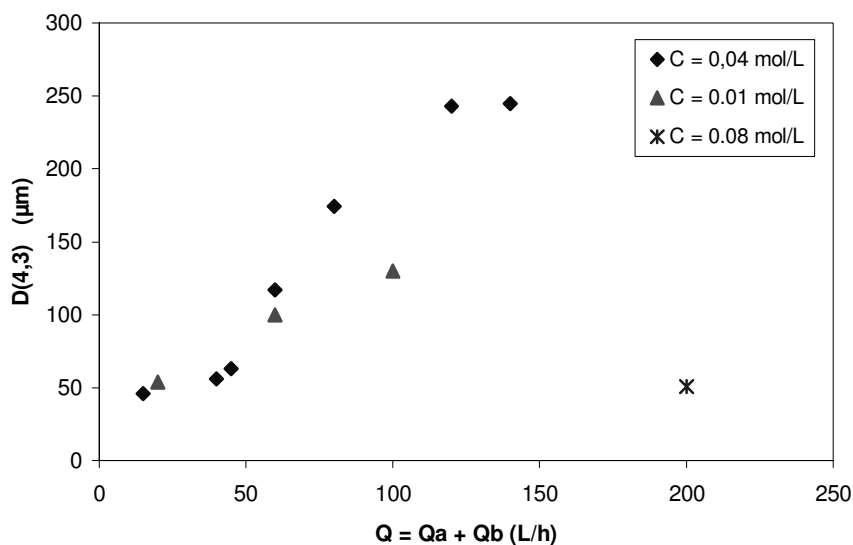


Fig. (IV-24) : Influence du débit sur la taille moyenne en volume pour différentes concentrations en réactifs

Ainsi, il y a deux effets antagonistes sur la distribution de taille de particules lorsqu’on augmente la vitesse du fluide dans la colonne : le premier effet consiste en l’intensification des contacts entre les particules favorisant l’agglomération et l’augmentation des tailles de particules, tandis que le second effet consiste en la diminution de la concentration en volume des particules, ce qui réduit la vitesse d’agglomération produisant ainsi des particules plus petites facilement entraînées par le fluide dans la surverse du réacteur. Ces effets antagonistes sont illustrés par la figure (IV-24). Pour de faibles valeurs

de débits, une augmentation des vitesses de fluide conduit à une augmentation de la taille moyenne en volume, le premier effet est dominant.

Au contraire, pour de fortes valeurs du débit, le second effet est dominant : la taille moyenne en volume des particules chute vertigineusement et le lit de particules est entraîné par le flux de fluide. Dans ce dernier cas, le réacteur se comporte comme un simple précipiteur tubulaire. Ainsi, le point de discontinuité de la taille moyenne en masse des particules caractérise la capacité maximale du précipiteur à lit fluidisé. La position de ce point dépend principalement des propriétés d'agglomération du composé à précipiter.

## **6. CONCLUSION DU CHAPITRE IV**

La faisabilité de la précipitation en lit fluidisé a été prouvée. La présence d'une charge solide conséquente a permis de diminuer la sursaturation et de favoriser la croissance cristalline.

Le précipiteur à lit fluidisé présente des potentialités énormes en terme d'applications et de produits. C'est un réacteur multifonctionnel, au sein duquel plusieurs opérations sont réalisées simultanément : mélange, réaction, précipitation, décantation et classification.

**NOMENCLATURE ET NOTATIONS**

A	: Surface	(m <sup>2</sup> )
C	: Concentration	(mol.m <sup>-3</sup> )
C <sub>e</sub>	: Concentration à l'équilibre	(mol.m <sup>-3</sup> )
d	: Diamètre de l'agitateur	(m)
d <sub>4,3</sub>	: Taille moyenne en volume	(m)
D	: Diffusivité	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D	: Diamètre de la colonne	(m)
l <sub>k</sub>	: Echelle de Kolmogorov	(m)
L	: Hauteur du lit de particules	(m)
L	: Taille de la particule	(m)
$\bar{L}$	: Taille moyenne	(m)
m <sub>j</sub>	: Moment d'ordre j de la distribution	(m <sup>k-3</sup> )
M	: Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
M <sub>T</sub>	: Concentration de cristaux en suspension	(kg.m <sup>-3</sup> )
n	: Indice de fluidisation	(-)
N	: Vitesse d'agitation	(s <sup>-1</sup> )
N <sub>i</sub>	: Nombre de particule de taille [taille i; taille i+1]	(-)
s	: Sursaturation absolue	(mol.m <sup>-3</sup> )
S	: Surface de la particule	(m <sup>2</sup> )
S	: Sursaturation relative	(-)
t	: Temps	(s)
t <sub>r</sub>	: Temps caractéristique de réaction	(s)
t <sub>m</sub>	: Temps caractéristique de mélange	(s)
T	: Température	(K)
U	: Vitesse linéaire du liquide dans la colonne	(m.s <sup>-1</sup> )
U <sub>0</sub>	: Vitesse superficielle du liquide	(m.s <sup>-1</sup> )
U <sub>mf</sub>	: Vitesse au minimum de fluidisation	(m.s <sup>-1</sup> )
U <sub>t</sub>	: Vitesse terminale de chute d'une particule	(m.s <sup>-1</sup> )
v	: Volume de la particule	(m <sup>3</sup> )
V	: Volume du réacteur	(m <sup>3</sup> )
x	: Distance	(m)



Lettres grecques :

$\varepsilon$	: Puissance dissipée	(W.kg <sup>-1</sup> )
$\varepsilon$	: Porosité du lit	(-)
$\lambda$	: Conductivité ionique	(m <sup>2</sup> .kmol <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup> )
$\eta$	: Facteur d'efficacité	(-)
$\gamma$	: Tension superficielle	(J.m <sup>-2</sup> )
$\gamma_{\pm}$	: Coefficient d'activité	(-)
$\phi$	: Coefficient de non uniformité spatiale	(-)
$\phi_s$	: Facteur de forme surfacique	(-)
$\phi_v$	: Facteur de forme volumique	(-)
$\phi_x, \phi_y, \phi_z$	: Facteurs de forme selon les trois directions de l'espace	(-)
$\Phi$	: Facteur de sphéricité	(-)
$\lambda$	: Taille de la particule	(m)
$\mu$	: Potentiel chimique	(J)
$\mu$	: Viscosité	(Pa.s)
$\nu$	: Viscosité cinématique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\nu$	: Nombre de particules formées par brisure	(-)
$\rho$	: Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\tau$	: Cisaillement turbulent	(s <sup>-1</sup> )

Indices :

c	: Colonne
equiv	: Equivalent
mf	: Minimum de fluidisation
p	: Particule
t	: terminale

*Simulation numérique et modélisation*

## 1. INTRODUCTION

L'utilisation de la mécanique des fluides numérique comporte un certain nombre de tâches :

- Formuler les équations de transport appropriées, les lois et les modèles de fermeture,
- Formuler les conditions initiales et aux limites,
- Sélectionner les techniques numériques les plus adaptées pour résoudre les équations,
- Choisir ou développer un programme informatique adapté pour implémenter les techniques numériques,
- Valider les résultats numériques par des mesures expérimentales (locales ou globales),
- Développer des stratégies de simulations pour modéliser un réacteur.

Un regard critique sur les résultats est nécessaire, en effet, il peut exister des incertitudes dans les données d'entrée comme la géométrie et les propriétés du fluide. Les conditions initiales et les conditions aux limites représentent la réalité de façon imparfaite. Les caractéristiques du fluide induisent des phénomènes qui ne sont pas parfaitement décrits par les théories scientifiques actuelles (comme la turbulence ou les fluides à deux phases).

En fait les résultats obtenus par la mécanique des fluides numériques représentent un compromis entre le temps de calcul et le nombre d'équations à résoudre, défini par les modèles physiques et la taille du maillage.

## 2. GENERALITES SUR LA MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUES

Elle se base sur une description des écoulements à l'aide des équations de Navier-Stokes. Elle consiste à résoudre le système d'équations de Navier-Stokes (équations aux dérivées partielles) associées à des équations liées à la fermeture de la turbulence (modèle de turbulence) pour obtenir des champs de variables vectorielles (vitesses) et scalaires (pression, concentration, température). La prise en compte de toutes les caractéristiques du fluide et des conditions aux limites implique l'emploi de codes de calcul élaborés, dont la résolution numérique s'appuie sur les méthodes des différences finies, des éléments finis ou des volumes finis.

### 2.1. Définition d'un problème d'écoulement

Un problème d'écoulement d'un fluide est déterminé par :

- ✓ la nature du fluide, c'est-à-dire ses propriétés physiques
  - $x_A$  la fraction de l'espèce A dans le fluide,
  - $\rho$  la masse volumique,
  - $\mu$  la viscosité dynamique ou viscosité de cisaillement,

- $C_p$  le coefficient de chaleur massique
  - $\lambda$  la conductivité thermique
  - $D_A$  le coefficient de diffusion massique de l'espèce A,
- ✓ les conditions aux limites portant sur la vitesse  $\vec{V}(v_x, v_y, v_z)$ , la pression p et la température Temp
- les conditions physiques générales
  - les conditions d'adhérence à une paroi solide imperméable,
  - la continuité du champ de température,
  - les conditions circonstancielle qui dépendent du problème traité (exemple : p ou  $\vec{V}$  imposée, Temp ou flux de chaleur imposée),
- ✓ les conditions initiales : p, Temp et  $\vec{V}$  en tout point de l'espace occupé par le fluide à un instant choisi comme instant initial.

Un problème d'écoulement comportant 6 inconnues sur la nature du fluide mis en jeu ( $x_A, \rho, \mu, c_p, \lambda, D$ ) et 5 autres inconnues ( $v_x, v_y, v_z, p, \text{Temp}$ ) doit être résolu au moyen de 11 équations :

- l'équation de continuité ou bilan de masse ( $\rho, v_x, v_y, v_z$ ) ;
- les 3 équations dynamiques ou bilan de quantité de mouvement ( $v_x, v_y, v_z, P$ ) : équations d'Euler ;
- l'équation d'énergie ou bilan d'énergie (Temp) ;
- la conservation des différentes espèces en solution ( $x_A$ ) ;
- les 5 équations d'état d'un fluide, caractéristiques du fluide ( $\rho, \mu, c_p, \lambda, D$ )

## 2.2. Le régime laminaire

### 2.2.1 Les équations de la mécanique des fluides en régime laminaire

#### Conservation de la masse : équation de continuité

La conservation de la masse d'un fluide se traduit par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{V}) = S \quad \text{Eq. (V-1)}$$

La source S est le flux massique, traduisant la création (terme positif) ou la consommation de matière (terme négatif).

Cas particuliers :

- Ecoulement conservatif (ni apparition de matière ni disparition de matière au sein du fluide en mouvement) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad \text{Eq. (V-2)}$$

- Ecoulement conservatif isotherme et fluide incompressible (masse volumique constante) :

$$\operatorname{div}(\vec{V}) = 0 \quad \text{Eq. (V-3)}$$

### Conservation de la quantité de mouvement

Le principe fondamental de la dynamique s'écrit sous la forme :

*Variation de la quantité de mouvement = forces de volumes + forces de surface*

L'équation de Navier-Stokes, en faisant intervenir la dérivée particulaire, sous forme vectorielle, s'écrit :

$$\frac{D(\rho \vec{V})}{Dt} = \vec{f} + \operatorname{div}(\overline{\overline{\sigma}}) \quad \text{Eq. (V-4)}$$

Avec  $\vec{f}$  : Force de volume s'exerçant par exemple sur les masses, telle que la pesanteur.

$\overline{\overline{\sigma}}$  : Tenseur des contraintes

$\operatorname{div}(\overline{\overline{\sigma}})$  représente les forces de surfaces. Cela correspond à la variation des contraintes.

Le tenseur des contraintes est la somme du tenseur des contraintes associées à la pression  $p(-p \overline{\overline{\delta}})$

et du tenseur des contraintes visqueuses  $\overline{\overline{\tau}}^1$ .

$$\overline{\overline{\sigma}} = -p \overline{\overline{\delta}} + \overline{\overline{\tau}}^1 \quad \text{Eq. (V-5)}$$

Cas particulier d'un liquide newtonien : le caractère newtonien implique qu'il existe une relation

linéaire et isotrope entre le tenseur des contraintes visqueuses  $\overline{\overline{\tau}}^1$  et le tenseur des taux de déformation  $\overline{\overline{\varepsilon}}$ . Par ailleurs, pour un liquide, il est possible de négliger la compressibilité. La

conservation de la masse s'écrit donc :  $\operatorname{div}(\vec{V}) = 0$  et le tenseur des contraintes devient :

$$\overline{\overline{\tau}}^1 = 2\mu \overline{\overline{\varepsilon}} \quad \text{Eq. (V-6)}$$

$$\varepsilon_{ij} : \text{taux de déformation} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

Ainsi, dans un tel cas, pour un écoulement isotherme, l'équation de Navier-stokes s'écrit sous la forme vectorielle :

$$\frac{D}{Dt}(\vec{V}) = -\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}}(p) + \frac{1}{\rho} \vec{f} + \frac{2\mu}{\rho} \text{div}(\overline{\overline{\varepsilon}}) \quad \text{Eq. (V-7)}$$

Elle peut aussi s'écrire de cette manière :

$$\underbrace{\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}}(p) - \frac{1}{\rho} \vec{f}}_{\text{Force motrice}} = - \underbrace{\frac{D}{Dt}(\vec{V})}_{\substack{\text{Transport convectif} \\ \text{de quantité de mouvement}}} + \underbrace{\frac{2\mu}{\rho} \text{div}(\overline{\overline{\varepsilon}})}_{\substack{\text{Transport moléculaire} \\ \text{de quantité de mouvement}}} \quad \text{Eq. (V-8)}$$

Dans un repère cartésien, la forme explicite des équations de Navier-Stokes est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(v_x)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_x)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_x)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_x)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} f_x + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial(v_y)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_y)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_y)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_y)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{\rho} f_y + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial(v_z)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_z)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_z)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_z)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\rho} f_z + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{array} \right.$$

Eq. (V-9)

### Conservation des espèces

La conservation de l'espèce A se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{D}{Dt}(\rho x_a) = \text{div}(\vec{J}_A^1) + S_A \quad \text{Eq. (V-10)}$$

$\vec{J}_A^1$  : Flux massique de diffusion de A en régime laminaire

$S_A$  : Taux de production d'espèce A par unité de volume (telle que la contribution des réactions)

En règle générale, le flux massique de diffusion est composé de la diffusion due aux effets thermiques, de la diffusion due aux gradients de concentration, de la diffusion due à la pression et de la diffusion due aux forces extérieures. Dans le cas étudié, seuls les gradients de concentration ont une importance.

Donc le flux massique de diffusion s'écrit :

$$\vec{J}_A^1 = -\rho D_A \overrightarrow{\text{grad}}(x_A) \quad \text{Eq. (V-11)}$$

$D_A$  : coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A dans le mélange

**Conservation de l'énergie**

L'application du premier principe de la thermodynamique conduit à l'expression :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( e + \frac{1}{2} V^2 \right) = \rho \vec{g} \cdot \vec{V} - \operatorname{div} (p \vec{V}) + \operatorname{div} (\overline{\vec{\tau}} \cdot \vec{V}) - \operatorname{div} (\vec{q}) \quad \text{Eq. (V-12)}$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( e + \frac{1}{2} V^2 \right) : \text{taux de variation de l'énergie totale par unité de volume et de temps}$$

$e$  : énergie interne du fluide par unité de masse

$\rho \vec{g} \cdot \vec{V}$  : puissance des forces volumiques

$-\operatorname{div} (p \vec{V})$  : puissance des forces de pression

$\operatorname{div} (\overline{\vec{\tau}} \cdot \vec{V})$  : puissance des forces visqueuses

$-\operatorname{div} (\vec{q})$  : flux de chaleur.

En introduisant la loi de Fourier ( $\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} (Temp)$ ), l'enthalpie  $h \left( h = e + \frac{p}{\rho} \right)$  du fluide

(par unité de masse) à la place de l'énergie interne et la chaleur massique à pression

constante  $c_p = \frac{\partial h}{\partial Temp}$ , cette expression devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \operatorname{div} (\overline{\vec{\tau}} \cdot \vec{V}) + \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} (Temp)) \\ c_p = \frac{\partial h}{\partial Temp} \end{array} \right)_{p=const} \quad \text{Eq. (V-13)}$$

Il peut exprimer une source d'enthalpie due par exemple à une réaction chimique. Dans ce cas, il faut rajouter ce terme à l'équation (V-13).

Par ailleurs, si le fluide est composé de plusieurs espèces, l'enthalpie s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \sum_i x_i h_i \\ c_{p,i} = \frac{\partial h_i}{\partial Temp} \end{array} \right)_{p=const} \quad \text{Eq. (V-14)}$$

Il faut alors prendre en compte l'enthalpie due aux flux massiques de diffusion.

**Les équations caractéristiques du fluide : propriétés du fluide**

Ces équations donnent l'expression de la densité, de la viscosité, de la conductivité thermique, du coefficient de diffusivité massique et du coefficient de chaleur massique en fonction de la température

et/ou de la composition du fluide. Ainsi, pour un liquide incompressible, la densité du fluide peut être décrite comme fonction de la température :

$$\rho = f(\text{Temp}) \quad \text{Eq. (V-15)}$$

### 2.2.2 Les conditions aux limites en régime laminaire

Les équations précédentes peuvent avoir une ou plusieurs solutions. Ces solutions, si elles existent, contiennent des constantes d'intégration qui seront déterminées par les conditions aux limites et les conditions initiales. Pour un fluide parfait, les conditions aux limites sont habituellement définies par des parois fixes ou mobiles ou par des surfaces libres.

#### La paroi fixe

Soit  $F(x, y, z)=0$  l'équation de la paroi. La vitesse  $\vec{V}$  doit être parallèle à la paroi, donc perpendiculaire à la normale  $\vec{n}$  à la paroi. Cette normale étant définie par les composantes  $\frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y}, \frac{\partial F}{\partial z}$ , la condition aux limites s'écrit :

$$\vec{V} \cdot \vec{n} = v_x \frac{\partial F}{\partial x} + v_y \frac{\partial F}{\partial y} + v_z \frac{\partial F}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq. (V-16)}$$

#### L'entrée

Les conditions qui doivent être spécifiées au niveau de l'entrée sont la vitesse du fluide, sa composition, sa température.

#### La surface libre

Le long de cette surface, la pression est constante (pression atmosphérique, par exemple). Elle doit donc vérifier :

$$p(x,y,z,t)=0 \quad \text{Eq. (V-17)}$$

Le long de cette surface isobare, la vitesse  $\vec{V}$  d'une particule doit avoir la même vitesse normale que celle d'un point de la surface. La condition à exprimer est la suivante :

$$v_x \frac{\partial p}{\partial x} + v_y \frac{\partial p}{\partial y} + v_z \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. (V-18)}$$



### Le plan de symétrie

A travers un plan de symétrie, il n'y a ni diffusion, ni convection. Ainsi, les gradients normaux sont nuls pour toutes les quantités ayant un comportement symétrique (vitesses, scalaires).

Toute surface libre peut être considérée comme un plan de symétrie.

### 2.3. La turbulence

Un écoulement turbulent est un écoulement non permanent rotationnel dont le champ des vitesses instantanées a un caractère aléatoire oscillant autour d'une valeur moyenne dans l'espace et dans le temps. Les champs de vitesse et de pression sont liés à des valeurs instantanées. Deux types de turbulence peuvent être distingués, selon la manière dont cette dernière est créée :

- la turbulence de paroi générée par les forces de frottement, par exemple l'écoulement dans une conduite ou autour d'un solide,
- la turbulence libre générée par un écoulement ayant des vitesses différentes, par exemple l'écoulement d'un jet ou l'écoulement dans le sillage d'un obstacle.

La résolution complète des équations de Navier-Stokes et des contraintes turbulentes est effectuée en utilisant la décomposition de Reynolds à chaque valeur scalaire. L'utilisateur doit choisir le régime d'écoulement (turbulent ou laminaire) afin de sélectionner les équations à résoudre. La plupart du temps, le nombre de Reynolds, rapport des forces de viscosité sur les forces d'inertie, est utilisé comme critère pour caractériser le caractère turbulent d'un écoulement. Le nombre de Reynolds est défini pour un tube cylindrique de diamètre  $D$  et de vitesse  $U$  par :

$$Re = \frac{\rho U D}{\mu} \quad \text{Eq. (V-19)}$$

#### 2.3.1 Equations de la mécanique des fluides en régime turbulent

La décomposition de Reynolds consiste à représenter chaque valeur scalaire par la somme d'une valeur moyenne et d'une valeur fluctuante :

$$\varphi = \overline{\varphi} + \varphi' \quad \text{Eq. (V-20)}$$

où  $\overline{\varphi}$  est la valeur moyenne définie par :

$$\overline{\varphi} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \varphi dt \quad \text{Eq. (V-21)}$$

la valeur de  $\varphi$  à l'instant  $t_0$  dépend de  $t_0$ , mais il est possible de trouver un temps suffisamment long pour que la moyenne  $\overline{\varphi}$  ne dépende pas de l'instant  $t_0$ .

La valeur fluctuante vérifie  $\overline{\varphi'} = 0$ .

**Equation de continuité**

L'équation de continuité pour un fluide incompressible s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \overline{V}_x}{\partial x} + \frac{\partial \overline{V}_y}{\partial y} + \frac{\partial \overline{V}_z}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial V'_x}{\partial x} + \frac{\partial V'_y}{\partial y} + \frac{\partial V'_z}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (V-22)}$$

**Equation de conservation de la quantité de mouvement**

Pour un fluide newtonien, l'équation de Navier-Stokes, en régime turbulent, s'écrit sous forme vectorielle :

$$\frac{D}{Dt} (\rho \overline{\vec{V}}) = - \overline{\text{grad}}(p) + \text{div}(\overline{\overline{\tau}^1}) + \text{div}(\overline{\overline{\tau}^t}) \quad \text{Eq. (V-23)}$$

Le dernier terme représente le transport dû à la turbulence de la quantité de mouvement.  $\overline{\overline{\tau}^t}$  représente les contraintes de cisaillement, appelées aussi contraintes turbulentes ou contraintes de Reynolds et est défini tel que :

$$\tau'_{ij} = -\rho \overline{v'_i v'_j} \quad \text{Eq. (V-24)}$$

Il est nécessaire de définir les composantes de cette matrice, appelée contraintes turbulentes, c'est-à-dire les termes  $\overline{v'_i v'_j}$  pour résoudre l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

**Conservation des espèces**

En régime turbulent, la décomposition de Reynolds est appliquée à la fraction massique du fluide considéré. Cela permet de prendre en compte la diffusion due à la turbulence. L'équation (V-10) devient alors :

$$\frac{D}{Dt} (\rho \overline{x_A}) = \text{div}(\overline{\overline{J}_A^t}) + \text{div}(\overline{\overline{J}_A^1}) + S_A \quad \text{Eq. (V-25)}$$

$\overline{\overline{J}_A^t}$  est le flux massique de diffusion de A en régime turbulent. La décomposition de Reynolds conduit à la définition suivante :

$$J'_{Ai} = \overline{x'_A v'_i} \quad \text{Eq. (V-26)}$$

Par analogie à la loi de Fick, ce terme caractéristique de la turbulence peut s'écrire :

$$\overrightarrow{J'_A} = -\rho D_t \overrightarrow{grad}(x_A) = -\frac{\mu_t}{Sc_t} \overrightarrow{grad}(x_A) \quad Eq. (V-27)$$

$D_t$  : coefficient de diffusion turbulente, fonction de l'écoulement lui-même

$Sc_t$  : Nombre de Schmidt en régime turbulent

$\mu_t$  : Viscosité turbulente

Le nombre de Schmidt est un nombre adimensionnel, qui permet de comparer la densité de matière portée par l'écoulement à la densité de matière transférée par diffusion de matière. Pour pouvoir résoudre l'équation de conservation de masse, il faut donc déterminer la valeur de la viscosité turbulente.

### 2.3.2 Détermination des contraintes turbulentes et de la viscosité turbulente

Il apparaît nécessaire de déterminer les contraintes turbulentes à l'aide des modèles de turbulence. Il en existe une grande variété, qu'il est possible de distinguer en fonction de leur complexité relative.

Les modèles les plus simples utilisent des relations purement algébriques pour spécifier les contraintes turbulentes. Ces modèles s'appuient sur le concept de viscosité turbulente dont la détermination est basée sur des formules empiriques simples.

Pour les modèles à une équation de transport, la détermination des contraintes de Reynolds nécessite l'intégration d'une équation aux dérivées partielles. Généralement une équation de transport pour l'énergie cinétique turbulente est prise en compte et la viscosité turbulente est exprimée en fonction de cette quantité (modèle de Prandtl-Kolmogorov).

Les modèles de ces équations s'appuient sur la notion de viscosité turbulente. Ce concept est mis en défaut pour les écoulements anisotropes, ce qui conduit à spécifier les contraintes de Reynolds à l'aide d'un système complet d'équations de transport. C'est le modèle du second ordre ou modèle RSM (Reynolds Stress Model).

#### Concept de la viscosité turbulente

Pour un écoulement moyen de la forme  $[\overline{v_x} = \overline{v_x}(y); \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0]$ , il existe une relation de proportionnalité entre la contrainte turbulente et l'accélération (hypothèse de Boussinesq, 1877) :

$$\overline{v'_x v'_y} = -\mu_t \frac{\partial \overline{v_x}}{\partial y} \quad Eq. (V-28)$$

Le coefficient  $\mu_t$ , appelé viscosité turbulente, à la différence de la viscosité laminaire, dépend directement de l'écoulement envisagé. Une méthode particulièrement simple pour déterminer  $\mu_t$  consiste à supposer que  $\mu_t$  garde une valeur constante dans une section de la couche de mélange.

Un raisonnement dimensionnel montre alors que  $\mu_t$  doit être proportionnel au produit d'une vitesse  $v$  et d'une échelle  $l$  typique de la section considérée.

$$\mu_t \propto \rho v l \quad \text{Eq. (V-29)}$$

Ainsi, en considérant une couche de mélange libre d'épaisseur  $\delta$  qui s'établit entre deux écoulements uniformes de vitesse  $V_1$  et  $V_2$ , la viscosité turbulente s'écrit :

$$\mu_t = K \rho (V_1 - V_2) \delta \quad \text{Eq. (V-30)}$$

La constante de proportionnalité  $K$  peut être ajustée au moyen de comparaisons entre des solutions théoriques des équations de Reynolds et des profils expérimentaux.

### Le modèle $k\varepsilon$

Pour résoudre le problème de détermination des contraintes de Reynolds, le modèle  $k\varepsilon$  se base sur l'hypothèse de Boussinesq qui met la contrainte de Reynolds en relation avec les principaux gradients de vitesse et la viscosité turbulente  $\mu_t$ . Cette dernière est obtenue à partir d'une échelle  $v$  de vitesse turbulente et d'une échelle  $l$  de longueur.

Dans le cas du modèle  $k\varepsilon$ , ces deux échelles sont :

- pour l'échelle de vitesse :  $v = \sqrt{k}$

où  $k$  est l'énergie cinétique turbulente définie comme :  $k = \frac{1}{2} (\overline{v_x'^2} + \overline{v_y'^2} + \overline{v_z'^2})$

- pour l'échelle de longueur :  $l = \frac{\sqrt{k^3}}{\varepsilon}$

où  $\varepsilon$  est le taux de dissipation de l'énergie de turbulence en écriture implicite :

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial v_i'}{\partial i} \frac{\partial v_i'}{\partial i} \quad \text{Eq. (V-31)}$$

Les valeurs de  $k$  et  $\varepsilon$  sont déterminées à partir de la résolution des équations de conservation de l'énergie pour  $k$  et pour  $\varepsilon$  en chaque point, ce qui permet de déterminer  $\mu_t$ , par analyse dimensionnelle :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Eq. (V-32)}$$

$C_\mu$  : Constante empirique

La combinaison de l'équation (V- 28) et de l'équation (V- 32) permet de résoudre l'équation (V- 24) Pour un fluide newtonien, les équations en écoulement turbulent ont la même forme qu'en écoulement laminaire en remplaçant la viscosité moléculaire  $\mu$  du fluide par la viscosité effective  $\mu_{\text{eff}}$  ou viscosité totale dans un système d'équations (V- 9) :

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad Eq. (V-33)$$

Les valeurs de  $k$  et  $\varepsilon$  sont obtenues en résolvant les équations de transport (Launder & Spalding, 1974) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x k) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y k) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z k) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial z} \right) + G_k + G_b - \rho \varepsilon$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + (1 - C_{3\varepsilon}) G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$$

$$Eq. (V-34)$$

avec  $G_k = \mu_t \left( \frac{\partial v_j}{\partial i} + \frac{\partial v_i}{\partial j} \right) \frac{\partial v_i}{\partial i}$  (écriture implicite) le taux de production de  $k$

$G_b = - \frac{\mu_t}{\rho \sigma_h} \vec{g} \cdot \vec{\text{grad}}(\rho)$  le taux de production de  $k$  dans la couche limite

$\sigma_h = \frac{c_p \mu}{k}$  le nombre de Prandtl

$C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$ , et  $C_{3\varepsilon}$  sont des constantes empiriques

$\sigma_k$  et  $\sigma_\varepsilon$  sont des nombres de Prandtl

Ce modèle fait intervenir cinq constantes empiriques qui prennent les valeurs suivantes (Launder *et al.*, 1972) :

$C_{1\varepsilon}$	$C_{2\varepsilon}$	$C_{3\varepsilon}$	$\sigma_k$	$\sigma_\varepsilon$
1,44	1,92	0,09	1,0	1,3

En règle générale, ce modèle est bien adapté au calcul des jets libres et plus largement aux écoulements cisailés simples (zones de mélange, sillages, couches limites) (Candel, 1995). Par ailleurs, le modèle de turbulence suppose une description isotropique de la turbulence via  $\mu_t$ . Il n'est pas adapté si cette condition n'est pas respectée, comme c'est le cas dans les configurations où il y a des tourbillons. La transition entre laminaire et turbulent ne peut pas être décrite par le modèle. C'est pourquoi le modèle RNG- $k\varepsilon$  a été développé de façon à fournir des résultats pour une plus large variété d'écoulements.

Le modèle RNG-kε

Ce modèle a été développé au début des années 90, par Orszag et al. (1993) et Choudhury et al. (1993). Il utilise les mêmes équations que celle du modèle standard kε. Cependant, les différences fondamentales entre ces deux modèles sont :

- les constantes utilisées qui sont évaluées par la théorie (et non empiriques) ;
- les effets dus à un faible nombre de Reynolds qui sont inclus dans la théorie RNG, ce qui permet de prendre en compte les flux quasiment laminaires ;
- les effets de compression sur la turbulence qui sont pris en compte ;
- de nouveaux termes qui apparaissent dans l'équation de transport de l'énergie dissipée, comme les forces de pression ;
- les équations de transport qui sont étendues de façon à prendre en compte les tourbillons.

Le modèle de turbulence RNG-kε basé sur le modèle standard kε intègre la structure du modèle de turbulence à 2 équations. Cependant, les coefficients mis en jeu ne sont pas empiriques, mais définis à l'aide des techniques mathématiques appelées ReNormalisation Group methods (RNG).

L'idée de base du modèle de turbulence RNG-kε est d'éliminer les tourbillons de petites échelles. Cela peut être réalisé en modifiant l'échelle caractéristique de la turbulence. Dans le modèle RNG-kε, il faut faire intervenir la viscosité effective  $\mu_{eff}$  pour pouvoir raisonner sur une nouvelle échelle de longueur,  $\mu$  étant la viscosité moléculaire, la viscosité effective est telle que :

$$\mu_t = (\mu_{eff} - \mu) \tag{Eq. (V-35)}$$

Pour les nombres de Reynolds élevés, la viscosité effective est très proche de la viscosité turbulente. Dans ce cas, l'égalité est obtenue (Yakhot *et al.*, 1992) :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{Eq. (V-36)}$$

Cette formule est alors identique à celle trouvée précédemment (V-32).

La valeur du coefficient  $C_\mu$ , définie par la méthode RNG, est égale à 0,0845.

Dans le cas général, la viscosité effective peut être calculée par la formule suivante :

$$\mu_{eff} = \mu \left[ 1 + \sqrt{\frac{C_\mu}{\mu}} \frac{k}{\sqrt{\varepsilon}} \right] \tag{Eq. (V-37)}$$

Pour un liquide newtonien, les équations de conservation du mouvement dérivée de la théorie RNG sont les mêmes que celles décrites dans le système (V-9) en remplaçant la viscosité par la viscosité effective  $\mu_{eff}$ .

Cette viscosité est calculée en utilisant la formule pour les nombres de Reynolds élevés (V- 36) Cependant, il est possible d'inclure les effets pour les nombres de Reynolds faibles en utilisant l'équation (V- 37).

Par conséquent, les équations de transport de k et  $\epsilon$  deviennent :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x k) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y k) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z k) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial z}\right) + \mu_t S^2 - \rho \epsilon$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x \epsilon) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y \epsilon) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z \epsilon) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha_\epsilon \mu_{eff} \frac{\partial \epsilon}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\alpha_\epsilon \mu_{eff} \frac{\partial \epsilon}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\alpha_\epsilon \mu_{eff} \frac{\partial \epsilon}{\partial z}\right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} \mu_t S_{tc}^2 - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} - R$$

Eq. (V-38)

où  $\alpha_k$  et  $\alpha_\epsilon$  sont respectivement l'inverse des nombres de Prandtl effectifs pour k et  $\epsilon$ . Ils sont calculés en utilisant la formule suivante dérivée analytiquement de la théorie RNG :

$$\left| \frac{\alpha - 1,3929}{\alpha_0 - 1,3929} \right|^{0,6321} \left| \frac{\alpha + 2,3929}{\alpha_0 + 2,3929} \right|^{0,36791} = \frac{\mu}{\mu_{eff}} \quad \text{Eq. (V-39)}$$

où  $\alpha_0 = 1,0$ . Pour les nombres de Reynolds élevés  $\left( \frac{\mu}{\mu_{eff}} \ll 1 \right)$ ,  $\alpha_k = \alpha_\epsilon \approx 1,393$

$S_{tc}$  est le module des taux de contrainte engendrés par les vitesses moyennes, défini comme :

$$S_{tc,ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad \text{Eq. (V-40)}$$

R est donné par :

$$R = \frac{C_\mu \rho \eta^3 \left( 1 - \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{1 + \beta \eta^3} \frac{\epsilon^2}{k} \quad \text{Eq. (V-41)}$$

où  $\eta = S \frac{k}{\epsilon}$      $\eta_0 = 4,38$      $\beta = 0,012$

Les constantes  $C_{1\epsilon}$  et  $C_{2\epsilon}$  sont dérivées analytiquement par la théorie RNG (Yakhot & Smith, 1992 ; Smith & Reynolds, 1992) :

$$C_{1\epsilon} = 1,42$$

$$C_{2\epsilon} = 1,68$$

**Le modèle de contrainte de Reynolds (RSM)**

Contrairement aux deux autres modèles, il ne nécessite pas d'hypothèse sur l'isotropie de la turbulence. Pour chaque composante du tenseur de Reynolds, l'équation de transport est résolue. Etant donné le nombre d'équations qu'il est nécessaire de résoudre, il impose une puissance de calcul nettement supérieure. Son domaine d'application est très large. Cependant, dans les cas étudiés lors de ce travail, il est possible de considérer que les deux modèles précédents sont suffisants. Aussi, le modèle RSM ne sera pas développé ici.

**2.3.3 Les conditions aux limites en régime turbulent dans un écoulement isotherme**

**Les parois**

Les modèles de turbulence sont valables pour les régions où l'écoulement est éloigné des parois. Les parois perturbent l'écoulement à leur proximité. En effet, le champ de vitesse est affecté. Ainsi, la turbulence est modifiée. La paroi amortit la turbulence. Dans la couche limite, la turbulence augmente rapidement à cause de la production d'énergie cinétique turbulente due au gradient de vitesse important. Une bonne représentation de la couche limite est donc nécessaire pour prédire avec succès les écoulements turbulents.

Plusieurs expériences ont montré que la couche limite pouvait être subdivisée en trois zones :

- la sous-couche visqueuse : l'écoulement est quasiment laminaire et la viscosité moléculaire joue un rôle prépondérant dans le mouvement, le transfert de chaleur ou le transfert de masse ;
- la couche pleinement turbulente : la turbulence joue un rôle majeur ;
- la zone de transition pour laquelle les effets de la viscosité moléculaire et la turbulence sont d'égale importance.

L'utilisation d'une loi de paroi permet de modéliser la couche limite sans calculer la viscosité à l'intérieur de la couche limite. Les lois de paroi sont des formules semi-empiriques reliant la couche limite de la paroi à la zone turbulente.

En 1974, Launder & Spalding ont défini une loi de paroi logarithmique, dans la zone de transition, qui permet d'obtenir le profil adimensionnel de vitesse  $v^*$  en fonction de la distance à la paroi :

$$v^* = \frac{\frac{1}{v_p} C_\mu^{\frac{1}{4}} k_p^{\frac{1}{2}}}{\frac{\tau_w}{\rho}} = \frac{1}{\kappa} \ln \left( E_{mur} \frac{\rho C_\mu^{\frac{1}{4}} k_p^{\frac{1}{2}} y_p}{\mu} \right) \tag{Eq. (V-42)}$$

$\kappa$       Constante de Von Karman (=0,42)



- $E_{\text{mur}}$  Constante empirique, qui est fonction de la rugosité du mur, et égale à 9,0 pour une surface lisse
- $v^*$  Valeur adimensionnelle de vitesse
- $\overline{v_P}$  Vitesse moyenne du fluide au point P
- $k_P$  Energie cinétique turbulente au point P
- $y_P$  Distance du point P au mur
- $\tau_w$  Force (ou contrainte) de frottement par unité de surface à la paroi

Le paramètre  $y^+$ , qui peut être assimilé à un nombre de Reynolds à la paroi, est défini en fonction de la vitesse de frottement et de la distance à la paroi :

$$y^+ = \frac{\rho y_P v_w}{\mu} \tag{Eq. (V-43)}$$

$v_w$  Vitesse de frottement

La vitesse de frottement est égale à :

$$v_w = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \tag{Eq. (V-44)}$$

De par sa définition, la vitesse de frottement peut alors être reliée au profil de vitesse adimensionnel, par l'équation (V-42).

Les valeurs de  $y^+$  permettent de définir dans quelle partie de la couche limite se situe le point P (voir tableau (V-1)).

*Tab. (V-1) Zone de la couche limite concernée en fonction de la valeur de  $y^+$*

Partie de la couche limite	Plage de variation de $y^+$	Remarques
Sous-couche visqueuse	$y^+ \leq 5$	Effets visqueux >> effets turbulents
Zone de transition	$5 \leq y^+ \leq 30$	Compétition entre les effets visqueux et les effets turbulents
Zone pleinement turbulente	$30 \leq y^+$	Effets visqueux << effets turbulents

Pour que la relation (V-43) soit utilisable, il est nécessaire de se trouver dans la zone pleinement turbulente, donc d'avoir une valeur de  $y^+$  supérieure à 30.

Si le modèle de  $k\varepsilon$  est utilisé, l'équation de  $k$  est résolue dans l'ensemble du domaine, même sur les cellules adjacentes aux parois. La condition aux limites imposée pour  $k$  est que la dérivée de  $k$  suivant la normale aux parois soit nulle :

$$\frac{\partial k}{\partial n} = 0 \quad \text{Eq. (V-45)}$$

La production d'énergie  $G_k$  et le taux de dissipation  $\varepsilon_p$ , au niveau des cellules adjacentes aux parois, sont calculés selon les équations suivantes :

$$G_k \approx \tau_w \frac{\partial v}{\partial y} = \tau_w \frac{\tau_w}{k\rho C_\mu^{1/4} k_P^{1/2} y_P} \quad \text{Eq. (V-46)}$$

$$\varepsilon_p = \frac{C_\mu^{3/4} k_P^{3/2}}{\kappa y_P} \quad \text{Eq. (V-47)}$$

### **L'entrée**

En plus des conditions laminaires, il est utile de préciser les valeurs initiales de la turbulence si le régime est turbulent. Les paramètres  $k$  et  $\varepsilon$  ne sont pas donnés explicitement, mais calculés à partir de la turbulence  $I$  et le diamètre hydraulique  $D_H$  de l'entrée :

$$I \cong 0,16(\text{Re}_{D_H})^{-1/8} \quad \text{Eq. (V-48)}$$

L'intensité de turbulence est définie par le rapport :

$$I = \frac{\sqrt{v_x'^2 + v_y'^2 + v_z'^2}}{\bar{v}} \quad \text{Eq. (V-49)}$$

La relation entre  $k$  et  $I$  est donnée par :

$$k = \frac{3}{2} 0,16(\bar{v}I)^2 \quad \text{Eq. (V-50)}$$

$$\varepsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{0,07D_H} \quad \text{Eq. (V-51)}$$

### **Le plan de symétrie**

A travers un plan de symétrie, les gradients de contraintes sont nuls.

## 2.4. Les méthodes numériques de discrétisation

La résolution de l'ensemble du système d'équations aux dérivées partielles ne peut se faire analytiquement. Il est donc nécessaire de les résoudre de manière approchée dans un espace discret.

Cette méthode implique :

- de discrétiser le domaine physique,
- de discrétiser les équations,
- de résoudre les équations discrétisées.

### 2.4.1 Discrétisation du domaine physique

La discrétisation du domaine physique, appelé aussi maillage, est réalisée sous le contrôle de l'opérateur. En effet, l'opérateur, en fonction du code de calcul utilisé, a le choix entre le maillage multibloc ou monobloc, le maillage structuré ou non structuré. Dans tous les cas, la discrétisation des équations dépendra de la manière dont est maillé le domaine. Il est donc important de vérifier la qualité du maillage.

### 2.4.2 Le maillage structuré et le maillage non structuré

Le maillage est une discrétisation du domaine géométrique. Selon la géométrie du problème (2D ou 3D), l'utilisateur a accès à différents éléments de maillage :

- les éléments de maillage structuré : en 2D, ce sont des rectangles (quad) et en 3D, ce sont des parallélépipèdes (hexa) ;
- les éléments de maillage non structuré : les éléments de maillage peuvent être utilisés mais en plus, il est possible de mailler le domaine à l'aide de triangles (tri) en 2D et de tétraèdres (tri surf) en 3D.

La différence entre les maillages structurés et les maillages non structurés correspond à la manière dont le logiciel stocke les coordonnées des mailles dans sa mémoire. Ainsi, pour un maillage cartésien, les éléments du maillage sont des quad (2D) ou des hexa (3D) et le maillage, en 2D, apparaît comme suit :

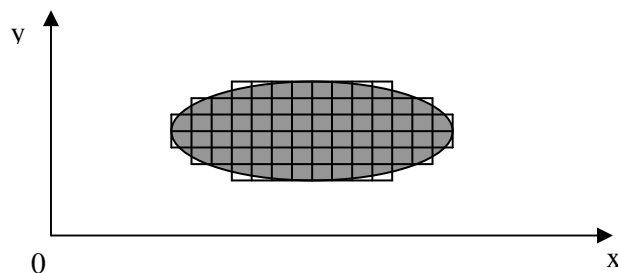
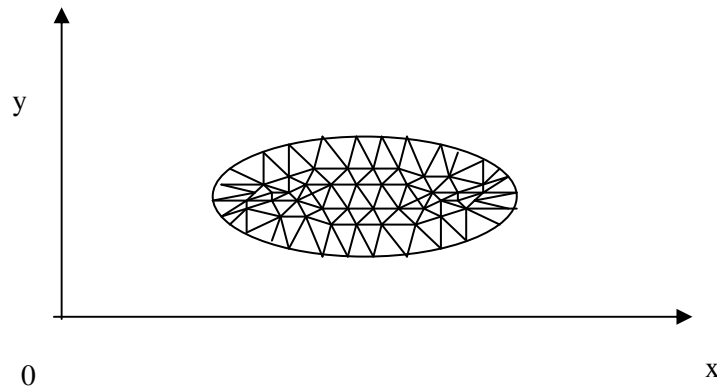


Fig. (V-1) : Maillage structuré en 2 dimensions

Il est alors possible de désigner un élément par ses coordonnées (i,j). Chaque élément peut être défini à l'aide de nœuds. Il faut quatre nœuds pour définir un quadrilatère et huit nœuds pour définir un hexaèdre. Ce type de maillage est très simple d'utilisation mais les éléments rectangulaires ou parallélépipédiques n'épousent pas correctement les courbes. En revanche, pour un maillage comprenant des éléments triangulaires (2D) ou des tétraèdres (3D), le maillage apparaît de la manière suivante :

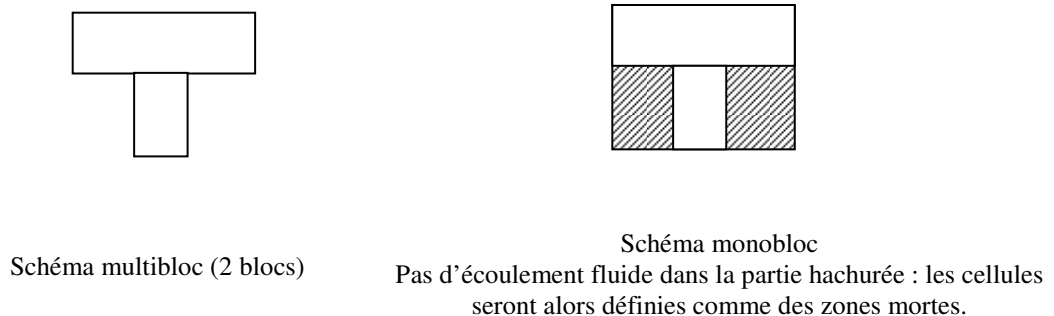


*Fig. (V-2) : Maillage non structuré en 2 dimensions*

Dans ce cas, il n'est plus possible de repérer une maille par ses coordonnées (i,j), mais le maillage semble se rapprocher du domaine physique. Ce type de maillage est très bien adapté pour modéliser les phénomènes physiques sur des domaines complexes ou irréguliers. En effet, un maillage non structuré ne réclame pas une distribution uniforme des nœuds de la grille, mais permet de les placer à des endroits stratégiques dans le domaine de calcul.

### 2.4.3 Maillage monobloc et maillage multibloc

Les notions de monobloc et de multibloc nécessitent d'introduire la notion de topologie, qui est la manière de partager le domaine physique avant le maillage. Si le domaine est en une seule partie, alors le maillage est de type monobloc. En revanche, si le domaine est constitué de plusieurs parties connectées entre elles (le domaine est alors dit topologiquement correct), alors le maillage est de type multibloc. L'exemple suivant illustre, pour une même géométrie (raccordement en T, en 2D) les 2 types de maillage possibles :



*Fig. (V-3) : Présentation de schémas monobloc et multibloc*

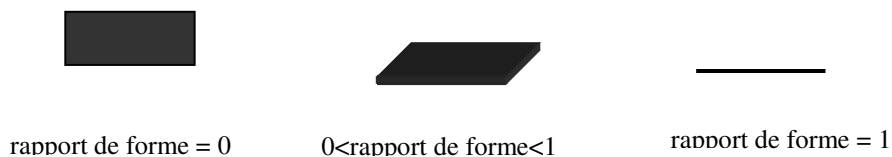
La figure (V-3) montre que le schéma multibloc nécessitera beaucoup moins de mémoire que le schéma monobloc, car le schéma monobloc devra mailler la zone hachurée, alors que les cellules mortes n'interviendront pas dans l'écoulement. En ce qui concerne l'allocation mémoire, il est donc avantageux de travailler avec un schéma multibloc par rapport à un schéma monobloc. La place mémoire ainsi économisée pourra être investie dans une augmentation du nombre de mailles à certains endroits, ou alors le temps de calcul sera moins important.

**2.4.4 Analyse de la qualité du maillage**

Il existe trois critères pour analyser la qualité du maillage : le rapport de forme, le changement de taille et le rapport de longueur.

**Rapport de forme**

Le rapport de forme d'une cellule est une valeur comprise entre 0 et 1, caractérisant l'inclinaison de la cellule. Avoir un rapport de forme égal à 0 correspond à une cellule à côtés orthogonaux. Si ce rapport est égal à 1, la cellule est aplatie. Il est nécessaire que le rapport de forme du maillage intérieur soit inférieur à 0,95 pour que le solveur puisse appliquer la méthode des volumes finis.



*Fig. (V-4) : Le rapport de forme*

Le tableau ci-dessous définit la qualité du maillage en fonction du rapport de forme obtenu :

*Tab. (V-2) Qualité du maillage en fonction du rapport de forme*

rapport de forme < 0,80	Bon maillage
$0,80 < \text{rapport de forme} < 0,90$	Maillage tolérable
$0,90 < \text{rapport de forme} < 0,95$	Le maillage n'est pas très bon. Il est nécessaire que les cellules avec un mauvais rapport de forme soient des zones à faible gradient (comme des zones mortes).
0,95	Limite haute

**Changement de taille**

Ce critère correspond au rapport de taille de la cellule analysée sur la taille de la cellule adjacente. Ce critère doit être compris entre 1,0 et 2,0, ce qui implique d'avoir des tailles de mailles qui soient relativement semblables.

**Rapport de longueur**

Un autre critère pour rendre compte de la qualité du maillage pour une cellule est le rapport de l'arête la plus longue sur l'arête la plus courte. Plus ce rapport sera élevé, plus la cellule sera allongée. Il est conseillé de ne pas dépasser un rapport de longueur de 5 dans les zones de recirculation et de 25 dans les zones alignées avec l'écoulement.

**2.4.5 Discrétisation des équations aux dérivées partielles**

La discrétisation des équations aux dérivées partielles peut être réalisée suivant trois techniques : la méthode des différences finies, la méthode des volumes finis et la méthode des éléments finis.

**Méthode des différences finies**

La méthode des différences finies consiste à remplacer l'équation à résoudre par un nombre fini d'approximations discrètes qui modélisent le problème en tout point du maillage : les dérivées partielles de l'équation sont substituées par les différences finies obtenues à partir d'un développement en série de Taylor limité généralement au troisième terme. Le domaine (espace-temps) est ainsi discrétisé et la solution est calculée aux centres des domaines élémentaires de la grille.

**Méthodes des volumes finis**

La méthode des volumes finis (Patankar, 1980) consiste à découper le domaine en « volumes de contrôle » tels que chaque nœud du maillage se trouve à l'intérieur d'un seul volume. Les équations de conservation de flux sont ensuite discrétisées et résolues sur chaque volume élémentaire : les termes de ces équation différentielles sont interpolés entre le centre du volume et la frontière. Les autres variables sont les valeurs à la frontière. Dans les cas les plus simples et pour des maillages rectangulaires, les équations obtenues sont analogues à celles définies par la méthode des différences finies classique.

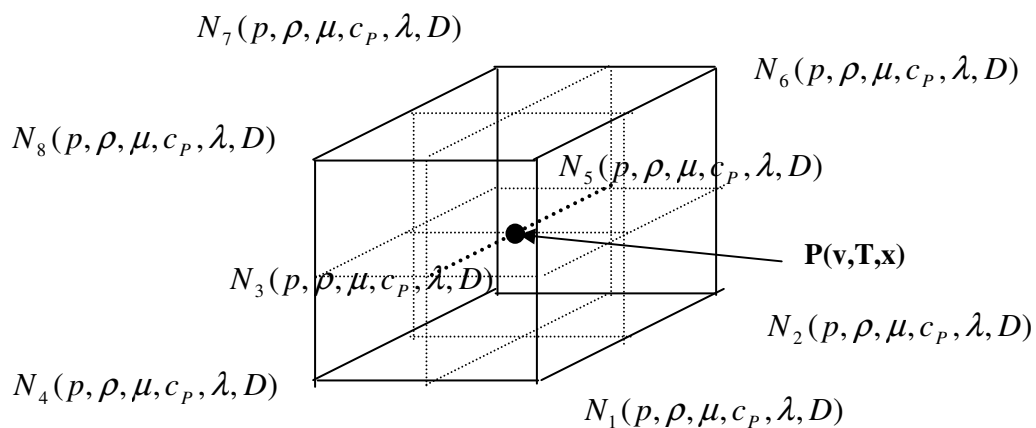


Fig. (V-5) : Volume de contrôle et solution des différentes grandeurs

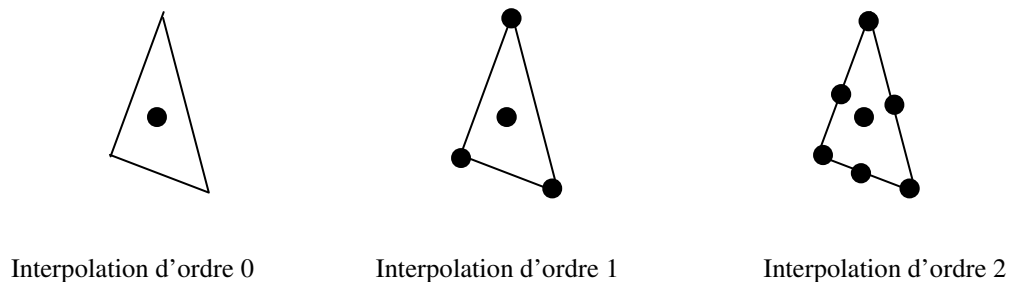
La solution calculée satisfait ainsi la conservation des flux des grandeurs calculées (vitesse, température et concentration) sur n'importe quel élément de volume et sur le domaine tout entier (voir figure (V-5)). Ainsi, pour ces trois variables, la solution sera déterminée au centre de chaque volume (et donc pour chaque nœud du maillage). La solution est définie aux sommets de chaque volume élémentaire pour la pression et les autres grandeurs.

Il existe plusieurs procédures pour discrétiser les équations. Pour la pression, une interpolation linéaire est généralement effectuée. Pour les équations de transport de scalaire, un schéma amont du premier ordre (First Order Upwind Scheme) ou du second ordre peut être utilisé. Cependant, il existe aussi le schéma de loi de puissance ou le schéma de QUICK. Le choix du schéma d'interpolation est fonction de la précision souhaitée.

### Méthode des éléments finis

Cette méthode consiste dans un premier temps à découper la frontière du domaine en segments de droite. Puis en écrivant une formulation du problème à l'aide uniquement d'intégrales de bord, elle permet de calculer les variables inconnues en certains points de la frontière appelés nœuds (Zienkiewicz & Taylor, 1991). Les nœuds sont en général les milieux ou les extrémités des segments de droite discrétisant la frontière.

La méthode des éléments finis consiste à écrire une approximation de chaque variable de l'écoulement sur chaque élément du domaine. Cette approximation est réalisée à l'aide d'un nombre fini de fonctions poids qui sont linéairement indépendantes de type polynôme et les paramètres de l'approximation sont des valeurs de la variable aux nœuds d'interpolation.



*Fig. (V-6) : Nœuds pour divers ordres d'interpolation sur un élément*

Comme les nœuds peuvent appartenir à plusieurs éléments, dans le cas d'interpolation d'ordre strictement supérieur à 0, il faut écrire la continuité de l'approximation (continuité de la variable et continuité du flux de celle-ci). Cependant, cela ne permet pas d'assurer la continuité du gradient et donc du flux du passage d'un élément à l'autre. Puis la substitution de ces variables dans les équations partielles de la mécanique des fluides par ces approximations faisant intervenir les fonctions poids conduit à un système d'équations différentielles au niveau de chaque élément sous forme matricielle.

Pour accéder aux champs des vitesses, de la pression et de la température pour tout le domaine, le système discret doit être alors formulé à partir des équations approchées sous forme intégrale.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que le flux n'est pas conservatif. Cependant il existe des versions améliorées des éléments finis qui permettent de respecter cette condition.

#### **2.4.6 Résolution des équations discrétisées**

En règle générale, les équations discrétisées sont résolues séquentiellement. Dans le procédé de solution séquentielle, l'équation décrivant la mise à jour de la pression est requise et n'est pas disponible explicitement via les bilans de masse et de quantité de mouvement. La famille des algorithmes SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equation), développés par Patankar (1980) est basée sur l'utilisation de la correction de vitesse et de la correction de pression, de façon à respecter l'équation de continuité en terme de correction de pression (voir Figure V-7). La résolution des équations de transport des scalaires est réalisée à l'aide d'un schéma de discrétisation qui peut être par exemple du premier ou du second ordre.

La résolution des équations de conservation des espèces s'appuie aussi sur la discrétisation en espace et en temps. Cette étape conduit automatiquement à une perte d'information qui se traduit par un biais de la solution numérique par rapport à la solution analytique. C'est la diffusion numérique. Ce terme de diffusion peut être ajouté au terme de diffusion moléculaire et au terme de diffusion turbulente. D'après Cockx (1997), ce terme est directement fonction de la taille des mailles et pour le minimiser, il est impératif d'avoir le maillage le plus fin possible.



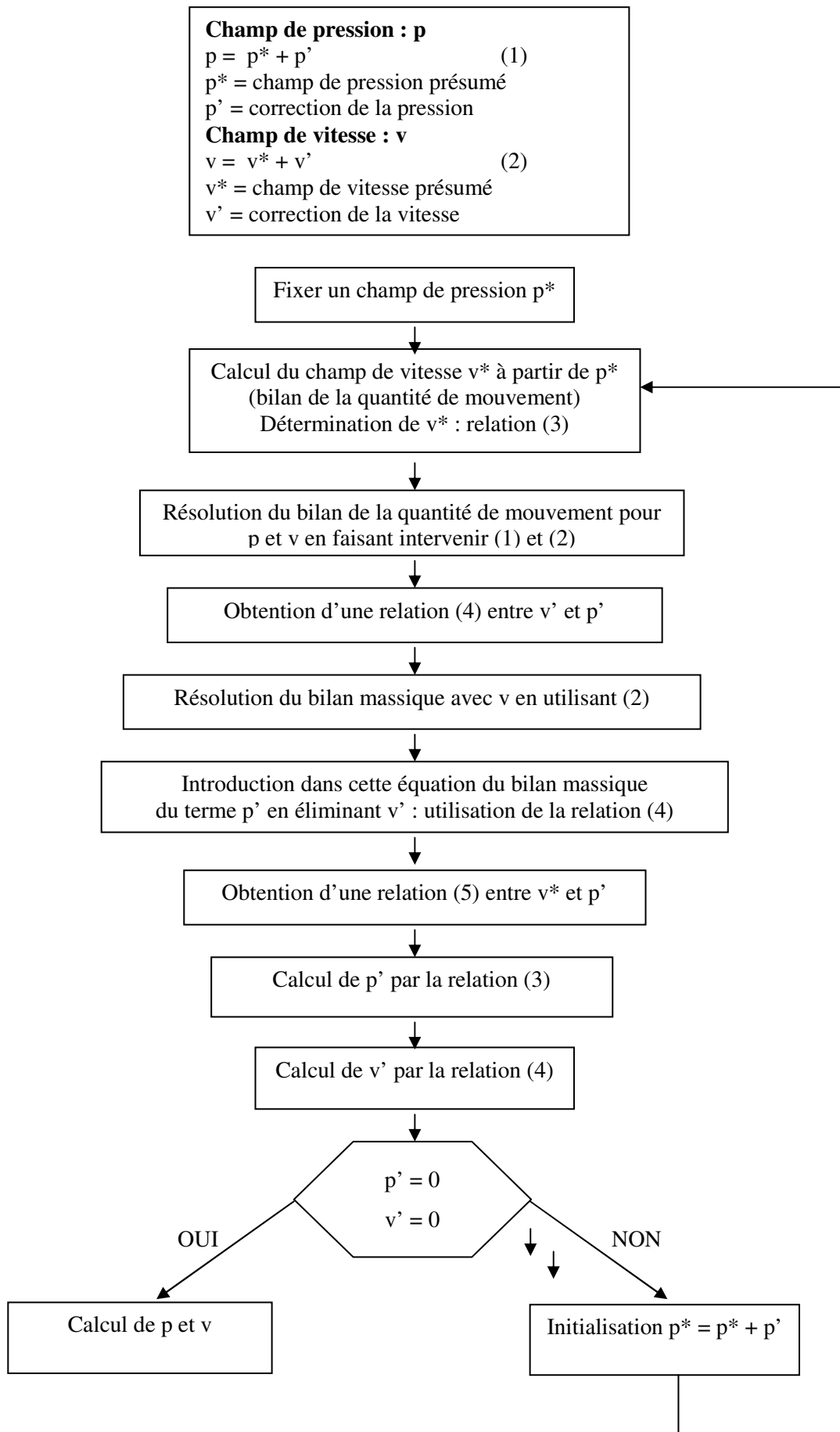


Fig. (V-7) : Algorithme de résolution de type SIMPLE

## 2.5. Les codes de calcul numérique disponibles sur le marché

Pour les écoulements généralement étudiés en traitement de l'eau, les codes de calcul les plus utilisés sont FLUENT et FIDAP, commercialisés par la société Fluent Inc., CFX (société AEA Ltd.) et ESTET-ASTRID, développé par EDF/DER et commercialisé par la société Simulog. Il existe aussi le logiciel Star-Cd (société Computational Dynamics Ltd.), dont le principal domaine d'utilisation était l'automobile et qui tente de s'imposer comme un logiciel adapté aux applications liées aux métiers de l'eau.

Ces codes prennent en compte l'écoulement des fluides incompressibles et compressibles, newtoniens et non newtoniens, en régime permanent ou transitoire, avec transfert de chaleur et de matière. Les équations de Navier-Stokes sont résolues en régime laminaire ou turbulent.

L'ensemble de ces codes propose d'effectuer une étude en trois étapes :

- le prétraitement (preprocessing), qui permet de générer un maillage ;
- le solveur qui résout l'ensemble des équations qui décrivent le système ;
- le post-traitement, qui traite les résultats bruts issus de l'étape précédente, de façon à les présenter sous forme graphique.

A l'heure actuelle, la majorité des codes tend à proposer les mêmes modèles physiques et à offrir l'alternative de travailler avec un maillage structuré ou non structuré. La discrétisation des équations est réalisée soit par la méthode des volumes finis, soit par celles des éléments finis. Les fonctionnalités de mise en œuvre telles que la convivialité ou la possibilité de modifier le code de calcul demeurent différentes d'un code à l'autre. En tenant compte de ces différences, le choix d'un logiciel par rapport à un autre doit alors être réalisé en fonction des besoins de l'utilisateur (quel type d'écoulement, pour quel type de géométrie, dans quelles conditions). L'importance du maillage, propre à chaque logiciel, ne doit pas être négligée, ce dernier pouvant être le critère de choix si des écoulements dans des géométries complexes sont à étudier.

## 2.6. L'utilisation de la mécanique des fluides pour prédire les écoulements dans un réacteur

Connaître avec précision le comportement hydrodynamique d'un fluide de façon à optimiser les procédés est un des principaux soucis des concepteurs d'ouvrage. Avant les progrès techniques de l'informatique, les principales recommandations sur lesquelles étaient basées les principes de dimensionnement étaient déduites soit de l'observation visuelle des écoulements, soit de la construction de maquettes (Falconer, 1984).

### 3. LE LOGICIEL FLUENT

Le code de calcul numérique utilisé pour réaliser ce travail de recherche est le logiciel Fluent. Ce logiciel a été choisi parmi d'autres en 1992 par Anjou Recherche pour définir l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un réacteur, mais aussi pour simuler la DTS. Depuis la date d'acquisition de ce logiciel, plusieurs versions et mises à jour ont été effectuées, conduisant à un produit relativement différent de celui acheté à l'époque, notamment au niveau du maillage, où des progrès importants ont été réalisés.

L'objet de ce paragraphe est de présenter la mise en œuvre du logiciel, et les données auxquelles peut accéder l'utilisateur.

#### 3.1. Procédure de calcul

Le travail sous Fluent se décompose en trois phases :

- ✓ le pré-traitement, qui correspond au maillage ; cette partie est effectuée avec le logiciel Géomesh ou le logiciel Gambit ;
- ✓ le calcul proprement dit, qui est réalisé sous le logiciel Fluent UNS ;
- ✓ le post-traitement, réalisé sous Fluent UNS.

##### 3.1.1 Le pré-traitement : Géomesh & Gambit

Le préprocesseur Géomesh se compose :

- ✓ d'une partie CAO : DDN
- ✓ d'un générateur de maillage : P-Cube
- ✓ d'un générateur d'éléments triangulaires et d'un module d'analyse de la qualité du maillage : TGrid.

Les conditions aux limites sont définies sous P-Cube. Le logiciel TGrid calcule le rapport de forme, le changement de taille et le rapport de longueur pour l'ensemble des cellules qui constituent le maillage (se reporter au 2.4.4. de ce même chapitre)

Le préprocesseur Gambit comprend à la fois la partie CAO, la génération du maillage (quel que soit le type de maillage) et le module d'analyse de la qualité du maillage. Il a été disponible dès 1999 et remplace le logiciel Géomesh. Ce dernier n'est plus commercialisé par la société Fluent.Inc.

La taille du maillage est limitée par la capacité des machines. En effet, il est généralement admis par Fluent qu'il existe un rapport de 0,001 entre la mémoire vive et le nombre de mailles maximum admissible sur la machine. Dans le cadre de ce travail, la mémoire vive disponible était de 128 Mo, ce qui limitait à 128 000 le nombre de cellules du maillage.

### 3.1.2 Le solveur et le post-traitement : Fluent

Avant de lancer le calcul proprement dit, l'utilisateur doit lire le fichier généré par le mailleur, qui contient toutes les données relatives au maillage. Puis, il doit spécifier les conditions aux limites et définir le type de fluide transporté, ainsi que ses propriétés chimiques (masse molaire, viscosité, ...). Le fluide peut être composé d'une espèce (l'eau par exemple) ou de plusieurs espèces ayant des propriétés chimiques différentes, comme l'air. Ensuite, l'utilisateur doit effectuer ses choix sur le calcul : modèle de turbulence, type d'équations à résoudre, schéma de discrétisation, ... Il initialise ensuite les valeurs des inconnues de chaque cellule. Une fois l'ensemble de ces opérations effectuées, le calcul peut être lancé.

Fluent génère deux types de fichiers :

- ✓ un fichier ayant une extension « .cas » qui comprend l'ensemble des données relatives au maillage : nombre de cellules, nombre de nœuds, nombre de faces, coordonnées de chaque nœud ; conditions aux limites et conditions initiales ;
- ✓ un fichier ayant une extension « .dat » qui comprend l'ensemble des résultats du calcul ; les variables stockées dans ce fichier sont récapitulées dans le tableau suivant :

*Tab. (V-3) : Valeurs contenues dans le fichier de résultats généré par Fluent*

Pour chaque cellule du maillage	Valeur de la pression du centre de la cellule Valeur des composantes du vecteur vitesse au centre de la cellule Valeur des forces de volume au centre de la cellule Valeur du flux massique au centre de la cellule Valeur de l'énergie cinétique de turbulence (k) au centre de la cellule Valeur du taux de dissipation de turbulence ( $\epsilon$ ) au centre de la cellule Valeur de chaque espèce au centre de la cellule Valeur de la densité au centre de la cellule Valeur de la viscosité laminaire au centre de la cellule Valeur de la viscosité turbulente au centre de la cellule
Pour chaque face appartenant à une surface de conditions limites (entrée, sortie, parois, etc...)	Valeur de la pression sur la face Valeur des coordonnées du vecteur vitesse sur la face Valeur du flux massique sur la face Valeur du cisaillement pariétal sur la face Valeur de l'énergie cinétique de turbulence (k) sur la face Valeur du taux de dissipation de turbulence ( $\epsilon$ ) sur la face Valeur de chaque espèce sur la face

### 3.1.3 Possibilité d'utilisation des fichiers générés par Fluent

En post-traitement, le logiciel Fluent offre la possibilité d'exploiter les données des fichiers .cas et .dat en :

- visualisant les résultats obtenus pour chaque grandeur  $\phi$  sur une surface S ;
- réalisant des calculs à partir de la grandeur  $\phi$ .

Les principales grandeurs  $\phi$  accessibles et utilisées lors de ces travaux sont présentées dans le tableau suivant.

*Tab. (V-4) : Résultats des calculs de Fluent*

Type de grandeur	Grandeurs physiques
Pression	Pression statique, pression dynamique, pression totale, pression totale relative, ...
Densité	Densité
Vitesse	Amplitude de la vitesse, composante de la vitesse suivant l'axe des X, composante de la vitesse suivant l'axe des Y, composante de la vitesse suivant l'axe des Z, vitesse axiale, vitesse radiale, ...
Turbulence	k, $\epsilon$ , distance adimensionnelle à la paroi ( $y^+$ ), viscosité effective, viscosité turbulent, production de k, ...
Espèce	Fraction massique pour chaque espèce présente, fraction molaire pour chaque espèce présente, concentration pour chaque espèce présente, coefficient de diffusion laminaire, coefficient de diffusion effectif
Propriété	Viscosité moléculaire
Grille	Coordonnées suivant l'axe des X, coordonnées suivant l'axe des Y, Coordonnées suivant l'axe des Z, Coordonnées radiales, ...

La visualisation et les calculs qui peuvent s'appuyer sur cette grandeur  $\phi$  supposent de définir soit une surface, soit un volume.

**Définition d'une surface**

Il existe des surfaces prédéfinies : ce sont les surfaces pour lesquelles il existe des conditions aux limites (entrée, sortie, parois, plan de symétrie). Mais l'utilisateur a la possibilité d'utiliser d'autres surfaces qu'il doit au préalable spécifier.

Une surface est définie par trois points déterminés par l'utilisateur à l'aide des coordonnées cartésiennes ou de la souris.

### Définition d'un volume

Par défaut, un seul volume existe : le volume du réacteur à lit fluidisé. Mais d'autres volumes peuvent être définis. Pour cela, il faut séparer de la zone fluide des cellules qui répondent à un critère donné par l'utilisateur. Ce critère peut être défini à l'aide de la fonction « Adapt Iso-value ». La fonction « Adapt Iso-value » exploite les données du fichier de résultats, alors que la fonction « Adapt Region » s'appuie sur le fichier de données :

Dans le cas de « Adapt Iso-value », l'utilisateur doit spécifier la plage d'une grandeur  $\phi$  dans laquelle il souhaite que les cellules se trouvent ; cette grandeur est une de celles énumérées dans le tableau (V-4).

Avec « Adapt Region », l'utilisateur doit spécifier la forme géométrique de la région à sélectionner (hexaèdre, sphère ou cylindre) et définir les coordonnées des points caractéristiques de cette région dans le repère cartésien.

Puis l'utilisateur doit séparer les cellules sélectionnées du reste du domaine avec la fonction « Grid Separate cells », ce qui revient à définir deux zones fluides et donc deux volumes.

### Calcul d'une intégrale de surface ou de volume

La fonction « Report Integral » permet d'effectuer une intégrale :

- de surface d'une grandeur quelconque  $\phi$  sur une surface S préalablement définie,
- de volume d'une grandeur quelconque  $\phi$  sur un volume fluide V préalablement défini.

La grandeur  $\phi$  peut être choisie parmi celles énumérées dans le tableau précédent.

Le calcul qui est réalisé, à l'aide du fichier .dat, est le suivant :

$$\checkmark \text{ pour une intégrale de surface : } \int \phi dS = \sum_{i=1}^n \phi_i |S_i|$$

$$\checkmark \text{ pour une intégrale de volume : } \int \phi dV = \sum_{i=1}^n \phi_i |V_i|$$

n représente le nombre de cellules qui constituent la surface S ou le volume V.

Si  $\phi$  est un scalaire et que sa valeur est égale à 1, l'intégrale de surface permet d'accéder à l'aire de la surface sélectionnée, alors que l'intégrale de volume permet de définir le volume total des cellules choisies.

Pour l'intégrale de surface, cela revient à sommer le produit de la grandeur  $\phi$  par l'aire de la face, pour toutes les faces constituant la surface S. Pour avoir accès à la valeur de  $\int \phi dS$ , il est nécessaire que la grandeur  $\phi$  soit celle du centre de la surface élémentaire, et non celle du centre de la cellule. Or, l'exploitation du fichier de données ne permet pas d'avoir systématiquement accès à  $\phi$  sur la face. Dans un tel cas, la valeur aux nœuds qui délimitent la face est interpolée linéairement à partir des valeurs de  $\phi$  au centre des cellules adjacentes. Puis la valeur au centre de la face est calculée à partir des valeurs aux nœuds. Ces deux calculs successifs peuvent conduire à des erreurs d'interpolation lors des intégrales de surface.

Cette différence n'existe pas pour l'intégrale de volume, puisque dans ce cas là, seule la valeur au centre de la cellule est prise en compte.

Si  $\phi$  est homogène à une vitesse, l'intégrale de cette grandeur sur une surface permet d'accéder à un débit.

Par ailleurs, les résultats donnés en unités du système international par la fonction « Report Integral » comportent 8 chiffres après la virgule. Lorsque les débits seront retranscrits, seuls trois chiffres après la virgule seront donnés, ce qui conduit à une erreur de l'ordre de 0,1 % sur un débit exprimé en  $m^3.s^{-1}$ . Sachant que sur les installations industrielles, les débits lus par les différents instruments sont donnés avec une marge de 10 à 20 %, cette règle permet d'être dans la plage d'erreur expérimentale. Pour la détermination d'un volume, seulement un chiffre après la virgule sera donné pour les cuves industrielles. Dans le cas de la colonne pilote, où le volume est moindre, quatre chiffres après la virgule seront pris en compte.

L'intégrale de volume possède aussi une option permettant de calculer la somme de la variable  $\phi$  sur l'ensemble des cellules de la zone sélectionnée :

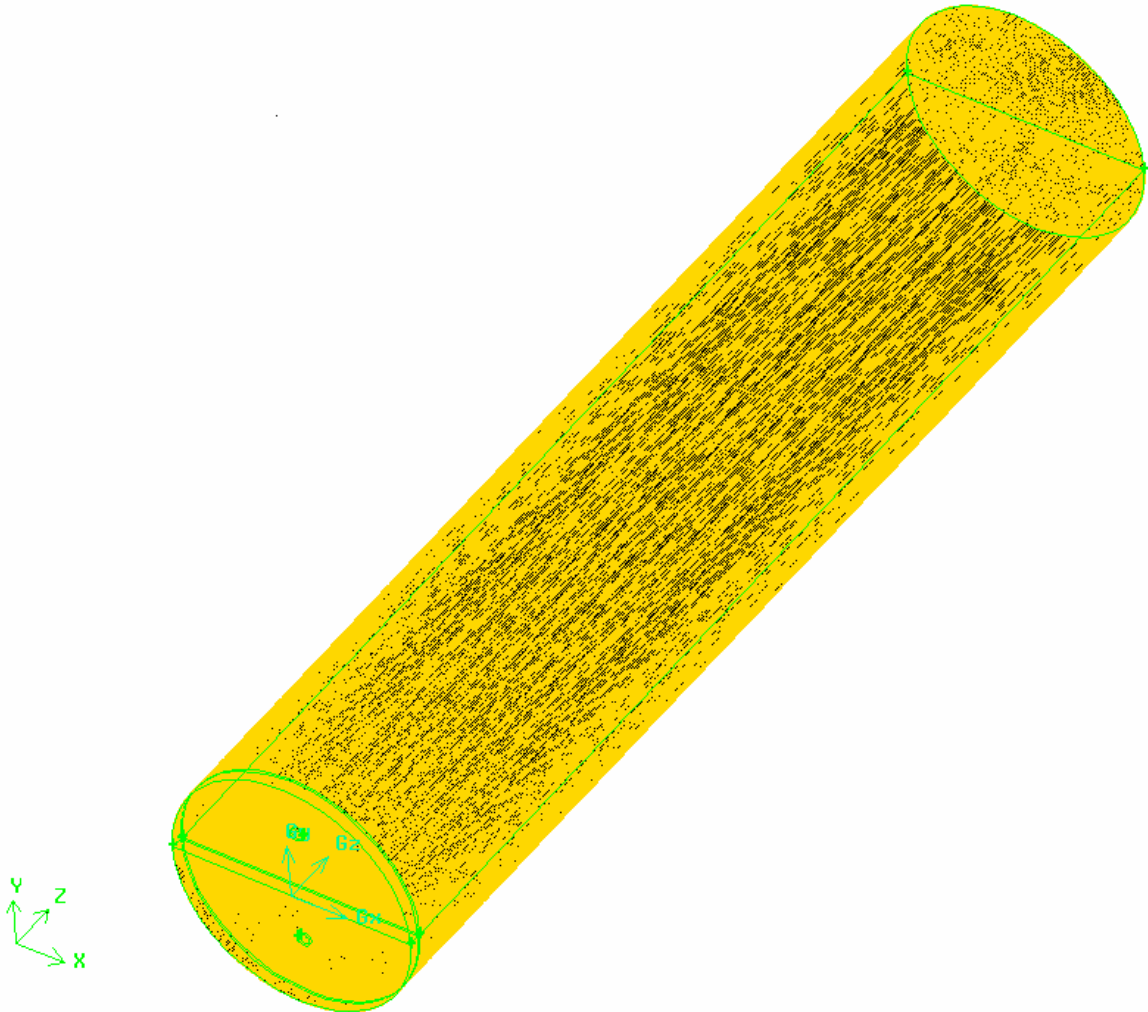
$$\sum_{i=1}^n \phi_i$$

### **Exploitation particulière des résultats obtenus**

Le logiciel Fluent offre la possibilité d'injecter des particules sans masse, qui vont suivre les lignes de courant pendant un temps  $\Delta t$  défini par l'utilisateur (fonction « Display Pathline »). Cela permet de visualiser le chemin préférentiel emprunté par le fluide pendant le laps de temps étudié.

Les caractéristiques du fluide étudié sont celles de l'eau, dont la température est comprise entre 18 et 20 °C (Handbook, 1993-1994).

#### 4. MAILLAGE DU REACTEUR A LIT FLUIDISE VIA GAMBIT



*Fig. (V-8) : Maillage du réacteur via Gambit*

Toutes les étapes du maillage sont décrites en annexe 12. La figure (V-8) représente le résultat du maillage pour la position d'injection n°1 : les deux réactifs sont introduits au fond de la colonne comme le montre la figure (V-9).



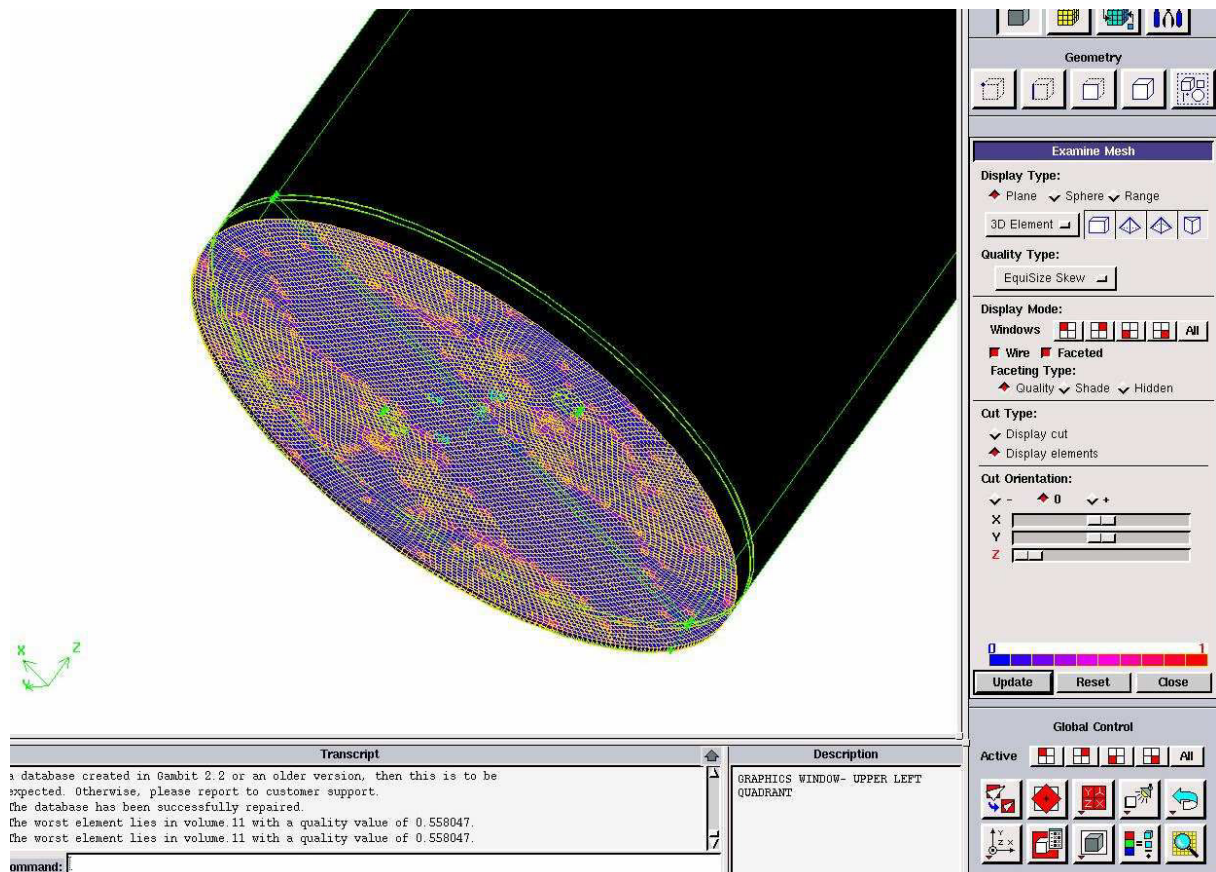


Fig. (V-9) : Maillage (position d'injection 1)

## 5. PROCEDURE DE RESOLUTION

### 5.1. 1<sup>ère</sup> étape : Hydrodynamique du lit fluidisé

- **Pour lire le maillage**

Read mesh (fichier.mes)

Grid check

Vérifier la valeur du minimum volume (attention au signe –)

- **Solver**

steady (rien à modifier)

- **Viscous model**

turbulence k-e

- **Species**

rien

- **Material**

Database water liquid copy close

Change /create

- **Operating conditions**

Gravity z = -9.81

- **Boundary conditions**

Zone colonne

Set (attention air) water liquid

Entrée acide

Entrée base

- **Projected area**

Area z : entrée acide  $S = 2.5 \cdot 10^{-5}$

Mini features size 0.0000001 (à baisser au max )  $S = 1.913 \cdot 10^{-5}$

Ce qui donne  $u = 1.16 \text{ m/s}$

- **velocity magnetude**

z-velocity -1.161

turbulence I 10%

time length scale 0.005

- **Enregistrer Residuel Plot**

Plot

Initial values 0

- **solve and iterate**

- **enregister**

write case and data

## 5.2. 2<sup>ème</sup> étape : Mélange des deux réactifs sans réaction

- **lire l'hydrodynamique**

lire case and data

changer le nom de fichier

write data

- **species**

transport

3 espèces

- **définir materials**

fluid

name : acid

masse molaire = 2

sans écraser l'eau

base

masse molaire : 17

- **Mixture**

Edit name

Garder les trois espèces

Composé majoritaire en dernier

Material type : mixture

Density : vol weighted mixing law close

Energie : inutile

Diffusivité  $10^{-9}$

Viscosité  $10^{-3}$

Material type : fluid

Acid  $\rho_{\text{hou}} = 998.2$

Base

- **operating conditions**

Selon z

- **boundary conditions**

fraction massique % à base :  $0.68 \cdot 10^{-3}$

% à l'eau : 0.99932

% à l'acide : 0

Fraction massique % à Acide :  $0.42 \cdot 10^{-3}$

% à l'eau : 0.99958

% à Base : 0

- **solve controls**

Seulement ~~flow, turbulence~~, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>

- **convergence**

### 5.3. 3<sup>ème</sup> étape : Réaction de décoloration

- **species**

species transport

réaction volumetric

finite rate

- **materials**

définir la réaction

Mixture

Ligne réaction

La constante cinétique :  $4.12 \cdot 10^{14} \text{ m}^3/\text{Kg/s}$

- **Solve**

### 5.4. Simulation en fonction du maillage utilisé

La mise en œuvre du logiciel Fluent n'est pas simple : il est nécessaire de faire des choix lors de la phase qui précède le calcul.

Pour que le maillage n'induisse pas d'erreurs dans les résultats de la simulation, il est souhaitable qu'il respecte les critères relatifs aux rapport de forme, changement de taille et rapport de longueur (voir la paragraphe 2.4.4.). Il est aussi nécessaire de vérifier que la loi utilisée pour simuler la couche limite au niveau des parois est dans son domaine d'application. Cela est réalisé à l'aide du critère  $y^+$ .

On a déjà évoqué qu'on peut appliquer une loi de paroi logarithmique pour définir la vitesse au centre des cellules qui jouxtent une paroi. Le paramètre  $y^+$  permet de vérifier que cette loi est utilisée dans son domaine de validité. Pour représenter correctement la couche limite, il est recommandé pour les cellules adjacentes aux parois d'avoir une valeur de  $y^+$  comprise entre 30 et 500.

#### 5.4.1 Cas n°1 : maillage de l'entrée acide à 0.0005 m

H= 0,075 m

Taille maille = 0,0005 m

Nombre de cellules : 871 205

Pour l'entrée acide maillage à 0,0005 m : 89 mailles

Avec de 10 couches par rapport au fond du réacteur tous les 0,0005 m

Equiangle skew > 55 % 0 cellule

Export meshquad6E\_demiMM\_H75mm.msh

Area =  $1,9515467 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ .

Pour  $Q = 45 \text{ L/h}$  on obtient une vitesse de  $0,107 \text{ m/s}$  pour l'acide et  $0.641 \text{ m/s}$  pour la base

Convergence après 38 itérations selon la figure ci-dessous :

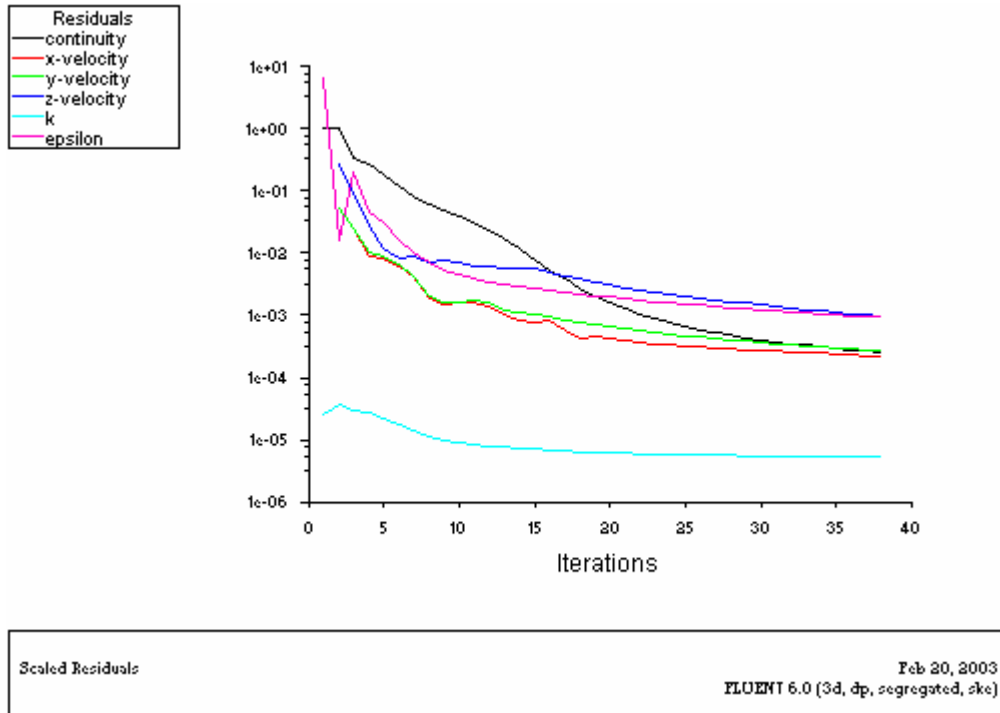


Fig. (V-10) : Convergence (cas 1)

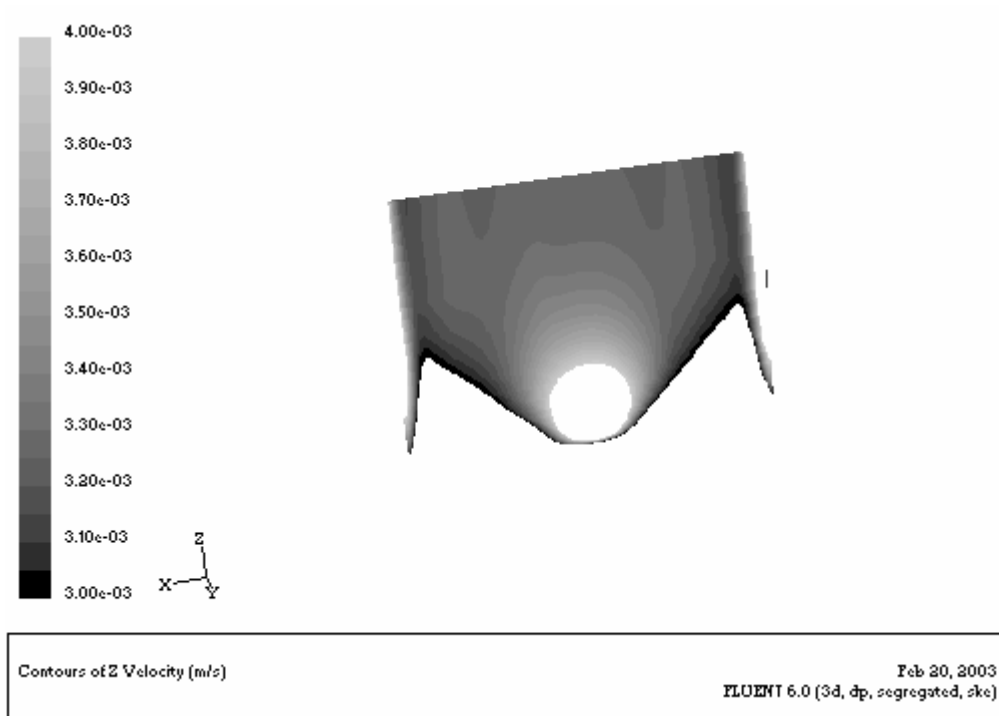


Fig. (V-11) : Vitesse linéaire (m/s) selon l'axe (Oz) du lit en projection sur un plan interne (cas 1)

On vérifie aussi que  $y^+$  vérifie les critères fixés ( $> 30$ ) :

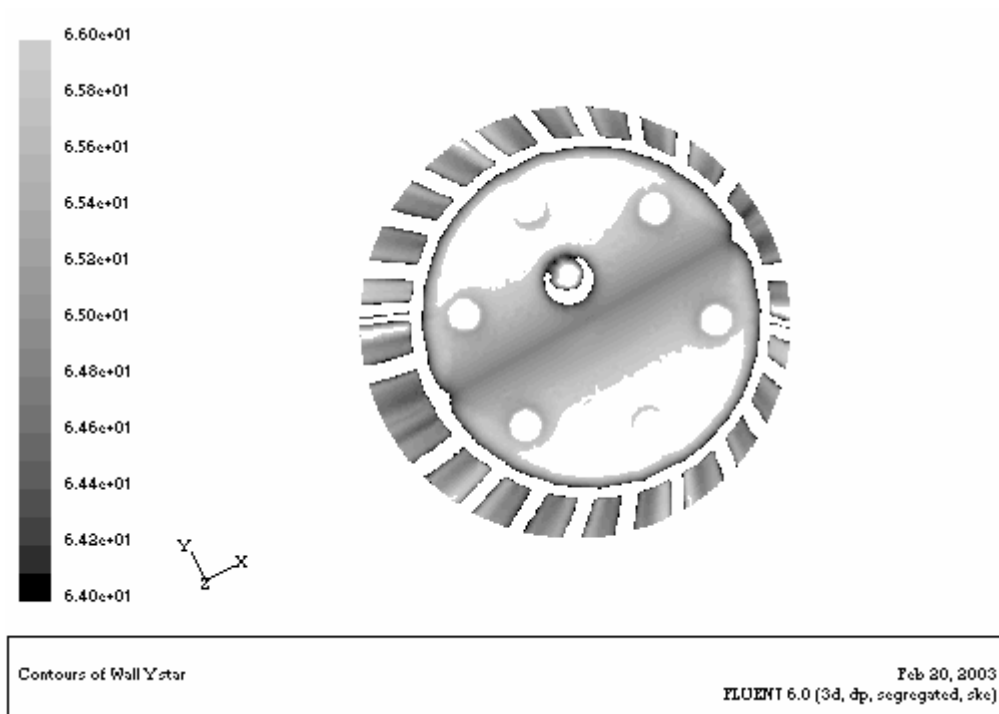


Fig. (V-12) : Variation de  $y^+$  (cas 1)

**5.4.2 Cas n°2 : maillage de l'entrée acide à 0,001 m**

H= 0,075 m

Taille maille = 0,0005 m selon la hauteur

Nombre de cellules : 219521

Pour l'entrée acide, maillage à 0,001 m : 32 mailles

Avec de 10 couches par rapport au fond du réacteur tous les 0,0005 m

Equiangle skew > 55 % 0 cellule

Export fichier : meshquad6E\_1MM\_H75mm.msh

Area =  $1.91315 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ .

Pour Q = 45 L/h on obtient une vitesse de 0,109 m/s pour l'acide et 0,653 m/s pour la base

Convergence après 58 itérations :

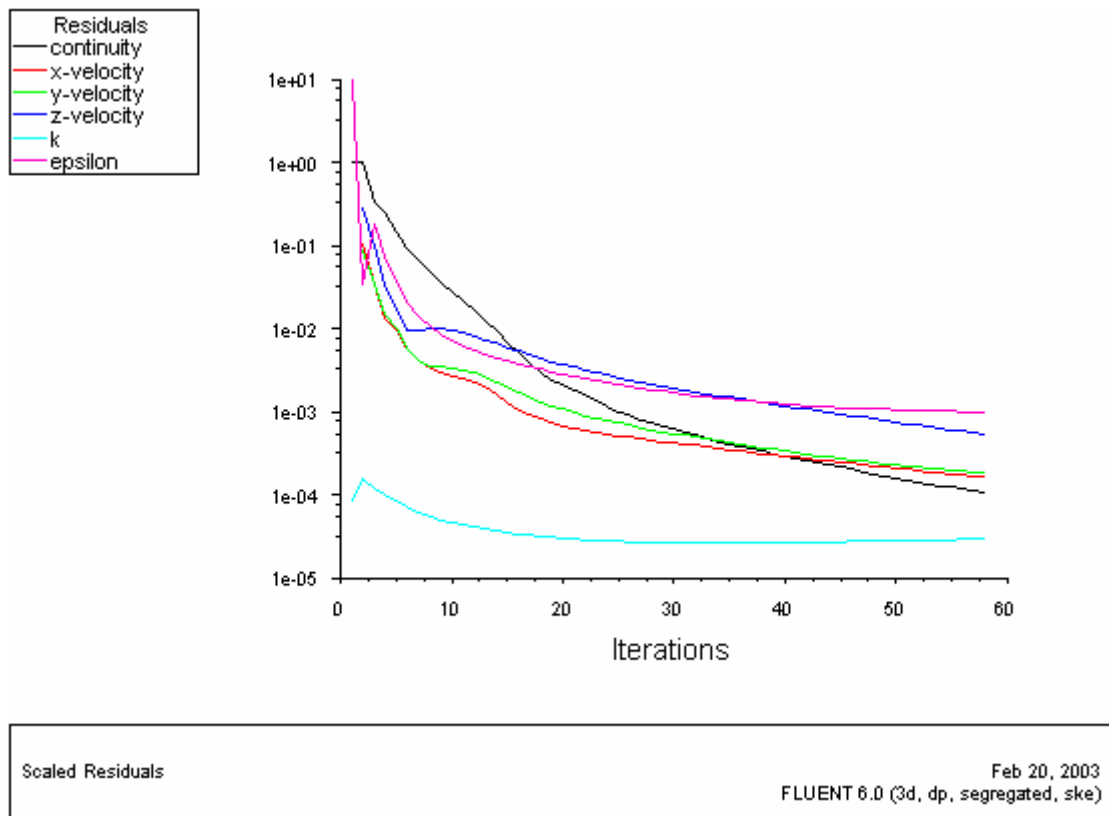


Fig. (V-13) : Convergence (cas 2)

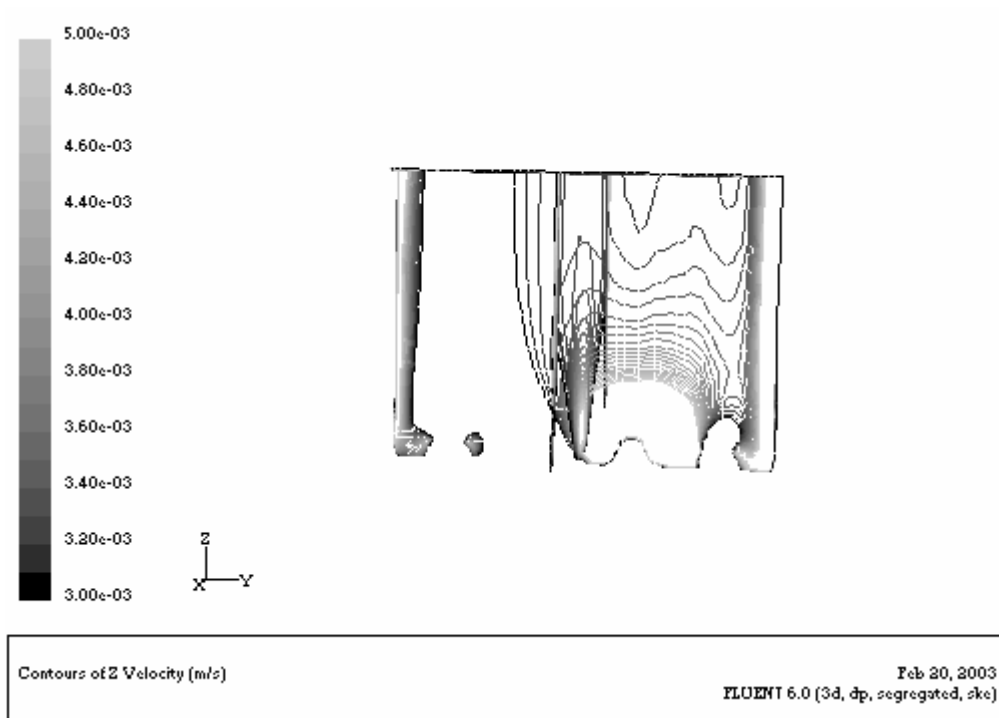


Fig. (V-14) : Vitesse linéaire (m/s) selon l'axe (Oz) du lit en projection sur un plan interne (cas 2)

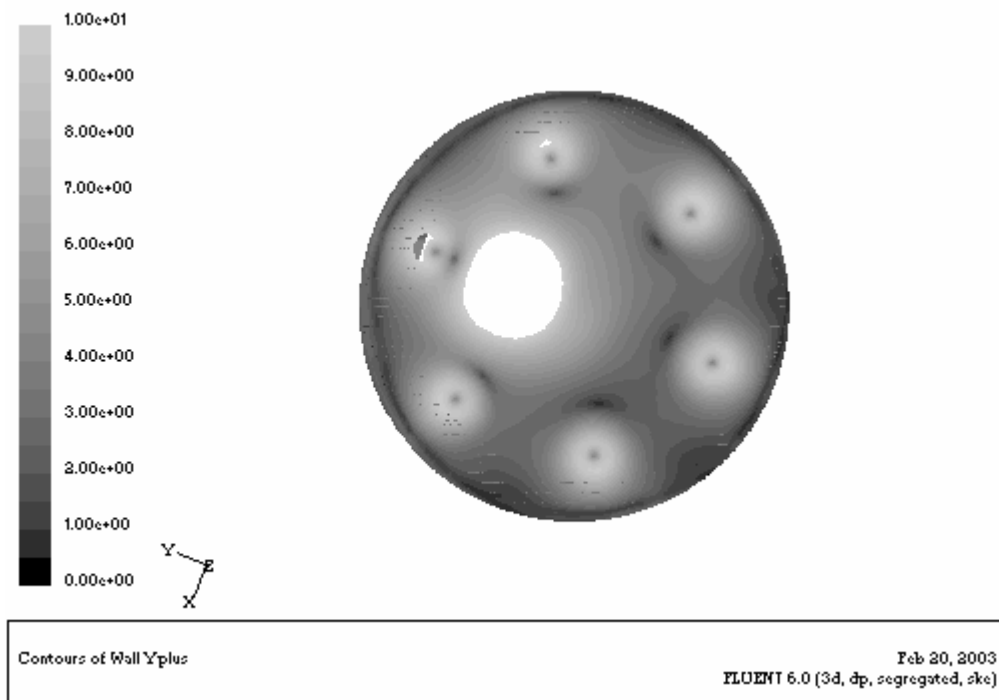


Fig. (V-15) : Variation de  $y^+$  (cas 2)

### 5.4.3 Cas n°3 : maillage de l'entrée acide à 0,001 m en augmentant le nombre de mailles au fond du lit

Résolution pour un maillage de 1mm sur la face d'injection, 12 intervalles vers le bas.

nombre de cellules : 766 561



fichier de départ : meshquad6E\_1MM\_H400mm.msh

$u = 0,109$  m/s

$u' = 0,654$  m/s

Convergence à 90 itérations

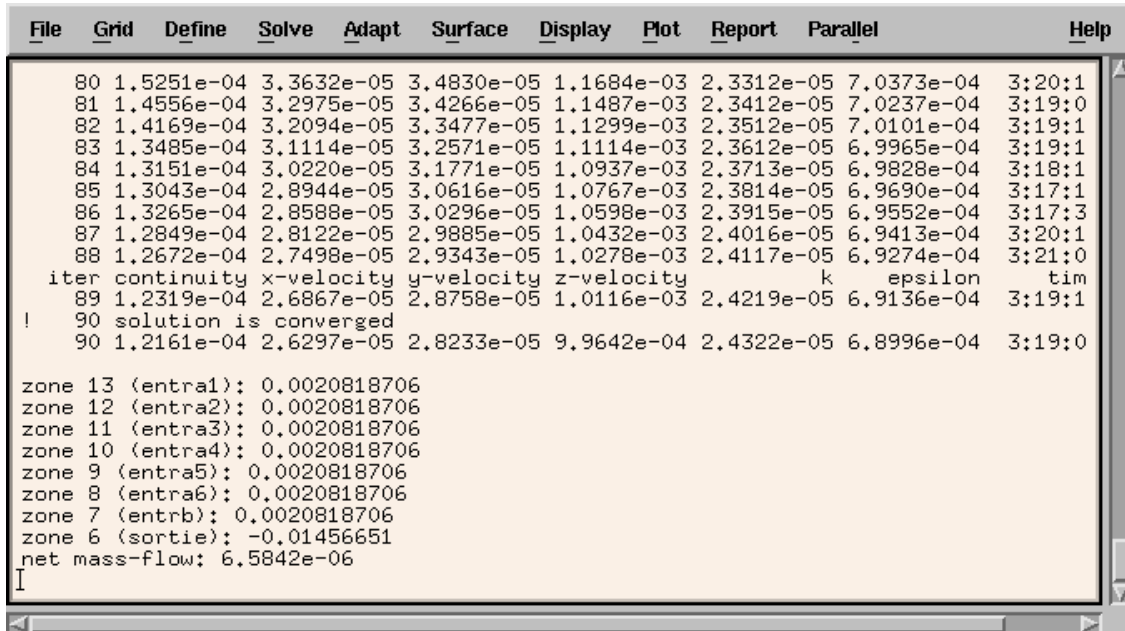


Fig. (V-16) : Convergence (cas 3)

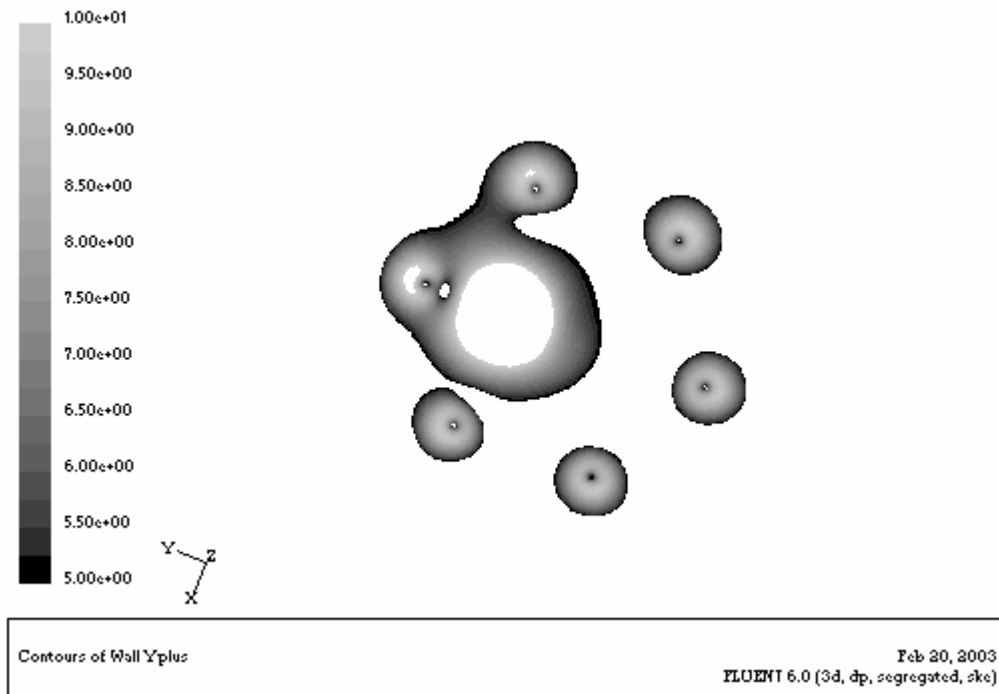


Fig. (V-17) : Variation de  $y^+$  (cas n°3)

Dans ce cas, on a des valeurs de  $y^+$  qui semblent très faibles (voir Fig (V-15)), il est donc nécessaire de conserver les paramètres du premier cas.

## 5.5. Le modèle de turbulence

Le régime d'écoulement dans notre cas est pleinement turbulent, il serait donc possible d'utiliser soit le modèle  $k\epsilon$ , soit le modèle RNG- $k\epsilon$ . Cependant, d'après les publications de différents auteurs (Ta et Brignal, 1998), seul le modèle  $k\epsilon$  est en réalité utilisé. Par ailleurs, le modèle RNG- $k\epsilon$  induit des zones de recirculation plus importantes et des court-circuits plus marqués que le modèle  $k\epsilon$ .

## 5.6. La discrétisation spatiale

Lors de notre étude, le choix s'est porté sur le schéma de discrétisation du premier ordre pour obtenir une solution approchée, puis on améliore les résultats avec une nouvelle convergence basée sur un schéma de discrétisation du second ordre.

## 6. Proposition de modélisation de la précipitation (milieu diphasique liquide-solide)

### 6.1. Démarche générale

A partir des contraintes liées à la fois au taux de solide élevé (nécessité d'un modèle polyphasique) et aux contraintes de mémoire et de temps de calcul (une division en classes de particules impliquerait de considérer chaque classe comme une phase indépendante), une possibilité consiste à travailler avec un modèle polyphasique de type « mixture » à deux phases :

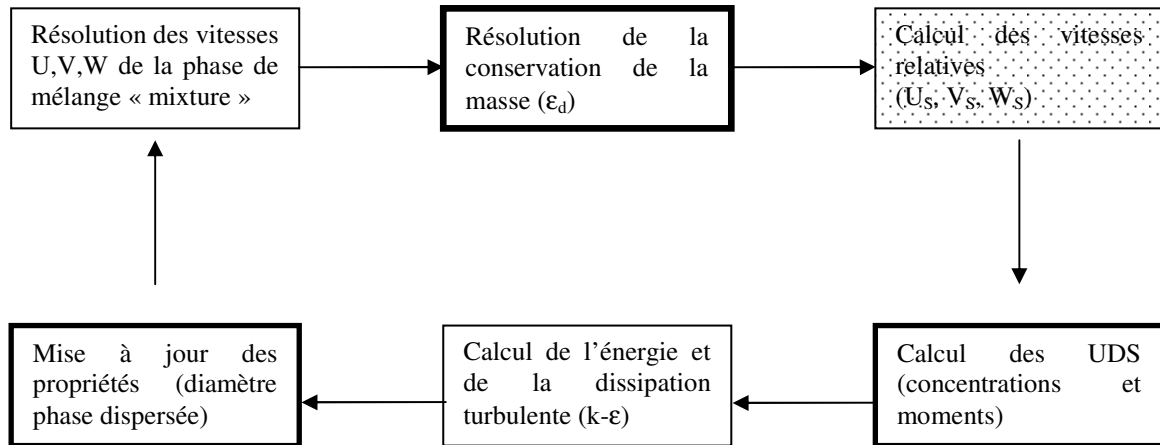
- une phase liquide ;
- une phase dispersée solide avec une distribution de taille caractérisée par ses moments.

Ce modèle semble capable de gérer la classification, puisqu'il est applicable pour « la sédimentation et les cyclones » (Manuel Fluent, Chap.20, p.4). Les résultats sont les vitesses de la phase de mélange ( $U, V, W$ ), les vitesses relatives ( $U_s, V_s, W_s$ ) et le taux de rétention de la phase dispersée  $\epsilon_d$ . Il y a donc par défaut deux équations aux dérivées partielles et une équation algébrique (que l'on peut activer/désactiver indépendamment des deux autres).

Le modèle repose également sur l'utilisation de « User Defined Scalars » (UDS) à la fois pour le calcul des moments et le calcul des concentrations en soluté (les modèles de type « mixture » ne permettant pas de prendre en compte par défaut le transport d'une concentration) :

- deux UDS sont nécessaires pour les concentrations ;
- jusqu'à sept UDS sont nécessaires pour les moments (d'ordre 0 à 6).

Le diamètre moyen de la phase dispersée sera calculé à partir des moments. Le schéma simplifié de résolution est présenté ci-dessous. Les parties en gras sont celles qui nécessitent une modification au moyen des User Defined Functions (UDF).



Le modèle nécessite d’abord l’ajout d’un terme source dans l’équation de conservation de la masse de la phase dispersée : il s’agit du gain de masse de la phase dispersée qui tient compte de la disparition des deux réactifs [DEFINE\_SOURCE] par les différents modes (croissance, nucléation).

Le modèle nécessite également la programmation des UDS :

- programmation des flux (les concentrations doivent être calculées avec les vitesses de la phase continue et les moments avec celles de la phase dispersée) [DEFINE\_UDS\_FLUX] ;
- programmation du terme transitoire [DEFINE\_UDS\_UNSTEADY] ;
- définition de la diffusivité (différente pour les concentrations et les moments) [DEFINE\_DIFFUSIVITY] ;

Le diamètre de la phase dispersée se calcule en modifiant [DEFINE\_PROPERTY].

En fonction des besoins, on pourra aussi intervenir au niveau du mode de calcul de la vitesse relative de la phase dispersée [DEFINE\_VECTOR\_EXCHANGE\_PROPERTY] et adapter la viscosité de la phase dispersée [DEFINE\_PROPERTY] ainsi que la viscosité turbulente [DEFINE\_PROPERTY].

## 6.2. Les équations du problème

Les vitesses de nucléation et de croissance cristalline sont :

$$r_N = A \exp \left[ - \frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. (V-52)}$$

$$G = k_G (S-1)^2 \quad \text{Eq. (V-53)}$$

où la constante cinétique  $k_G$  est exprimée en fonction du rapport stoechiométrique  $R = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  :

$$k_G = k_{G,\infty} - \frac{k_{G,\infty} - k_{G,0}}{1 + aR^b} \quad \text{Eq. (V-54)}$$

et le rapport de sursaturation S est calculé à l'aide de la formule :

$$S = \gamma^{\pm} \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{P_s}} \quad \text{Eq. (V-55)}$$

Le coefficient d'activité est une fonction complexe des concentrations de tous les ions en solution.

La vitesse de sédimentation d'une particule en présence d'autres particules est donnée par la relation :

$$u_s = kL^\alpha \quad \text{Eq. (V-56)}$$

En plus, on peut écrire :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial u_i n}{\partial x_i} + G \frac{\partial n}{\partial L} = r_N \delta(L - L^*) + \text{terme d'agglomération} \quad (i = 1 \text{ et } 2) \quad \text{Eq. (V-57)}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (u_3 - u_s) n}{\partial x_3} + G \frac{\partial n}{\partial L} = r_N \delta(L - L^*) + \text{terme d'agglomération} \quad \text{Eq. (V-58)}$$

ou encore :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (u_3 - kL^\alpha) n}{\partial x_3} + G \frac{\partial n}{\partial L} = r_N \delta(L - L^*) + \text{terme d'agglomération} \quad \text{Eq. (V-59)}$$

La transformation en moments du terme d'agglomération avec un noyau constant donne :

$$r_{\text{agglom}}(p) = \beta \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{p/3} - L^p \right] \cdot n(L) \cdot n(\lambda) dL d\lambda \quad \text{Eq. (V-60)}$$

Ce terme a des expressions explicites seulement pour  $p = 0, 3$  et  $6$ , donc nous n'utiliserons que les équations des moments d'ordre  $0, 3$  et  $6$ . Les équations deviennent :

pour  $i = 1, 2$

$$\frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_0}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_0}{\partial x_i} \right) = r_N - \frac{\beta}{2} \bar{m}_0^2 \quad \text{Eq. (V-61)}$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_3}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_3}{\partial x_i} \right) = 3G \bar{m}_2 \quad \text{Eq. (V-62)}$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i \bar{m}_6}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_6}{\partial x_i} \right) = 6G\bar{m}_5 + \beta \bar{m}_3^2 \quad Eq. (V-63)$$

pour  $i = 3$

$$\frac{\partial \bar{u}_3 \bar{m}_0}{\partial x_3} - \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_0}{\partial x_3} \right) - k \frac{\partial \bar{m}_\alpha}{\partial x_3} = r_N - \frac{\beta}{2} \bar{m}_0^2 \quad Eq. (V-64)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_3 \bar{m}_3}{\partial x_3} - \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_3}{\partial x_3} \right) - k \frac{\partial \bar{m}_{3+\alpha}}{\partial x_3} = 3G\bar{m}_2 \quad Eq. (V-65)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_3 \bar{m}_6}{\partial x_3} - \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{v_t}{Sc} \frac{\partial \bar{m}_6}{\partial x_3} \right) - k \frac{\partial \bar{m}_{6+\alpha}}{\partial x_3} = 6G\bar{m}_5 + \beta \bar{m}_3^2 \quad Eq. (V-66)$$

Le système n'est pas fermé, car nous voyons apparaître les moments d'ordre 2, 5,  $\alpha$ ,  $3+\alpha$  et  $6+\alpha$ . Pour fermer le système, il faut exprimer ces moments en fonction des moments d'ordre 0, 3 et 6.

En supposant la distribution de taille en masse de type log-normale (c'est une très bonne approximation), les moments de la distribution de taille en nombre prennent la forme :

$$m_p = m_3 L_{50}^{p-3} \exp \left[ (p-3)^2 \frac{\sigma^2}{2} \right] \quad Eq. (V-67)$$

(où  $p$  est un nombre réel et  $L_{50}$  est la médiane)

A partir de cette équation, on peut écrire :

$$m_0 = m_3 L_{50}^{-3} \exp \left( 9 \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad Eq. (V-68)$$

et :

$$m_6 = m_3 L_{50}^3 \exp \left( 9 \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad Eq. (V-69)$$

De ces deux équations, on trouve :

$$L_{50} = \left( \frac{m_6}{m_0} \right)^{1/6} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma^2}{2} = \ln \left( \frac{m_0 m_6}{m_3^2} \right)^{1/18} \quad Eq. (V-70)$$

Ces deux derniers résultats sont substitués dans l'équation (V-67) :

$$m_p = m_3 \cdot \left( \frac{m_6}{m_0} \right)^{\frac{p-3}{6}} \cdot \left( \frac{m_0 m_6}{m_3^2} \right)^{\frac{(p-3)^2}{18}} \quad \text{Eq. (V-71)}$$

Cette formule est utilisée pour fermer le système.

## 7. CONCLUSION DU CHAPITRE V

L'utilisation du logiciel Fluent avait deux objectifs : valider l'hydrodynamique et modéliser la précipitation en réacteur à lit fluidisé en présence d'une charge solide. Il est vrai que cette partie nécessite plus de temps afin de considérer toutes les équations pour leur programmation au sein de Fluent.

Cependant, notre démarche était satisfaisante au niveau de l'hydrodynamique monophasique (sans particules solides) et en présence de la réaction de décoloration. Quant à la partie diphasique, toute la mise en équation a été réalisée tout en élaborant une proposition de résolution de la précipitation en réacteur à lit fluidisé.

## NOMENCLATURE ET NOTATIONS

$c_p$	: Coefficient de chaleur massique	$(m^2 \cdot s^{-2} K^{-1})$
$C_\mu$	: Constante empirique	(-)
$C_{1\varepsilon} C_{2\varepsilon} C_{3\varepsilon}$	: Constantes empiriques	(-)
$D$	: Diamètre	(m)
$D_A$	: Coefficient de diffusion moléculaire	$(m^2 \cdot s^{-1})$
$D_L$	: Coefficient de dispersion	$(m^2 \cdot s^{-1})$
$D_t$	: Coefficient de diffusion turbulente	$(m^2 \cdot s^{-1})$
$d$	: Longueur d'une arrête d'une cellule du maillage	(m)
$E_{mur}$	: Constante empirique, fonction de la rugosité du mur	(-)
$G_b$	: Taux de production de k dû à la couche limite	$(Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-3})$
$I$	: Intensité de turbulence	(%)
$\overrightarrow{J}_A^l$	: Flux massique de diffusion de A en régime laminaire	$(Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1})$
$\overrightarrow{J}_A^t$	: Flux massique de diffusion de A en régime turbulent	$(Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1})$
$J_s$	: Fréquence de nucléation secondaire	$(m^{-3} \cdot s^{-1})$
$k$	: Energie cinétique turbulente	(J)
$k_B$	: Constante de Boltzman	$(J \cdot K^{-1})$
$k_d$	: Coefficient de transfert	$(m \cdot s^{-1})$
$K_{sp}$	: Produit de solubilité	$(mol^2 \cdot L^{-2})$
$l_k$	: Echelle de Kolmogorov	(m)
$L$	: Taille de la particule	(m)
$\overline{L}$	: Taille moyenne	(m)
$m_j$	: Moment d'ordre j de la distribution	$(m^j \cdot s^{-3})$
$M$	: Masse molaire	$(kg \cdot mol^{-1})$
$M_T$	: Concentration de cristaux en suspension	$(kg \cdot m^{-3})$
$n$	: Fonction densité de population	$(m^{-3})$
$n, k_n$	: Constantes cinétiques de nucléation	(-), $(mol^{-n} m^{3(n-1)} s^{-1})$
$N$	: Vitesse d'agitation	$(s^{-1})$
$N$	: Densité de flux	$(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$
$N_i$	: Nombre de particule de taille [taille i; taille i+1]	$(m^{-3})$
$N_p$	: Nombre de puissance du mobile d'agitation	(-)
$\mathcal{N}_A$	: Nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )	$(mol^{-1})$
$p(u,v)$	: Probabilité de brisure	(-)

Q	: Débit	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
r	: Rapport géométrique de classe	(-)
r <sub>A</sub>	: Vitesse de réaction du produit A	(mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
R	: Constante des gaz parfaits	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Re	: Nombre de Reynolds	(-)
r <sub>N</sub>	: Vitesse de nucléation	(m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
s	: Sursaturation absolue	(mol.L <sup>-1</sup> )
S	: Surface de la particule	(m <sup>2</sup> )
S	: Source de flux massique	(Kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
t	: Temps	(s)
T	: Température	(K)
u	: Volume de la particule	(m <sup>3</sup> )
v	: Volume de la particule	(m <sup>3</sup> )
V	: Volume du réacteur	(m <sup>3</sup> )
V <sub>M</sub>	: Volume moléculaire	(m <sup>3</sup> )
x	: Distance	(m)
z	: Charge de l'ion	(-)

Lettres grecques :

β	: Paramètre cinétique	(mol.m <sup>-3</sup> )
β <sub>0</sub>	: Noyau d'agglomération	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
ε	: Puissance dissipée	(W.kg <sup>-1</sup> )
λ	: Conductivité ionique	(m <sup>2</sup> .kmol <sup>-1</sup> .Ω <sup>-1</sup> )
	: Taille de particule	(m)
γ±	: Coefficient d'activité	(-)
φ	: Coefficient de non uniformité spatiale	(-)
φ <sub>s</sub>	: Facteur de forme surfacique	(-)
φ <sub>v</sub>	: Facteur de forme volumique	(-)
φ <sub>x</sub> , φ <sub>y</sub> , φ <sub>z</sub>	: Facteurs de forme selon les trois directions de l'espace	(-)
Φ	: Facteur de sphéricité	(-)
μ	: Viscosité	(Pa.s)
ν	: Viscosité cinématique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
ρ	: Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
τ	: Cisaillement turbulent	(s <sup>-1</sup> )



*CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES*

Le travail effectué à travers cette thèse a permis d'approfondir la compréhension du fonctionnement des réacteurs de précipitation à lit fluidisé et de développer un savoir faire utilisant une telle technologie. Pour mener ce projet, un produit modèle a été choisi, à savoir le polymorphe du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  le plus stable d'un point de vue thermodynamique : la calcite. Cette substance est obtenue via la réaction de précipitation entre  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en présence d'un additif organique (citrate de sodium) pour orienter la forme cristalline recherchée.

Le « précipiteur » à lit fluidisé se révèle être un réacteur extrêmement intéressant pour le contrôle de la qualité des particules solides obtenues par précipitation, tant en terme de granulométrie (distribution de taille de cristaux resserrée, absence de fines) que de morphologie (sensiblement sphérique). De plus, les particules solides obtenues présentent une masse volumique apparente élevée et une très bonne coulabilité.

Le précipiteur à lit fluidisé présente des potentialités énormes en terme d'applications et de produits. C'est un réacteur multifonctionnel, au sein duquel plusieurs opérations sont réalisées simultanément : mélange, réaction, précipitation, décantation et classification. Ses intérêts majeurs sont de travailler en présence d'une forte concentration de cristaux, et notamment de découpler les temps de séjour de la phase liquide (quelques heures) et de la phase solide (quelques jours).

Par ailleurs, ce type de réacteur ainsi développé, composé d'une zone de précipitation à lit fluidisé surmontée d'un décanteur, s'avère potentiellement très intéressant du fait de l'écoulement piston dans la colonne. Cela constitue le réacteur le plus efficace pour l'intensification de la précipitation dans le génie environnemental, ou pour d'autres procédés de purification (Muhr et al., 2007). En effet, le réacteur parfaitement agité est souvent utilisé pour produire des substances par précipitation. La vitesse de cristallisation (i.e. la vitesse de production de la phase solide) est proportionnelle à la surface des cristaux dans le réacteur, ou indirectement à la concentration de la phase solide. Quand il s'agit de purifier un effluent où l'impureté est en faible concentration, l'utilisation d'un réacteur parfaitement agité conduit à un volume d'appareil très important, car la concentration de la phase solide issue de la précipitation de l'impureté est très faible. Dans ce cas, pour diminuer le volume de l'appareil de précipitation, il faut augmenter la concentration de la phase solide dans le réacteur. Ce problème peut être partiellement résolu en réalisant le recyclage dans le réacteur d'une partie de la phase solide, mais la solution optimale est l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé où la précipitation se déroule en présence d'une concentration importante de la phase solide. De ce fait, pour la même capacité de traitement, le réacteur à lit fluidisé peut avoir un volume plus petit que le réacteur parfaitement agité.

Par exemple, certains effluents industriels acides et fortement chargés en sulfate sont neutralisés à la chaux. Le sulfate de calcium peut potentiellement précipiter, mais la sursaturation est faible en général, la vitesse de croissance lente et le temps d'induction parfois important. Afin d'amener rapidement ces effluents à la solubilité en sulfate de calcium, un traitement est envisagé en présence d'une forte charge de germes, plus précisément il est réalisé en réacteur continu à lit fluidisé de sulfate de calcium (o'Keefe et al., 2008). Dans ces conditions, la précipitation est le procédé de séparation qui présente le meilleur rapport efficacité/coût.

Par ailleurs, les expériences concluantes en régime continu sur le réacteur à lit fluidisé ont permis d'envisager la modélisation du fonctionnement du lit et de l'ensemble du dispositif, en prenant en compte l'hydrodynamique, le mélange, la réaction chimique et la précipitation, avec une charge solide conséquente dans le lit. L'utilisation du logiciel Fluent a permis de valider l'hydrodynamique monophasique sans particules solides avec la réaction de décoloration. Quant à la partie diphasique, seule la mise en équation a été élaborée pour simuler la précipitation en lit fluidisé.

La modélisation du lit constitue une thèse à part entière : l'application de la CFD aux problèmes d'écoulements complexes et à la précipitation génère un intérêt certain, notamment pour mieux définir les lois d'extrapolation et adopter rapidement les conditions opératoires requises pour obtenir un solide divisé aux caractéristiques bien définies. Pour cela, on pourra exploiter finement tout le travail expérimental déjà réalisé, et bien entendu réaliser encore d'autres essais expérimentaux pour valider les simulations réalisées. La modélisation de la précipitation en réacteur à lit fluidisé (Fernandez-Moguel et al., 2007-2008) fait actuellement l'objet d'une thèse en cours dans l'équipe Précipitation-Cristallisation du LSGC.

*ANNEXES*

## Annexe 1 : Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution aqueuse

Pour un électrolyte fort seul en solution à 25 °C :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \left[ \frac{(0.06 + 0.6B) |z_+ z_-|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_+ z_-|} I\right)^2} + B \right] I$$

Le coefficient A ne dépend que de la température.

I est la force ionique du système étudié, elle est donnée en échelle de molalité par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

B est le paramètre d'interaction de Bromley (AIChE J., 1973) donné seulement à 25 °C comme suit :

$$B = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_-$$

Pour une solution aqueuse à 25 °C contenant plusieurs électrolytes :

$$\log \gamma_{12}^{\pm} = -\frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \left[ \frac{F_1}{|z_1|} + \frac{F_2}{|z_2|} \right]$$

avec :

$$F_1 = \sum_x \left[ \frac{\left( \frac{0.06 + 0.6B_{1,x}}{|z_1 z_x|} \right) |z_1 z_x|}{\left( 1 + \frac{1.5}{|z_1 z_x|} I \right)^2} + B_{1,x} \left( \frac{|z_1| + |z_x|}{2} \right)^2 m_x \right]$$

$$F_2 = \sum_y \left[ \frac{\left( \frac{0.06 + 0.6B_{y,2}}{|z_y z_2|} \right) |z_y z_2|}{\left( 1 + \frac{1.5}{|z_y z_2|} I \right)^2} + B_{y,2} \left( \frac{|z_y| + |z_2|}{2} \right)^2 m_y \right]$$

Le coefficient d'activité ionique d'un cation i dans une solution multi-constituants :

$$\text{Log}\gamma_i = -\frac{|z_i^+|^2 A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \sum_j \left[ \frac{(0.06 + 0.6B(i,j)) |z_i^+ z_j^-|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i^+ z_j^-|} I\right)^2} + B(i,j) \right] \left( \frac{|z_i^+| + |z_j^-|}{2} \right)^2 m_j$$

Celui d'un anion j est donné par :

$$\text{Log}\gamma_j = -\frac{|z_j^-|^2 A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \sum_i \left[ \frac{(0.06 + 0.6B(i,j)) |z_i^+ z_j^-|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i^+ z_j^-|} I\right)^2} + B(i,j) \right] \left( \frac{|z_i^+| + |z_j^-|}{2} \right)^2 m_i$$

## Annexe 2 : Détermination des sursaturations et des solubilités des polymorphes du $\text{CaCO}_3$

La sursaturation absolue des polymorphes du carbonate de calcium est donnée par l'expression suivante :

$$s = \sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}} - \sqrt{K_s}$$

$$= \gamma^\pm \sqrt{C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}}} - \sqrt{K_s}$$

Où  $a_i$  : Activité de l'espèce i dans la solution

$K_s$  : Produit de solubilité du polymorphe en question

$\gamma_{\text{CaCO}_3}^\pm$  : Coefficient d'activité

La sursaturation relative est le rapport de la sursaturation absolue avec le produit de solubilité :

$$S_r = \frac{\gamma^\pm \sqrt{C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}}} - \sqrt{K_s}}{\sqrt{K_s}} = \frac{s}{\sqrt{K_s}}$$

Le rapport de sursaturation est défini comme suit :

$$S = \frac{\gamma^{\pm} \sqrt{C_{Ca^{2+}} C_{Co_3^{2-}}}}{\sqrt{K_s}} = \frac{s}{\sqrt{K_s}} + I$$

Les solubilités et les données d'équilibre des polymorphes du  $CaCO_3$  sont déterminées à partir d'un modèle physico-chimique (Sellami, 2002).

### Annexe 3 : Détermination des coefficients d'activité par la méthode de Bromley

Le coefficient d'activité moyen d'un composé  $M_iX_j$  dans un système à composants multiples contenant  $i$  cations  $M_i$  et  $j$  anions  $X_j$  peut être calculé par l'équation de Bromley :

$$\log \gamma_{\pm, M_i X_j} = - \frac{0,511 |z_{M_i} z_{X_j}| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{M_i} z_{X_j}|}{|z_{M_i}| + |z_{X_j}|} \left[ \frac{F_1}{|z_{M_i}|} + \frac{F_2}{|z_{X_j}|} \right]$$

avec  $I$  la force ionique :

$$F_1 = \sum_{m=1}^j B'_{M_i X_m} \left( \frac{|z_{M_i} z_{X_m}|}{2} \right)^2 m_{X_m}$$

$$F_2 = \sum_{l=1}^i B'_{M_l X_j} \left( \frac{|z_{M_l} z_{X_j}|}{2} \right)^2 m_{M_l}$$

$$\frac{|z_{M_i} z_{X_m}|}{2} = \frac{|z_{M_i}| + |z_{X_m}|}{2}$$

$$B'_{M_i X_m} = \frac{\left( 0,06 + 0,6 B_{1, M_i X_m} \right) |z_{M_i} z_{X_m}|}{\left( 1 + \frac{1,5I}{|z_{M_i} z_{X_m}|} \right)^2} + B_{1, M_i X_m}$$

La constante  $B_{1, MX}$  se calcule par l'équation suivante :

$$B_1 = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_-$$

Les valeurs de  $B$  et  $\delta$  sont les contributions ioniques données par Bromley.

Pour notre cas, on a :

$$\log \gamma_{CaCO_3}^{\pm} = -0,236 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,5 \left( F_{Ca^{2+}} + F_{CO_3^{2-}} \right)$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum Z_i^2 m_i \\ &= \frac{1}{2} (4[Ca^{2+}]_r + 4[CO_3^{2-}]_r + [Na^+]_r + [Cl^-]_r + 9[Cit^{3-}]_r) \\ &= \frac{1}{2} (4C_0(1 - X) + 4C_0(R - X) + C_0(2 + 3r) + 2C_0 + 9rC_0) \\ &= C_0(6 + 6R - 4X) \end{aligned}$$

Avec  $C_0$  : concentration initiale en  $Ca^{2+}$

$$R = \frac{[CO_3^{2-}]_0}{[Ca^{2+}]_0}, \quad r = \frac{[Cit^{3-}]_0}{[Ca^{2+}]_0}, \quad X : \text{l'avancement de la réaction}$$

$$F_{Ca} = B'_{CaCO_3} (\overline{Z_{CaCO_3}}) m_{CO_3} + B'_{CaCl_2} (\overline{Z_{CaCl_2}}) m_{Cl_2} + B'_{Ca_3Cit_2} (\overline{Z_{Ca_3Cit_2}}) m_{Cit}$$

$$F_{CO_3} = B'_{CaCO_3} (\overline{Z_{CaCO_3}}) m_{Ca} + B'_{Na_2CO_3} (\overline{Z_{Na_2CO_3}}) m_{Na}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \log \gamma_{CaCO_3}^{\pm} &= -\frac{0,236\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \left( \frac{0,24 + 2,4B_{CaCO_3}}{(1 + 0,375I)^2} + B_{CaCO_3} \right) m_{CO_3} + 2 \left( \frac{0,24 + 2,4B_{CaCO_3}}{(1 + 0,375I)^2} + B_{CaCO_3} \right) m_{Ca} \\ &+ 1,125 \left( \frac{0,12 + 1,2B_{CaCl_2}}{(1 + 0,75I)^2} + B_{CaCl_2} \right) m_{Cl} + 1,125 \left( \frac{0,12 + 1,2B_{Na_2CO_3}}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Na_2CO_3} \right) m_{Na} \\ &+ 3,125 \left( \frac{0,36 + 3,6B_{Ca_3Cit_2}}{(1 + 0,25I)^2} + B_{Ca_3Cit_2} \right) m_{Cit} \end{aligned}$$

Avec :

$B_j$  : contribution ionique de l'entité j donnée par Bromley.

$m_j$  : concentration molaire de l'entité j.



## Annexe 4 : Conductimétrie

La conductivité est représentative de la concentration des espèces ioniques présentes en solution.

Pour un électrolyte  $A_{v_1}^{Z_1} B_{v_2}^{Z_2}$ , sa conductivité molaire  $\Lambda$  est donnée par l'expression suivante :

$$\Lambda = \lambda_A + \lambda_B$$

Avec  $\lambda_A, \lambda_B$  : conductivités ioniques des ions  $A_{v_1}^{Z_1}$  et  $B_{v_2}^{Z_2}$

$v_1, v_2$  : nombre de cations et d'anions libérés par la dissolution d'une molécule d'électrode

$z_1, z_2$  : charge de chaque ion

Le principal problème est l'évaluation des conductivités molaires des électrolytes qui dépendent essentiellement de la température et des concentrations.

Les estimations des conductivités ioniques à dilution infinie sont représentées dans le tableau suivant :

T (°C)	$\lambda_{Ca^{2+}}^0$	$\lambda_{Na^+}^0$	$\lambda_{Cl^-}^0$	$\lambda_{Cit^{3-}}^0$	$\lambda_{CO_3^{2-}}^0$	$\lambda_{CaCit^-}^0$
10	41,43	34,88	54,38	49,23	49	25,08
20	53,10	44,81	68,80	63,92	62	32,56
30	66,33	55,72	84,10	80,56	76	41,03
40	80,58	67,55	100,62	97	83	50

Les conductivités ioniques sont exprimées en  $S\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

D'après la loi d'Onsager, il existe une relation linéaire entre la conductivité molaire équivalente et la racine carrée de la force ionique régnant dans le milieu :

$$\Lambda = \Lambda^0 - \Lambda \sqrt{I}$$

Avec

$$\Lambda = \left( \frac{|z_1 z_2| e^2 \Lambda^0}{3 \varepsilon K_b T} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{10^7 F^2 (|z_1| + |z_2|)}{6 \pi \eta N_a} \right) \sqrt{\frac{8 \pi N_a e^2}{\varepsilon K_b T}}$$

Où :  $q = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{z_2 \lambda_1^0 + z_1 \lambda_2^0}$

$e$  : charge élémentaire

$N_a$  : nombre d'Avogadro

$F$  : constante de Faraday

$\varepsilon$  : constante diélectrique

$\eta$  : viscosité cinématique

Les valeurs de  $\varepsilon$  et de  $\eta$  sont regroupés dans le tableau suivant.

T (°C)	$\varepsilon$	$\eta$
10	84,15	$1,307 \cdot 10^{-3}$
20	80,74	$1,027 \cdot 10^{-3}$
30	76,77	$0,798 \cdot 10^{-3}$
40	73,35	$0,653 \cdot 10^{-3}$

## Annexe 5 : Détermination des facteurs de forme des différentes espèces

Le calcul du nombre de nuclei formés fait intervenir les facteurs de forme, ces coefficients relient la forme réelle des particules à une forme sphérique.

$$V = \varphi_v L^3$$

$$A = \varphi_s L^2$$

La définition de la taille moyenne L dépend du matériel utilisé pour la détermination de la distribution granulométrique, dans le cas du Malvern Master Size utilisé dans notre étude, L correspond à la plus grande dimension de la particule.

Les formes géométriques des différentes espèces du carbonate de calcium sont déterminées à partir des photos du microscope électronique à balayage.

L'aragonite n'a pas une forme géométrique précise mais généralement elle ressemble à des parallélépipèdes de base carrée ( $a \times a$ ) et de hauteur ( $4a$ ), ainsi :

$$\varphi_{v,aragonite} = \frac{a^2 \times 4a}{(\sqrt{18a^2})^3} = 0,052$$

$$\varphi_{s,aragonite} = \frac{4 \times 4a^2 + 2 \times a^2}{(\sqrt{18a^2})^2} = 1$$

La calcite a une forme cubique :

$$\varphi_{v,calcite} = \frac{a^3}{(\sqrt{3a^2})^3} = 0,192$$

$$\varphi_{s,calcite} = \frac{6 \times a^2}{(\sqrt{3a^2})^2} = 2$$

La vaterite a une forme sphérique :

$$\varphi_{v,vaterite} = \frac{\pi a^3}{\frac{6}{a^3}} = 0,524$$

$$\varphi_{s,vaterite} = \frac{\pi \times a^2}{a^2} = 3,14$$

## Annexe 6 : Détermination de la distribution massique $g_i(L)$ de plusieurs espèces simultanément

Soit :

$p_i$  : la fraction massique de l'espèce  $i$

$$\text{avec } \sum_{i=1}^n p_i = 1$$

$n_i(L)$  : nombre de particules de l'espèce  $i$  de taille  $L$  par unité de volume

$$n_i(L) = \frac{p_i C_s M_c g_i(L)}{\varphi_{vi} \rho_i L^3}$$

$g_i(L)$  : distribution massique de l'espèce  $i$

$$g_i(L) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_i^2} \left(\ln\left(\frac{L}{L_{50,i}}\right)\right)^2\right)$$

Où :

$M_c$  : masse molaire du carbonate de calcium

$C_s$  : concentration massique des cristaux dans le réservoir de dilution

$\sigma_i$  : variance de distribution par rapport à la taille moyenne de l'espèce  $i$ .

$L_{50,i}$  : taille moyenne des particules de l'espèce  $i$ .

Ainsi, on tire :

$$n_i(L) = \frac{p_i C_s M_c}{\sqrt{2\pi} \rho_i \sigma_i \varphi_{vi} L^3} \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_i^2} \left(\ln\left(\frac{L}{L_{50,i}}\right)\right)^2\right)$$

Soit  $g_v(L)$  la distribution massique des  $n$  espèces présentes :

$$g_v(L) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dL} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n V_i} \frac{\sum_{i=1}^n dV_i}{dL}$$

$V_i$  : le volume total des particules de l'espèce  $i$

$$V_i = \varphi_i \int_0^{\infty} L^3 n_i(L) dL$$

$$dV_i = \varphi_i L^3 n_i(L) dL$$

On a :

$$g_v(L) = \frac{\sum_{i=1}^n \phi_i n_i(L)}{\sum_{i=1}^n \phi_i \int_0^{\infty} L^3 n_i(L) dL} L^3$$

D'où:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} L^3 n_i(L) dL &= \frac{p_i C_s M_c}{\phi_i \rho_i} \int_0^{\infty} g_i(L) dL = \frac{p_i C_s M_c}{\phi_i \rho_i} \\ g_v(L) &= \frac{\sum_{i=1}^n \frac{p_i C_s M_c}{\sqrt{2\pi} \rho_i \sigma_i L^3} \frac{1}{L} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_i^2} \left(\ln\left(\frac{L}{L_{50,i}}\right)\right)^2\right]}{\sum_{i=1}^3 \frac{p_i C_s M_c}{\rho_i}} L^3 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{L} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{\rho_i \sigma_i} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_i^2} \left(\ln\left(\frac{L}{L_{50,i}}\right)\right)^2\right]}{\sum_{i=1}^3 \frac{p_i}{\rho_i}} \end{aligned}$$

La résolution de cette équation se fait par un logiciel adéquat qui permet de déterminer la distribution massique  $g_i(L)$  de chaque espèce :

$$g_i(L) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \frac{1}{L} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_i^2} \left(\ln\left(\frac{L}{L_{50,i}}\right)\right)^2\right]$$

Le nombre de particules par unité de volume de l'espèce  $i$  est donné par la relation suivante :

$$n_i = \int_0^{\infty} n_i(L) dL = \int_0^{\infty} \frac{p_i C_s M_c g_i(L)}{\phi_{vi} \rho_i L^3}$$

Soit  $N_i$  le nombre totale de particules produites par nucléation :

$$N_i = n_i V_{dil}$$

Où  $V_{dil}$  représente le volume total dans le bac de dilution.

La vitesse de nucléation de l'espèce  $i$  est donnée par l'expression suivante :

$$R_{Ni} = \frac{N_i}{V_{tub.t}}$$

Avec :  $V_{tub}$  : volume du tube de nucléation

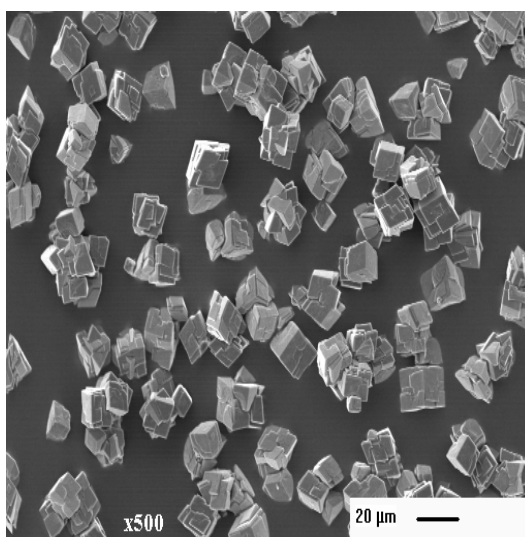
$t$  : le temps d'injection

## Annexe 7 : Synthèse de la calcite

La synthèse de la calcite est effectuée dans un réacteur chicané de 4 litres de volume, ce réservoir est agité par une turbine Rushton ( $N = 700$  tr/mn). Le réacteur est couvert afin de réduire au minimum l'échange de  $\text{CO}_2$  provenant de l'air avec le système de réaction.

Toutes les solutions de  $\text{CaCl}_2$ , de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{HO}_7$  sont préparées à partir de produits chimiques de qualité analytique. Dans toutes les expériences, la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est réalisée en mélangeant les solutions équimolaires de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CaCl}_2$  ( $C = 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$ ).

Chaque solution contient aussi la même concentration en citrate, et ce afin d'éviter au maximum les effets de mélange. Après 90 minutes, on effectue une filtration de la suspension sur des membranes (maille  $0,22 \mu\text{m}$ ), suivie de plusieurs lavages successifs du gâteau avec de l'eau déionisée. Enfin le gâteau lavé est séché dans une étuve sous vide.



Photographie MEB d'un échantillon de la calcite produit

## Annexe 8 : Etalonnage des Rotamètres

Les rotamètres sont étalonnés au début du travail et les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tab. (A-1) : Etalonnage du rotamètre 1 du circuit de recyclage

Graduation	2	11	32	50	73	105	126	150	184
Débit (L/h)	6,86	16,93	32,57	45,66	63,57	90,68	105,42	124,41	157,37

Tab. (A-2) : Etalonnage du rotamètre 2 du circuit de recyclage

Graduation	21	24	30	36	41	48	54	64	72
Débit (L/h)	51,86	63,35	81,46	100,37	116,55	140,13	158,12	189,85	213,52

Tab. (A-3) : Etalonnage du rotamètre 3 du réactif A (chlorure de calcium)

Graduation	4,6	5,93	6,4	7,2	7,95	8,55	9,55	10,25	11
Débit (L/h)	10,7	15	19,4	24,2	28,1	32,2	37,5	41,5	46,9

Tab. (A-4) : Etalonnage du rotamètre 4 du réactif B (carbonate de sodium)

Graduation	2	3	4	5	6	6,5	7	9	10
Débit (L/h)	16,8	25,2	32,1	33,5	34,3	35,3	38,2	42,1	43,3

## Annexe 9 : Microcopie Electronique A Balayage

### Appareillage

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques.

### Mode opératoire

Quelques gouttes des solutions obtenues à la fin d'un test de nucléation ou de croissance sont déposées sur un plot cylindrique de surface égale à 1 cm<sup>2</sup> et couvert par une membrane dont les mailles sont de 0,22 µm.

Cette membrane permet la filtration de ces gouttes et ainsi la séparation des cristaux formés. Le séchage des plots s'effectue sous vide pour qu'il soit le plus rapide possible et ainsi pour empêcher les

transformations cristallines qui peuvent avoir lieu lors du séchage (transformation d'une forme à une autre plus stable, croissance...).

Les propriétés isolantes des cristaux ne permettent pas leur observation, l'échantillon est rendu conducteur par atomisation d'une couche d'or- palladium sous vide.

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

### Principe de fonctionnement de l'appareil

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

$$d = \frac{0,61 \lambda}{n \sin(\alpha)}$$

avec :

- $\alpha$  : angle d'ouverture de l'objectif (degrés)
- $n$  : indice de réfraction du milieu entre l'objet et l'objectif (-)
- $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement éclairant l'objet (nm)

Pour diminuer  $d$ , il faut, dans le microscope :

- augmenter  $n$  (objectif à immersion)
- augmenter  $\alpha$  (objectif à grande ouverture : 70 à 80°)
- diminuer  $\lambda$ .

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

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

avec :  $h$  : constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-34}$  J s.

Cette onde qui décrit le comportement de la particule est susceptible d'être réfléchiée, réfractée, diffusée, etc. et on peut y associer une optique. Il se trouve que les longueurs d'onde que l'on peut

ainsi utiliser sont environ  $10^5$  fois plus courtes que celles de la lumière visible. On aura donc un gain énorme en résolution.

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

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

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

$$G = \frac{d_1}{d}$$

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

## Annexe 10 : Mesures Granulométriques

### Appareillage et principe

Le modèle utilisé, " Malvern Mastersizer S " permet de mesurer avec la lentille « 300RF » les particules de taille comprise entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$ .

Les cristaux à étudier sont dispersés dans une solution saturée, dans une cuve maintenue sans agitation : la suspension circule grâce à une pompe en circuit fermé à travers une cellule de verre éclairée par un faisceau Laser.

Les particules en suspension dévient la lumière, qui après focalisation sur une lentille convergente fait apparaître un motif de diffraction, chaque angle correspond à une taille cristalline et l'intensité lumineuse associée est fonction de la fraction de particules présentant cette taille. N'importe quel liquide incolore peut être utilisé.

Pour représenter tous ces phénomènes, la théorie de Mie permet de connaître à partir de la distribution d'intensité lumineuse la distribution volumique. La taille caractéristique donnée correspond à la plus grande dimension de la particule.

### Distribution de taille en masse des particules

Le Malvern Mastersizer n'indique pas directement les distributions de taille des particules, mais leur fraction volumique dans différentes classes de taille. Ainsi, pour chaque classe de taille  $[L_{i-1}, L_i]$ , le



Malvern Mastersizer donne la fraction volumique (et en multipliant par la densité, la fraction massique) de cristaux pour chaque classe  $i$  :

$$\Delta M(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0}$$

avec :

$$\bar{L}_i = \frac{L_{i-1} + L_i}{2}$$

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

$$g(L) = \frac{1}{M_0} \frac{dM}{dL}$$

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

$$g(\bar{L}_i) \approx \frac{\Delta M_i}{M_0} \frac{1}{\Delta L_i}$$

avec :

$$\Delta L_i = L_i - L_{i-1}$$

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

### Taille moyenne et coefficient de variation

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

$$L_{43} = \int_0^{\infty} L g(L) dL$$

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

$$L_{43} = \sum_i \bar{L}_i g(\bar{L}_i) \Delta L_i$$

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

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

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

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

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

$$CV = \frac{\sigma_m}{L_{43}}$$

### Détermination de la distribution de taille en nombre

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

$$dM = \phi_v \rho L^3 dN$$

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

$$dM = \phi_v \rho L^3 n(L) dL$$

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

$$M_0 = \phi_v \rho \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL$$

La distribution de taille des cristaux en masse  $g(L)$  s'écrit sous la forme suivante :

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

Donc :

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

La concentration massique du solide en suspension est donnée par :

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

D'où :

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

avec :  $C_s$  : concentration de la suspension (kg de solide/m<sup>3</sup> de solution)  
 $\rho$  : densité des particules (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\phi_v$  : facteur de forme volumique (-)

### Distribution de taille cumulative (en masse)

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

$$P(L) = \int_0^L g(l) dl$$

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

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

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

La médiane, notée  $L_{P=50\%}$  représente la taille qui coupe la distribution en deux parties égales : 50% en masse du produit possède une taille en dessous de la médiane et 50% au-dessus. Dans le cas des distributions symétriques, la médiane est égale à la moyenne.

Le span est un paramètre (calculé aussi par le granulomètre laser) qui caractérise l'étendue de la distribution :

$$span = \frac{L_{P=90\%} - L_{P=10\%}}{L_{P=50\%}}$$

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

$$CV = \frac{span}{2,56}$$

Le Tableau suivant résume les principaux types de distributions de taille de particules :

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

Tab. (A-5) : Tableau récapitulatif des différentes distributions de taille des particules

## Annexe 11 : Analyse par diffraction des Rayons X

L'appareil utilisé pour réaliser les analyses de Diffraction aux Rayons X (DRX) est un SIEMENS Kristalloflex D500 de l'Ecole des Mines de Nancy. L'appareil a été utilisé en mode  $\theta/2\theta$  type Bragg-Brentano à 37,5 kV et à 25 mV pour toutes les analyses. La source de radiation est issue d'un monochromateur primaire sélectionnant la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  d'une anode au COBALT ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$  [chiffre exact utilisé par les radio-cristallographes]). Le goniomètre est muni d'un support d'échantillon vertical et d'un détecteur à localisation linéaire.

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

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

---

## Annexe 12 : Maillage du réacteur à lit fluidisé via Gambit

### 1<sup>er</sup> cas : position d'injection 1

- **Créer le cylindre 1**

Caractéristiques      hauteur = 0.46m  
   R = 0.05 m

- **Créer le cylindre 2**

Caractéristiques      hauteur = 0.001m  
   R = 0.0025 m

- **Translation du cylindre 2**

Move + translate      z = 0.005 m  
   y = 0.025 m

- **Copy du cylindre 2**

Copy + rotate : créer les entrées de réactifs

- **Soustraire les entrées du cylindre 1**

Substract volume (cylindre 1 – cylindres d'entrée)

Les petits cylindres d'entrée de réactifs sont enlevés du grand volume

- **Création de points**

Quatre points (0.05 ; 0 ; 0) (-0.05 ; 0 ; 0) (0.05; 0 ; 0.46) et (-0.05; 0 ; 0.46)

- **Création d'une face avec ces 4 points**

Précaution : la face obtenue ne doit pas couper les entrées

On crée les côtes puis la face

- **Split volume with face**

Partager le volume 1 en deux demi-cylindres

- **Copie de la face du bas**

Copy + translate : (0 ; 0 ; 0.005) et (0 ; 0 ; 0.006)

Création des faces au même niveau que les petits cylindres correspondant aux réactifs

- **Effectuer la même procédure par symétrie**

- **Génération des six volumes**

Split volume with face (il s'agit des faces précédemment créées)

6 volumes sont ainsi créés

- **Maillage des faces d'entrées des réactifs**

Interval size = 0.001 m

Quad ; Pave

- **Maillage de la première face**

On commence par la face inférieure la plus proche de la face du bas du lit

Interval size = 0.001 m

Quad ; Pave

De même par symétrie

- **Maillage selon la ligne**

Successive ratio : 1

Interval size 0.001

- **Maillage du volume inférieur**

Source face Hex/wedge, cooper (extruder)

Last length 0.001

Interval counts : 100

Attention : ne pas faire apply (spacing)

De même pour le volume symétrique

Mesh edge : ratio 1

Puis le volume supérieur

Le sens n'est important que si les mailles sont hétérogènes

Mesh edge

First length : 0.001

Interval count : 100

Last length : 0.001

Interval count : 100

Mesh volume :

désactiver apply (spacing)

Source face Hex/wedge, cooper (extruder)

- **Solver : fluent 5/6**
  
- **Entrée et sortie**

Définir :

Les éléments qui ont découpés le lit en six volumes comme des intérieurs : interior

Ceux aussi proche de la paroi

Entrée acide velocity inlet

Entrée base velocity inlet

Sortie : outflow

- **Regrouper les six volumes**

Specify continuum types

Type : fluid

Name colonne

- **Export mesh**

**2<sup>ème</sup> cas : position d'injection 2**

- **Créer le cylindre 1**

Caractéristiques      hauteur = 0.46m

                                 R = 0.05 m

- **Créer le cylindre 2**

Caractéristiques      hauteur = 0.001m

$$R = 0.0025 \text{ m}$$

- **Translation du cylindre 2**

Move + translate       $z = 0.005 \text{ m}$   
                                   $y = 0.035035 \text{ m}$   
                                   $x = 0$

- **Copy du cylindre 2**

Copy + rotate : créer les six entrées de réactifs par le distributeur

- **Entrée base**

Copy + translate       $z = 0.005 \text{ m}$   
                                   $y = 0 \text{ m}$   
                                   $x = 0$

- **Soustraire les entrées du cylindre 1**

Subtract volume (cylindre 1 – (6 +1 cylindres d'entrée))

Les petits cylindres d'entrée de réactifs sont enlevés du grand volume

- **Création de points**

Quatre points (0.05 ; 0 ; 0) (-0.05 ; 0 ; 0) (0.05; 0 ; 0.46) et (-0.05; 0 ; 0.46)

- **Création d'une face avec ces 4 points**

Précaution : la face obtenue ne doit pas couper les entrées

On crée les côtes puis la face

- **Split volume with face**

Partager le volume 1 en deux demi-cylindres

- **Copie de la face du bas**

Copy + translate : (0 ; 0 ; 0.005) et (0 ; 0 ; 0.006)

Création des faces au même niveau que les petits cylindres correspondant aux réactifs

- **Effectuer la même procédure par symétrie**

- **Génération des six volumes**

Split volume with face (il s'agit des faces précédemment créées)



6 volumes sont ainsi créés

- **Maillage des faces d'entrées des réactifs**

Interval size = 0.001 m

Quad ; Pave

- **Maillage de la première face**

On commence par la face inférieure la plus proche de la face du bas du lit

Interval size = 0.001 m

Quad ; Pave

De même par symétrie

- **Maillage selon la ligne**

Successive ratio : 1

Interval size 0.001

- **Maillage du volume inférieur**

Source face Hex/wedge, cooper (extruder)

Last length 0.001

Interval counts : 100

Attention : ne pas faire apply (spacing)

De même pour le volume symétrique

Mesh edge : ratio 1

Puis le volume supérieur

Le sens n'est important que si les mailles sont hétérogènes

Mesh edge

First length : 0.001

Interval count : 100

Last length : 0.001

Interval count : 100

Mesh volume :

Désactiver apply (spacing)

Source face Hex/wedge, cooper (extruder)

- **Solver : fluent 5/6**
  
- **Entrée et sortie**

Définir :

Les éléments qui ont découpés le lit en six volumes comme des intérieurs : interior

Ceux aussi proches de la paroi

Entrée acide velocity inlet

Entrée base velocity inlet

Sortie : outflow

- **Regrouper les six volumes**

Specify continuum types

Type : fluid

Name colonne

- **Export mesh**

## Annexe 13 : Lecture des mailles par Fluent

Il suffit de préciser l'emplacement du fichier « .msh » déjà effectué avec GAMBIT.

> Reading "C:\nouveauLF25062002.msh"...

893664 nodes.

41574 mixed wall faces, zone 3.

8194 mixed outflow faces, zone 4.

32 mixed velocity-inlet faces, zone 5.

32 mixed velocity-inlet faces, zone 6.

26966 mixed interior faces, zone 7.

2553618 mixed interior faces, zone 9.

868500 hexahedral cells, zone 2.

Building...

grid,

materials,

interface,

---

domains,  
zones,  
    default-interior  
    intérieur  
    entrée\_acide  
    entrée\_base  
    sortie  
    wall  
    colonne  
shell conduction zones,

Done.

Domain Extents:

x-coordinate: min (m) = -5.000000e-02, max (m) = 5.000000e-02  
y-coordinate: min (m) = -4.999757e-02, max (m) = 4.999757e-02  
z-coordinate: min (m) = 0.000000e+00, max (m) = 4.600000e-01

Volume statistics:

minimum volume (m3): 2.930662e-10  
maximum volume (m3): 2.024675e-08  
total volume (m3): 3.612552e-03

Face area statistics:

minimum face area (m2): 2.750566e-07  
maximum face area (m2): 1.845993e-05

Checking number of nodes per cell.

Checking number of faces per cell.

Checking thread pointers.

Checking number of cells per face.

Checking face cells.

Checking bridge faces.

Checking right-handed cells.

Checking face handedness.

Checking element type consistency.

Checking boundary types:

Checking face pairs.

Checking periodic boundaries.

Checking node count.

Checking nosolve cell count.

Checking nosolve face count.

Checking face children.

Checking cell children.

Checking storage.

Done.

*Bibliographie*

Agarwal P.K. and O'Neill B.K., "Transport phenomena in multi-particle systems-I. pressure drop and friction factors : unifying the hydraulic-radius and submerged-object approaches", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No. 9, (1988), pp. 2487-2499.

Agarwal P.K., "Transport phenomena in multi-particle systems-II. Particle-fluid heat and mass transfer", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No. 9, (1988), pp. 2501-2510.

Agarwal P.K., Mitchell W.J. and La Nauze R.D., "Transport phenomena in multi-particle systems-III. Active particle mass transfer in fluidized beds of inert particles", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No. 9, (1988), pp. 2511-2521.

Akçay K, Ayok T., Köroğlu H. J., Koral M., Tolun R., Kocakuak S. and Savaş Ö. T. "Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor", Chemical Engineering and Processing, Vol.35, No. 4, (1996) , pp.311-317.

Amico P., P.G. Daniele, C. Rigano and S. Sammartano, 1982, Stability of calcium and magnesium citrate complexes in aqueous solution, *Annali di Chimica* 72, 1.

Andrieu, M., Etude Cinétique de la Nucléation et de la Croissance Cristalline au Cours de la Précipitation Oxalique dans l'Industrie Nucléaire, Thèse de Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy France, (1999).

Aoun M., Plasari E., David R. and Villiermaux J., "Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models ? ", Chem. Engng Sci., Vol.51, No.10, (1996), pp. 2449-2458.

Aoun M., Plasari E., David R. and Villiermaux J., "A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation ", Chem. Engng Sci., Vol.54, (1999), pp.1161-1180.

Arastoopour H., Huang C.S. and Weil S.A., "Fluidization behavior of particles under agglomerating conditions", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No. 11, (1988), pp. 3063-3075.

Armenante, P.M., D.J. Kirwan, Mass transfer to Microparticles in Agitated Systems, Chem. Eng. Sci., 44, (1989), pp 2781-2796.

Asif M., " Segregation velocity model for fluidized suspension of binary mixture of particles", Chemical Engineering and Processing, Vol.37, No.4, (1998), pp.279-286.

Bai D., Masuda Y., Nakagawa N. and Kato K ., " Transition to turbulent fluidization in a binary solids fluidized bed", Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.74, No.1, (1996), pp.58-62.

Baldyga J. and Bourne J. R., " Micromixing in inhomogeneous turbulence", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No.1, (1988), pp. 107-112.

Baldyga, J. and J.R. Bourne, Chem. Eng. Commun., 28, (1984), pp 231-241, 243-258, 259-281.

Baldyga J. and Pohorecki R., "Turbulent micromixing in chemical reactors - a review", The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, Vol.58, No.2, (1995), pp.183-195.

Barber David M., Philip G. Malone, Robert J., Larson The effect of cobalt ion on nucleation of calcium-carbonate polymorphs, Chemical Geology, Volume 16, Issue 3, November 1975, Pages 239-241.

- Bascoul A. Delmas H. and Couderc J.P., "Caractéristiques hydrodynamiques de la fluidisation liquide-solide : influence du distributeur", *The Chem. Eng. J.*, Vol. 37, (1988), pp. 11-24.
- Benoni D., Briens C.L., Baron T., Duchesne E. and Knowlton T.M., " Procedure to determine particle agglomeration in a fluidized bed and its effect on entrainment", *Powder Technology*, Vol.78, No.1, (1994), pp.33-42.
- Berthet J. et Counioux J.J., *Analyse conductimétrique automatisée des équilibres solide/liquide*, *Thermochemica Acta*, Vol. 192, 1992, pp. 137-147.
- Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A. et Rosenbuer R.J., *J. Geol.*, 101 (1993) 21
- Bourne J. R., " Mixing on the molecular scale (Micromixing)", *Chem. Engng Sci.*, Vol.38, No.1, (1983) , pp.5-8.
- Bourne J. R., Gablinger H. and Ravindranath K., " Local pH gradients and the selectivity of fast reactions. I : mathematical model of micromixing", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.43 , No.8, (1988), pp. 1941-1948.
- Bravi M. and Mazzarotta B., " Size dependency of citric acid monohydrate growth kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Vol.70, No.3, (1998), pp. 203-207.
- Briens C.L. and Barghi S., "Defluidized zones in liquid-solid fluidized beds", *Powder Technology*, Vol.114, No.1-3, (2001), pp.186-196.
- Brececic L. et Nielsen A.E., *Acta Chemica Scandinavica*, 47 (1993), 668
- Briens C. L., Del Pozo M., Trudell C. and Wild G., "Measurement and modeling of particle-liquid heat transfer in liquid-solid and gas-liquid-solid fluidized beds", *Chem. Engng Sci.*, Vol.54, No.6, (1999) pp.731-739.
- Briens L.A., Briens C.L., Margaritis A. and Hay J., " Minimum liquid fluidization velocity in gas-liquid-solid fluidized beds", *AIChE J.*, Vol.43, No.5, (1997), pp.1180-1188.
- Bromley, L.A., " Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions ", *AIChE J*, 19 (1973), pp 313-324.
- Budz J., Karpinski P.H. and Nuruc Z., " Influence of hydrodynamics on crystal growth and dissolution in a fluidized bed ", *AIChE J.*, Vol.30, No.5, (1984), pp. 710-717.
- Burton, W. K., N. Cabrera, F.C.Franck, *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surface*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 243, (1951), pp 299-358.
- Camp, T.R., P.C. Stein, " Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion " , *J. Boston. Soc. Civ. Eng.* 30. 219, (1943)
- Candel S., *Mécanique des fluides*, Ed. Dunod, 2<sup>ème</sup> Edition, Collection sciences sup, 1995.
- Carey V.P., Dependence of settling velocity on particle concentration in a fluidized bed of spherical particles, *International Journal of Multiphase Flow*, Volume 13, Issue 3, May-June 1987, Pages 429-431.
- Chen J.P. and Yu H., "Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor", *Journal of Environmental Science and Health, Part A : toxic/hazardous substances and environmental engineering*, Vol. 35, No. 6, (2000), pp.817-835.

Chen J.Z. and Gantang C.C., "Interaction of macro- and micromixing on particle size distribution in reactive precipitation", *Chem. Engng Sci.*, Vol.51, No.10, (1996), pp.1957-1966.

Choudhury D., Kim S.E. and Flannery W.S., calculation of turbulent separated flows using a renormalization group based  $k\epsilon$  turbulence model, In.Proceedings ASME Fluids Engr. Conference, 1-9, 1993.

Christoffersen J., Christoffersen M.R., "Kinetics of spiral growth of calcite and determination of the absolute rate constant", *Journal of Crystal Growth*, vol 100, 1990, pages 203-211

Churchill S.W., Usagi R., " A standardized procedure for the production of correlations in the form of a common empirical equation", *Industrial and engineering chemistry: fundamentals*, vol 13, 1974, pages 39-44

Churchill S.W., Usagi R., " A general expression for the correlation of rates of transfer and other phenomena ", *Aiche Journal*, vol 18, 1972, pages 1121-1128

Cockx A., Modélisation de contacteur gaz-liquide : application de la mécanique des fluides numériques aux airlifts, Thèse INSA de Toulouse, No. 451, 1997.

Costes, J., J.P. Courdec, " Study by Laser Doppler Anemometrie of the Turbulent Flow Induced by a Rushton Turbine in a Stirred Tank. Influence of the Size of the Mean Flow and Turbulence (UnitI), the Spectral Analysis and Scales of Turbulence (Unit II) ", *Chem Eng Sci*, 43. 10, (1988), pp 2751-2772

Couderc J.P., " Incipient fluidization and particulate systems, Fluidization ", 2<sup>nd</sup> édition, Davidson J.F., Clift R. et Harrison D., Eds Academic Press London, pp 1-46, 1985

Culberson C.H., Latham G. and Bates R.G., " Solubility and activity coefficients of calcium and strontium sulfates in synthetic seawater at 0.5 and 25°C ", *J. Phy. Chem.*, Vol. 82, No. 25, 1978, pp. 2693-2699.

Dabringhaus H., A. Gutjahr and R. Lacmann, " Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water ", *Journal of Crystal Growth*, Volume 158, Issue 3, January (1996), pp. 296-309

Daescu A., "Acetylsalicylic acid crystallization : hydrodynamics of the fluidized bed", *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, Vol.27, (1999), pp.5-7.

Dalas E., Manoli F., Calcium carbonate crystallization in the presence of glutamic acid, *Journal of Crystal Growth*, vol 222, 2001, pages 293-297

Daniele P.G., A. De Robertis, C. De Stefano, A. Gianguzza and S Sammartano, 1990, studies of polyfunctional O-ligands. Formation thermodynamics of simple and mixed alkali metal complexes with citrate at different ionic strengths in aqueous solution, *J. Chem. research M*, 2320.

Danckwerts P.V., "The effect of incomplete mixing on homogeneous reactors ", *Chem. Eng. Sci.*, 8, 1959, pp. 93.

Danckwerts P.V., "Continuous flow systems ", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 2, No. 1, 1953, pp. 1-13.

David, R., Ph. Marchal, J.-P. Klein, J. Villiermaux, "Crystallisation and Precipitation Engineering – III. A Discrete Formulation of the Agglomeration Rate of Crystals in a Crystallisation Process", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 46, pp. 205-213, 1991.



- David R and Bossoutrot J.M., "Crystallization and precipitation engineering - VII. The modelling of sodium perborate tetrahydrate crystallization from solution", *Chem. Engng Sci.*, Vol.51, No.21, (1996), pp.4939-4947.
- Davidson J.F., Clift R. and Harrison D., livre *Fluidization*, 2<sup>nd</sup> edition, Eds Academic Press London, 1985.
- Davies, C.W., *Ion Association*, Butterworths, London, 1962.
- Davies, J.T., *Turbulence Phenomena*, Academic Press, N.Y., 1972.
- Dawe R.A., Zhong Y., Kinetics of calcium carbonate scaling using observation from glass micromodels, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol 18, 1997, pages 179-187
- De Robertis A., Gianguzza A. and Sammartano S., *Talanta*, 42 (1995), 1651-1662
- De Robertis A., C. De Stefano, C. Rigano and S. Sammartano , Thermodynamic parameters for protonation of carboxylic acids in aqueous tetrathylammonium iodide solutions *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 19, No. 6, 1990, 569.
- Delebarre A., Pavinato A. and Leroy J.C., "Fluidization and mixing of solids distributed in size and density", *Powder Technology*, Vol.80, No.3, (1994), pp.227-233.
- Delire C., Borzyk W., Simoens F. and Mouyart M., "Décarbonatation en lit fluidisé", *Tribune de l'eau*, Vol. 600-601, No. 4-5, (1999), pp. 25-27.
- Di Felice R., " Review article number 47 : Hydrodynamics of liquid fluidisation ", *Chem. Engng Sci.*, Vol.50, No. 8, (1995), pp.1213-1245.
- Di Felice R., " Mixing in segregated, binary-solid liquid-fluidized beds ", *Chem. Engng Sci.*, Vol.48, No. 5, (1993), pp.881-888.
- Dirksen, J. A. and T. A. Ring, "Fundamentals of Crystallisation : Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, pp. 2381-2427, 1991.
- Diz H.R. and Novak J.T., " Fluidized bed for removing iron and acidity from acid mine drainage", *J. Environmental Engineering*, Vol.124, No.8, (1998), pp.701-708.
- Djarova, M., Gyulmezova G., Pentsheva J., " Inclusion of sulphate ions in a vaterite precipitate", *Fac. Chem.*, 82, 1988, 277-291
- Dorgelo E.A.H., Van der Meer A.P. and Wesselingh J.A., " Measurement of the axial dispersion of particles in a liquid fluidized bed applying a random walk method", *Chem. Engng Sci.*, Vol.40, No.11, (1985), pp.2105-2111.
- Eggert M., Baltes T, Garrand-Flaudy F. and Freitag R., "Affinity precipitation : an alternative to fluidized bed adsorption", *Journal of Chromatography A*, Volume 827, Issue 2, (1998), pp.269-280.
- Elimelech., M., J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Particle deposition and agregation : Measurement, modeling and simulation*, Butterworth-Heinemann, London (1995)
- Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, Supplement, (1998), pp 450-457

Epstein N. and Leclair B. P., " Liquid fluidisation of binary particle mixtures -II. Bed inversion ", Chem. Engng Sci., Vol.40, No.8, (1985), pp.1517-1526.

Epstein N. and Pruden B. B., " Liquid fluidisation of binary particle mixtures : III Stratification by size and related topics ", Chem. Engng Sci., Vol.54, No.3, (1998), pp.401-415.

Falconer R.A., Model study of jet-induced circulation and mixing in a reservoir, Journal of the Inst. Of wat. Eng. and Scientists., Vol.38, No. 3, pp. 231-245, 1984.

Falini, G.; Gazzano, M.; Ripamonti, A., " Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes", Journal of Crystal Growth, Volume 137, Issue 3-4, 1 April (1994), pp. 577-584.

Falk L., Communication personnelle, 1998.

FERNANDEZ-MOGUEL L., MUHR H., DIETZ A., PLASARI E., " Precipitation fluidized bed modeling using CFD approach: Hydrodynamic behavior", 14<sup>th</sup> International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC), pp. 208-213, Cape Town, South Africa, 2007

FERNANDEZ-MOGUEL L., MUHR H., DIETZ A., PLASARI E., " CFD simulation of barium carbonate precipitation in a fluidized bed reactor", 17<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC), pp. 1867-1874, Maastricht, The Netherlands, 2008

FERNANDEZ-MOGUEL Letitia, " Modélisation par CFD de la précipitation en réacteur à lit fluidisé", Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy (2007-2008)

Flemmer R.L.C. et Banks C.L., On the drag coefficient of a sphere, Powder Technology, Vol. 48, pp.217-221, 1986.

Flemmer R.L.C., Pickett J. and Clark N.N., An experimental study on the effect of particle shape on fluidization behavior, Powder Technology, Vol. 77, pp.123-133, 1993.

Fouda A.E. and Capes C.E., Hydrodynamic particle volume and fluidized bed expansion, the Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 55, pp. 386-391, 1977.

Frances C., Biscans B. and Laguerie C., "Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer : Effect of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate", Chem. Engng. Sci., Vol.49, (1994), pp.3269-3276.

Franke J. and Mersmann A., " The influence of the operational conditions on the precipitation process", Chem. Engng Sci., Vol.50, No.11, (1995), pp.1737-1753.

Freidina E. B. and D. J. Fray, " Phase diagram of the system  $\text{CaCl}_2\text{-CaCO}_3$ ", Thermochemica Acta, Volume 351, Issues 1-2, 1 June (2000), pp. 107-108.

Freundlich H., Kapillarchemie, Leipzig, 1909.

Funamizu N. and Takakuwa T., "Improved Richardson-Zaki formula for computing mixed layer composition in binary solid-liquid fluidized beds", Chem. Engng Sci., Vol.50, No.19, (1995), pp. 3025-3032.

Funamizu N. and Takakuwa T., "A minimal potential energy model for predicting stratification pattern in binary and ternary solid-liquid fluidized beds", Chem. Engng Sci., Vol.51, No.3, (1996), pp.341-351.

Gal Jean-Yves, Jean-Claude Bollinger, Henri Tolosa and Nathalie Gache, " Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition", *Talanta*, Volume 43, Issue 9, September (1996), pp. 1497-1509.

Galvin K. P., Pratten S. and Nguyen Tran Lam G., "A generalized empirical description for particle slip velocities in liquid fluidized beds", *Chem. Engng Sci.*, Vol.54, No.8, (1999), pp.1045-1052.

Garside J., " Industrial crystallization from solution", *Chem. Engng Sci.*, Vol.40, No.1, (1985), pp.3-26.

Garside J., " Tailoring crystal products in precipitation processes and the role of mixing", *AIChE Symposium Series.*, Vol.284, No.87, (1987), pp.16-25.

Garside J. and Al-Dibouni M.R. Velocity voidage relationships for fluidization and sedimentation in solid-liquid systems, *Ind. Eng. Chem., process Des. Dev.*, Vol.16, No.2, 1977, pp. 206-214.

Gauthier D., Zerguerras S. and Flamant G., "Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization", *Chem. Engng J.*, Vol.74, No.3, (1999), pp.181-196.

Giannimaras E.K. and Koutsoukos P.G., " The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate ", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 116, No.2, (1987), pp. 423-430.

Gibilaro L.G., Di Felice R. and Foscolo P.U., " A circulating liquid fluidized bed", *Chem. Engng Sci.*, Vol.43, No.10, (1988), pp. 2901-2903.

Gibilaro L.G., Di Felice R., Foscolo P.U. and Waldram S.P., "Fluidization quality : a criterion for indeterminate stability", *The Chem. Eng. J*, Vol 37 , (1988), pp. 25-33.

Gibilaro L.G., Di Felice R., Foscolo P.U. and Waldram S.P., " Generalized friction factor and drag coefficient correlations for fluid particle interactions ", *Chem. Engng Sci.*, Vol.40, No.10, (1985), pp. 1817-1823.

Giesen A., "Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs", *Environmental Technology*, Vol.20, No.7, (1999), pp.769-775.

Grace J.R., George S.E., Heat transfer to horizontal tubes in a pilot-scale fluidized bed *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 25, Issue 4, April 1982, Pages 592-594.

Grandjean J., Détermination des cinétiques de croissance et de nucléation du carbonate de baryum, *Diplôme d'Etudes Approfondies*, INPL, 2000

Grootscholten P.A.M. and Jong E.J., " Particle-particle interactions in poly-sized solid-liquid suspensions ", *Chem. Engng Sci.*, Vol.40, No.1, (1985), pp. 151-154.

Gómez-Morales J., A. López-Macipe, R. Rodríguez-Clemente and J. Torrent-Burgués, " Precipitation of calcium carbonate from solutions with varying Ca<sup>2+</sup>/carbonate ratios", *Journal of Crystal Growth*, Volume 166, Issues 1-4, September (1996), pp. 1020-1026

Guichardon P, « Caractérisation chimique du phénomène de micromélange par la réaction iodure-iodate » *Thèse INPL*, Nancy, 1996.

Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R., " Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates", Journal of. Crystal. Growth, 158, 1996, 310-315

Haider A., O. Levenspiel, Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles, Powder Technology, Volume 58, Issue 1, May 1989, Pages 63-70.

Handbook of chemistry and physics, David R. Lide Editor-in-chief, 74<sup>th</sup> Ed., CRC Press, 6-10, 1993-1994

Harnby, N., M.F. Edwards and A.W. Nienow, *Mixing in the Process Industries*, Second Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.

Hiby, J.W., " Definition and Measurement of the Degree of Mixing in Liquid Mixtures ", *Int. Chem. Eng.*, 21 (2), 197-204, 1981.

Hostomsky J. and A.G. Jones, " Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution ", J. Phys. D : Appl. Phys, Vol. 24, No.2, (1991), pp. 165-170.

Hu Z., Deng Y., " Supersaturation control in aragonite synthesis using sparingly soluble calcium sulfate as reactants", Journal of Colloid and Interface Science., 266, 2003, 359-365

Hua B., Li C., "Production and characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agglomerates by CVD in a fluidized bed", Materails Chemistry and Physics, Vol.59, No.2, (1999), pp.130-135.

Hudson C., Briens C. L. and Prakash A., " Effect of inclination on liquid-solid fluidized beds", Powder Technology, Vol.89, No.2, (1996), pp. 101-113.

Jancic, S.J. and P.A.M. Grootsholten, *Industrial Crystallisation*, Delft University Press, Delft, Holland, 1984.

Johannsen K., Alex. T, Burwieck H., Dorsch T. and Wichmann K., "Effect of iron and manganese ions on the crystal growth of calcium carbonate", Acta Hydrochimica and Hydrobiologica, Vol.25, No.4, (1997), pp.202-207.

Juma A.K.A. and Richardson J.F., "Segregation and mixing in liquid fluidized beds", Chem. Engng Sci., Vol.38, No.6, (1983), pp.955-967.

Juma A.K.A. and Richardson J.F., "Heat transfer to cylinders from segregating liquid-solid fluidized-bed", Chem. Engng Sci., Vol.40, No.5, (1985), pp.687-691.

Kabasci S., Althaus W. and Weinspach P.M., " Batch precipitation of calcium carbonate from highly supersaturated solutions ", Chem. Eng. Res. Des., Vol. 74, A7, (1996), pp. 765-772.

Kaufman E. N., Petersen J. N., Wang Y. and Little M. H., "Experimental and numerical characterization of liquid fluidized beds of coal particles", Chem. Engng Sci., Vol.50, No.23, (1995), pp. 3703-3714.

Kazmierczak T.F., Tomson M.B. and Nancollas G.H., " Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study ", J. Phys. Chem, Vol. 86, (1982), pp. 103-107.

Kennedy S.C. and Bretton R.H., "Axial dispersion of spheras fluidized with liquids", AIChE J., Vol.12, No.1, (1966), pp.24-32.

Khan A.R. and Richardson J.F., the resistance to motion of a solid sphere in a fluid, Chem.Eng. Comm. Vol.62, pp.135-150, 1987.

Kitamura, M., " Polymorphism in the crystallization of L-glutamic acid", Journal of Crystal Growth, 96 (3), 1989, 541-546

Kitamura, M., " Crystallization and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate Polymorphs and the Effect of Magnesium Ion", Journal of. Colloid and Interface Science, 236 (2), 2001, 318-327

Kitamura, M., " Controlling factor of polymorphism in crystallization process", Journal of. Crystal Growth, 237, 2002, 2205-2214

Kitamura, M., Konno, H., Yasui, A., Masuoka, H., " Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspension", Journal of Crystal Growth, 236, 2002, 323-332

Klein JP, Boistelle R., Dugua, J., " Cristallisation: aspects théoriques", Les Techniques de l'Ingénieur, J1500, 1989, 1-21

Klein, J.P., Communication personnelle, 27-01-2000.

Kmiec A., "Equilibrium of forces in fluidized bed experimental verification", The Chem. Eng. J., Vol.23, No.1, (1982), pp.133-136.

Knezevic Z., Gosak D., Hraste M. and Jalsenjak I., " Fluid-bed microencapsulation of ascorbic acid", J. microencapsulation, Vol. 15, No.2, (1998), pp.237-252.

Kocakusak S., Akcay K., Ayok, T., Koroglu H.J., Savasci O.T. and Tolun R., " Production of anhydrous, crystalline borax in a fluidized bed", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 35, No.4, (1996), pp.1424-1428.

Kocakusak S., Koroglu H.J., Akcay K., Savasci O.T. and Tolun, R., " Production of sodium perborate monohydrate by fluidized-bed dehydration", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.36, No.7, (1997), pp.2862-2865.

Koutsoukos Petros G., Aglaia G. Xyla, Efthimios K. Giannimaras, The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions, Colloids and Surfaces, Volume 53, Issue 2, 1991, Pages 241-255.

Kralj D., Brecevic L. and Nielsen E., " Vaterite growth and dissolution in aqueous solution. II. Kinetics of dissolution", Journal of Crystal Growth, Volume 143, Issue 3-4, 2 October (1994), pp. 269-276.

Kralj D. and Brecevic L., " Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 96, Issue 3, 20 March (1995), pp. 287-293.

Kralj D., Brecevic L. and Kontrec J., "Vaterite growth and dissolution in aqueous solution. III Kinetics of transformation", Journal of Crystal Growth, Volume 177, Issues 3-4, June (1997), pp. 248-257.

Kunii D. and Levenspiel O., Fluidization Engineering, John Wiley (1969), 2ème Edition Buterworth-Heinemann, 1991.

Laihong S., Mingyao Z. and Yiqian X., " Solids mixing in fluidized beds", Powder Technology, Vol.84, No.3, (1995), pp.207-212.

Lauder B.E. and Spalding D.B., The numerical computation of turbulent flows, Computer methods in applied mechanics and engineering, Vol.3, 1974, pp.269-289.

Li K.T. and Toor H.L., "Chemical indicators as mixing probes. A possible way to study micromixing simply", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, (1986), pp. 719-723.

Lindberg M. and Rasmuson A.C., " Supersaturation generation at the feed point in reaction crystallization of a molecular compound", Chem. Engng Sci., Vol.55, No.10, (2000), pp.1735-1746.

Lohmann J., Joh R. Gmehling J., Solid-liquid equilibria of viscous binary mixtures with alcohols, J. Chem. Eng. Data, Vol. 42, No. 6, 1997, pp.1170-1175.

Loste Eva, Rory M. Wilson, Ram Seshadri, Fiona C., Meldrum The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, Journal of Crystal Growth, Volume 254, Issues 1-2, June 2003, Pages 206-218.

Malkaj P., Dalas E., Effect of metallocene dichlorides of the crystal growth of calcium carbonate, Journal of Crystal Growth, vol 242, 2002, pages 405-411

Malvina G. Orkoula, P. G. Koutsoukos, Michel Robin, Olga Vizika and Louis Cuiec, " Wettability of CaCO<sub>3</sub> surfaces ", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 157, Issues 1-3, 30 October (1999), pp. 333-340.

Mangin D., Klein J.P., Pastor L., Barat R., Seco A., *Proceedings of "Cristal 4" (Cristallisation and Précipitation Industrielles)*, Nancy, France, 157, 2006.

Manoli F. and E. Dalas, " Calcium carbonate crystallization in the presence of glutamic acid ", Journal of Crystal Growth, Volume 222, Issues 1-2, (2001), pp. 293-297.

Manoli F., Dalas E., " Calcium carbonate overgrowth on elastin substrate ", Journal of Crystal Growth, 204, 1999, pages 369-375

Marzocchella A., Salatino P, Pastena V. Di and Lirer L., " Transient fluidization and segregation of binary mixtures of particles ", AIChE J., Vol. 46 , No. 11, (2000), pp. 2175-2182.

Mathiesen V., Solberg T. and Hjertager B. H., "An experimental and computational study of multiphase flow behavior in a circulating fluidized bed ", International Journal of Multiphase Flow, Vol.26, No. 3, (2000), pp.387-419.

Mersmann, A., Kind, M., " Chemical Engineering Aspects of precipitation from Solution ", Chemical Engineering and Technology, 11, 1988, 264-276

Mersmann, A., " *Crystallisation Technology Handbook* ", Marcel Dekker Inc., 1995.

Mersmann, A., " Calculation of Interfacial tensions ", *J. Cryst. Growth*, Vol. 102, pp. 841-847, 1990.

Mersmann, A., M. Angerhöfer and J. Franke, " Controlled Precipitation ", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 17, pp. 1-9, 1994.

Mesmer R.E., Palmer D.A., Simonson J.M., Holmes H.F., Ho P.C., Wesolowski D.J. and Gruszkiewicz M.S., " Experimental studies in high temperature aqueous chemistry at oak ridge National Laboratory ", Pure & appl. Chem., Vol. 65, No. 5, 1997, pp. 905-914

Meunier N., Grogui P., Montané C., Hausler R., Blais J.F., Mercier G., *J. Envr., Engrg.*, 132 (5), 545, 2006.

Meyer H., " The influence of impurities on the growth rate of calcite ", *Journal of Crystal Growth*, vol 66, 1984, pages 693-646

Montastruc L., " Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux ", ph.D. Thesis (2003), Institut National Polytechnique de Toulouse

Mösche M. and Jördening H.J., " Detection of very low saturation constants in anerobic digestion : influences of calcium carbonate precipitation and pH ", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol.49, No.6, (1998), pp.793-799.

Muhr H., Plasari E., " Intensification of precipitation processes in environmental engineering ", 14th International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC), pp. 50-56, Cape Town, South Africa, 2007

Muhr, H., J.P. Leclerc, E. Plasari, " A Rapid Method for the Determination of Growth Rate Kinetic Constants : Application to the Precipitation of Aluminum Trihydroxyde ", *Ind. Eng. Chem. Res*, 36 (1997), pp 675-681.

Mullin J.W., *Crystallization*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford (1993)

Mullin J.W. and Nyvlt J., " Design of classifying crystallizers ", *Trans.Instn Chem.Engrs*, Vol.48, (1970), T7-T14.

Myerson A.S., " *Handbook of Industrial Crystallisation* ", Butterworth-Heinemann Ltd, Boston (1993)

Nallet, V., " Fabrication de Microparticules d'Acide Salicylique par Précipitation en Mélangeur en T : Etude Expérimentale, Modélisation et Séparation par Agglomération en Phase Liquide ", *PhD Thesis*, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1997.

Nasr-el-din H., Masliyah J.H., Nandakumar K. and Law D.H.S., " Continuous gravity separation of a bidisperse suspension in a vertical column", *Chem. Engng Sci.*, Vol. 43 , No. 12, (1988), pp. 3225-3234.

Nicolas C., " Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions très concentrées d'acétate de Potassium en solvant aqueux et miste. Extension aux carboxylates de potassium ", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2002)

Nikos Spanos and P. G. Koutsoukos, " The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase ", *Journal of Crystal Growth*, Volume 191, Issue 4, 1 August (1998), pp. 783-790.

Nielsen, A.E. and O. Söhnel, " Interfacial Tensions Electrolyte Crystal-Aqueous Solution, from Nucleation Data ", *J. Cryst. Growth.*, Vol. 11, pp. 233-242, 1971.

Nielsen, A., " Nucleation and Growth of Crystals at High Supersaturations ", *Kristall und Technik*, 4 (1969), pp 17-32

Nobuyoshi Koga, Yuzou Nakagoe and Haruhiko Tanaka, " Crystallization of amorphous calcium carbonate ", *Thermochimica Acta*, Volume 318, Issues 1-2, 7 September (1998), pp. 239-244.

Nyvt, J., O. Söhnel, M. Matuchova, and M. Broul, " *The Kinetics of Industrial Crystallisation* ", Elsevier, Amsterdam, 1985.

O'KEEFE D., MOZET K., MUHR H., PLASARI E., " Precipitation of calcium sulphate in a fluidised bed reactor ". Application in wastewater treatment, 17<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC), pp. 1299-1305, Maastricht, The Netherlands, 2008

Ohlinger K.N, Young T.M. and Schroeder E.D., " Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor ", J. Environmental Engng, Vol.126, No.4, (2000), pp.361-368.

Orszag S.A., Yakhot V., Flannery W.S., Boysan F., Choudhury D., Maruzewski J. and Patel B., " Renormalization group modelling and turbulence simulations, In : Near-wall Turbulent flows, 1993

Ostwald W., Analytische Chemie,, 3rd Ed, Engelmann, Leipzig, 1901.

Pantankar S.V., " Numerical heat transfer and fluid flow ", Washington, DC : Hemisphere Publishing Corp., 1980.

Peric J., Vucak M., Krstulovic R., Brecevic L. and Kralj D., " Phase transformation of calcium carbonate polymorphs ", Journal of Crystal Growth, Vol.277, (1996), pp.175-186.

Peric J., Vucak M., Krstulovic R., " Precipitation of Calcium Carbonate From a Suspension of Lime by Electrical Conductivity Monitoring, Industrial Crystallization ", (1993) Warsaw, 2, pp 91-96

Pinho S.P., Macedo E.A., " Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models ", Chem. Eng. Sci., Vol.116, 1996, pp.209-216.

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

Plasari E., Communication personnelle, 1999.

Plasari E., Communication personnelle, 1998.

Plummer L.N. et E. Busenberg, " The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 °C, an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ", Geochim. Cosmochimica Acta 46, 1982, 1011.

Pohorecki R. and Baldyga J., " The use of a new model of micromixing for determination of crystal size in precipitation ", Chem. Engng Sci., Vol.38, No.1, (1983), pp. 79-83.

Pohorecki R. and Baldyga J., " The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors ", Chem. Engng Sci., Vol. 43 , No. 8, (1988), pp. 1949-1954.

Pohorecki R. and Baldyga J., "New model of micromixing in chemical reactors 2. Application to a stirred Tank Reactor", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 22, (1983), pp. 398-405.

Potter R.W. II, Clymne M.A., " Solubility of highly soluble salts in aqueous media-part 1, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solubilities to 100°C ", J.Res. U.S. Geol. Surv., vol.85, No.25, 1978, pp. 3924-3929.

Rahman K. and Streat M., " Mass transfer in fixed and fluidized beds ", Chem. Engng Sci., Vol.40, No.9, 1985, pp.1783-1085.



- Randolph A.D. and White E.T., "Modelling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution", *Chem. Engng Sci.*, Vol.32, 1977, pp.1067-1076.
- Rasul M.G., Rudolph V. and Carsky M., "Segregation potential in binary gas fluidized beds", *Powder Technology*, Vol.103, No.2, 1999, pp.175-181.
- Rasul M.G., Rudolph V. and Wang F.Y., "Particles separation using fluidization techniques", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 60, No. 3-4, 2000, pp. 163-179.
- Reina J., velo E. and Puigjaner L., "Predicting the minimum fluidization velocity of polydisperse mixtures of scrap-wood particles", *Powder Technology*, Vol.111, 2000, pp. 245-251.
- Riba J.P., "Etude des phénomènes de transfert en fluidisation homogène", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1978
- Riba J.P., Routie R. and Couderc J.P., "Conditions minimales de mise en fluidisation par un liquide", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 56, 1978, pp.26-30.
- Richardson J.F. and Zaki W.N., "Sedimentation and fluidisation, Part I", *Trans. Instn. Chem. Engrs*, Vol.32, pp.35-53, 1954.
- Richardson J. F., A. R. Khan, A. K. A. Juma, Heat transfer from a plane surface to liquids and to liquids-solid fluidised beds, *Chemical Engineering Science*, Volume 38, Issue 12, 1983, Pages 2053-2066.
- Ring, T.A., "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", Academic Press, San Diego, 1996.
- Ring, T.A., "Exact Solution for the Population in a Continuous Stirred Tank Crystallizer with Agglomeration", *Chem Eng. Sci.*, vol 42, No5, (1987), pp 1247-1249
- Rodríguez-Clemente R., J. Gómez-Morales and J. Torrent-Burgués, "Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions", *Journal of Crystal Growth*, Volume 169, Issue 2, November (1996), pp. 331-338.
- Rodriguez-Clemente R. and J. Gomez-Morales, "Microwave precipitation of CaCO<sub>3</sub> from homogeneous solutions", *Journal of Crystal Growth*, 169, 1996, pp. 339.
- Roughton, F.J.W., B. Chance, "Rates and Mechanisms of Reactions in Techniques of Organic Chemistry" (ed. by S.L. Friess and A. Weissberger), Part II, Chap XIV, Interscience, New York (1963), pp 703 – 791.
- Rousseaux J.M., Falk L., Muhr H. and Plasari E., "Micromixing Efficiency of a novel sliding-surface mixing device", *AIChE J.*, Vol. 45 , No. 10, 1999, pp. 2203-2213.
- Rousseaux J.M., Muhr H., Plasari E., "Chemical reactors of special geometry for the precipitation of mineral particles", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78 (2000), 650-662
- Sadowski Z., "A study on hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspensions", *Powder Technology*, Vol.80, (1994), pp. 93-98.
- Santana D., Rodríguez J.M. and Macías-Machí A., "Modelling fluidized bed elutriation of fine particles", *Powder Technology*, Vol.106, No.1-2, 1999, pp.110-118.

Sarig, S., F. Kahana, On the Association Between Sparingly Soluble Carbonates and Polyelectrolytes, *Journal of Crystal Growth*, Vol 35, Issue 2, (sept 1976), pp 145 - 152

Schaer, E., " Conception d'un Procédé pour la Production de Microparticules Filtrables et Redispersables ", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1997)

Scherzberg H., Kahle K. and Käseberg K., "Continuous precipitation and reaction crystallization of inorganic substances in agitated crystallizers with integrated clarification zone ", *Chem. Eng. Technol.*, Vol.21, No.5, 1999, pp.412-417.

Schubert and A. Mersmann, " Determination of Heterogeneous Nucleation Rates ", *Chem. Eng. Res. & Des.*, Vol. 74, N° A7, pp. 821-827, 1996.

Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. and Van Rosmalen G.M., " Influence of hydrodynamics on precipitation : a computational study ", *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 135, 1995, pp. 113-131.

Seibert K.D. and Burns M. A., " Simulation of Structural Phenomena in Mixed-Particle Fluidized Beds ", *AIChE J.*, Vol.44, No.3, 1998, pp.528-537.

Sellami J., H. Muhr and E. Plasari, " Précipitation du carbonate de calcium dans un réacteur à lit fluidisé ", *Actes du séminaire 2002 de l'Ecole Doctorale RP2E*, 447 – 452 (2002).

Sellami J., Frikha N., Muhr H., Plasari E., " Simultaneous nucleation Rate Determination of Calcite and Aragonite in the Presence of Citrate Ions ", *Chemical Engineering Transactions*, 1, 401 – 406 (2002).

Sellami J., Gentric C., Muhr H., Plasari E. and Midoux N., " Study on Mixing of Two Reacting Fluids in a Fluidized Bed Precipitation Reactor ". 33d International Meeting Nancy-Karlsruhe, Pforzheim, Germany (2002). (Communication orale)

Sellami J., Muhr H. and Plasari E., " Citrate ion effects on the precipitation of calcium carbonate polymorphs ", *Chemical Engineering Transactions*, 1 (2002), 671-676

Sessiecq, Ph., " Etude du Comportement d'un Solide en Suspension dans une Solution Concentrée au Voisinage de la Saturation en Réacteur Agité ", *PhD Thesis*, Institut National Polytechnique de Grenoble, EMSE, 1998.

Shiau L.D., Cheng S.H. and Liu Y.C., " Modelling of a fluidized-bed crystallizer in a batch mode ", *Chem. Eng. Sci.*, Vol 54 , No. 1, 1999, pp. 865-871.

Skoog, West and Holler, " *Chimie Analytique*", Ed. De Boeck and Larcier, 1997, Paris

Smit, D.J., J. Hounslow, W.R. Patterson, " Agregation and gelation I : Analytical Solutions for CST and Batch Operations ", *Chem. Eng. Sci.*, 49. 18, (1994), pp 1025-1035

Smith L.M., Reynolds W.C., " The Yakhot-Orszag renormalization group method for deriving turbulence statistics and models ", *Phys. Fluids*, A4 364, 1992.

Smoluchowski, M. Von, " Versuch eine Matematischen Theorie der Koagulationskinetick Kolloider Lösungen ", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92, (1917), pp 129-168

Söhnel, O., J.W. Mullin, " A Method for the Determination of Precipitation Induction Periods ", *Journal of Crystal Growth*, 44 (1978), pp 377-382.

Söhnel, O., Mullin, J.W., " Precipitation of calcium carbonate ", *Journal of Crystal Growth*, 63(1),1982, 239-250

Söhnel, O., " Estimation of Electrolyte-Crystal-Aqueous-Solution Interfacial Tension ", *J. Cryst. Growth*, Vol. 63, pp. 174-176, 1983.

Söhnel O., Garside J., " Precipitation: Basic principles and industrial applications", Butterworth-Heinemann Ltd, London (1992)

Spanos, N., Koutsoukos, P.G., " The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase ", *Journal of Crystal Growth*, 191(4), 1998, 783-790

Stanley M. W., " Chemical Process Equipement ", Ed. Butterworth, USA (1988)

Ta C.T., Brignal W.J., " Application of computational fluid dynamics technique to storage reservoir studies ", *Wat. Sci. tech.*, Vol. 37, No. 2, 1998, pp. 219-226.

Tai C.Y., Chen P.C. and S.M. Shih, " Size-dependent growth and contact nucleation of calcite crystals ", *AIChE J.*, Vol.39, No. 9, (1993), pp.1472-1482.

Tai C.Y. and Chen P.C., " Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate ", *AIChE J.*, Vol.41, No. 1, (1995), pp.68-77.

Tai C.Y., " Mixing, reaction, and precipitation: Interaction by exchange with mean micromixing models ", *AIChE Journal*, Vol.41, No.12, (1995), pp.2537-2548.

Tai C.Y. and Shih C.Y., " Analysis of nucleation and crystal growth data using the interfacial supersaturation ", *AIChE J.*, Vol.43, No.1, 1997, pp.268-272.

Tai C.Y. and Chen F.B., " Polymorphism of CaCO<sub>3</sub> precipitated in a constant-composition environment ", *AIChE J.*, Vol.44, No. 8, (1998), pp.1790-1798.

Tai C.Y., " Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers ", *Journal of Crystal Growth*, Vol.206, No.1-2, 1999, pp.109-118.

Tai C.Y., Chien W.C and Chen C. Y., " Crystal Growth Kinetics of Calcite in a Dense Fluidized-Bed Crystallizer ", *AIChE J.*, Vol.45, No. 8, (1999), pp.1605-1614.

Tavare N.S., " Mixing, reaction, and precipitation: Interaction by exchange with mean micromixing models ", *AIChE Journal*, Vol.41, No.12, (1995), pp.2537-2548.

Tavares E.C., Chiavone-Filho O., Souza C.P., Marcelino S.I.S., " Representation of solid-liquid diagram for the system NiCl<sub>2</sub>+NiSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O at 298.15 K using thermometry ", 15<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Porto (Portugal), 26 Juillet-1er Août 1998.

Toyokura K., Tanaka H. and Tanahashi J., " Size distribution of crystals from classified bed type crystallizer ", *J. Chem. Eng. Jap.*, Vol.6, No.4, (1973), pp.411-426.

Tracy S. L., C. J. P. François and H. M. Jennings, " The growth of calcite spherulites from solution I. Experimental design techniques ", *Journal of Crystal Growth*, Volume 193, Issue 3, 1 October (1998), pp. 374-381.

Turton R., O. Levenspiel, A short note on the drag correlation for spheres, Powder Technology, Volume 47, Issue 1, March 1986, Pages 83-86.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A13, (1990), pp 185-187

Van der Weijden R. D., A. E. Van der Heijden, G. J. Witkamp and G. M. Van Rosmalen, " The influence of total calcium and total carbonate on the growth rate of calcite ", Journal of Crystal Growth, Volume 171, Issues 1-2, January (1997), pp. 190-196.

Van Leeuwen M.L.J., Bruisnma O.S.L. and Van Rosmalen G.M., Chemical Engineering Science, 51 (1996), 2595-2600

Verdoes D., Kashchier D., Rosmalen G.M., " Determination of nucleation and growth rates from induction times in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate ", Journal of Crystal Growth, vol 118, 1992, pages 401-413, 1992

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

Villiermaux, J., " Micromixing Phenomena in Stirred Reactors, Encyclopedia of fluid mechanics ", Gulf Publishing Company, Houston Texas, (1986), pp233-242

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

Villiermaux J., Falk L. et Fournier M.C., " Potentiel use of a New Parallel System to Characterize Micromixing in Stirred Reactors ", *AIChE Symposium Series*, 299 (90), 50-54, 1993.

Vdovic N., Kralj D., " Electrokinetic properties of spontaneously precipitated calcium carbonate polymorphs : the influence of organic substances ", Colloids and Surfaces, vol 161, 2000, pages 499-505

Volmer M. et Weber A., " Keimbildung in übersättigten Gebilden., Zeitschrift für physikalische chemie ", Vol. 119, 1926, pp. 277-301.

Vragov A.P., " Calculating solution flow speed in a fluidized-crystal bed ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.60, No.9, (1987), pp.1854-1858.

Vragov A.P., " Calculations on hydraulic crystal grading and separation in a cylindrical fluidized bed ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.60, No.9, (1987), pp.1859-1863.

Vragov A.P., " Calculating the best parameters for mass transfer in the crystallization of salts from solution ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.61, No.4, (1988), pp. 1863.

Vragov A.P., " Calculation of the parameters of a suspended layer of finely divided particules that is fluidized in a cylindroconical vessel ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.62, No.3, (1989), pp.514-520.

Vragov A.P., Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.62, No 6, (1989), pp.1200-1205.

Vragov A.P., " Calculation of the phase-transfer coefficient in a hydrosuspended layer of a dispersed phase ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.65, No. 10, (1992), pp.1837-1844.

Vragov A.P. and Mikhailovskii Ya E., " Distribution of parameters of a hydrosuspended bed of crystals along the height of a cylindrical-conical classifying crystallizer ", Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol.70, No 10, (1997), pp.1603-1610.

Vragov A.P., " Simulating and designing cylinder-cone classifying crystallizers ", Chemical and Petroleum Engineering, Vol.35, No.3-4, (1999), pp.189-198.

Vucak M., J. Peric and R. Krstulovi, " Precipitation of calcium carbonate in a calcium nitrate and monoethanolamine solution ", Powder Technology, Volume 91, Issue 1, April (1997), pp. 69-74.

Vucak M., M. N. Pons, J. Peric and H. Vivier, " Effect of precipitation conditions on the morphology of calcium carbonate: quantification of crystal shapes using image analysis ", Powder Technology, Volume 97, Issue 1, June (1998), pp. 1-5

Wada N., K. Yamashita and T. Umegaki, " Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion ", Journal of Crystal Growth, Volume 148, Issue 3, March (1995), pp. 297-304.

Wei, S.H.; Mahuli, S.K.; Agnihotri, R.; Fan, L.-S., " High surface area calcium carbonate: Pore structural properties and sulfation characteristics ", Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 36, Issue 6, June (1997), pp. 2141-2148

Wei S.H., Zhao Y., Zhou Y., Wang D. , Xu D, " Effect of anionic surfactant-polymer complexes on the crystallization of calcium carbonate", Journal of Crystal Growth, 264, 2004, 424-429

Wen C.Y. et YU Y. H., " Mechanics of fluidization ", Chem. Eng. Prog. Symp. Series, Vol. 62, No. 62, pp.100-111, 1966.

Westin K.J. and A.C. Rasmuson, 1999, " Calcium carbonate precipitation from dilute solutions ", Proceedings of 14<sup>th</sup> on Industrial Crystallization, Paper 212.

Wray J.L. and Daniels F., " Precipitation of calcite and aragonite ", Journal of the American Chemical Society, Vol.79, No.9, (1957), pp.2031-2034.

Wojcik J.A. and Jones A.G., " Particle disruption of precipitated CaCO<sub>3</sub> crystal agglomerates in turbulently agitated suspensions ", Chem. Eng. Sci., Vol. 53, No.5, (1998), pp. 1097-1101.

Wu, H., G. Patterson, " Laser Doppler Measurements of Turbulent Flow Parameters in a Stirred Mixer ", Chem, Eng, Sci, (1989) , 44.10

Wyatt D.K., Grady L.T., " Determination of solubility, physical methods of chemistry, Vol. VI Determination of thermodynamic properties ", 2<sup>nd</sup> Edn., Rossiter B.W., Baetzold R.C. Eds., John Wiley&Sons, New York (Etats Unis), 1996

Wynn E.J.W., Hounslow M.J. and Ilievski D., " Micromixing of solids and fluid in an aggregating precipitator ", Chem. Engng Sci., Vol.53, No.12, (1998), pp.2187-2194.

Xyla A.G., Giannimaras E.K., Koutsoukos P.G., " The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions ", Colloids and Surfaces, Vol 53, Issue 2, 1991, pages 241-255

Yakhot V., Smith L.M., " The renormalization group, the  $\epsilon$ -expansion and derivation of turbulence models ", J. Sci. Comput., 1992.

- Zauner R., Jones A.G., " Scale-up of continuous and semibatch precipitation processes ", Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.39, No.7, (2000), pp.2392-2403.
- Zemaitis J.F., Clark D.M., Rafal M. and Scrivner N.C., " Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, theory and application ", Edition DIPPR, 1986
- Zenit R and Hunt M.L., " Solid fraction fluctuations in solid-liquid flows ", International Journal of Multiphase Flow, Vol.26, No.5, (2000), pp.763-781.
- Zhang L., Gui Q., Lu X., Wang Y. Shi J., Lu B.C.Y. , " Measurement of solid-liquid equilibria by a flow-cloud-ponit method ", J. Chem. Eng. Data 43, 1998, pp. 32-37.
- Zhang, Y, Dawe, R., " The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water", Applied Geochemistry, 13(2), 1998, 177-184
- Zhang Y., Dawe R.A., " Influence of  $Mg^{2+}$  on the kinetics of calcite crystals précipitation and calcite crystal morphology ", Chemical Geology, Vol 163, 2000, pages 129-138
- Zhaoling W., Mooson K. and Hongzhong L., " Fluidization of fine particles ", Chem. Eng. Sci., Vol.53, No.3, (1998), pp.377-395.
- Zhon, S., Mucci, A., " Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions ", Chemical Geology, 78, 1989, 283-299.
- Zhou P., huang J.C., Alfred W.F. and Shirley W., "Heavy metal removal from wastewater in fluidizer bed reactor", Chem. Eng. Sci., Vol. 33, No. 8, (1999), pp. 1918-1924.
- Zienkiewicz O.C, Taylor R.L., " La méthode des éléments finis ", Formulation de base et problèmes linéaires, Ed. AFNOR, 620 pages, 1991.
- Zwietering T.N., "Suspending of solid particles in liquids by agitators ", Chem. Eng. Sci., Vol.8, 1958, pp. 244-253.

## RESUME

L'objectif de ce travail est de concevoir, développer, mettre en œuvre et optimiser une technologie continue permettant une bonne maîtrise des réactions de précipitation, processus chimique rapide donnant naissance à une phase solide. Ce précipiteur est un réacteur multifonctionnel à lit fluidisé qui n'a pas connu le même essor que les cristallisoirs à lit fluidisé. Deux approches expérimentales ont été adoptées : (1) l'étude des phénomènes de mélange des réactifs et (2) l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la précipitation d'un produit modèle.

Le produit modèle choisi pour cette étude est la calcite, le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium qui possède trois polymorphes : la vaterite, l'aragonite et la calcite. Cette dernière est obtenue via la réaction de précipitation entre les solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium à une température de 20° C et en présence d'un agent complexant (citrate de sodium) pour orienter la forme cristalline recherchée. Une étude cinétique a été menée pour la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline de la calcite en milieu citrate.

Le réacteur à lit fluidisé, de volume de 10 L, constitué de deux zones : cylindrique de fluidisation et de classification des particules et cylindro-conique de décantation, a été conçu au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique. L'étude du mélange global, réalisée à l'aide de la réaction de décoloration acide-base et l'étude hydrodynamique, réalisée à l'aide de suspensions de microbilles, ont permis de développer et d'optimiser ce réacteur multifonctionnel. La faisabilité de la précipitation de la calcite en lit fluidisé a été ensuite vérifiée. Les expériences effectuées en présence d'une charge solide conséquente ont permis de diminuer la sursaturation et de favoriser la croissance cristalline. Le précipité obtenu présente une distribution de taille relativement étroite et la forme des particules obtenues est sensiblement sphérique.

Enfin, des essais de modélisation du réacteur à lit fluidisé ont été entrepris pour réaliser des simulations à l'aide du code de calcul commercial FLUENT.

**MOTS CLEFS :** précipitation, carbonate de calcium, citrate de sodium, calcite, polymorphisme, mélange, réacteur à lit fluidisé, CFD, réacteur multifonctionnel.

## ABSTRACT

The objective of this work is to conceive, develop, implement and to optimize a continuous technology allowing a good control of the precipitation reactions, fast chemical process, giving birth to a solid phase. This precipitor is a multipurpose engine with fluidized bed which did not make the same great strides like fluidized bed crystallizers. Two experimental approaches were adopted : (1) the study of the mixing phenomena of the reagents and (2) the study of the influence of the operating conditions on the precipitation of a model product.

The model product selected for this study is the calcite, the polymorphic most stable phase of calcium carbonate which has three polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. The latter is obtained by the precipitation reaction between the calcium chloride and sodium carbonate solutions at a temperature of 20° C and a complexing agent (sodium citrate) to have the required crystalline form. A kinetic study was undertaken for the determination of the nucleation and crystalline growth kinetics of calcite in citrate medium.

The fluidized bed reactor, having a volume of 10 L, consisted of two zones: cylindrical for fluidization and classification of the particles and cylindro-conical for decantation, was conceived at the Chemical Engineering Science Laboratory (LSGC). The study of mixing phenomena, performed using the decoloration acid-base reaction and the hydrodynamic study, carried out using suspensions of glass microballs, made it possible to develop and optimize this multipurpose reactor. The feasibility of the precipitation of calcite in a fluidized bed was then checked. The experiments carried out in the presence of an important solid content made it possible to decrease supersaturation and to support the crystalline growth. The precipitate obtained presents a relatively narrow size distribution and the particle shape is appreciably spherical.

Lastly, the modelling tests of the fluidized bed reactor were undertaken to carry out simulations using the FLUENT commercial computer code.

**KEY WORDS :** precipitation, calcium carbonate, citrate, polymorphism, mixing, fluidized bed, CFD.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne**

**Monsieur Samuel PETIT, Professeur, Université de Rouen, Saint-Aignan**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur SELLAMI Jawhar**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Conception, mise en œuvre, développement et modélisation de réacteurs de  
précipitation utilisant des lits fluidisés"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 novembre 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT

