



**HAL**  
open science

# Maîtrise de la précipitation des polymorphes du carbonate de calcium en vue de la conception d'un procédé de purification en réacteur à lit fluidisé

Aurélie Dandeu

► **To cite this version:**

Aurélie Dandeu. Maîtrise de la précipitation des polymorphes du carbonate de calcium en vue de la conception d'un procédé de purification en réacteur à lit fluidisé. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL056N . tel-01754529

**HAL Id: tel-01754529**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754529>**

Submitted on 23 Jul 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](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  
ENSIC**

**THESE**

présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : Génie des procédés

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

---

**Maîtrise de la précipitation des polymorphes du  
carbonate de calcium en vue de la conception d'un  
procédé de purification en réacteur à lit fluidisé**

---

par

**Aurélie DANDEU**  
Ingénieur ENSIC

SOUTENUE A HUIS CLOS LE 19 OCTOBRE 2006 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président du Jury: M.SARDIN

Rapporteurs : J.P. KLEIN  
S. VEESLER

Examineurs : J.M.BOSSOUTROT  
B.HUMBERT  
H. MUHR

Invités : A.F. BLANDIN  
C. CARTERET  
E. PLASARI

# **AVANT PROPOS**

## **AVANT PROPOS**

L'aboutissement d'une thèse n'est pas le fruit du travail d'une seule personne, bien au contraire. Ainsi, je tiens à remercier, par ces quelques lignes, les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ces trois années de recherche.

Ce travail de recherche s'est effectué au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC/CNRS/ENSIC/INPL) à Nancy au sein du groupe Génie de la Réaction Chimique. Je tiens à remercier pour leur accueil Michel Sardin, directeur du laboratoire et Hervé Muhr responsable du groupe dans lequel j'ai évolué. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Centre de Recherches Rhône-Alpes d'Atofina dans un premier temps puis du groupe Arkema qui a vu le jour durant mes travaux de thèse.

J'adresse en premier lieu mes sincères remerciements à Hervé Muhr, chargé de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de recherche avec intérêt. Je le remercie pour son soutien et pour la proximité dont il a fait preuve durant ces trois années.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Edouard Plasari, Professeur à l'ENSIC, qui a co-dirigé avec constance ma thèse, pour son aide déterminante, ses conseils scientifiques et ses qualités humaines.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à Jean-Michel Bossoutrot, Ingénieur de Recherche au CRRA d'Arkema à Pierre Bénite, qui a suivi et coordonné l'avancement de mes travaux avec grand intérêt. Je le remercie de la confiance qu'il m'a portée en m'associant aux problématiques industrielles tout en m'accordant une certaine liberté dans mon travail. Je lui suis reconnaissante pour les nombreuses discussions au cours desquelles il m'a fait partager avec enthousiasme sa grande expérience industrielle.

Je tiens aussi à associer à ces remerciements Anne-Françoise Blandin, Ingénieur de Recherche au CRRA d'Arkema à Pierre Bénite, pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour ces travaux.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Paul Klein, Professeur à l'IUT de Lyon, et Monsieur Stéphane Veesler, Directeur de Recherche au CNRS au sein du Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences, d'avoir accepté de rapporter sur mon travail de thèse. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu consacrer à cette mission une partie importante de leur temps.

J'adresse mes remerciements à Michel Sardin, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

La méthode d'analyse par spectroscopie Raman a été mise au point au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologique pour l'Environnement de Nancy (LCPME). Cette collaboration n'aurait pu voir le jour sans l'investissement personnel et constant de Bernard Humbert et Cédric Carteret, respectivement Professeur et Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré de Nancy (UHP). Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et les remercier pour leur aide scientifique et technique ainsi que pour leur gentillesse.

J'adresse aussi mes remerciements à Said Moussaoui, Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'UHP, pour sa grande disponibilité et son investissement permanent pour l'exploitation des analyses.

Je souhaiterais témoigner ma reconnaissance à Jérôme Grausem, Ingénieur de Recherche au LCPME, pour les efforts qu'il a déployés afin que je puisse accéder régulièrement à l'appareil au spectromètre Raman malgré sa grande sollicitation. Merci à l'ensemble des membres de ce laboratoire pour leur accueil chaleureux.

Je remercie également Marcos Sanchez (stage DEA), Alfredo Pons (stage Erasmus) et Christophe Berger (stage maîtrise), qui lors de leur travail de recherche ont contribué activement à l'avancement de ce travail. Merci pour l'atmosphère conviviale et chaleureuse qu'ils ont su générer.

Ma gratitude va également à l'ensemble des personnes de l'atelier (Pascal Beaurain, Alain Chèreque, Patrick Louis, Yann Niedergang, Christian Blanchard et Gilbert Siffert) pour leur savoir faire et leur investissement dans la conception des équipements nécessaires à ce travail.

Merci également à l'ensemble du personnel du bâtiment CEGEP avec qui j'ai partagé une ambiance agréable (Nader, Fabien, Nicolas, Cédric, Gérard, Sophie, Laurent, Gigi,...). Merci à Roda Bounaceur pour son aide scientifique.

Un immense merci à toutes les personnes que j'ai sollicitées pour manipuler les cuves de saumures. Je pense tout particulièrement à Kévin Mozet, Assistant Ingénieur au CNRS, qui m'a apporté son aide au quotidien dans la bonne humeur. Que Steve Pontvianne, Jean-François Rémy et Mariette Beaurain soient également vivement remerciés pour leur collaboration.

Je tiens à adresser mes derniers mots à ma famille et à mes amis pour m'avoir soutenu et ceci particulièrement dans les derniers mois de thèse. Enfin, je n'oublierai pas l'aide précieuse et la patience de Sébastien au cours de ces trois années de thèse.

# **RESUME**

## RESUME

Le réacteur à lit fluidisé utilisé en purification d'effluents par précipitation est un réacteur multifonctionnel dans lequel sont réalisées simultanément la réaction et la séparation. Cependant, la conduite de ce type de réacteur est délicate, car il est nécessaire de contrôler au sein de la même enceinte l'efficacité de la purification et de la séparation liquide/solide, étroitement liée à la qualité du précipité (distribution de taille, morphologie). C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude concernant l'étape de purification de saumures pour la production de chlore et de soude par électrolyse. Elle consiste à mettre en contact, dans un réacteur à lit fluidisé, la saumure à purifier contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  avec une solution réactive de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  (précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) afin d'éviter leur précipitation ultérieure dans les cellules d'électrolyse.

En vue de proposer un nouveau procédé d'épuration permettant de bonnes performances en terme de qualité d'épuration, de séparation liquide/solide (taux de matière en suspension faible dans la saumure épurée), de coulabilité des boues et d'encrassement des parois, l'action s'est portée sur le contrôle de la qualité du précipité de carbonate de calcium (distribution de taille, densité, forme), car celui-ci représente plus de 95% en masse du précipité total. Pour ce faire, nous avons cherché à contrôler le polymorphisme du carbonate de calcium, qui peut exister sous trois formes polymorphiques distinctes : vaterite, aragonite et calcite, et dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. Ce sont les propriétés (solubilité, densité, taille, stabilité) de la calcite qui sont préférées pour conduire de façon optimale le procédé d'épuration.

En vue de déterminer la composition du mélange polymorphique de  $\text{CaCO}_3$ , nous avons développé une technique originale et nouvelle qui consiste à utiliser la spectroscopie Raman associée à une méthode de résolution de courbes. Cette technique s'est révélée une méthode analytique quantitative fiable et précise de détermination de la composition polymorphique qui peut être étendue à d'autres systèmes polymorphiques.

La maîtrise de la composition polymorphique du précipité nécessite de contrôler deux processus : la nucléation/croissance du mélange polymorphique initial (composé des phases instables et stables), et la transformation du mélange polymorphique initial (évolution des



phases instables en phase stable). Or, au cours de cette étude, nous avons montré que les impuretés présentes dans la saumure industrielle inhibent fortement la cinétique de transformation de phase. Pour contrôler la composition polymorphique du milieu, il est par conséquent nécessaire de contrôler l'étape nucléation/croissance du mélange polymorphique initial.

Dans cette optique, une étude en réacteur fermé a permis d'identifier les paramètres clés du procédé qui contrôlent l'étape de formation des polymorphes et de définir les conditions de formation de la calcite. Ainsi, nous avons montré que le rapport  $M = n_{CO_3^{2-}} / n_{Ca^{2+}}$  constitue le paramètre critique du procédé, qui assure une parfaite maîtrise de la composition polymorphique du milieu. La calcite est favorisée pour de faibles valeurs de M, alors que les fortes valeurs de M, utilisées industriellement afin d'assurer une bonne qualité d'épuration, sont favorables à la formation de l'aragonite.

Une étude en réacteur continu a ensuite été entreprise sur un pilote à lit fluidisé, conçu et développé au laboratoire. Ce pilote est constitué d'une zone de fluidisation cylindrique de volume 6 L, surmonté d'un décanteur de volume 7,5 L.

La conservation du paramètre M lors de la transposition des résultats au réacteur à lit fluidisé, a conduit à répartir les réactifs de façon étagée dans le réacteur. Ainsi, un dispositif à double alimentation de réactifs a permis de se placer localement dans les conditions de formation de la calcite tout en respectant les spécifications industrielles (concentrations résiduelles en ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  inférieures à 1 ppm) à la sortie du réacteur à 40°C. Cette structure, testée dans le réacteur pilote à lit fluidisé, permet une parfaite conduite du procédé en terme de qualité de la purification et du précipité. En effet, l'adoption de la double alimentation de réactifs conduit à former des particules de calcite, de taille moyenne et densité importantes, dont les caractéristiques facilitent la séparation liquide/solide (réduction du taux de matière en suspension dans la saumure épurée) et l'extraction des boues lors du soutirage. Ces qualités, combinées aux avantages qu'offre la calcite (solubilité, stabilité), rendent le procédé d'épuration plus robuste.

# **NOMENCLATURE**

## NOMENCLATURE

a	activité	$\text{mol.m}^{-3}$
A	paramètre cinétique	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$A_c$	surface des cristaux	$\text{m}^2$
Ar	nombre d'Archimède	-
B	paramètre cinétique	-
$C, C_{\text{sol}}$	concentration en solution	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_e$	concentration à l'équilibre	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_x$	coefficient de traînée	-
Da	nombre de Damköhler	-
$E_g$	énergie d'activation (croissance par intégration)	$\text{J.mol}^{-1}$
$E_d$	énergie d'activation (croissance limitée par la diffusion)	$\text{J.mol}^{-1}$
$F_g$	force de pesanteur	N
F	flux de transfert de matière	$\text{mol.s}^{-1}$
g	exposant cinétique de croissance	-
G	vitesse de croissance cristalline	$\text{m.s}^{-1}$
$\Delta G$	énergie libre	J
$\Delta H$	enthalpie	J
I	force ionique	$\text{mol.m}^{-3}$
$k_B$	constante de Boltzmann	$\text{J.K}^{-1}$
$k_d$	coefficient de transfert de matière	$\text{m.s}^{-1}$
$k_{\text{diss}}$	constante de dissolution	$\text{m.s}^{-1}$
$k_g$	paramètre cinétique de croissance	$\text{m}^{3g+1}.\text{mol}^{-g}.\text{s}^{-1}$
$k_N$	constante cinétique de nucléation	$\text{mol}^{-n}.\text{m}^{3(n-1)}.\text{s}^{-1}$
$K_{\text{sp}}$	produit des activités	$\text{mol}^2.\text{m}^{-6}$
L	taille caractéristique de la particule	m
$M_c$	masse molaire des cristaux	$\text{kg.mol}^{-1}$
$M_s$	masse totale des cristaux	kg
n	ordre cinétique de nucléation	-
N	vitesse d'agitation	$\text{s}^{-1}$
$N_A$	nombre d'Avogadro	$\text{mol}^{-1}$
$P_s$	produit de solubilité	$\text{mol}^2.\text{m}^{-6}$
Q	débit	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$r_N$	vitesse de nucléation	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
r	rayon de la particule	m
R	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	-
s	sursaturation absolue	$\text{mol.m}^{-3}$
S	rapport de sursaturation	-
$\Delta S$	entropie	$\text{J.mol}^{-1}$

t	temps	s
T	température	K
$T_x$	force de traînée	N
$u_f$	vitesse de fluidisation	$m.s^{-1}$
$u_t$	vitesse terminale de chute	$m.s^{-1}$
$V_m$	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
w	fraction massique d'un polymorphe	-
z	charge de l'ion	-

**Lettres grecques :**

$\alpha$	paramètre cinétique	$m^7.mol^{-2}.s^{-1}$
$\beta$	paramètre cinétique	$mol.m^{-3}$
$\gamma$	énergie interfaciale	$J.m^{-2}$
$\gamma^\pm$	coefficient d'activité	-
$\varepsilon$	porosité du lit	-
$\eta$	facteur d'efficacité	-
$\theta$	angle de contact germes/substrat	rad
$\mu$	viscosité du fluide	$Pa.s^{-1}$
$\rho_c$	masse volumique des cristaux	$kg.m^{-3}$
$\rho_l$	masse volumique du liquide	$kg.m^{-3}$
$\rho_s$	masse volumique du solide	-
$\sigma$	sursaturation relative	-
$\Phi_s$	facteur de forme surfacique	-
$\Phi_v$	facteur de forme volumique	-

# **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA PRECIPITATION ET AU POLYMORPHISME</b>	<b>4</b>
<b>I. 1. Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I. 2. Généralités sur la précipitation</b>	<b>5</b>
I. 2. 1. Définition	5
I. 2. 2. Activités des ions en solution	5
I. 2. 3. Solubilité et sursaturation	6
I. 2. 4. Nucléation	8
I. 2. 4. 1. Nucléation primaire homogène	8
I. 2. 4. 2. Nucléation primaire hétérogène	11
I. 2. 4. 3. Nucléation secondaire	13
I. 2. 4. 4. Le temps d'induction	14
I. 2. 5. Croissance	14
I. 2. 5. 1. Mécanisme de croissance par intégration	15
I. 2. 5. 2. Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle	16
I. 2. 5. 3. Régime intermédiaire	17
I. 2. 6. Processus secondaires	18
I. 2. 6. 1. Agglomération	18
I. 2. 6. 2. Brisure	18
I. 2. 6. 3. Mûrissement	19
<b>I. 3. Le polymorphisme</b>	<b>19</b>
I. 3. 1. Définition	19
I. 3. 2. Exemples	21
I. 3. 3. Aspects thermodynamiques du polymorphisme	21
I. 3. 3. 1. Stabilité des polymorphes	21
I. 3. 3. 2. Type de polymorphisme	23
I. 3. 4. Cinétique	23
I. 3. 5. Transformation des polymorphes	25
I. 3. 6. Cas du carbonate de calcium	28
I. 3. 7. Facteurs influençant la formation des polymorphes	31
I. 3. 7. 1. Les paramètres procédé	32

---

I. 3. 7. 1. a. La sursaturation -Vitesse d'addition des réactifs	32
I. 3. 7. 1. b. La température	33
I. 3. 7. 1. c. Vitesse d'agitation	34
I. 3. 7. 1. d. L'ensemencement	34
I. 3. 7. 2. Les paramètres physico-chimiques	35
I. 3. 7. 2. a. La force ionique -le pH	35
I. 3. 7. 2. b. Les impuretés ou additifs	35
<b>I. 4. Conclusion</b>	<b>38</b>
<b>CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE ANALYSE QUANTITATIVE DE LA COMPOSITION DES MELANGES POLYMORPHIQUES DE CARBONATE DE CALCIUM PAR SPECTROSCOPIE RAMAN</b>	<b>40</b>
<b>II. 1. Introduction</b>	<b>40</b>
<b>II. 2. Principe de la spectroscopie Raman</b>	<b>42</b>
<b>II. 3. Appareillage</b>	<b>45</b>
<b>II. 4. Mise au point de la spectroscopie pour une analyse quantitative des mélanges polymorphiques de CaCO<sub>3</sub></b>	<b>46</b>
II. 4. 1. Synthèse des polymorphes purs	46
II. 4. 2. Choix de la zone spectrale	47
II. 4. 3. Mode opératoire	49
<b>II. 4. 4. Méthodes de traitement du signal</b>	<b>49</b>
II. 4. 4. 1. Bibliographie	49
II. 4. 4. 2. L'analyse multivariée	50
II. 4. 4. 2. a. La régression PLS (Partial Least Squares)	51
II. 4. 4. 2. b. Méthode de résolution de courbe (MCR)	53
<b>II. 5. Conclusion</b>	<b>60</b>
<b>CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS UNE SAUMURE SYNTHETIQUE EN REACTEUR FERME</b>	<b>61</b>
<b>III. 1. Introduction</b>	<b>61</b>
<b>III. 2. Matériels et méthodes</b>	<b>63</b>
III. 2. 1. Dispositif expérimental et mode opératoire: définition de l'essai de référence	63
III. 2. 2. Suivi analytique	64

III. 2. 2. 1. Phase liquide	64
III. 2. 2. 2. Phase solide	65
<b>III. 3. Caractérisation des cinétiques de précipitation de CaCO<sub>3</sub></b>	<b>65</b>
<b>III. 4. Influence des paramètres du procédé sur la composition des mélanges polymorphiques</b>	<b>67</b>
III. 4. 1. Influence des paramètres du procédé	67
III. 4. 1. 1. Impact de la température	67
III. 4. 1. 1. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance	67
III. 4. 1. 1. b. Impact sur l'évolution des systèmes polymorphiques	68
III. 4. 1. 2. Impact de la concentration en Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	69
III. 4. 1. 2. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance	69
III. 4. 1. 2. b. Impact sur l'étape de transformation de phase	70
III. 4. 1. 3. Impact de l'agitation	71
III. 4. 1. 4. Impact d'un ensemencement en calcite	72
III. 4. 1. 4.a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance	72
III. 4. 1. 4. b. Impact sur l'évolution des systèmes polymorphiques	73
III. 4. 1. 5. Conclusions	74
III. 4. 2. Influence des paramètres physico-chimiques	75
III. 4. 3. Conclusion	78
<b>III. 5. Modèle de prédiction de la composition des mélanges polymorphiques à partir des cinétiques</b>	<b>80</b>
III. 5. 1. Etape de nucléation/croissance	80
III. 5. 2. Etape de transformation de phase	82
III. 5. 2. 1. Modèle	82
III. 5. 2. 2. Validation du modèle	84
III. 5. 3. Conclusions	86
<b>III. 6. Conclusion</b>	<b>87</b>
<b>ANNEXES III</b>	<b>88</b>
<b>CHAPITRE IV : PRECIPITATION DE CaCO<sub>3</sub> ET DE Mg(OH)<sub>2</sub> DANS UNE SAUMURE INDUSTRIELLE; CONTROLE DU POLYMORPHISME EN REACTEUR FERME</b>	<b>121</b>
<b>IV. 1. Introduction</b>	<b>121</b>
<b>IV. 2. Matériels et méthodes</b>	<b>121</b>
<b>IV. 3. Stratégie de l'étude</b>	<b>124</b>
<b>IV. 4. Etude de la précipitation simultanée à 60°C</b>	<b>124</b>



IV. 4. 1. Influence des rapports M et R sur la formation des polymorphes	124
IV. 4. 2. Influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes	131
IV. 4. 3. Influence de la concentration initiale en calcium sur la formation des polymorphes	132
IV. 4. 4. Critère de transposition au réacteur continu à lit fluidisé à 60°C	133
<b>IV. 5. Etude de la précipitation simultanée à 40°C</b>	<b>134</b>
IV. 5. 1. Influence des rapports M et R sur la formation des polymorphes	134
IV. 5. 2. Influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes	141
IV. 5. 3. Influence de la concentration initiale en calcium sur la formation des polymorphes	142
IV. 5. 4. Critère de transposition au réacteur continu à lit fluidisé à 40°C	143
<b>IV. 6. Conclusions</b>	<b>144</b>
<b>ANNEXES IV</b>	<b>145</b>
<b>CHAPITRE V : PURIFICATION DE SAUMURES INDUSTRIELLES EN LIT FLUIDISE; CONTROLE DU POLYMORPHISME</b>	<b>161</b>
<b>V. 1. Introduction</b>	<b>161</b>
<b>V. 2. Procédé industriel-stratégie de l'étude</b>	<b>162</b>
V. 2. 1. Description du procédé industriel	162
V. 2. 2. Les points à améliorer	164
V. 2. 3. Stratégie de l'étude	164
<b>V. 3. Matériels et méthodes</b>	<b>166</b>
V. 3. 1. Présentation du réacteur pilote	167
V. 3. 2. Caractérisation de l'hydrodynamique du réacteur	170
V. 3. 2. 1. Caractérisation de la rapidité du processus de nucléation/croissance	171
V. 3. 2. 2. Caractérisation de l'hydrodynamique à l'échelle macroscopique : mesure de la Distribution des Temps de Séjour	172
V. 3. 2. 2. a. Mode opératoire	172
V. 3. 2. 2. b. Mesure de DTS de la colonne de fluidisation	173
V. 3. 2. 2. c. Modèle d'écoulement de la phase liquide dans la colonne de fluidisation en présence de solide	174
V. 3. 2. 2. d. Traçage	176
V. 3. 2. 3. Conclusion	178
V. 3. 3. Suivi analytique	178
V. 3. 3. 1. Caractérisation de la phase liquide	179
V. 3. 3. 2. Caractérisation de la phase solide	179

---

<b>V. 4. Etude expérimentale</b>	<b>180</b>
V. 4. 1. Etude préliminaire - efficacité du réacteur pour l'épuration.	180
V. 4. 2. Etude de la purification à 60°C	185
V. 4. 2. 1. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur les polymorphes formés	187
V. 4. 2. 2. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la distribution de taille des particules	189
V. 4. 2. 3. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la qualité de l'épuration	190
V. 4. 2. 4. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la coulabilité	191
V. 4. 2. 5. Conclusions	192
V. 4. 3. Etude de la purification à 40°C	192
V. 4. 3. 1. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur les polymorphes formés	194
V. 4. 3. 2. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la distribution de taille des particules	197
V. 4. 3. 3. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la qualité de l'épuration	198
V. 4. 3. 4. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la coulabilité	199
V. 4. 3. 5. Conclusions	200
<b>V. 5. Conclusions</b>	<b>200</b>
<b>ANNEXES V</b>	<b>202</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>218</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>220</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le réacteur parfaitement agité est souvent utilisé pour produire des substances par précipitation. 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 d'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 des dizaines de fois plus petit que le réacteur parfaitement agité. Ce réacteur est aussi adopté pour son caractère multifonctionnel, puisqu'il permet de réaliser, au sein d'une même enceinte, l'étape de précipitation et l'étape de séparation liquide/solide par décantation.

Le réacteur à lit fluidisé est délicat à maîtriser, car il faut contrôler simultanément la qualité de la purification, soumise à des spécifications ou des normes, et la qualité de la séparation liquide/solide de façon à ce que l'effluent purifié contiennent un minimum de matières en suspension, indésirables dans la suite du procédé. Dans ce type de réacteur, la séparation liquide/solide, liée à la qualité du précipité (distribution de taille, morphologie) et à la vitesse de fluidisation, est difficile à contrôler, car l'hydrodynamique joue un rôle essentiel sur tous les processus de la précipitation (nucléation primaire, nucléation secondaire, croissance, agglomération et brisure).

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude réalisée pour le groupe ARKEMA. Elle concerne le procédé d'épuration de saumures, destinées à la production de chlore et de soude par électrolyse. Cette purification consiste à éliminer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  contenus dans la saumure par précipitation sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Cette étape de purification est nécessaire pour protéger les cellules d'électrolyse et notamment les électrodes. Elle est réalisée dans un réacteur à lit fluidisé, en mettant en contact la saumure à purifier avec une solution réactive de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$ . La conduite de cette étape nécessite quelques

améliorations en terme de qualité d'épuration, de taux de matière en suspension dans la solution épurée, de coulabilité des boues et d'entartrage.

L'ensemble de ces facteurs étant étroitement lié à la distribution de taille et à la morphologie des cristaux produits, l'objectif de la thèse est de proposer un nouveau procédé de purification améliorant la séparation liquide/solide, la coulabilité des boues et l'entartrage en contrôlant la qualité. Etant donnée la composition de la saumure en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , le précipité est constitué d'une majorité de  $\text{CaCO}_3$  (> 95 %). C'est pourquoi, nous allons chercher à contrôler la qualité du précipité de  $\text{CaCO}_3$ . Or, le carbonate de calcium peut précipiter sous trois formes polymorphiques dont les structures et les propriétés physico-chimiques sont différentes: vaterite, aragonite, calcite (respectivement du moins stable au plus stable). La calcite, qui est la forme la plus stable thermodynamiquement, est la forme recherchée pour un fonctionnement optimal du procédé en raison d'une faible solubilité, d'une densité apparente importante et d'une taille moyenne pouvant atteindre quelques centaines de microns. Nous allons donc chercher à contrôler la formation de la calcite et la stabilisation de cette forme dans le réacteur à lit fluidisé.

Or, la composition d'un mélange de polymorphes dépend de deux étapes :

- formation d'un mélange polymorphique initial par nucléation/croissance,
- transformation du mélange polymorphique initial en mélange final composé uniquement de la phase la plus stable.

Bien que la stabilité d'un polymorphe soit gouvernée par les lois thermodynamiques, c'est généralement la cinétique qui contrôle ces deux étapes. Les facteurs influençant la composition d'un mélange polymorphique sont de deux natures :

- les paramètres physico-chimiques (solvant, impuretés, pH...),
- les paramètres du procédé (température, semences, concentration...).

Ces facteurs peuvent orienter la précipitation vers certaines formes polymorphiques et modifier les cinétiques de transformation de phase. La difficulté de compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des cristaux réside dans le fait que dans la plupart des conditions, les phénomènes physico-chimiques et hydrodynamiques (particulièrement dans le réacteur à lit fluidisé) agissent simultanément sur la formation des polymorphes et sur qualité du produit obtenu (distribution de taille, morphologie, polymorphes). Le problème est accentué dans le cas de la précipitation multi-espèces, où chaque substance (présence de  $\text{Mg}^{2+}$ , soude, substances étrangères) peut avoir une influence sur la répartition polymorphique et sur la qualité du précipité. Pour s'affranchir de ces difficultés, il est impératif de bien

identifier dans un premier temps les paramètres qui contrôlent le polymorphisme. C'est pourquoi, une étude en réacteur fermé est réalisée pour comprendre l'influence de la composition du milieu et des paramètres du procédé sur la formation et la transformation des polymorphes. Ce travail nécessite la mise au point d'une technique analytique quantitative afin de caractériser la composition des mélanges polymorphiques. La détermination des conditions d'obtention de la calcite en réacteur fermé permettra alors de définir les critères de transposition au réacteur à lit fluidisé. Il s'agira alors de développer et concevoir un réacteur pilote à lit fluidisé pour l'épuration de la saumure permettant de contrôler à la fois la qualité de la purification et la qualité du précipité (calcite, distribution de taille et densité de particules).

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les différents aspects théoriques de la précipitation en mettant l'accent sur le polymorphisme. Dans cette partie sont exposées les études cinétiques et thermodynamiques sur la précipitation des polymorphes qui, mises au regard de la composition de la saumure et du procédé, nous sensibiliseront sur l'éventuelle influence des paramètres opératoires. Le développement d'une méthode analytique nouvelle, outil nécessaire pour la caractérisation de la composition polymorphique de nos précipités est exposé dans le chapitre II. Le chapitre III présente les résultats d'une étude préliminaire réalisée en réacteur fermé dans une saumure synthétique. Il s'agit dans un premier temps de comprendre l'influence des paramètres du procédé, mais aussi de la composition du milieu, sur la formation et la transformation des polymorphes afin d'identifier les paramètres clés contrôlant la composition polymorphique. Cette étude permet d'élaborer la stratégie adoptée dans les deux chapitres suivants. Le chapitre IV expose l'impact des paramètres clés sur la formation des polymorphes dans une saumure industrielle en réacteur fermé. Des conditions favorables à l'obtention de la forme calcite sont identifiées, et permettent de définir la structure et les paramètres du procédé continu d'épuration en lit fluidisé. Suite à ces résultats, un nouveau réacteur continu à lit fluidisé a été conçu et mis en œuvre pour la purification de saumures industrielles au chapitre V. Les expériences réalisées dans différentes conditions nous permettront alors de proposer un nouveau procédé optimal pour l'épuration de saumures et des voies d'amélioration du procédé existant.

**CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA  
PRECIPITATION ET AU POLYMORPHISME**

# **CHAPITRE I: INTRODUCTION A LA PRECIPITATION ET AU POLYMORPHISME**

## **I. 1. Introduction**

Le polymorphisme est la possibilité qu'ont les molécules d'exister sous plusieurs structures cristallines différentes. Ces polymorphes peuvent être sous forme moléculaire ou ionique. Cette définition inclut les polymorphes dans lesquels les molécules flexibles peuvent adopter différentes conformations et les formes amorphes dans lesquelles les molécules sont arrangées de façon aléatoire. De plus, lorsque les mailles cristallines incorporent des molécules d'eau ou de solvant, ces polymorphes sont considérés comme des pseudo-polymorphes et sont appelés hydrates ou solvates respectivement. Le carbonate de calcium est un bon exemple d'illustration du phénomène de polymorphisme puisqu'il peut se présenter sous six formes différentes: une forme amorphe, deux formes cristallines hydratées ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), trois formes cristallines anhydres (vatérite, aragonite, calcite).

Ces polymorphes, de par leur structure cristalline, ont des propriétés différentes comme la solubilité, la vitesse de dissolution, densité, morphologie, stabilité, couleur... C'est pourquoi, en vue d'une application particulière, on cherche souvent à favoriser la formation d'un polymorphe par rapport à un autre. Par exemple, la biodisponibilité d'un composé pharmaceutique, la couleur d'un pigment ou encore la stabilité d'un explosif, dépendent des propriétés du polymorphe utilisé. Dans notre cas d'étude, c'est la solubilité, la forme et la densité de la calcite qui sont favorables au procédé d'épuration en lit fluidisé. En précipitation, les propriétés du produit principal, structure, morphologie et distribution de taille, sont déterminées par les processus primaires (nucléation et croissance), et les processus secondaires (agglomération, attrition, mûrissement, et transformation de phase). La formation des polymorphes est le résultat d'un mécanisme de nucléation et de croissance compétitifs d'une part et de la transformation des formes métastables vers la forme stable d'autre part. Contrôler la formation des polymorphes nécessite le contrôle de tous ces processus, en particulier l'étape de nucléation. C'est pourquoi, après avoir rappelé brièvement les processus fondamentaux de la précipitation et développé les aspects thermodynamiques et cinétiques du phénomène de polymorphisme, nous aborderons les facteurs qui peuvent influencer sur la formation des polymorphes en illustrant d'exemples de travaux de la littérature menés sur les polymorphes du carbonate de calcium.



## I. 2. Généralités sur la précipitation

### I. 2. 1. Définition

La précipitation est la production, par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. La précipitation est définie comme une cristallisation rapide, caractérisée par un écart très élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mise en jeu. Cet écart, dit la sursaturation, constitue la force motrice de la précipitation qui conditionne les mécanismes fondamentaux de la précipitation.

### I. 2. 2. Activités des ions en solution

L'activité des espèces en solution rend compte des phénomènes d'interactions entre ions en solution. Ces interactions augmentent lorsque la concentration des espèces en solution augmente. L'activité des ions en solution correspond à la notion de concentration efficace d'un ion. En effet, lorsque les solutions à précipiter sont trop concentrées en ions, l'activité  $a_j$  des espèces ionisées  $j$  en solution n'est plus assimilable à la concentration  $C_j$ . Il faut alors introduire des coefficients d'activité  $\gamma_j$  des différentes espèces ioniques  $j$ .

$$\gamma_j = \frac{a_j}{C_j} \quad (\text{I. 1})$$

Le coefficient des espèces non ionisées est supposé égal à un. Le coefficient d'activité moyen d'un composé  $M_1X_1$  dans un système à composants multiples contenant  $i$  cations  $M_i$  et  $j$  anions  $X_j$  peut être calculé par l'équation de Bromley (1973) :

$$\log \gamma_{\pm, M_1X_1} = -\frac{0,511 |z_{M_1} z_{X_1}| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{M_1} z_{X_1}|}{|z_{M_1}| + |z_{X_1}|} \left[ \frac{F_1}{|z_{M_1}|} + \frac{F_2}{|z_{X_1}|} \right] \quad (\text{I. 2})$$

avec  $I$  la force ionique définie par l'équation ((I. 3):

$$I = \sum_i m_i Z_i^2 \quad (\text{I. 3})$$

$$F_1 = \sum_{m=1}^j B'_{M_1X_m} \left( \overline{|Z_{M_1X_m}|} \right)^2 m_{X_m} \quad (\text{I. 4})$$

$$F_2 = \sum_{\ell=1}^i B'_{M_\ell X_m} \left( \overline{|Z_{M_\ell X_m}|} \right)^2 m_{X_1} \quad (\text{I. 5})$$

$$\overline{|Z_{M_1X_m}|} = \frac{|z_{M_1}| + |z_{X_m}|}{2} \quad (\text{I. 6})$$

$$B'_{M_\ell X_m} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{1,M_\ell X_m}) |z_{M_\ell} z_{X_m}|}{\left(1 + \frac{1,5 I}{|z_{M_\ell} z_{X_m}|}\right)^2} + B_{1,M_\ell X_m} \quad (\text{I. 7})$$

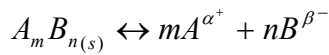
Les valeurs de  $B_1$  sont données par Bromley à 25°C.

### I. 2. 3. Solubilité et sursaturation

La solubilité correspond à la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression données. Elle est généralement exprimée en mole de soluté par unité de volume de solution ou en kg de soluté par kg de solution. Le potentiel chimique est la force motrice de la précipitation. En effet, la matière a tendance à passer spontanément de la phase où le potentiel chimique est le plus élevé vers la phase où il est le plus faible. A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique du cristal est égal à celui de la solution.

En règle générale, les substances ont une solubilité qui croît avec la température. Cependant dans certains cas, comme le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium, la solubilité peut décroître avec la température. Ceci est lié à l'enthalpie de dissolution du sel.

En effet, si on considère la dissolution du sel  $A_m B_n$  telle que,



Le produit de solubilité s'écrit sous la forme :

$$K_{sp} = a_{A_{eq}^{\alpha+}}^m a_{B_{eq}^{\beta-}}^n = \gamma_{\pm}^{m+n} C_{A_{eq}^{\alpha+}}^m C_{B_{eq}^{\beta-}}^n \quad (\text{I. 8})$$

Et la solubilité  $C_e$  du sel s'exprime par la relation (I.9).

$$C_e = \frac{C_{A_{eq}^{\alpha+}}^m}{m} = \frac{C_{B_{eq}^{\beta-}}^n}{n} \quad (\text{I. 9})$$

La loi de Vant'Hoff pour la dissolution du sel donne :

$$\frac{d \ln(K_{sp})}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} = \frac{m+n}{C_e} \frac{dC_e}{dT} \quad (\text{I. 10})$$

L'équation (I.10) montre que la solubilité augmente avec la température si la dissolution est endothermique et décroît si la réaction est exothermique.

La connaissance de la variation de la solubilité avec la température permet de déterminer la quantité de solide maximale obtenue après le changement d'état mais ne donne aucun renseignement sur la vitesse de formation des cristaux. La cristallisation est un processus essentiellement gouverné par les cinétiques d'apparition et de croissance des cristaux. Ces

cinétiques dépendent de la force motrice appelée sursaturation. La sursaturation est un état métastable où la concentration du soluté est plus élevée que  $C_e$  dans les mêmes conditions de température et de pression. Cet écart peut être réalisé par: refroidissement rapide, évaporation d'une partie du solvant, addition de tiers corps...

L'état métastable est représenté sur la Figure I.1. Sur la limite de métastabilité, la sursaturation devient suffisante pour déclencher la nucléation.

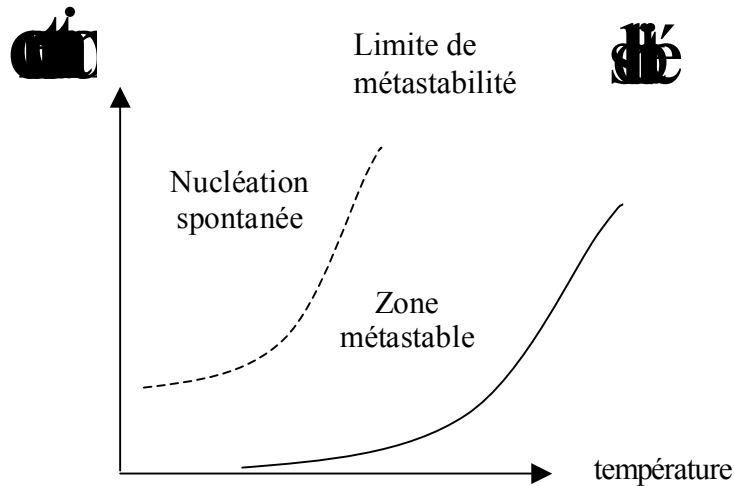


Figure I. 1 : Domaine de précipitation

La sursaturation est exprimée de plusieurs façons :

sursaturation absolue 
$$s = a - a_e = a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n - K_{sp} \quad (I. 11)$$

sursaturation relative 
$$\sigma = \frac{s}{a_e} = \frac{a}{a_e} - 1 = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} - 1 \quad (I. 12)$$

rapport de sursaturation 
$$S = \frac{a}{a_e} = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \quad (I. 13)$$

La solubilité varie avec la température mais elle varie également avec la taille des particules selon la loi de Gibbs Thomson.

$$\ln\left(\frac{C_e(L)}{C_e}\right) = \frac{4\gamma M_c}{\rho_c RT L} \quad (I. 14)$$

Où  $\gamma$  correspond à la tension de surface entre la solution et le cristal.

L'équation (I. 14) montre que la solubilité d'une substance augmente lorsque la taille diminue.

## I. 2. 4. Nucléation

La nucléation correspond à la formation des germes et joue par conséquent un rôle très important au cours de la précipitation. En effet, bien que le processus de nucléation ne consomme que très peu de matière, il détermine le nombre et la taille des cristaux formés. En général, on peut classer les processus de nucléation en deux grandes catégories, la nucléation primaire où les germes se forment dans le milieu en l'absence de tout cristal et la nucléation secondaire où de nouveaux germes sont générés à partir des cristaux déjà existants. La nucléation primaire peut être soit homogène (apparition spontanée d'un cristal dans une solution ultra pure sursaturée) soit hétérogène (apparition catalysée par une impureté ou par la paroi du réacteur). Les trois types de nucléations, nucléation primaire homogène, nucléation primaire hétérogène et nucléation secondaire, sont rassemblées dans la Figure I. 2.

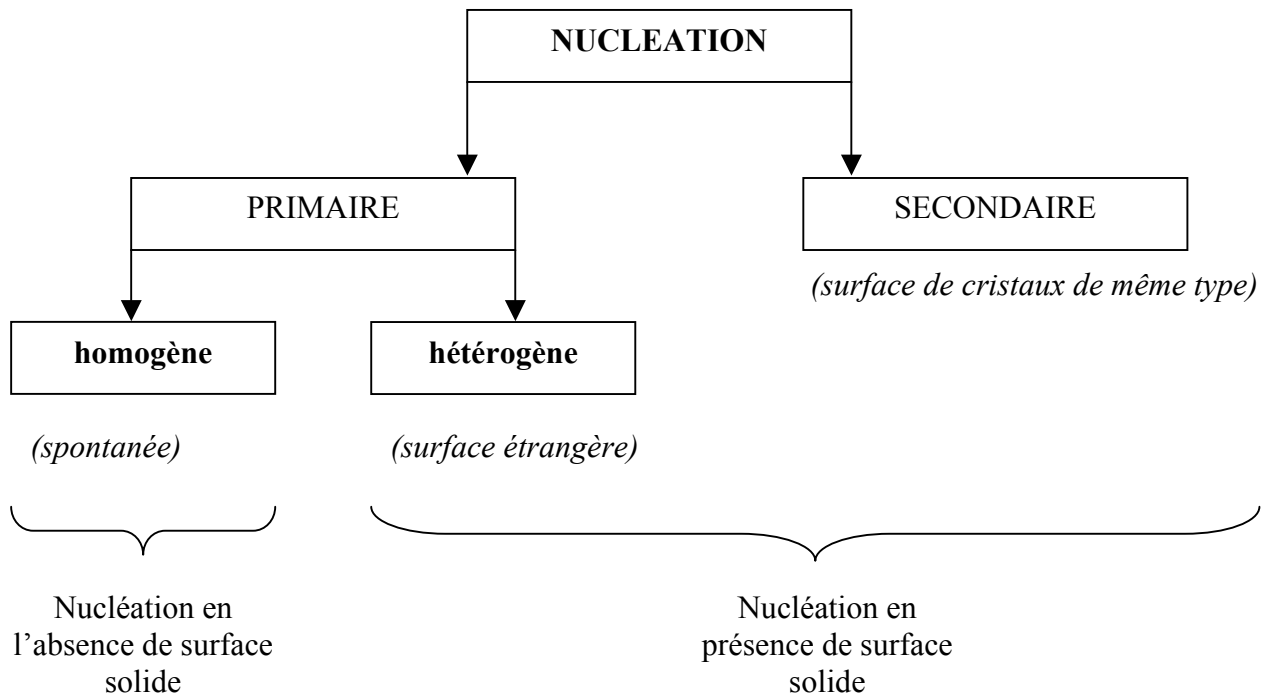


Figure I. 2: Les différents types de nucléation dans un procédé de précipitation

### I. 2. 4. 1. Nucléation primaire homogène

Ce type de nucléation est à la base de nombreuses théories. La théorie classique considère que la nucléation est le résultat d'une série de réactions bimoléculaires conduisant à la formation d'amas moléculaires dont la taille atteint une valeur critique à partir de laquelle se forment des

nucléi. La vitesse de formation de ces nucléi, définie comme le nombre de nucléi par unité de temps et de volume, est donnée par une loi de type Arrhénius:

$$r_N = r_{N,\max} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{critique}}}{k_B T}\right) = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{critique}}}{k_B T}\right) \quad (\text{I. 15})$$

Avec

r <sub>N</sub> : vitesse de nucléation
r <sub>N,max</sub> : vitesse maximale de nucléation (~10 <sup>36</sup> m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
k <sub>B</sub> : constante de Boltzmann

La formation d'un germe consiste à la création d'une surface et d'un volume ce qui met en jeu deux énergies antagonistes :

- ΔG<sub>s</sub> : la variation d'énergie libre correspondant à la formation de la surface. Elle est positive et proportionnelle à la tension superficielle γ et à l'aire de surface de l'agrégat. Elle augmente au fur et à mesure que la taille de l'édifice moléculaire croît.

Pour un agrégat sphérique de rayon r, on a :

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{I. 16})$$

Où γ correspond à la tension de surface entre la solution et le cristal.

- ΔG<sub>v</sub> : la variation d'énergie libre relative à la condensation des molécules en agrégats. Elle est négative et proportionnelle au volume de l'agrégat.

$$\Delta G_v = - \frac{4 \pi r^3}{3} \frac{k_B T}{V_m} \text{Ln} (S) \quad (\text{I. 17})$$

Où

k <sub>B</sub> : constante de Boltzmann
T : température
S : rapport de sursaturation
$V_m = \frac{M_s}{\rho_s N_A}$ volume moléculaire (N <sub>A</sub> : nombre d'Avogadro)

La variation d'enthalpie libre ΔG est la somme de ces deux contributions :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (\text{I. 18})$$

Soit encore, pour un agrégat sphérique de rayon r:

$$\Delta G(r) = 4 \pi r^2 \gamma - \frac{4 \pi r^3}{3} \frac{k_B T}{V_m} \text{Ln} (S) \quad (\text{I. 19})$$

La fonction  $\Delta G(r)$  admet un maximum  $\Delta G_{\text{critique}}$  qui correspond à une valeur particulière  $r_{\text{critique}}$  de la taille des agrégats (voir Figure I. 3). Cette valeur  $r_{\text{critique}}$  est la taille critique des nucléi. La formation d'un germe nécessite donc le franchissement de la barrière énergétique  $\Delta G_{\text{critique}}$ . A la taille critique  $r_{\text{critique}}$ , le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ( $r > r_{\text{critique}}$ ) ou qu'on lui retire ( $r < r_{\text{critique}}$ ) une molécule.

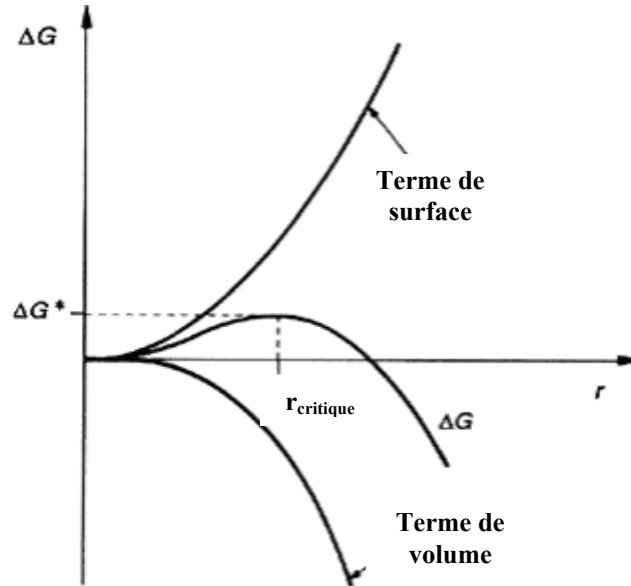


Figure I. 3: Energie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon (Boistelle et Astier,1988)

Le rayon critique est déterminé à partir de la fonction dérivée de  $\Delta G(r)$  :

$$\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0 \quad (\text{I. 20})$$

Ce qui donne :

$$r_{\text{critique}} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T} \frac{1}{\ln(S)} \quad (\text{I. 21})$$

Remarque: cette expression montre que plus la sursaturation est grande, plus  $r_{\text{critique}}$  est petit. Par conséquent, une augmentation de la sursaturation favorise la formation des germes dans la solution. D'autre part, quand l'énergie interfaciale diminue,  $r_{\text{critique}}$  diminue et la vitesse de nucléation augmente.

Ainsi  $\Delta G_{\text{critique}}$  correspondante est :

$$\Delta G_{\text{critique}} = \frac{16\pi}{3} \left[ \frac{V_m}{k_B T} \right]^2 \gamma^3 \frac{1}{(\ln S)^2} \quad (\text{I. 22})$$

En substituant  $\Delta G_{\text{critique}}$  par son expression dans l'équation (I. 15), nous obtenons :

$$r_N = A \exp \left[ \frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3 \rho_c^2 (k_B T)^3 (Ln S)^2} \right] \quad (I. 23)$$

Le paramètre A est un facteur de fréquence qui dépend de la fréquence de collision entre les molécules actives, de la tension de surface  $\gamma$  et de la barrière énergétique pour la diffusion au sein du solide de collision.

Il est difficile de connaître la tension superficielle et le volume moléculaire. Pour cette raison on fait apparaître la constante B qui englobe en une seule valeur l'influence de plusieurs grandeurs physico-chimiques. La vitesse de nucléation primaire homogène s'écrit alors sous la forme :

$$r_{N, \text{hom}} = A_{\text{hom}} \exp \left[ -\frac{B_{\text{hom}}}{(Ln S)^2} \right] \quad (I. 24)$$

#### I. 2. 4. 2. Nucléation primaire hétérogène

En pratique, lors de la précipitation, des corps étrangers (poussières, impuretés, parois du réacteurs, chicane, agitateur,.....) peuvent initier une nucléation primaire hétérogène. La présence de telles substances dans la solution réduit l'énergie nécessaire à la nucléation. Cette dernière a donc lieu à un degré de sursaturation plus faible que pour les systèmes homogènes. La diminution de la barrière d'enthalpie libre dépend essentiellement de l'angle de contact  $\theta$  entre le solide étranger et la solution sursaturée comme le montre la

Figure I. 4. D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de nucléation homogène peut être étendue aussi à la nucléation hétérogène. La vitesse de nucléation primaire hétérogène est exprimée par la même relation que la vitesse de nucléation homogène, mais les constantes A et B sont modifiées. Le mécanisme de la nucléation primaire hétérogène est contrôlé par l'angle de mouillage  $\Theta$  :

$$r_{N, \text{het}} = A_{\text{het}} \exp \left[ -\frac{B_{\text{het}}}{(Ln S)^2} \right] \quad (I. 25)$$

$$\Delta G_{\text{het}} = f(\theta) \Delta G_{\text{hom}} \quad (I. 26)$$

Avec  $f(\theta)$ , une fonction de l'angle de mouillage entre la particule étrangère et la solution :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (I. 27)$$

Suivant la valeur de  $\theta$ , on distingue plusieurs cas :

- si  $\theta = 180^\circ$ , la phase solide n'est pas mouillée par le liquide et on a  $f = 1$ , d'où  $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$ . Ainsi, la nucléation n'est pas influencée par la présence de la surface étrangère et on dit que la nucléation hétérogène est absente.
- si  $\theta = 0^\circ$ , c'est la condition de mouillabilité totale, on obtient  $f = 0$ , la nucléation peut avoir lieu facilement pour des sursaturations très faibles.

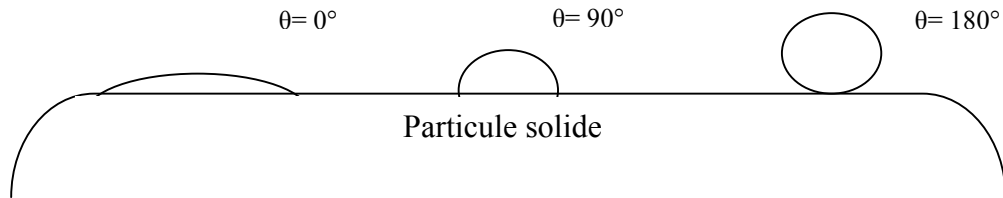


Figure I. 4: Nucléation hétérogène sur une particule étrangère (Mersmann et Kind (1998))

Souvent, des relations empiriques en loi de puissance sont utilisées pour décrire la nucléation primaire globale (Dirksen et Ring (1991)) :

$$r_N = k_N s^n \quad (I. 28)$$

où  $k_N$  est une constante cinétique de nucléation primaire, tandis que  $n$  est un exposant caractéristique qui prend approximativement des valeurs de 3 à 6 dans le cas de nucléation primaire hétérogène et des valeurs de 6 à 100 dans le cas de la nucléation primaire homogène.  $s$  désigne la sursaturation absolue.

Le tracé  $\ln(r_N) = f(1/(\ln s)^2)$  de la

Figure I. 5, permet de distinguer les deux zones de nucléations primaires.

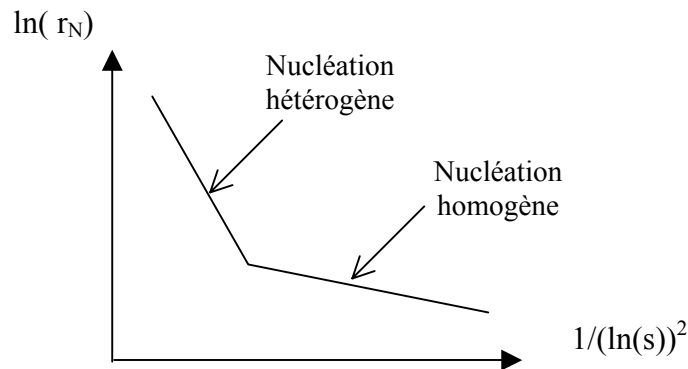


Figure I. 5 : Distinctions des deux zones de nucléation primaire

La vitesse de nucléation primaire s'exprime donc par la somme des contributions homogène et hétérogène.

$$r_{N,prim} = r_{N,hom} + r_{N,het} \quad (I. 29)$$

### I. 2. 4. 3. Nucléation secondaire



La nucléation secondaire a lieu lorsque les cristaux de soluté sont présents (ou ajoutés délibérément) dans la solution. On peut distinguer trois types de nucléation secondaire : surfacique, de contact et apparente.

■ **La nucléation secondaire surfacique** est un mécanisme d'arrachement de germes en surface des cristaux. Elle a lieu quand le procédé industriel est trop rapide et conduit à des excroissances qui peuvent être arrachées par la turbulence générée par l'agitation employée ou par des chocs. Ce processus est favorisé par une élévation de la température et de la sursaturation. C'est donc un processus activé qui nécessite le franchissement d'une barrière d'activation.

■ **La nucléation secondaire de contact (attrition)** est provoquée par la collision d'un cristal en phase de croissance avec une surface solide (agitateur, parois du réacteur ou un second cristal).

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

Les deux derniers types de nucléation secondaires ne sont pas des processus activés et c'est pourquoi ils peuvent se développer aux faibles sursaturations lorsque le solide est présent.

La difficulté du contrôle de la nucléation secondaire vient de sa dépendance à un nombre important de facteurs : sursaturation, agitation, concentration en solide, forme de particules...

D'une manière générale, la vitesse de nucléation secondaire peut se mettre sous la forme:

$$r_{N,sec} = f(\text{geom}) s^i M_s^j N^k \quad (\text{I. 30})$$

Avec :

- $f(\text{geom})$ : facteur de forme géométrique de l'appareil
- $s$  : sursaturation absolue
- $M_s$  : masse totale des cristaux
- $N$  : vitesse d'agitation

Les valeurs de  $i$  varient entre 0,5 et 2,5 et sont beaucoup plus faibles que pour la nucléation primaire. Les valeurs de  $K$  sont comprises entre 0 et 8 et  $j$  est souvent égal à 1.

La vitesse globale de nucléation est donnée par la somme des contributions primaire (homogène et hétérogène) et secondaire. Suivant le domaine de sursaturation, le terme de nucléation prédominant varie. Ainsi aux faibles sursaturations, la nucléation de surface

(primaire hétérogène et secondaire) prédomine, alors qu'aux fortes sursaturations, la nucléation primaire homogène l'emporte.

$$r_N = r_{N,prim} + r_{N,sec} \quad (I. 31)$$

#### I. 2. 4. 4. Le temps d'induction

Le temps d'induction est défini comme la période qui s'écoule entre la création de la sursaturation et l'apparition du premier nucléus détectable. Sa mesure est délicate et dépend de la sensibilité de l'appareil utilisé (turbimétrie, calorimétrie, conductimétrie, pH métrie, diffusion de la lumière...). Le temps d'induction dépend aussi directement des cinétiques de nucléation et de croissance qui font apparaître puis croître les nucléi jusqu'à la 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. Cependant, si on fait l'hypothèse que le mécanisme de formation des premiers nuclei est contrôlé principalement par la vitesse de nucléation, alors le temps d'induction devient une mesure macroscopique simple de la cinétique de nucléation puisqu'il est inversement proportionnel à  $r_N$ .

#### I. 2. 5. Croissance

Une fois les nucléi formés, la croissance prend place tant que le milieu reste sursaturé. L'état de surface peut s'avérer déterminant sur les vitesses de croissance cristalline. L'étude de la croissance des cristaux nécessite une analyse de toutes les faces de croissance et par la suite la détermination d'une loi par face. Cette approche étant très complexe, on travaille généralement avec une vitesse moyenne décrivant la croissance globale de l'ensemble des cristaux. La vitesse linéaire de croissance cristalline  $G$  est définie comme l'augmentation de la taille caractéristique du cristal par unité de temps :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (I. 32)$$

Généralement, la croissance cristalline est décomposée en trois étapes successives:

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

La troisième étape est très rapide par rapport aux deux autres.

### **I. 2. 5.1. Mécanisme de croissance par intégration**

Dans le cas d'une vitesse d'intégration faible, on parle de croissance réactionnelle ou de limitation par intégration de surface. Plusieurs modèles théoriques sont proposés pour expliquer ce processus. Burton et al. (1951) proposent le modèle suivant :

$$G = \alpha s^2 \tanh\left(\frac{\beta}{s}\right) \quad (\text{I. 33})$$

Où :

- $s$ : sursaturation absolue
- $\alpha, \beta$ : constantes cinétiques à déterminer

Pour des valeurs de sursaturation faible,  $\tanh(\beta/s) \approx 1$  et  $G \approx \alpha s^2$ , tandis que pour des valeurs de sursaturation élevées,  $\tanh(\beta/s) \approx \beta/s$  et  $G \approx \alpha \beta s$ . A partir de ces résultats, on peut donc proposer une expression de la loi cinétique de croissance cristalline s'écrivant :

$$G = k_g s^g \quad (\text{I. 34})$$

avec

- $s$  : sursaturation absolue
- $k_g$  : constante cinétique de croissance avec  $10^{-12} < k_g < 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$
- $g$  : ordre cinétique de croissance variant généralement de 1 à 2.  $g$  prend la valeur de 1 pour des sursaturations élevées et 2 pour les sursaturations faibles.

La température influence l'étape d'intégration par l'intermédiaire de l'énergie d'activation. Le coefficient cinétique  $k_g$  suit une loi de type Arrhénius :

$$k_g = k_{g0} \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (\text{I. 35})$$

Où  $E_g$  correspond à l'énergie d'activation de l'étape d'intégration.

### **I. 2. 5. 2. Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle**

Lorsque le transfert de matière est l'étape limitante, la croissance se produit par limitation diffusionnelle. Le modèle du film présenté sur la Figure I. 6 est utilisé dans ce cas.

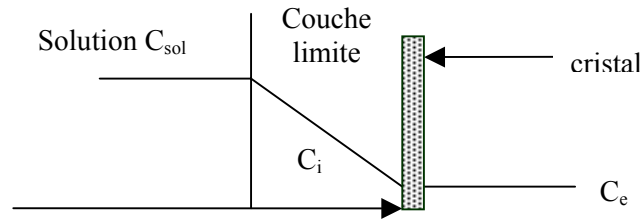


Figure I. 6: Modèle du film en cristallisation

Si on assimile l'activité à la concentration pour simplifier l'écriture, le flux de transfert de soluté  $F_t$ , par convection et par diffusion s'écrit :

$$F_t = k_d (C - C_i) A_c \quad (\text{I. 36})$$

Où -  $F_t$  : flux en  $\text{mol.s}^{-1}$

-  $A_c$  : surface des cristaux en  $\text{m}^2$

-  $C$  : concentration en soluté dans la solution en  $\text{mol.m}^{-3}$

-  $C_i$  : concentration en soluté à l'interface cristal-solution en  $\text{mol.m}^{-3}$

-  $k_d$  : coefficient de transfert global de matière en  $\text{m.s}^{-1}$

Le bilan matière au niveau du cristal s'écrit :

$$F_t M_c = \frac{dm_c}{dt} = 3\rho_c \phi_v L^2 G = 3\rho_c A_c \frac{\phi_v}{\phi_s} L^2 G \quad (\text{I. 37})$$

Lorsque le processus de transfert est limitant, alors  $C_i \sim C_e$  et la vitesse de croissance  $G$  est directement proportionnelle à la sursaturation absolue  $s$  :

$$G = \frac{\phi_s}{\phi_v} \frac{k_d M_c}{3\rho_c} (C - C_e) \quad (\text{I. 38})$$

Le régime diffusionnel est facilement identifiable expérimentalement puisque la constante de croissance dépend de la vitesse d'agitation par l'intermédiaire du coefficient de transfert de matière. Certaines corrélations existent pour calculer  $k_d$  (Armenante et Kirwan (1989)).

De plus, comme pour l'étape d'intégration, la température influence l'étape de diffusion par l'intermédiaire de l'énergie d'activation. Le coefficient cinétique  $k_d$  suit également une loi de type Arrhénius :

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{I. 39})$$

Où  $E_d$  correspond à l'énergie d'activation de l'étape d'intégration.

### I. 2. 5. 3. Régime intermédiaire

Les deux processus précédents ont souvent des vitesses du même ordre de grandeur. L'expression  $G = k_g s^g$  est alors utilisée mais avec des valeurs intermédiaires de  $g$  et  $k_g$ . Garside (1985) a défini un facteur d'efficacité  $\eta$  comme le rapport de la vitesse de croissance réelle sur la vitesse maximale de croissance obtenue en cas d'absence de limitation diffusionnelle  $C_i = C_{sol}$  :

$$\eta = \left( \frac{C_i - C_e}{C_{sol} - C_e} \right)^g \quad (II. 39)$$

$C_i$  peut être déterminée à partir de l'équation d'égalité des flux de transfert et d'intégration.

$$3k_g \frac{\phi_v}{\phi_s} \frac{\rho_c}{M_c} (C_i - C_e)^g = k_d (C_{sol} - C_i) \quad (I. 40)$$

Le facteur efficacité  $\eta$  nous renseigne sur le régime de croissance limitant. Quand le processus d'intégration contrôle la croissance cristalline, on a  $C_i \approx C_{sol}$  et  $\eta \approx 1$ . En revanche, lorsque le processus de transfert de matière est le processus limitant, on a  $C_i \approx C_{eq}$  et  $\eta \approx 0$ .

Le nombre adimensionnel de Damköhler définit le rapport de la vitesse maximale d'intégration à la vitesse maximale de diffusion :

$$Da = \frac{k_g (C_{sol} - C_e)^{g-1}}{\frac{\phi_s k_d M_c}{3\phi_v \rho_c}} \quad (I. 41)$$

Si  $Da$  est faible, le régime est chimique. Si  $Da$  est grand, le régime est diffusionnel. Le processus d'intégration est limitant pour les faibles sursaturations, pour une forte agitation, et pour les petits cristaux (fort coefficient de transfert de matière). En revanche, dans le cas d'une forte sursaturation, d'une faible agitation et de gros cristaux, c'est le transfert de matière qui 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, c'est l'hypothèse de Mac Cabe (1929): « 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 peuvent se présenter :

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

## I. 2. 6. Processus secondaires

### I. 2. 6. 1. Agglomération

On désigne par agglomération le processus qui met en jeu plusieurs particules pour donner un édifice unique. Ce phénomène, très important en précipitation, est généralement sous estimé. C'est donc souvent une source d'erreur dans le dimensionnement des cristallisoirs industriels. On distingue deux types d'agglomération :

- L'agglomération primaire, est générée par des forces interparticulaires attractives et répulsives telles que les forces d'attraction de London, de Van Der Waals, les forces coulombiennes de répulsion et les forces d'interaction électrostatiques. Bien que ces forces ne soient perceptibles qu'à très faibles distances, elles sont souvent sollicitées, par exemple lorsque deux particules entrent en collision. L'agglomération primaire, qui concerne les particules de taille inférieure au micromètre dépend de quatre mécanismes :

- collage des cristaux par rapprochement des couches de diffusion,
- nucléation spontanée sur les faces en croissance,
- nucléation de plusieurs germes au même endroit,
- croissance anormale de cristaux (dendrites...).

- L'agglomération secondaire est due au mouvement brownien des particules et aux forces de cisaillement de la suspension liées à l'agitation.

En précipitation, l'agglomération se produit avec des cristaux de faible taille (1-10  $\mu\text{m}$ ). Il est ainsi quasi impossible d'obtenir des monocristaux bien développés dans le cristallisoir. L'agglomération dépend aussi de l'hydrodynamique via la turbulence, la viscosité du milieu, la taille des particules et la physico-chimie des particules pour des forces d'attraction/répulsion. Elle est favorisée par des impuretés (surtout organiques), des concentrations élevées en réactifs et en solide et par l'agitation. Le pH du milieu est très influant puisqu'il peut modifier les charges superficielles des particules, les doubles couches électroniques et les potentiels zeta.

### I. 2. 6. 2. Brisure

La brisure est le processus par lequel un cristal se fragmente en plusieurs cristaux de taille plus petite. C'est un phénomène purement mécanique dû soit aux chocs sur le mobile d'agitation et les parois, soit aux contraintes de cisaillement exercées par le liquide sur le

cristal ou l'agglomérat ou encore aux chocs entre cristaux. En général, seuls les particules ou les agglomérats de plus de 200  $\mu\text{m}$  peuvent être brisés mais leur forme est un paramètre déterminant.

### I. 2. 6. 3. Mûrissement

Ce phénomène se produit dans les suspensions laissées longtemps au repos après la précipitation. Dans le système, il y a de nombreux cristaux formés à des moments différents qui possèdent donc des tailles différentes.

Si l'on reprend, l'équation (I. 21) de Gibbs-Thomson et que l'on remplace le rapport de sursaturation par son expression en assimilant l'activité à la concentration pour simplifier l'écriture, on tire la relation (I.43):

$$\ln\left(\frac{C_{\text{critique}}}{C_e}\right) = \frac{2\gamma V_m}{k_B T} \frac{1}{r_{\text{critique}}} \quad (\text{I. 42})$$

Cette formule peut encore s'écrire pour  $r_{\text{critique}}$  pas trop petit :

$$C_{\text{critique}} = C_e \left[ 1 + \frac{2\gamma V_m}{k_B T} \frac{1}{r_{\text{critique}}} \right] \quad (\text{I. 43})$$

Pour la particule de rayon  $r_{\text{critique}}$ , il y aura donc une concentration  $C_{\text{critique}} > C_e$  pour laquelle elle est stable. Une particule de rayon  $r > r_{\text{critique}}$  va croître alors qu'une particule de rayon  $r < r_{\text{critique}}$  va décroître. Dans une même solution, les plus petits cristaux sont donc condamnés à se dissoudre et disparaître. Le soluté ainsi généré va être récupéré par les plus gros cristaux qui vont, quant à eux, croître. Théoriquement, ce processus ne s'arrête que quand tous les cristaux ont rigoureusement la même taille ou lorsqu'il ne reste qu'un unique cristal en solution. En pratique, on constate un déplacement de la distribution de taille vers les valeurs élevées.

## I. 3. Le polymorphisme

### I. 3. 1. Définition

Selon Mc Crone (1965), le polymorphisme est « la possibilité qu'ont les molécules d'exister sous au moins deux structures cristallines distinctes ». Les systèmes polymorphiques possèdent des états vapeur et liquide identiques, mais les polymorphes ont des points de fusion différents. Les polymorphes ont donc la même formule chimique mais des structures cristallines différentes. Cette définition inclut les polymorphes dans lesquels les molécules

flexibles peuvent adopter différentes conformations et les formes amorphes dans lesquelles les molécules sont arrangées de façon aléatoire. De plus, lorsque les mailles cristallines incorporent des molécules d'eau ou de solvant, ces polymorphes sont considérés comme des pseudo-polymorphes et sont appelés hydrates ou solvates respectivement. Ces solvates peuvent subir une désolvatation impliquant la formation de cristaux de plus faible densité mais qui conservent la structure cristalline du solvate initial. Les divers modes d'arrangements ou de conformation des solides cristallins sont résumés sur la Figure I. 7 :

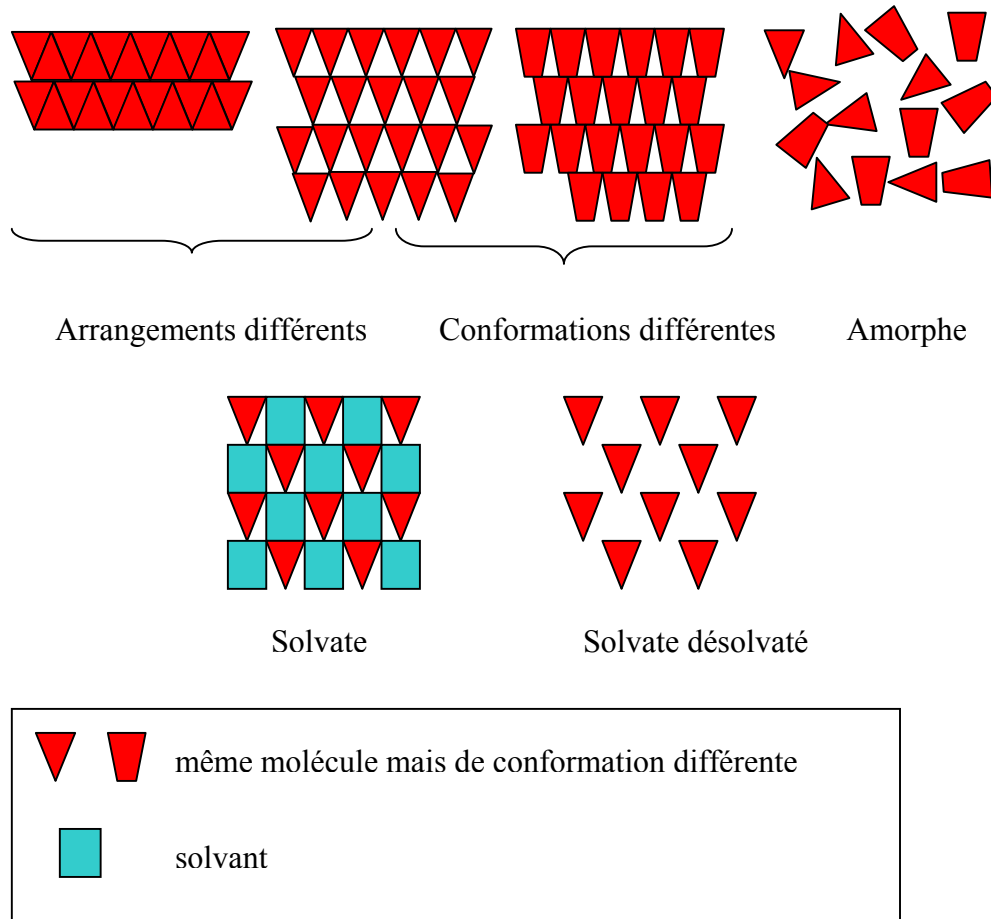


Figure I. 7 : Les différentes phases des solides cristallins

Ces polymorphes, de par leur structure cristalline différente, ont des propriétés physico-chimiques différentes comme la solubilité, la vitesse de dissolution, densité, dureté, morphologie, stabilité, couleur, indice de réfraction, point de fusion... Pour une application particulière, on cherche souvent à favoriser la formation d'un polymorphe par rapport à un autre. Des exemples d'application sont donnés dans le paragraphe suivant.

### I. 3. 2. Exemples



En pharmacie, où la majorité des médicaments est administrée sous forme solide, la forme cristalline d'un principe actif sur la vitesse de dissolution ou la biodisponibilité... donc sur l'efficacité du médicament est loin d'être anodine. Le polymorphisme concerne plus de 80% des principes actifs en pharmacie (Giron (1994)). De plus, le polymorphisme peut influencer la forme macroscopique du cristal et une poudre constituée de cristaux cubiques n'aura pas la même coulabilité que si elle est constituée d'aiguilles : un détail qui a son importance lors des opérations de chargement et de déchargement d'une poudre. Les différences de propriétés physico-chimiques peuvent donc avoir un effet important sur la biodisponibilité du médicament d'une part et sur le procédé de fabrication du médicament d'autre part. C'est pourquoi, il est important de contrôler la forme cristalline à toutes les étapes du procédé, y compris durant le stockage, où des changements de phase peuvent avoir lieu (desolvation, formation d'hydrates, ...). Un autre domaine concerné par le polymorphisme est l'industrie agroalimentaire, où les acides gras saturés ou insaturés cristallisent sous différentes formes cristallines. L'existence de ce polymorphisme joue un rôle important dans la production et la stabilité d'un certain nombre d'aliments à base de ces graisses comme le chocolat, la margarine, les crèmes glacées, etc... (Bauer (2005)). D'autres domaines, comme celui concernant des pigments et colorants, dont les couleurs sont différentes selon le polymorphe, ou celui des explosifs, ont également des problèmes de polymorphisme. Dans notre cas d'étude, même si la phase solide n'est pas valorisée, la solubilité et densité de la forme calcite sont recherchées pour améliorer le déroulement du procédé de purification de saumure.

Tous ces exemples montrent combien il est important, pour de nombreuses applications, de contrôler la formation des polymorphes. Or, beaucoup de paramètres peuvent influencer la formation de ces derniers: température, pression, sursaturation, solvant, ensemencement, additifs... La compréhension des mécanismes de précipitation, en particulier les mécanismes primaires de nucléation et croissance et les processus secondaires de transformation de phase est donc nécessaire.

### I. 3. 3. Aspects thermodynamiques du polymorphisme

#### **I.3.3.1. Stabilité des polymorphes**

Le polymorphe ayant l'enthalpie libre la plus faible à température et pression donnée, est le polymorphe le plus stable. Les autres polymorphes sont donc des formes métastables. En effet, si on considère deux polymorphes nommés respectivement 1 et 2, la variation d'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta G_{1,2} = \Delta H_{1,2} - T\Delta S_{1,2} \quad (\text{I. 44})$$

$$\Delta G_{1,2} = G_1 - G_2 \quad (\text{I. 45})$$

$$\Delta H_{1,2} = H_1 - H_2 \quad (\text{I. 46})$$

$$\Delta S_{1,2} = S_1 - S_2 \quad (\text{I. 47})$$

L'évolution de G et H pour les deux polymorphes en fonction de la température de la figure I.8 montre que les courbes d'enthalpie se croisent pour une température appelée température de transition. Pour  $T < T_{\text{transition}}$ , c'est le polymorphe 1 qui est le moins stable car  $G_1 > G_2$ . Pour  $T > T_{\text{transition}}$ , c'est l'inverse. La variation de l'enthalpie peut également être exprimée en terme d'activité, directement proportionnelle à la solubilité.

$$\Delta G_{1,2} = RT \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \approx RT \ln\left(\frac{C_{e,1}}{C_{e,2}}\right) \quad (\text{I. 48})$$

Cette équation montre que le polymorphe le plus stable est celui dont la solubilité est la plus faible. C'est pourquoi, si les différences de solubilité sont suffisamment importantes, les valeurs de solubilité peuvent être suffisantes pour déterminer la stabilité des polymorphes. Sinon, il est nécessaire d'observer les transformations au cours du temps. Pour T et P données, il ne peut donc exister qu'un seul polymorphe stable, mais la cinétique de transformation de la forme instable vers la forme stable peut être infiniment lente. Dans ce cas, on parle plutôt de polymorphe métastable.

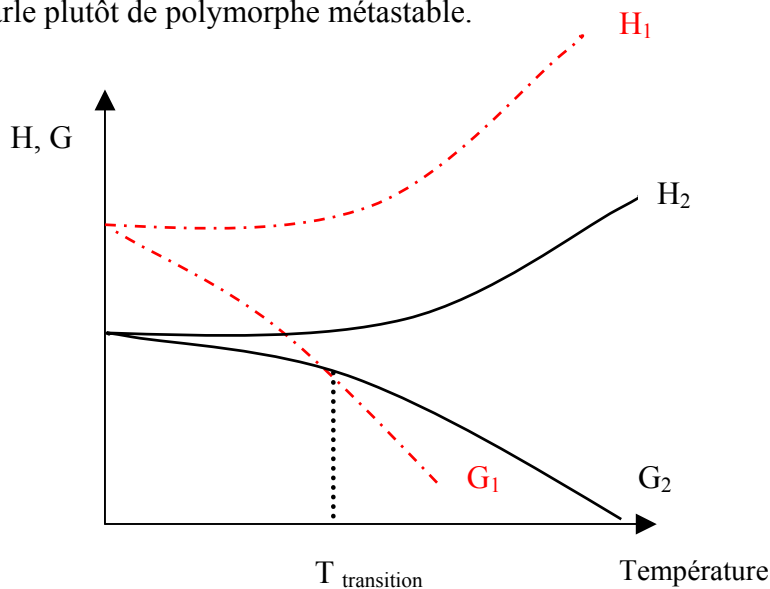


Figure I. 8 : Diagramme d'énergie libre G et d'enthalpie H en fonction de la température pour les polymorphes 1 et 2 (à P donnée)

### I. 3. 3. 2. Type de polymorphisme

Basés sur les différences de propriétés thermodynamiques, les polymorphes sont soit énantiotropes soit monotropes selon si une forme peut se transformer réversiblement ou non. Dans un système énantiotrope, la transition réversible d'un polymorphe vers l'autre est possible à une température de transition donnée, située en dessous du point de fusion. Dans un système monotrope, la transition réversible n'est pas possible en dessous du point de fusion. La Figure I. 9 représente l'évolution de la solubilité avec la température pour les deux systèmes. Le système polymorphique du carbonate de calcium est un système monotrope parce que les courbes de solubilités des trois polymorphes en fonction de la température ne se croisent pas (Plummer et Busenberg (1982)).

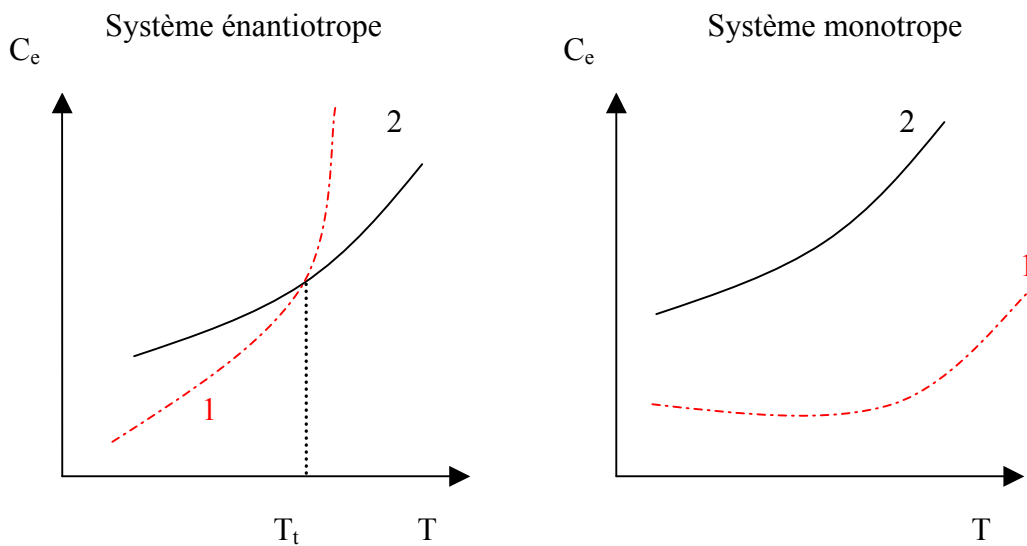


Figure I. 9 : Solubilités des deux polymorphes en fonction de la température pour chaque système polymorphique

### I. 3. 4. Cinétique

Quand la sursaturation est créée dans la solution d'un système polymorphique, le système tend à minimiser son énergie libre. Théoriquement, l'énergie libre la plus faible correspond à celle du polymorphe le plus stable. Cependant, si un état moins stable est atteint plus rapidement en raison d'une cinétique plus rapide, le polymorphe moins stable précipite en premier. Puis le polymorphe moins stable se transforme en polymorphe stable au cours du temps. La cristallisation a donc tendance à donner en premier lieu, pour des raisons cinétiques, le polymorphe 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: c'est la loi d'Ostwald (1897).

En fait, la phase métastable persistera aussi longtemps qu'aucun germe du polymorphe le plus stable n'apparaîtra en solution. Cependant, Nyvlt (1995) précise que cette loi est basée sur des observations expérimentales et qu'elle est vérifiée pour certains cas particuliers de nucléation et de croissance. Un exemple expérimental, détaillé par de nombreux auteurs dont, Black et Davey (1988) et Kitamura (1989), et qui répond à la loi d'Ostwald, est la formation initiale de la forme métastable  $\alpha$  de l'acide glutamique au cours d'une cristallisation par refroidissement, suivie de sa transformation au cours du temps vers la forme stable  $\beta$ .

Considérons deux polymorphes 1 et 2, avec 1 correspondant au polymorphe le plus stable et 2 au polymorphe le moins stable. L'énergie libre pour former la phase la plus stable 1 est donc plus importante que pour former le polymorphe 2.

$$\Delta G_1 > \Delta G_2 \quad (\text{I. 49})$$

Si on considère une nucléation primaire homogène dont la variation d'enthalpie libre est donnée par l'équation (I. 22), alors la condition (I. 49) peut se réécrire :

$$\frac{16\pi}{3} \left[ \frac{V_{m,1}}{k_B T} \right]^2 \gamma_1^3 \frac{1}{(\ln S_1)^2} > \frac{16\pi}{3} \left[ \frac{V_{m,2}}{k_B T} \right]^2 \gamma_2^3 \frac{1}{(\ln S_2)^2} \quad (\text{I. 50})$$

Et en simplifiant, on obtient l'équation (I.52):

$$\frac{V_{m,1}^2 \gamma_1^3}{(\ln S_1)^2} > \frac{V_{m,2}^2 \gamma_2^3}{(\ln S_2)^2} \quad (\text{I. 51})$$

Le polymorphe 2 étant le moins stable,  $C_{e2} > C_{e1}$  et par conséquent on a  $S_2 < S_1$ . D'un point de vue volume moléculaire  $V_m$ , tout dépend du système considéré (monotropique ou énantiotropique). Le respect de la condition (I. 51) dépend de l'énergie interfaciale. Horst (2002) a introduit la vitesse de nucléation relative  $\alpha$  comme en (I. 52) pour montrer qu'il est possible de modifier les vitesses de nucléation relatives à chaque polymorphe en modifiant l'énergie interfaciale des deux polymorphes (changement de solvant, modification du pH...) et la sursaturation.

$$\alpha = \frac{r_{N,1}}{r_{N,1} + r_{N,2}} = \left[ 1 + \frac{A_2}{A_1} \exp \left[ - \frac{16\pi}{3(kT)^3} \left( \frac{V_{m,2}^2 \gamma_2^3}{(\ln S_2)^2} - \frac{V_{m,1}^2 \gamma_1^3}{(\ln S_1)^2} \right) \right] \right]^{-1} \quad (\text{I. 52})$$

Klein et al. (1989) ont par ailleurs illustré l'influence de la tension interfaciale sur la vitesse de nucléation homogène par un calcul rapide et ont montré qu'une différence de 20 % entre les énergies interfaciales de deux polymorphes augmente considérablement, à sursaturation très proche, la vitesse de nucléation (\* 10 000 000).

La formation des polymorphes dépend non seulement de la vitesse relative de nucléation pour chaque polymorphe mais aussi de la vitesse relative de croissance. Dans certains cas, certaines impuretés peuvent bloquer la croissance d'un polymorphe.

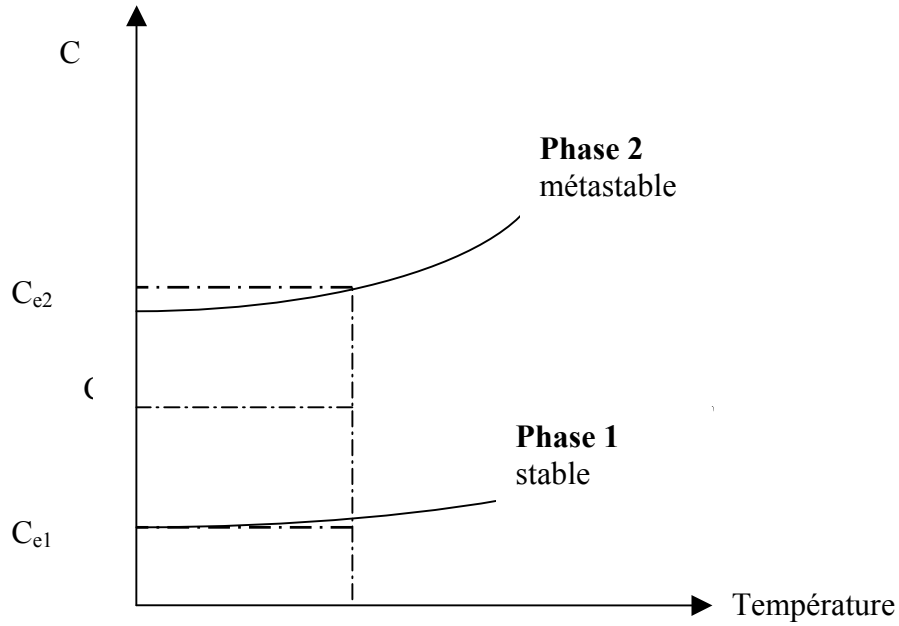
Dans de nombreuses situations, plusieurs polymorphes peuvent apparaître simultanément. Thermodynamiquement, deux polymorphes peuvent coexister uniquement à la température de transition, ce qui est rarement le cas. Si deux polymorphes coexistent, c'est pour des raisons cinétiques. Ceci se produit quand les deux polymorphes ont des vitesses de nucléation et de croissance du même ordre de grandeur. Si ces deux polymorphes restent en solution suffisamment longtemps, alors la phase métastable va se transformer en phase stable. C'est la transformation de phase.

### I. 3. 5. Transformation des polymorphes

La transformation de la phase métastable en phase stable peut prendre place soit à l'état solide, soit en suspension dans la solution. La transformation à l'état solide est observée en l'absence de solution (solvant) pendant des opérations de stockage par exemple. Cette transformation donne lieu à une reconstruction interne avec déformation du réseau cristallin. Celle-ci est très peu fréquente et ne sera pas détaillée ici.

Pour que la transformation en solution de la phase métastable vers la forme stable « solvent mediated transformation » ait lieu, il faut qu'il y ait nucléation de la phase stable. Si celle-ci n'a pas lieu dès le début de la précipitation, alors celle-ci aura lieu plus tard. La transformation en solution nécessite la dissolution de la phase métastable dans la phase liquide à partir de laquelle la forme stable va apparaître (nucléation suivie de la croissance).

Considérons un cas particulier avec une forme métastable (2) et une forme stable (1) dont les courbes de solubilités sont présentées sur la Figure I. 10. Initialement, la solution est en contact avec la phase solide (2) de telle sorte que la composition de la solution devienne égale à la solubilité  $C_{e,2}$ . Comme la solution est sursaturée vis-à-vis de la phase (1), la nucléation de la phase (1) prend place et les nucléi commencent à croître provoquant alors une chute de la concentration en dessous de la solubilité de la phase métastable (2). C'est pourquoi la phase (2) se dissout au profit de la croissance de la phase (1) jusqu'à ce que la phase (2) disparaisse totalement. La description des cinétiques de ces processus est basée sur les équations exprimant la vitesse de dissolution de la phase (2) de force motrice  $(C_{e,2} - C)$ , et la croissance de la phase (1) de force motrice  $(C - C_{e,1})$ .



Figure

e I. 10 : Solubilité de deux polymorphes en fonction de la température

Si on écrit la vitesse linéaire de dissolution de (2) et de la croissance de (1) comme respectivement comme la diminution ou l'augmentation de la taille caractéristique du cristal par unité de temps, on obtient :

$$\frac{dL_2}{dt} = -\frac{\phi_{s,2} M_c}{3\phi_{v,2} \rho_{c,2}} k_{diss,2} (C_{e2} - C) \quad (I. 53)$$

$$\frac{dL_1}{dt} = k_{g,1} (C - C_{e1}) \quad (I. 54)$$

où  $k_{diss}$  et  $k_g$  sont les constantes de dissolution et de croissance. Les indices 1 et 2 réfèrent aux phases (1) et (2) respectivement.

A partir d'un bilan de matière, on peut exprimer l'évolution de la concentration en soluté pendant la transition :

$$C = C_0 - (C_0 - C_{e2}) \left( \frac{L_2}{L_2^0} \right)^3 - (C_0 - C_{e1}) \left( \frac{L_1}{L_1^f} \right)^3 \quad (I. 55)$$

Où  $L_1$  et  $L_2$  sont les tailles des cristaux des formes (1) et (2), les exposants 0 et f font référence aux valeurs initiales et finales,  $C_0$  serait la concentration initiale si les deux formes étaient totalement dissoutes.

Les équations (I. 53), (I. 54), (I. 55) peuvent être résolues numériquement pour des valeurs spécifiques de  $k_{diss}$  et  $k_g$ . Le rapport de ces deux constantes détermine l'allure des courbes  $C(t)$ .

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 simultanément et l'étape la plus lente impose la vitesse globale. On peut alors distinguer trois cas :

- (a)  $k_{\text{diss}} \ll k_g$  : la transformation de phase est contrôlée par la dissolution de la phase métastable
- (b)  $k_{\text{diss}} \gg k_g$  : la transformation est limitée par la croissance de la phase stable
- (c)  $k_{\text{diss}} \cong k_g$  : les deux processus imposent la vitesse globale

L'allure générale de la courbe  $C(t)$  pour les trois cas de figures est présentée sur la Figure I. 11.

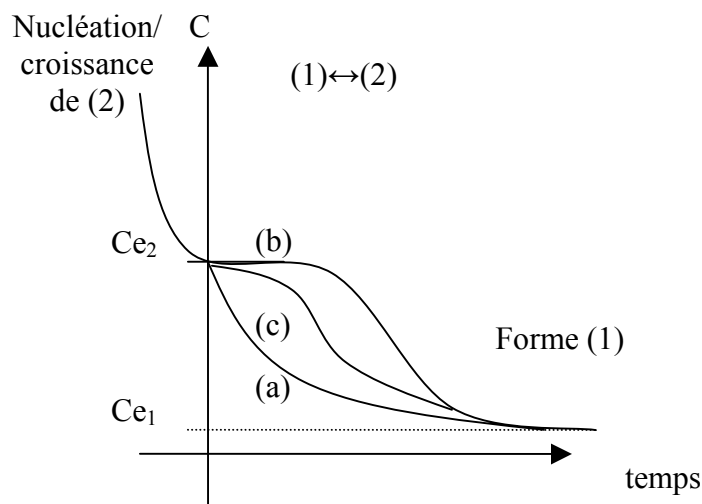


Figure I. 11 : Evolution de la concentration au cours de la transformation de phase

On observe dans un premier temps une décroissance de la concentration liée à la consommation de la matière par nucléation et croissance du polymorphe métastable, puis un plateau de concentration où la croissance du polymorphe stable est en équilibre avec la dissolution de la phase métastable jusqu'à disparition de celle-ci. Enfin, on observe à nouveau une diminution de la concentration liée à la consommation de la matière par croissance de la phase stable jusqu'à atteindre la solubilité de la phase stable. La longueur du plateau de concentration est une bonne indication du rapport des deux constantes de dissolution et de croissance. En effet, plus la forme stable a une croissance lente, plus le plateau de concentration sera large.

Pour certains composés, une phase amorphe précurseur se forme dès la création de la sursaturation. Ce phénomène est constaté pour des composés inorganiques peu solubles comme le carbonate de calcium, le phosphate de calcium ou l'hydroxyde de cobalt. Kabasci et al. (1996) ont étudié la précipitation du carbonate de calcium à partir de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

pour différentes concentrations et températures. Ils ont mis en évidence que la phase amorphe qui se forme pendant les toutes premières secondes, se transforme rapidement en vaterite, puis en aragonite ou en calcite selon la température en quelques heures. La forte vitesse de nucléation de la phase amorphe est liée à une énergie interfaciale plus faible pour la phase amorphe que pour les phases cristallines.

### I. 3. 6. Cas du carbonate de calcium

La littérature est très riche en publications qui traitent du carbonate de calcium. En effet, d'un point de vue industriel, le carbonate de calcium trouve de nombreuses applications car il est utilisé comme additifs dans de nombreux domaines tels que la pharmacie, l'alimentation, les papiers, les peintures et les plastiques. De nombreux articles sont également disponibles dans le domaine du traitement des eaux. En effet, dans ce domaine, la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  peut s'avérer gênante, puisque ce précipité fait partie des composés entartrant des canalisations d'eau et des unités de chauffage et de refroidissement, où l'eau non purifiée est utilisée comme fluide caloporteur. Il est également très étudié par les géologues, puisqu'il existe naturellement sous forme de minerais. Enfin, le carbonate de calcium est une substance modèle dans le domaine de la précipitation, où il est utilisé comme support d'étude de mécanismes de précipitation des polymorphes. En effet, le  $\text{CaCO}_3$  peut se présenter sous plusieurs formes qui sont dans l'ordre de solubilité décroissante :

- Une forme amorphe
- Deux formes cristallines hydratées :  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Trois formes cristallines anhydres :
  - vaterite de structure hexagonale
  - aragonite de structure orthorhombique
  - calcite de structure rhomboédrique

Les données de solubilités à 25°C ainsi que l'évolution des solubilités en fonction de la température pour les six polymorphes sont données dans le Tableau I. 1.

Les formes amorphes et hydratées sont très peu stables et donc très peu rencontrées. Ce sont les formes anhydres qui sont les formes les plus stables. La stabilité thermodynamique des polymorphes anhydres est dans l'ordre décroissant : calcite, aragonite et vaterite. La vaterite se forme souvent en premier pour des raisons cinétiques, 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 (voir Figure I. 12).

Espèces	-log K <sub>s</sub> 25°C	Loi avec T T en K t en °C	Référence
Amorphe (ACC)	6,4	$-\log K_s = 6,1987 + 0,005336 t + 0,0001096 t^2$ 10 < t < 55°C	Brecevic (1989)
CaCO <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,62	$-\log K_s = 2011,1/T - 0.1598$ 273 K < T < 298 K	Bischoff (1993)
CaCO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	7,15	$-\log K_s = 7,05 + 0,0001509 t^2$ 10 < t < 50°C	Kralj (1995)
Vatérite	7,91	$-\log K_s = 172,1295 + 0,077993 T - 3074,688 / T - 71,595 \log T$ 273 < T < 363 K	Plummer (1982)
Aragonite	8,34	$-\log K_s = 172,9773 + 0,077993 T - 2903,293 / T - 71,595 \log T$ 273 < T < 363 K	Plummer (1982)
Calcite	8,48	$-\log K_s = 171,9065 + 0,077993 T - 2839,319 / T - 71,595 \log T$ 273 < T < 363 K	Plummer (1982)

Tableau I. 1 : Données de solubilité des polymorphes du carbonate de calcium

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 CaCO<sub>3</sub> est utilisé comme additif, des propriétés telles que la qualité d'impression, la brillance et la couleur sont très dépendantes des polymorphes présents.

Pour notre cas d'étude, la littérature ne reporte aucune donnée de solubilité du carbonate de calcium dans une saumure à 300 g/L en NaCl. Les données de solubilité les plus proches de notre cas d'étude en terme de salinité ont été reportées par Linke (1958) qui publie à une seule température 60°C: « un litre d'eau contenant 175,5 g de NaCl dissout 0,062 g de calcite ou

0,071 g d'aragonite ». Mucci (1983) a reporté les variations de solubilité de l'aragonite et de la calcite avec la température et la salinité, mais le domaine de salinité et de température sont limités : entre 5 et 44 g/kg pour la salinité, 5 et 40 °C pour la température. On peut cependant, à partir des solubilités mesurées par Plummer (1982), estimer la solubilité dans une saumure à 300 g/L de NaCl en corrigeant par le coefficient d'activité (dans notre cas d'étude  $\gamma=0,2$ ). Les courbes de solubilités corrigées en fonction de la température, et exprimées en ppm de calcium, sont données sur la figure I.12 pour les trois polymorphes anhydres. Il faut toutefois noter que l'activité d'une espèce dépend de la température, alors que les coefficients d'activité calculés par la méthode de Bromley ne sont donnés qu'à une température.

La Figure I. 12 montre que les courbes de solubilités de l'aragonite et de la calcite sont très proches l'une de l'autre et assez éloignées de celle de la vaterite.

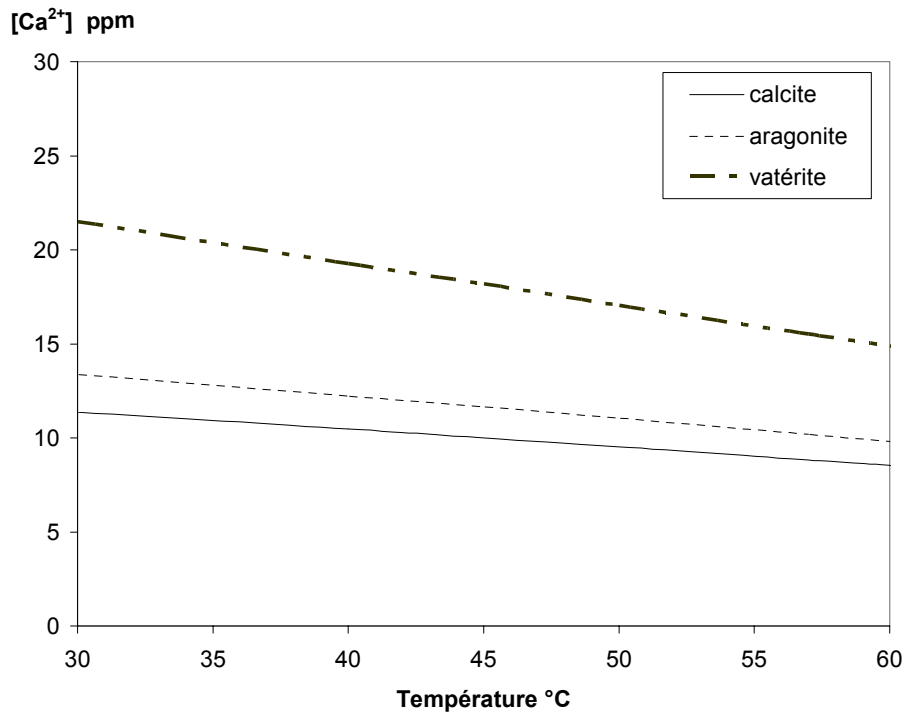


Figure I. 12 : Courbes de solubilité des polymorphes anhydres du  $\text{CaCO}_3$  en fonction de la température (estimées dans une saumure à partir des données de Plummer (1982))

Les photographies prises au microscope électronique à balayage des trois polymorphes anhydres sont présentées sur la Figure I. 13.

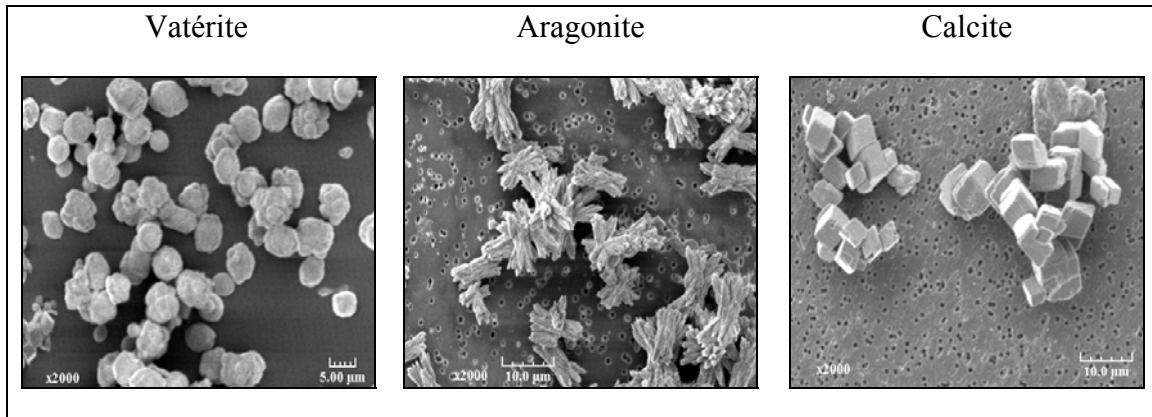


Figure I. 13 : Photographies MEB des polymorphes du carbonate de calcium

### I. 3. 7. Facteurs influençant la formation des polymorphes

Nous avons souligné précédemment la nécessité pour certaines applications industrielles de contrôler le polymorphisme de façon robuste et reproductible. Nous allons passer en revue dans ce paragraphe les principaux paramètres qui peuvent avoir un impact sur la formation des polymorphes. Le contrôle du polymorphisme nécessite le contrôle de la nucléation, de la croissance et de la transformation des polymorphes. Nous pouvons rassembler les facteurs contrôlant le polymorphisme comme schématisé sur la Figure I. 14. Ainsi, nous pouvons différencier les paramètres procédé comme la température, la sursaturation, la vitesse d'agitation et l'ensemencement, des paramètres physico-chimiques correspondant à des substances externes comme les impuretés, le solvant...

La stabilité thermodynamique et le sens de la transformation peuvent être connus à partir des données de solubilité. Nous allons passer en revue chacun de ces facteurs et illustrerons d'exemples tirés de la littérature, plus particulièrement appliqués au cas du carbonate de calcium.

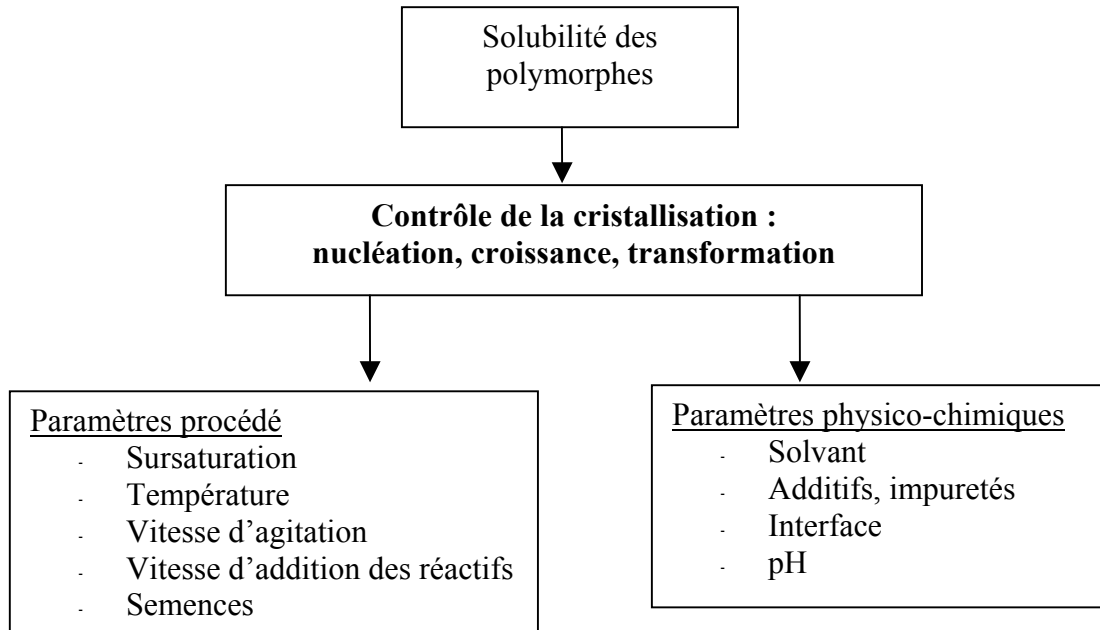


Figure I. 14: Facteurs contrôlant le polymorphisme (Kitamura (2002))

### I. 3. 7. 1. Les paramètres procédé

#### I. 3. 7. 1. a. La sursaturation -Vitesse d'addition des réactifs

En augmentant la sursaturation, les vitesses de nucléation et de croissance augmentent, mais cette augmentation peut être différente pour chaque polymorphe. La sursaturation peut être contrôlée en réacteur fermé soit en modifiant les concentrations soit en contrôlant la vitesse d'addition des réactifs.

Kitamura (2001), qui a étudié la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  en mélangeant une solution de  $\text{CaCl}_2$  à une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a montré que la précipitation commence toujours par la formation d'une phase amorphe précurseur qui donne lieu, après un temps plus ou moins long, à des mélanges de calcite et de vaterite. Il a montré que la fraction de vaterite augmente quand les concentrations en réactifs augmentent. Ces résultats vérifient la loi d'Ostwald: plus la sursaturation est grande, plus les phases métastables ont tendance à se former.

Kitamura et al. (2002) ont étudié la précipitation du carbonate de calcium en ajoutant avec une vitesse d'addition contrôlée, une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à une suspension de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour précipiter  $\text{CaCO}_3$  après dissolution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Quand la vitesse d'addition est lente, la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  se déroule en stoechiométrie de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En revanche, lorsque la vitesse d'addition est rapide, la précipitation a lieu en excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à cause de la

dissolution limitante de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Il a montré que le pourcentage d'aragonite précipitée augmente en diminuant la vitesse d'addition. Ce résultat montre que l'aragonite est favorisée par les faibles concentrations locales en carbonate de sodium.

Hu et Deng (2003) ont confirmé les résultats de Kitamura (2002) en montrant que l'aragonite est favorisée pour des faibles concentrations en carbonate de sodium et faibles vitesses d'addition.

Spanos et Koutsoukos (1998) ont étudié l'influence de la sursaturation au cours de la transformation de vaterite en calcite. Ils ont montré que la vitesse de transformation diminue quand la sursaturation augmente. A forte sursaturation, la transformation est limitée par la dissolution de la vaterite, alors qu'à faible sursaturation la transformation est contrôlée par les des deux processus (dissolution de la vaterite et croissance de la calcite).

### *I. 3. 7. 1. b. La température*

La température influe sur la solubilité, mais aussi sur les énergies d'activation, donc sur les cinétiques de nucléation/croissance. C'est pourquoi, la température modifie la répartition polymorphique.

Wray et Daniels (1957) ont étudié l'influence de la température sur la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  à partir de  $\text{Ca(NO}_3)_2$ , et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ils ont montré que le carbonate de calcium précipite sous forme de calcite pure à  $40^\circ\text{C}$ , sous forme d'aragonite pure à  $50^\circ\text{C}$ , et sous forme d'un mélange d'aragonite et de calcite à  $45^\circ\text{C}$ .

Ce phénomène a également été observé par Westin et Rasmuson (1999). En effet, au cours d'une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  à partir de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ils ont mis en évidence un mélange de vaterite et de calcite à  $25^\circ\text{C}$ , un mélange des trois polymorphes à  $50^\circ\text{C}$  et de l'aragonite pure à  $75^\circ\text{C}$ .

Ces effets de la température sur les polymorphes formés ont été confirmés par Kitamura (2002). Il a montré qu'à  $25^\circ\text{C}$  le mélange précipité est composé de calcite et de vaterite, contrairement à  $50^\circ\text{C}$  où les trois polymorphes sont présents.

Tai et Chen (1998) affirment que la température optimale pour la précipitation d'aragonite est de  $70^\circ\text{C}$ , alors que Hu et Deng (2003) donnent une température optimale de  $60^\circ\text{C}$ .

Ces références bibliographiques montrent la très forte influence de la température sur la formation des polymorphes et cela sur un domaine relativement restreint. Les différents auteurs semblent en accord sur le fait qu'à faible température, ce sont les formes vaterite et calcite qui sont présentes et qu'à plus forte température c'est l'aragonite qui prédomine. Entre

les deux, un mélange des trois polymorphes est observé. Les différences de températures limites données par les auteurs s'expliquent par des conditions expérimentales différentes comme les réactifs utilisés, et leur concentration.

*I. 3. 7. 1. c. Vitesse d'agitation*

Kabasci et al. (1996) ont étudié l'influence de l'intensité d'agitation sur la précipitation de carbonate de calcium à forte sursaturation en utilisant deux types de mélangeur: un mélangeur de forte intensité comme le mélangeur à effet vortex et un mélangeur de faible intensité comme un mélangeur en T. Dans les deux cas, une phase amorphe précurseur se forme en premier lieu et se transforme en un mélange de vatérite et de calcite. Quand le mélange est assuré par un mélangeur à effet vortex, la vatérite est la forme prédominante, alors que la calcite prédomine quand le mélangeur en T est utilisé.

Gutjarhr et al. (1996) ont étudié l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution de l'aragonite et croissance de la calcite et ont montré qu'il n'y avait pas d'effet de la vitesse d'agitation sur la vitesse de croissance car 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 est favorisée par une forte vitesse d'agitation.

*I. 3. 7. 1. d. L'ensemencement*

Des semences sont souvent utilisées volontairement pour orienter un système polymorphique vers le polymorphe désiré et pour que le procédé soit plus robuste.

Donnet et al. (2005) ont utilisé des semences de calcite et de vatérite pour orienter et rendre reproductible l'étape de nucléation chaotique à forte sursaturation qui donne lieu à la formation d'un gel amorphe.

Lin et Singer (2005) ont montré que les semences de calcite accélèrent considérablement la formation de la calcite dans des conditions de faible sursaturation où l'étape de nucléation est lente et que cette accélération est proportionnelle à la surface spécifique des semences. Des semences de nature différente n'accélèrent pas le processus.

### I. 3. 7. 2. Les paramètres physico-chimiques

#### I. 3. 7. 2. a. La force ionique -le pH

Le pH, la force ionique mais aussi le solvant, peuvent modifier la solubilité, et donc la sursaturation et l'énergie interfaciale. Par conséquent, tous ces facteurs influent beaucoup sur la formation des polymorphes.

Zhon et Mucci (1989) ont étudié l'influence de la salinité sur la précipitation de l'aragonite et de la calcite à 25°C. Ils ont montré 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 les cinétiques de précipitation.

Au contraire, Zhang et Dawe (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.

Tai et Chen (1998) ont étudié l'influence du pH sur les polymorphes formés. A température ambiante et sursaturation constante, ces auteurs ont montré que la vaterite pure était obtenue à pH inférieur à 10, que la calcite pure était obtenue à pH supérieur à 12 et que la fraction maximale d'aragonite était obtenue pour un pH autour de 11. En revanche, à haute température (> 58 °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.

Konno et al. (2002) ont étudié la précipitation du carbonate de calcium par ajout d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à une suspension de Ca(OH)<sub>2</sub> en présence de soude, et ont montré que plus le pH est important, plus la proportion d'aragonite formée augmente.

#### I. 3. 7. 2. b. Les impuretés ou additifs

Quand une espèce étrangère est ajoutée volontairement, on parle d'additifs. Lorsqu'elle n'est pas volontairement ajoutée, on parle d'impuretés. Certains additifs ou impuretés ont un effet marqué sur les vitesses de nucléation et peuvent être déterminant pour la formation des polymorphes. D'autres ont un effet sur la transformation de phase. Classiquement, le polymorphe le moins stable apparaît en premier, pour se transformer ensuite plus ou moins vite en une forme plus stable. Une telle transformation peut être ralentie ou même complètement bloquée par l'ajout de certains additifs ou la présence d'impuretés. 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. Certaines impuretés peuvent bloquer la croissance d'une face spécifique. Si une face est bloquée, la face non bloquée continue à croître, la forme du cristal devient complètement différente de celle obtenue sans impuretés. Cette forme particulière peut être gênante ou utilisée pour une application particulière. Les impuretés peuvent également modifier la tension interfaciale.

L'effet de différents cations métalliques sur la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  a beaucoup été décrit dans la littérature. En particulier, l'ion magnésium a suscité l'intérêt de nombreux auteurs.

### ■ les cations

Sohnel et Mullin (1982) ont étudié l'influence des impuretés sur la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . Ils ont conclu que les impuretés de petit rayon ionique et d'énergie d'hydratation supérieure à celle de  $\text{Ca}^{2+}$  favorisent la formation d'aragonite. Ainsi, les ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  favorisent la formation de l'aragonite, alors que les cations  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  favorisent la formation de la calcite.  $\text{Mg}^{2+}$  ralentit les transformations de la vaterite et de l'aragonite en calcite. En revanche, les cations  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{K}^+$  sont complètement inactifs sur la précipitation.

Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  inhibent les transformations de phase par un mécanisme d'incorporation dans le réseau cristallin de la calcite. Ainsi en augmentant la solubilité du cristal, la vitesse de croissance de la calcite est fortement ralentie. La teneur maximale en  $\text{Mg}^{2+}$  que peut tolérer la calcite est 5 %, on parle alors de calcite magnésienne. Au-delà, la calcite cesse de cristalliser et c'est l'aragonite qui prend le relais.

Meyer (1983) a étudié l'effet de 34 impuretés, la plupart étaient des cations divalents, sur la vitesse de croissance de la calcite. Il a observé que la plupart des additifs avaient un effet sur la croissance et qu'ils étaient efficaces déjà à faible concentration. Meyer 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 Gutjarhr et al. (1996). En effet, en étudiant l'influence des cations divalents sur les vitesses de dissolution de l'aragonite et de croissance de la calcite, les auteurs ont constaté que les cations  $\text{Mg}^{2+}$  ralentissaient fortement la croissance de la calcite 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.

De même, Kitamura (2001) qui a étudié l'influence du  $\text{Mg}^{2+}$  sur la transformation de la vatérite en calcite, montre que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ralentissent la transformation en inhibant la vitesse de croissance de la calcite.

Loste et al. (2003) 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 celle-ci retardant ainsi la transformation vers la calcite. Les formes amorphes contenant beaucoup de magnésium se transforment en calcite magnésienne et en formes hydratées à haut taux de magnésium.

Même si l'influence des cations est de loin la plus étudiée, quelques articles traitent aussi de l'influence des anions sur la précipitation.

#### ■ Les anions

Les anions influent beaucoup moins que les cations sur la formation des polymorphes, c'est pourquoi les articles qui traitent de l'influence des anions sont beaucoup moins nombreux.

Les anions peuvent soit être apportés par les contre ions des sels utilisés, soit être une impureté indésirable soit un additif ajouté volontairement.

Meyer (1983), qui a aussi étudié l'influence de différents anions sur la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ , a montré que l'anion le plus pénalisant est l'ion phosphate avec une réduction de 80 % sur la croissance de la calcite à partir d'une concentration de 0,2 ppm. Les citrates sont montrés dans cet article comme favorisant la formation de la calcite. Les ions sulfates favorisent la formation d'aragonite à partir d'une concentration égale à 0,01 M. Hu et Deng (2003) confirment que les ions sulfates favorisent la formation de l'aragonite. Au contraire, Djarova et al (1988) montrent que les ions sulfates favorisent la formation de la vatérite.

■ **Les molécules organiques**

Kawaguchi et al. (1992) ont étudié la précipitation du carbonate de calcium par mélange d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en présence de polymères solubles dans l'eau (polystyrenesulfonate). En l'absence de polymère, c'est la calcite qui précipite, alors qu'en présence de polymère, c'est la vatérite qui précipite.

De même, Manoli et Dalas (2001), qui ont étudié l'influence de l'acide glutamique sur la transformation de la vatérite en calcite, ont montré que la présence d'acide glutamique stabilisait la forme vatérite.

Wei et al. (2004) ont montré que la synthèse de  $\text{CaCO}_3$  à partir de solutions aqueuses ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) contenant des surfactants (dodecylsulfonate de sodium (DDS) et dodecylbenzenesulfonate de sodium (SDBS)) conduit à la phase amorphe, qui se transforme en calcite en présence de DDS et en vatérite stable en présence de SDBS.

De même, Naka et al. (1999) montrent que la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  en présence de poly(amidoamine) conduit à la formation de vatérite, alors qu'en l'absence de poly(amidoamine) c'est la calcite qui précipite.

La littérature montre que les molécules organiques semblent favoriser la formation de la vatérite.

## **I. 4. Conclusion**

Le polymorphisme relève d'un grand intérêt dans le domaine industriel, parce que chaque polymorphe présente des propriétés différentes liées à sa structure cristalline. En général, le contrôle des principales propriétés : polymorphe, forme, taille,... est recherché et nécessite le contrôle de tous les processus de précipitation : nucléation, croissance, agglomération, brisure, mûrissement, et transformation. Bien que la stabilité d'un polymorphe soit gouvernée par les lois thermodynamiques, c'est généralement la cinétique qui contrôle la formation initiale des polymorphes, et la transformation des phases métastables en phase stable. Nous avons vu dans ce chapitre qu'il existe de nombreux facteurs pouvant influencer ces cinétiques (nucléation, croissance, transformation, dissolution).

Le  $\text{CaCO}_3$  qui compte six polymorphes, bien que très étudié, demeure encore aujourd'hui un exemple très complexe et encore mal compris. Cette étude bibliographique, qui donne parfois lieu à des informations contradictoires liées au fait que les études n'ont pas toujours été menées dans des conditions opératoires identiques, a permis de montrer que la formation et la

transformation des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$  dépendent très fortement de la sursaturation, de la température, du pH et des impuretés. Il est cependant impossible de généraliser les résultats publiés dans la littérature à notre cas d'étude étant donné la complexité du système (saumure concentrée, impuretés, présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  et de soude ...). La composition d'un mélange polymorphique dépend de l'étape de nucléation croissance et de l'étape de transformation de phase. Les deux processus ont de l'importance pour contrôler la composition des mélanges polymorphiques. Le temps de passage de la phase solide dans le réacteur industriel étant relativement long (10 jours), l'aspect transformation de phase ne doit en rien être négligé.

Le système étant relativement complexe (importante force ionique, nombreuses impuretés, précipitation multi-espèces, importante concentration en solide pouvant jouer le rôle de semences), une étude préliminaire sera réalisée en réacteur fermé parfaitement agité dans une saumure synthétique pure afin d'identifier les paramètres clés qui influent sur la composition des mélanges polymorphiques (chapitre III). Pour ce faire, nous étudierons l'influence des paramètres du procédé (température, sursaturation, agitation) mais aussi de la composition du milieu (impuretés, soude...) sur la formation des polymorphes d'une part et sur la transformation des polymorphes d'autre part. Cette étude en saumure synthétique permettra d'acquérir un bon niveau de connaissance de notre milieu et de mettre en évidence l'influence de la composition même du milieu sur la formation des polymorphes par rapport à un système classique où l'on considèrerait uniquement la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau. Grâce à cette étude préliminaire menée en saumure synthétique, nous aborderons dans le chapitre IV l'influence des paramètres clés, identifiés dans le chapitre III, sur la précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans la saumure industrielle, afin de déterminer les conditions de formation de la calcite et de définir les critères de transposition du réacteur fermé au réacteur à lit fluidisé pour le chapitre V. Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de mettre au point, dans un premier temps, une méthodologie de détermination quantitative de la composition des mélanges polymorphiques. Cette phase de mise au point est exposée en détail dans le chapitre II.

**CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT D'UNE  
NOUVELLE ANALYSE QUANTITATIVE DE LA  
COMPOSITION DES MELANGES  
POLYMORPHIQUES DE CARBONATE DE  
CALCIUM PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

## **CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE ANALYSE QUANTITATIVE DE LA COMPOSITION DES MELANGES POLYMORPHIQUES DE CARBONATE DE CALCIUM PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

### **II. 1. Introduction**

La compréhension de l'influence des paramètres du procédé sur la formation des polymorphes nécessite la mise au point d'une méthodologie de détermination quantitative de la composition des mélanges polymorphiques. Comme les polymorphes se différencient par leur structure cristalline et que les propriétés physiques ou chimiques diffèrent d'une forme à l'autre, n'importe quelle technique qui mesure les propriétés des solides peut en principe suffire à caractériser les polymorphes. Cependant, quand il s'agit de déterminer quantitativement la composition d'un mélange polymorphique, des difficultés surgissent et le nombre de techniques analytiques se réduit fortement en raison de la difficulté à différencier les différentes phases. Plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour caractériser et quantifier les mélanges de polymorphes : la spectroscopie infra rouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman.

La spectroscopie IR, basée sur les vibrations moléculaires suite à l'adsorption de radiations électromagnétiques, fournit un spectre qui reflète les détails de la structure cristalline. Dans le cas du carbonate de calcium, il est possible de différencier les trois polymorphes par leur mode de vibration situé à bas nombre d'onde ( $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ) qui ne sont pas faciles d'accès en IR classique. Le recouvrement des bandes à plus hauts nombres d'onde limite son utilisation aux mélanges binaires (Andersen et Kralj (1991)). De plus, la spectroscopie IR engendre d'autres problèmes liés à la sensibilité aux produits inorganiques et à la préparation même des échantillons.

La DRX est la technique prédominante pour étudier les structures cristallines. Elle est utilisée de façon systématique pour la caractérisation des polymorphes et des solvates. L'échantillon, préparé de manière à présenter aléatoirement toutes les faces possibles du cristal à la surface de la poudre, est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. L'angle diffracté est mesuré par rapport à l'angle incident et le cliché est constitué d'une série de pics détectés

pour chaque angle caractéristique. Ces angles et leurs intensités peuvent être corrélés à l'espacement des plans cristallins pour fournir une caractérisation complète de l'échantillon. C'est pourquoi, la DRX est utilisée massivement pour les analyses quantitatives de mélanges de cristaux. L'analyse quantitative nécessite toutefois un étalonnage, et pour que la quantification soit significative, il faut minimiser les effets d'orientation préférentielle, ce qui est en pratique difficile à mettre en œuvre. Cette technique analytique, bien que très utilisée, est relativement longue, destructive, et nécessite une quantité importante de solide, ce qui ne relève pas d'un détail dans le domaine de la pharmacie (cristallisation de principes actifs coûteux).

La spectroscopie Raman, basée sur la diffusion non élastique d'une radiation par un milieu non absorbant, constitue une technique de choix pour caractériser et quantifier les mélanges de polymorphes. Les bandes de diffusion étant très fines, cette technique offre une meilleure définition spectrale que celle obtenue en IR. De par sa capacité à mesurer les vibrations aux faibles fréquences, la spectroscopie Raman permet d'avoir également accès aux modes de vibration du réseau cristallin et se place donc au même rang que la DRX pour caractériser les polymorphes. Elle présente cependant un certain nombre d'avantages. L'analyse est rapide, non destructive, et ne nécessite qu'une faible quantité de solide. De plus, elle apparaît comme l'outil le plus prometteur pour le suivi en ligne de la composition d'un mélange de polymorphes sur un procédé. Kontoyannis et Vagenas (2000) ont montré, dans le cas des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$ , lors d'une comparaison des deux techniques, que la spectroscopie Raman présentait des limites de détection et des erreurs relatives plus faibles que la DRX. C'est pourquoi, nous avons choisi de caractériser les polymorphes du carbonate de calcium par spectroscopie Raman.

Après avoir rappelé le principe de la spectroscopie Raman et décrit le matériel utilisé, nous exposerons en détail la méthodologie d'exploitation des spectres développée pour utiliser la spectroscopie Raman comme une technique d'analyse quantitative précise, fiable et rapide de la composition d'un mélange des trois polymorphes de carbonate de calcium. Cette méthodologie a été développée en étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologique pour l'Environnement (LCPME) qui m'a fait bénéficier, non seulement de leur outil, mais aussi de leur grande expérience en traitement du signal.

## **II. 2. Principe de la spectroscopie Raman**

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

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

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

Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_v$  sont égaux aux fréquences de vibration de la molécule considérée, actives en Raman. Le principe de la spectroscopie Raman est résumé sur la Figure II. 1.

D'un point de vue pratique, un spectre Raman est généralement représenté en nombres d'onde relatifs à la raie excitatrice utilisée, encore appelés nombres d'onde Raman. La raie excitatrice correspond alors au zéro et la position d'une raie Raman est déterminée par l'écart en  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à la raie excitatrice. Cet écart correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels mis en jeu. Un spectre Raman est visible sur la Figure II. 2.

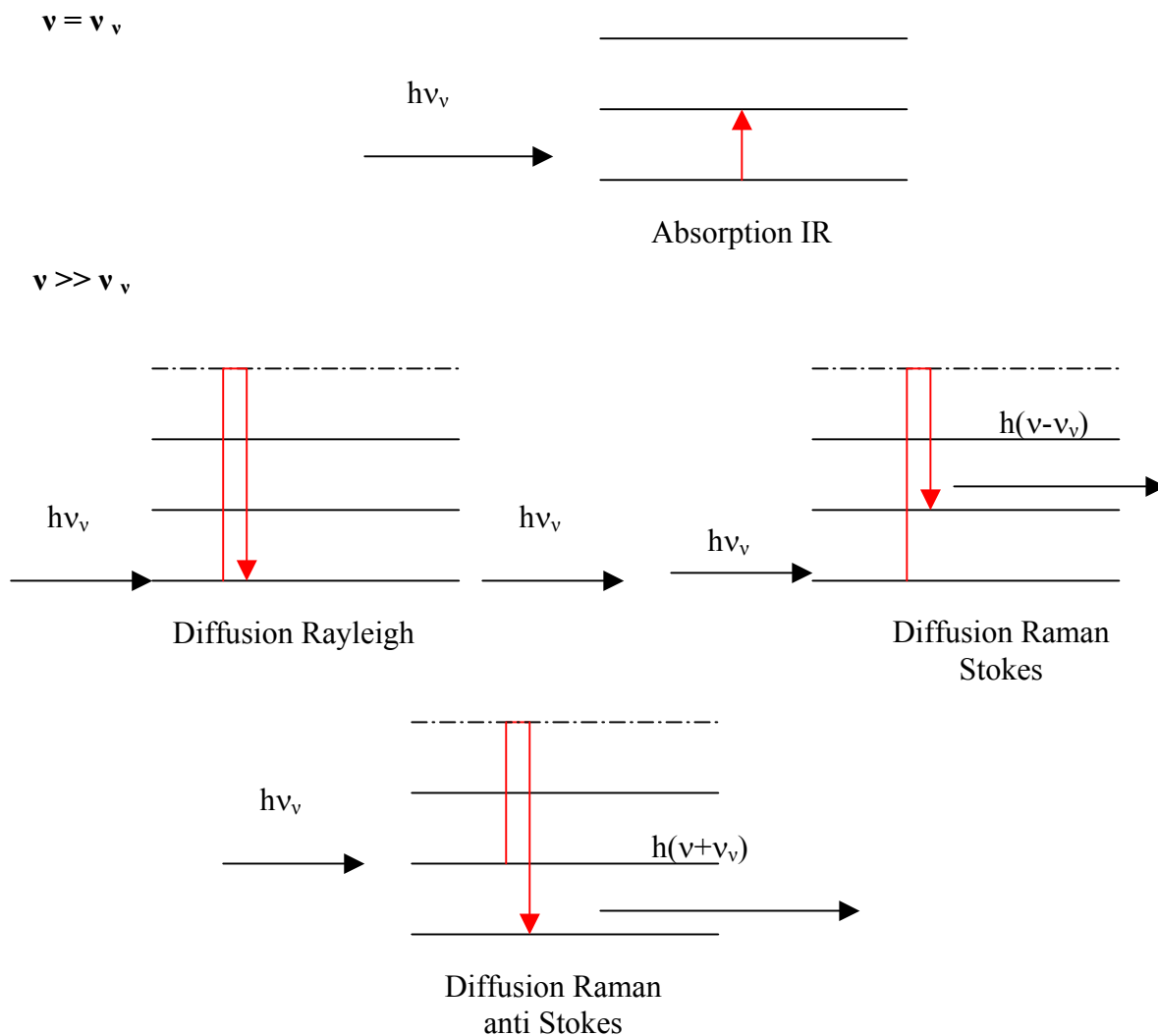


Figure II. 1 : Principe de la spectroscopie Raman

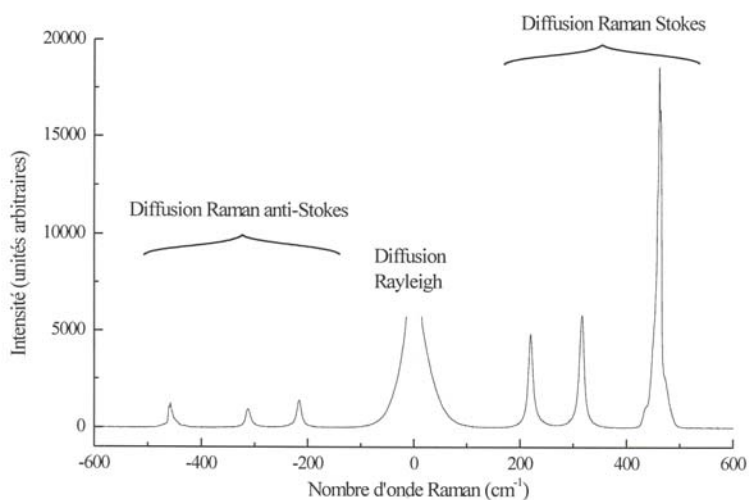


Figure II. 2 : Spectre Raman



Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

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

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

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

En effet, la spectroscopie Raman fournit des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, moyenne ou grande distance. Par conséquent, le spectre Raman d'un composé indique aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution spatiale (un micromètre) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée. De plus, la spectroscopie Raman présente un certain nombre d'avantages :

- l'échantillon n'est pas dégradé, la méthode est non destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels,
- elle est facile à mettre en œuvre, le temps de préparation est quasi nul, la nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert qu'une très faible quantité d'échantillon (1 µg),
- elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non),
- elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ,
- elle permet de travailler en milieu 'hostile', notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée. L'utilisation de

cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible,

- elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyse des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser),
- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate,
- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant),
- NaCl ne présente pas de spectre ce qui est intéressant dans notre cas en cas d'un mauvais rinçage,
- les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon),
- la fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde),
- les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...),
- les réactions multiphotoniques,
- la décomposition des échantillons par échauffement.

### **II. 3. Appareillage**

Le système optique du spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 est constitué d'un réseau qui disperse la lumière diffusée par l'échantillon, un détecteur CDD (Charge Coupled Device) refroidi à l'azote et un microscope confocal qui permet l'analyse d'échantillons solides jusqu'à une échelle spatiale de l'ordre du micron. L'excitation est obtenue à l'aide d'un laser Spectra-Physics laser Stabilité 2017 (488 nm ou 514 nm).

## **II. 4. Mise au point de la spectroscopie Raman pour une analyse quantitative des mélanges polymorphiques de CaCO<sub>3</sub>**

La mise au point de la spectroscopie Raman comme analyse quantitative de la composition polymorphique comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, il faut synthétiser chaque polymorphe pur, ce qui pose un certain nombre de difficultés, car il faut trouver les conditions où la précipitation simultanée des polymorphes n'a pas lieu. De plus, ces polymorphes doivent être stables et ne doivent subir aucune transformation de phase pendant le séchage ou au cours du stockage. Ensuite, il est nécessaire de choisir la meilleure zone spectrale, où les bandes caractéristiques de chaque polymorphe sont les mieux séparées et ont une intensité suffisamment importante pour avoir une bonne limite de détection. Puis, il faut définir un mode opératoire d'acquisition des spectres (temps, puissance...) et une méthodologie d'exploitation quantitative des spectres qui doit être validée. Le résultat de chaque étape est présenté ci-dessous.

### **II. 4. 1. Synthèse des polymorphes purs**

Dans cette partie, les modes d'obtention de chaque polymorphe pur du carbonate de calcium sont présentés. Ces conditions de synthèse résultent de notre expérience de l'influence des paramètres du procédé sur la formation des polymorphes dans une saumure synthétique pure concentrée à 5M présentée dans la chapitre III.

La vaterite est le polymorphe le plus difficile à obtenir pur. De plus, il est instable et peut se transformer même après filtration. Dans un réacteur thermostaté à 20 °C contenant 2,5 L de solution de CaCl<sub>2</sub> 0,025 M et de NaCl 5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,625 M dans le réacteur. Après deux minutes sous agitation, le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu et enfin séché à l'air ambiant.

La formation de l'aragonite étant favorisée par les fortes températures, nous avons retenu la voie de synthèse suivante. Dans un réacteur thermostaté à 60 °C contenant 2,5 L de solution de CaCl<sub>2</sub> 0,025 M et de NaCl 5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,625 M dans le réacteur. Après deux minutes sous agitation, le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu et enfin séché à l'air ambiant.

La calcite est le polymorphe le plus simple à synthétiser. Même si dans les premiers instants de la précipitation, il n'est pas obtenu pur, il suffit d'attendre suffisamment longtemps pour que la vaterite et l'aragonite se transforment complètement. Nous avons retenu la voie de synthèse suivante. Dans un réacteur contenant 2,5 L de solution de  $\text{CaCl}_2$  0,025 M et de NaCl 5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de carbonate de sodium à 0,625 M à température ambiante. Le réacteur est maintenu sous agitation pendant une semaine à température ambiante. Le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu et enfin séché à l'air ambiant.

#### II. 4. 2. Choix de la zone spectrale

Les spectres Raman des trois polymorphes purs synthétisés comme en II.4.1 sont visibles sur la Figure II.3.

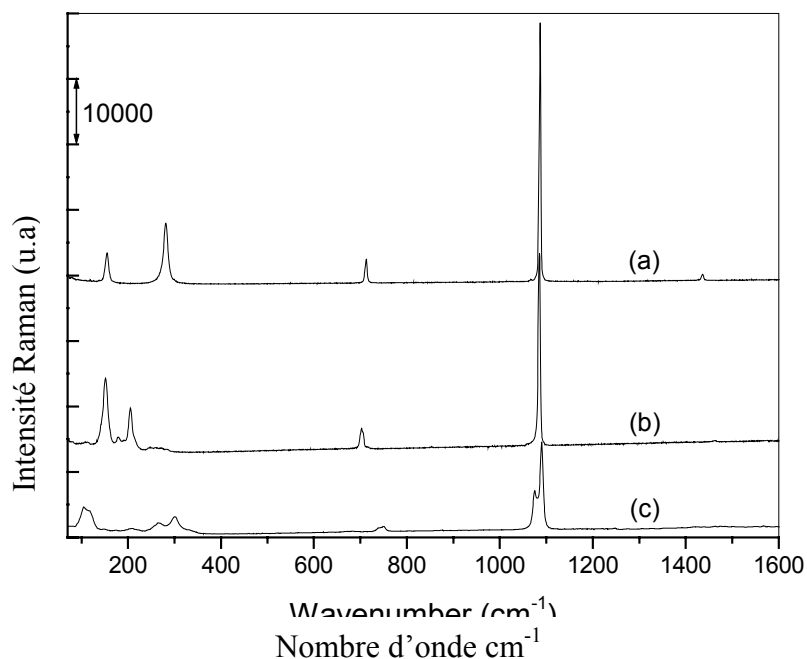


Figure II. 3 : Spectres Raman des polymorphes purs synthétisés (a) calcite; (b) aragonite; (c) vaterite

Les spectres de la Figure II.3 montrent que la spectroscopie Raman est une technique très efficace permettant de parfaitement distinguer qualitativement les trois polymorphes. Les spectres Raman correspondent bien à ceux reportés dans la littérature par Kontoyannis et Vagenas (2000) et par Martinez-Ramirez et al. (2003). Les modes de vibration peuvent être

classés en deux catégories : externe et interne. Les vibrations externes répondent à plus faibles nombres d'onde que les vibrations internes. Les vibrations externes, encore appelées modes de réseaux, correspondent aux modes de vibration du réseau cristallin, alors que les modes internes correspondent aux vibrations des unités carbonates (liaisons C-O et angles C-O-C). Les nombres d'onde des différentes vibrations observées sur la Figure II.3 sont reportés dans le Tableau II. 1. Les modes de réseaux apparaissent en dessous de  $300\text{ cm}^{-1}$ , alors que les modes internes, notés  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , des unités carbonate apparaissent autour de  $1075\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  et  $680\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ .

Mode de vibration	Calcite	Aragonite	Vatérite
Externe	155 (m) 281 (i)	111 (f) 116 (f) 140 (ep) 152 (i) 178 (f) 190 (tf) 205 (m) 215 (ep) 248 (f) 260 (f) 272 (f) 284 (f)	105 (m) 118 (ep) 148 (tf) 174 (tf) 207 (f) 266 (f) 301 (m) 332 (ep)
Interne ( $\nu_1$ ) Elongation symétrique	1086 (ti)	1085 (ti)	1075 (i) 1090 (i)
Interne ( $\nu_2$ ) Déformation angulaire en dehors du plan	/	853 (tf)	874 (tf)
Interne ( $\nu_3$ ) Elongations asymétrique	1430 (w)	1462 (tf)	1413 (tf) 1465 (tf)
Interne ( $\nu_4$ ) Déformations angulaire dans le plan	712 (m)	697 (ep) 702 (m) 706(m) 716 (m)	668 (tf) 683 (tf) 740 (f) 750 (f)

Tableau II. 1 : Nombres d'onde Raman observés et intensité relative des vibrations des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  : ti: très intense; i: intense; m: moyen ; f: faible; tf: très faible; ep: épaulement

Malheureusement, les bandes les plus intenses, à 1086, 1085, 1090  $\text{cm}^{-1}$  pour la calcite, l'aragonite et la vaterite respectivement, se recouvrent et ne peuvent pas être utilisées dans le cadre d'une analyse quantitative. Malgré la faible intensité de réponse, ce sont souvent les modes internes  $\nu_4$  qui sont les plus utilisés pour caractériser les trois phases, car le recouvrement des bandes est faible. Les modes de réseaux, très rarement utilisés car pas toujours accessibles avec un spectromètre classique, représentent un excellent compromis entre l'intensité de réponse et le recouvrement des bandes caractéristiques. C'est pourquoi, nous avons focalisé notre attention sur cette zone spectrale pour distinguer les trois polymorphes.

### II. 4. 3. Mode opératoire

L'échantillon est positionné sous le microscope qui focalise le faisceau laser sur l'échantillon et qui collecte la lumière rétrodiffusée. L'excitation laser se fait à 514 nm. La surface analysée est définie par l'objectif du microscope. En général, la surface analysée est de quelques  $\mu\text{m}^2$  sur quelques microns en profondeur. Plus la surface analysée est grande, moins le laser est focalisé sur le solide et plus l'intensité de réponse est faible. Il faut alors augmenter le temps d'acquisition ou la puissance laser d'excitation pour contrer cette diminution de l'intensité de réponse. Le spectromètre est équipé de trois objectifs : X 100, X 50, X 10. Un compromis entre surface analysée, intensité de réponse, temps d'acquisition et puissance laser a été trouvé avec l'objectif X 50, un temps d'acquisition très court de 1 minute et une puissance laser de 200 mW. La résolution spectrale est de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre est enregistré entre 50 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, pour un même échantillon, la mesure est réalisée cinq fois en cinq régions différentes choisies aléatoirement afin de s'assurer de l'homogénéité des poudres et de la représentativité de la mesure. C'est donc un spectre moyen qui est considéré.

### II. 4. 4. Méthodes de traitement du signal

#### II. 4. 4. 1. Bibliographie

La spectroscopie Raman a été jusqu'ici principalement réservée à l'analyse quantitative de mélanges binaires de  $\text{CaCO}_3$  (Agarwal et al. (2003)), où des droites de régression linéaire sont

tracées à partir des rapports des hauteurs des bandes caractéristiques des deux polymorphes. Kontoyannis et al (2000) ont étendu cette technique aux mélanges ternaires en réalisant deux étalonnages binaires (vaterite/calcite et aragonite/calcite) à partir desquels ils ont déterminé deux droites de régression linéaire. D'ailleurs, Dickinson et al (2001), qui ont comparé la DRX à la spectroscopie Raman dans un domaine de concentration plus étendu, ont montré que le traitement des spectres Raman par régression linéaire classique n'était pas valable pour les faibles concentrations en polymorphe.

La présence des trois polymorphes complique le traitement des spectres à cause de la superposition des bandes caractéristiques. L'utilisation des hauteurs de pics caractéristiques à partir desquelles on détermine une composition via une droite d'étalonnage pour traiter les spectres de mélanges ternaires est à exclure. En effet, lorsqu'un des polymorphes est en faible quantité, il peut se retrouver complètement noyé par la réponse des deux autres ou dans le bruit de fond et la détermination quantitative se trouve faussée. D'autre part, considérer la surface des bandes nécessite la déconvolution des pics et engendre des erreurs systématiques de déconvolution notamment dans le cas où les bandes sont des doublets ou présentent des épaulements. Enfin, la présence d'un troisième polymorphe peut modifier la réponse des deux autres polymorphes. Il est donc inapproprié d'utiliser des mélanges étalons binaires pour déterminer précisément la composition d'un mélange ternaire dans tout le domaine de concentration de chaque polymorphe.

L'étude bibliographique montre que les méthodes de traitement mathématique utilisées pour déterminer quantitativement la composition polymorphique, à partir des spectres de mélanges, sont des régressions linéaires qui posent des problèmes de sélectivité. Afin de résoudre ces problèmes, nous nous proposons d'utiliser les méthodes d'analyse multivariée.

#### **II. 4. 4. 2. L'analyse multivariée**

L'analyse multivariée est souvent utilisée en spectroscopie pour extraire les informations quantitatives de spectres complexes multiconstituants. Ces méthodes ne considèrent pas uniquement l'intensité de la réponse à une longueur d'onde spécifique du polymorphe, mais l'intensité sur l'ensemble d'une zone spectrale qui constitue alors plusieurs variables. Plusieurs outils mathématiques permettent d'extraire l'information intéressante (Malinowski, 1991). Une des analyses multivariées la plus fréquemment utilisée est la méthode PLS (Partial Least Squares).

*II. 4. 4. 2. a. La régression PLS (Partial Least Squares)*

La régression PLS peut être vue comme une alternative à la régression linéaire multiple lorsque le nombre d'observations est faible par rapport au nombre de variables explicatives, ou en cas de forte multi-colinéarité des variables explicatives. La régression PLS répond aux problèmes qui peuvent se décrire sous la forme d'un système à entrées-sorties: certains paramètres que l'on cherche à expliquer (ou à prédire) dépendent de variables d'entrée plus ou moins contrôlables. Il s'agit de comprendre et de décrire les relations complexes en l'absence d'un modèle théorique. La régression PLS est un modèle linéaire. Elle est issue d'une utilisation itérative des moindres carrés ordinaires. Ce type de modélisation n'utilise pas directement les variables explicatives comme dans le cas de la régression linéaire multiple, mais calcule d'abord les axes PLS sur lesquels sera ensuite réalisée la régression. Ces axes sont des combinaisons linéaires des variables initiales calculées de manière à décrire les plus grandes variations des données et à maximiser la covariance entre les entrées et la sortie du modèle. Ils sont tous orthogonaux entre eux, c'est-à-dire indépendants.

La régression PLS, comme la plupart des analyses multivariées, nécessite un étalonnage pour établir un modèle empirique de prédiction. La phase d'étalonnage consiste donc à faire un nombre approprié de mesures pour estimer les coefficients du modèle sachant que plus il y a de mélanges étalons, meilleurs seront les coefficients du modèle. Cette étape d'étalonnage est suivie d'une phase de validation qui consiste à vérifier la qualité des estimations pour des mélanges connus. Une fois le modèle validé, la méthode d'analyse est utilisable pour des échantillons inconnus. La régression PLS a été testée à notre cas d'étude après un étalonnage (Dandeu et al. (2006)). Celle-ci s'est montrée très prometteuse pour la quantification précise des différents polymorphes présents dans les mélanges. Elle nécessite toutefois un étalonnage fiable, long et fastidieux. La régression PLS a permis une très bonne estimation de la composition d'un mélange de trois polymorphes, mais la précision de la détermination de la composition des mélanges polymorphiques est étroitement liée à la qualité de l'étalonnage. Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre le degré de précision souhaité et le temps consacré à l'étalonnage et à l'analyse en elle-même. De plus, il est important de noter que le modèle établi à partir des échantillons étalons, n'est utilisable que pour déterminer la composition d'un mélange polymorphique synthétisé dans les mêmes conditions que celles des mélanges étalons. En effet, la présence d'impuretés peut, par exemple, modifier la réponse des polymorphes en s'adsorbant à la surface de celui-ci. On peut alors constater un



déplacement des longueurs d'onde caractéristiques de vibration ou un élargissement des bandes. Il se peut également que les mélanges issus du procédé répondent différemment des mélanges étalons en raison d'une différence de forme et de taille. La Figure II. 4 compare le spectre de la calcite pure obtenue d'une part dans une saumure synthétique pure et d'autre part dans une saumure industrielle.

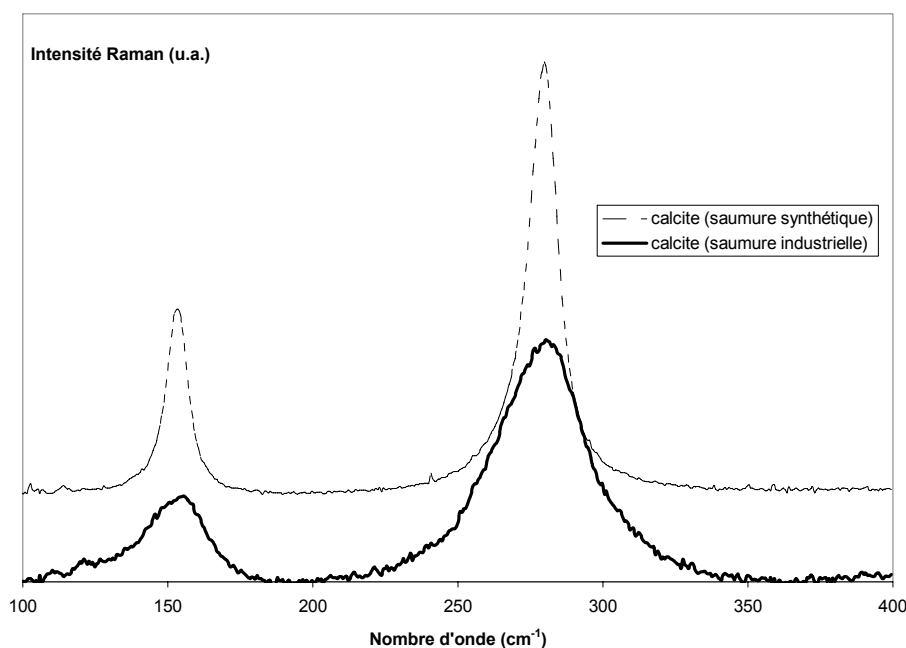


Figure II. 4 : Spectres Raman de la calcite pure obtenue dans une saumure synthétique et dans une saumure industrielle

Cette figure met en évidence un très fort élargissement des bandes caractéristiques de la calcite lorsqu'elle est synthétisée dans des conditions industrielles. Cet élargissement est probablement lié à l'adsorption d'une impureté sur le cristal modifiant alors la cristallinité de celui-ci.

Dans tous ces cas, la régression PLS réalisée sur le premier étalonnage n'est plus applicable, et il est nécessaire de réaliser un nouvel étalonnage avec des étalons synthétisés dans le même milieu.

Les méthodes multivariées de résolution de courbes permettent de traiter les spectres sans étalonnage. Cette méthode, beaucoup plus flexible et robuste, pourra être utilisée quel que soit l'historique (conditions d'obtention) des échantillons (impuretés, présence de soude...). De plus, cette méthode s'annonce prometteuse pour une utilisation en ligne en industrie. En effet, si l'acquisition de spectres se fait souvent en ligne sur un réacteur industriel, la détermination

quantitative se fait grâce à un modèle de prédiction établi à partir d'un étalonnage réalisé ex situ, c'est-à-dire dans des conditions bien différentes de celles de la mesure, ce qui engendre des erreurs de détermination.

#### *II. 4. 4. 2. b. Méthode de résolution de courbe (MCR)*

L'objectif de la méthode de MCR (Multivariate Curve Resolution) est d'extraire des données spectrales d'un mélange multiconstituants, mises sous forme matricielle, le spectre des composés purs ainsi que leur concentration dans le mélange (Juan et Tauler (2003)). En effet, lors de l'analyse spectroscopique d'un mélange multicomposants, les signaux mesurés sont des mélanges linéaires des spectres purs des différentes composantes de ce mélange. L'objectif de la méthode est d'identifier la composition de la substance via l'estimation des spectres purs et la détermination de leurs concentrations. C'est un problème de séparation de sources dans lequel les spectres purs sont les signaux sources et les coefficients de mélange permettent de déduire les proportions des différentes composantes dans le mélange.

##### *a) Principe de la méthode MCR*

Considérons un spectre  $D$  d'un mélange multiconstituants (ici plusieurs polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ ). La réponse spectrale  $D$  de ce mélange peut s'écrire comme la somme des contributions spectrales de chaque constituant présent dans le mélange :

$$D = \sum_{k=1}^p S_k C_k \quad (\text{II. 1})$$

où  $p$  est le nombre de constituants (ou polymorphes) qui contribuent à l'intensité spectrale observée dans  $D$ ,  $S_k$  et  $C_k$  sont le spectre et la concentration du polymorphe pur  $k$  respectivement.

Pour une série de  $n$  spectres, représentant une évolution de la concentration de chaque constituant, on a :

$$D_j = \sum_{k=1}^p S_k C_{k_j} \text{ pour } j=1,2, \dots,n \quad (\text{II. 2})$$

où  $C_{k_j}$  est la concentration relative en polymorphe  $k$  dans le  $j^{\text{ème}}$  échantillon.

Chaque matrice  $D_j$  contient les intensités du spectre de l'échantillon  $j$  pour chaque longueur d'onde  $m$ . Si chaque  $D_j$  est placé comme une colonne dans une matrice, alors la totalité des

données spectroscopiques des n échantillons peut être exprimée dans une matrice D de dimension m x n .

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^p S_{ik} C_{kj} \text{ pour } i = 1, 2, \dots, m \text{ et } j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II. 3})$$

Ou plus simplement notée

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}\mathbf{C} \quad (\text{II. 4})$$

où les matrices D, S, et C sont des matrices de dimensions m x n, m x p et p x n.

L'objectif est donc de résoudre l'équation (II. 4) pour S et C, où S représente la matrice de **facteurs** et C représente la matrice de **résultats**. Après génération de matrices S et C initiales dépourvues de significations physiques, celles-ci sont alors optimisées et soumises à des contraintes physiques (qui dépendent du système considéré) afin de déterminer, après un certain nombre d'itérations, les spectres réels des composés purs ainsi que leur concentration dans le mélange. Il existe différentes méthodes pour déterminer les matrices S des spectres des composés purs et C correspondant aux concentrations (Tauler et al. (1993 a), Jiang et al. (2004)). La méthode la plus utilisée est la méthode MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares), (Tauler et al. (1993 b)) qui détermine les matrices S et C par la méthode des moindres carrés itératives.

$$S = (DC^T)(CC^T)^{-1} \quad (\text{II. 5})$$

$$C = (S^T S)^{-1}(S^T D) \quad (\text{II. 6})$$

Après chaque itération, les contraintes physiques sont appliquées sur les matrices S et C. Dans le cas de données spectroscopiques, la contrainte principale est la non-négativité des signaux sources et des coefficients de mélange (somme des coefficients de mélange des trois polymorphes = 1). Il s'agit donc d'un problème de séparation de sources non-négatives. Le principe de la méthode MCR-ALS est schématisé sur la Figure II. 5.

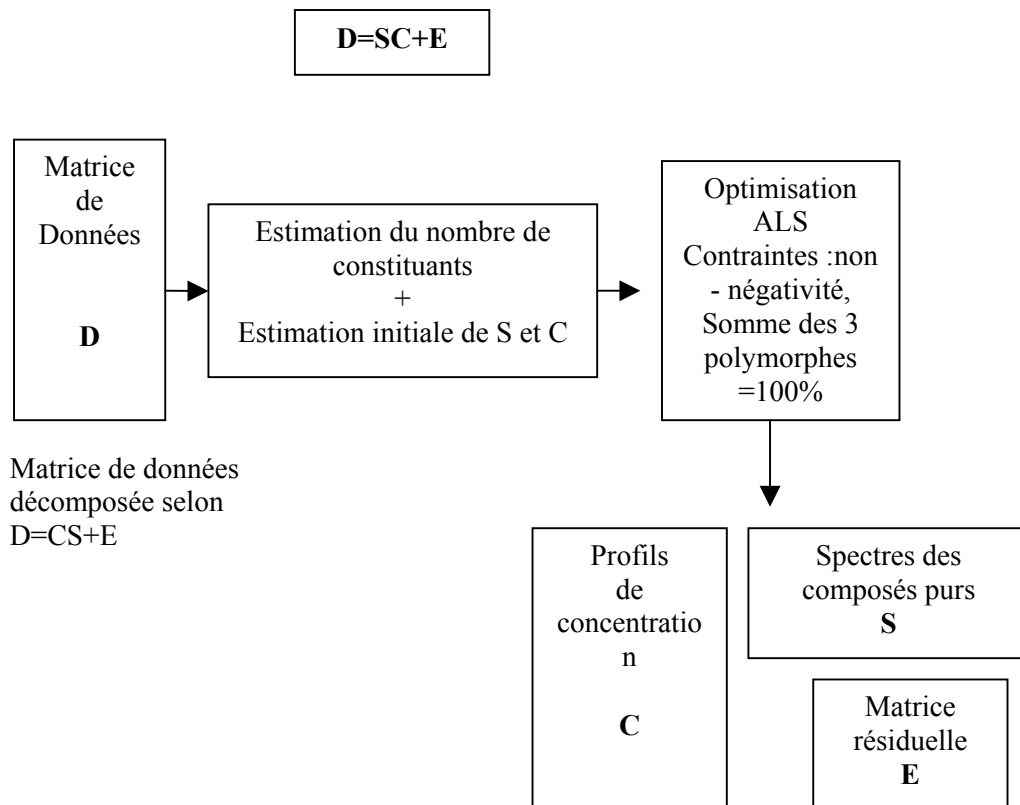


Figure II. 5 : Schéma de principe de la méthode MCR-ALS

Une méthode récente, basée sur une approche bayésienne, a été développée par Moussaoui (2005a, 2005b, 2006). Cette méthode, notée BPSS (Bayesian Positive Source Separation), est beaucoup plus robuste que la méthode ALS en terme de bruit de fond, ligne de base et corrélation entre les spectres. En effet, par rapport à la technique ALS où les contraintes physiques sont appliquées directement sur les solutions (matrices S et C) à la fin de chaque itération, l'approche bayésienne permet d'encoder les contraintes. Celles-ci sont alors prises en compte lors de la résolution afin que les solutions déterminées après chaque itération (matrices S et C) respectent déjà les contraintes. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour traiter les spectres de mélanges polymorphiques de  $\text{CaCO}_3$ .

### *β) Application de la méthode BPSS*

La méthode de résolution de courbe traite une série de spectres. Il est donc impossible de déterminer la composition polymorphique d'un échantillon unique, puisque la méthode extrait les données quantitatives à partir d'une matrice de spectres à l'intérieur de laquelle la composition polymorphique évolue selon un critère. Ce critère peut avoir une signification

physique comme l'évolution de la composition polymorphique au cours du temps (cinétique de transformation de phase), ou non, comme un numéro d'échantillon.

La précision de l'estimation quantitative est jugée par rapport à la qualité de la reconstruction des spectres purs. Si la méthode est pertinente, les spectres des composés purs prédits par la méthode doivent coïncider avec ceux déterminés par une mesure directe.

Par exemple, le suivi d'une cinétique de transformation de phase d'un mélange initial composé des trois polymorphes dans une saumure synthétique pure à 40°C a donné les spectres de la Figure II. 6. Pour des raisons de lisibilité, l'ensemble des spectres n'a pas été présenté.

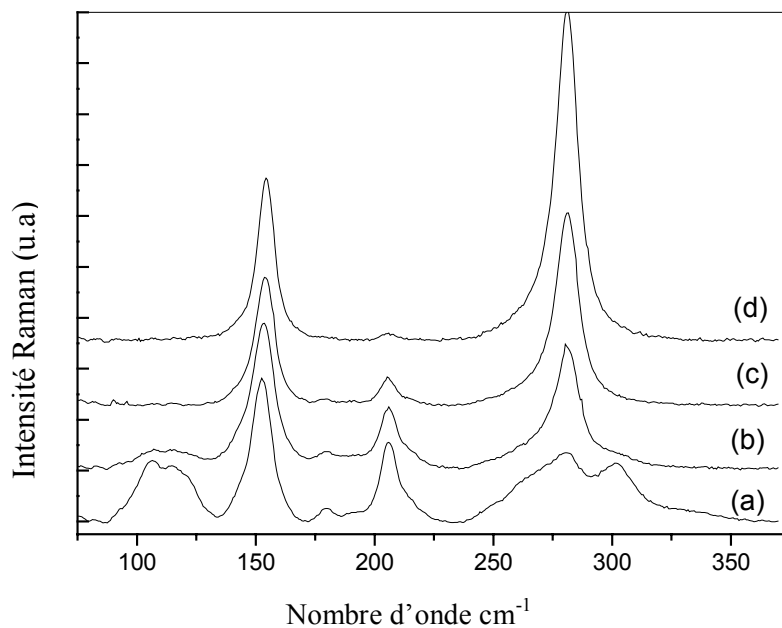


Figure II. 6 : Evolution des spectres Raman au cours d'une transformation de phase à 40°C:

(a) 2 min, (b) 2 h, (c) 4h et (d) 7h

Les spectres subissent un pré-traitement. En effet, après avoir éliminé manuellement les points aberrants « spike », les spectres subissent une correction de ligne de base selon la méthode développée par Mazet et al. (2005) et sont rassemblés pour constituer une matrice.

Après avoir appliqué la méthode BPSS sur cette matrice, nous obtenons l'évolution quantitative de la composition polymorphique au cours du temps de la Figure II. 7, ainsi que les spectres des polymorphes purs reconstruits, que nous avons comparés aux spectres réels de la Figure II. 8, Figure II. 10 et Figure II. 9.

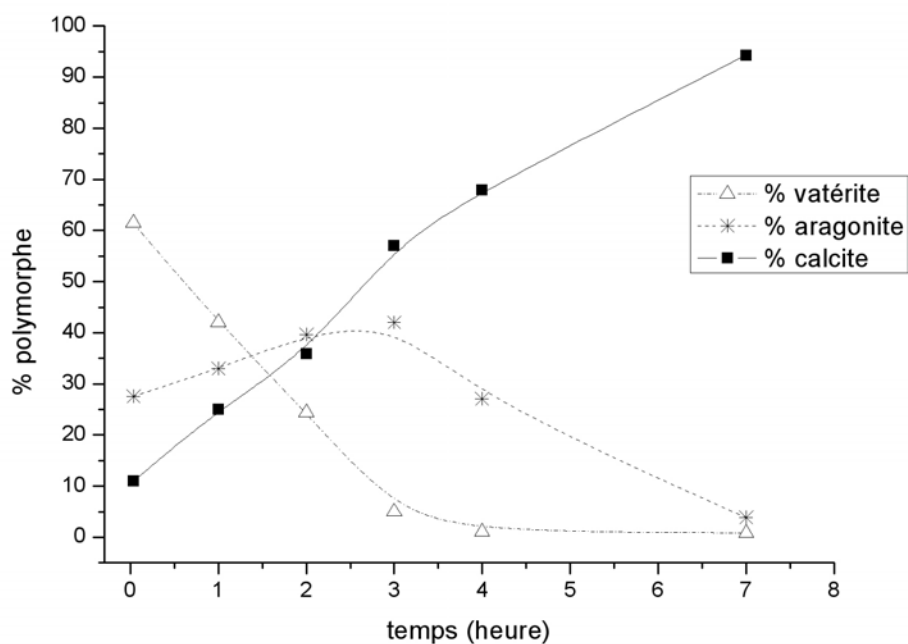


Figure II. 7 : Evolution quantitative de la composition polymorphique à 40°C

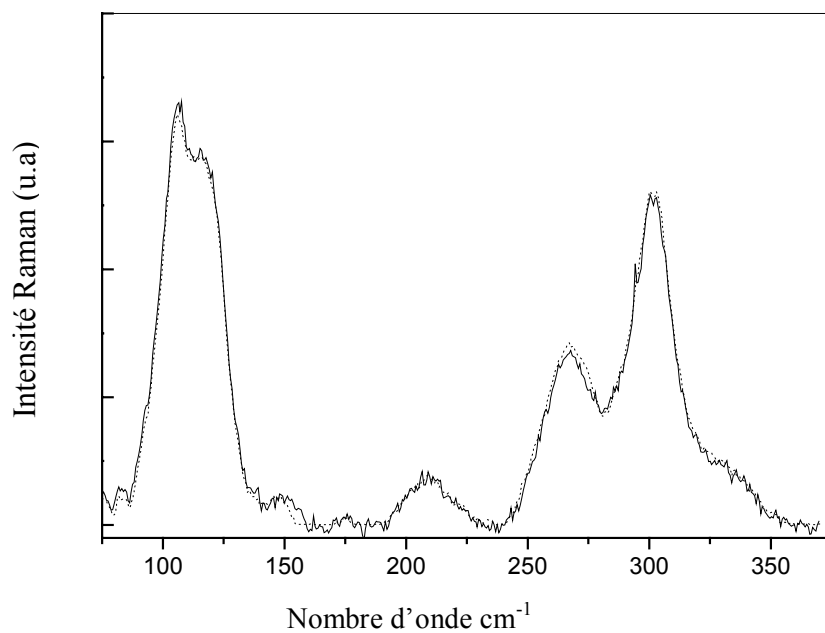


Figure II. 8 : Comparaison du spectre reconstruit (pointillé) avec le spectre réel (trait plein) de la vaterite pure

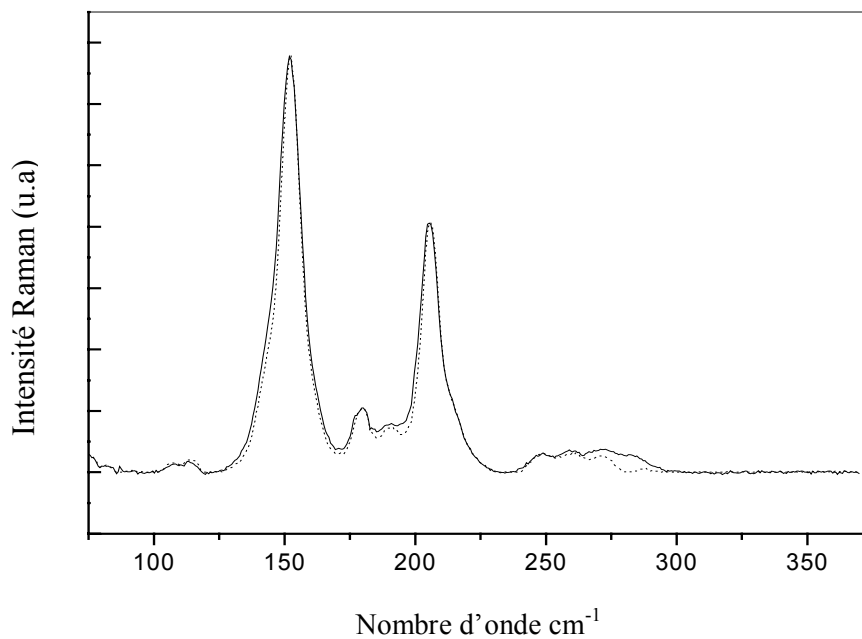


Figure II. 9 : Comparaison du spectre reconstruit (pointillé) avec le spectre réel (trait plein) de l'aragonite pure

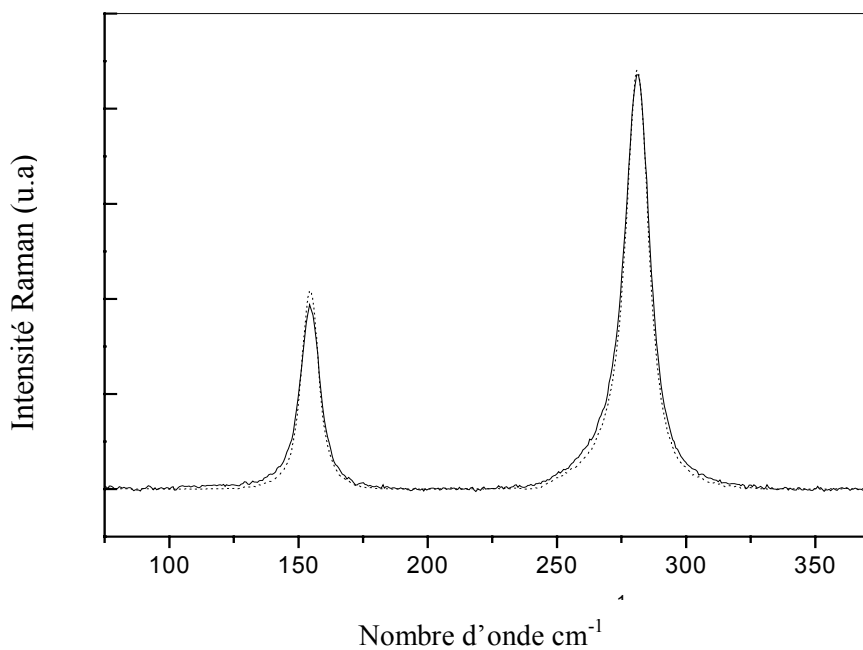


Figure II. 10 : Comparaison du spectre reconstruit (pointillé) avec le spectre réel (trait plein) de la calcite pure

Ces figures montrent que les spectres reconstruits sont en parfait accord avec les spectres réels. Les faibles écarts observés peuvent être liés au fait que les polymorphes purs synthétisés peuvent encore contenir quelques cristaux des deux autres polymorphes. La méthode a donc très bien séparé les polymorphes et parfaitement reconstruit les spectres des polymorphes purs. On peut donc s'attendre à une très bonne estimation de la composition polymorphique.

Les hétérogénéités de mélange sont les principales sources d'erreur de la détermination de la composition polymorphique. Le Tableau II. 2 représente la composition estimée à partir des 5 spectres pris sur un même échantillon en 5 points différents.

	<b>vatérite</b>	<b>aragonite</b>	<b>calcite</b>
<b>Point 1</b>	18,8 %	22,2 %	58,9 %
<b>Point 2</b>	17,1 %	19,9 %	61 %
<b>Point 3</b>	17,7 %	20 %	62,3 %
<b>Point 4</b>	18,2 %	22,1 %	59,7 %
<b>Point 5</b>	17,1 %	21,1 %	61,8 %
<b>Moyenne</b>	18 %	21%	61%

Tableau II. 2 : Estimation de la composition d'un mélange à partir de 5 spectres pris en 5 points différents

Le spectre moyen utilisé pour la résolution (moyenne sur 5 spectres réalisés en cinq régions du même échantillon), n'est pas le spectre exact du mélange étalon étant donnée la dispersion autour de la moyenne. Pour diminuer l'erreur, il faudrait faire l'acquisition des spectres sur un nombre plus important de points pour un même échantillon, ce qui rend l'analyse beaucoup plus longue. Or, le but de notre étude est de comprendre l'influence significative d'un paramètre du procédé sur la composition polymorphique, et c'est plutôt une l'évolution de la composition polymorphique avec un paramètre qu'une détermination très précise de la composition qui est recherchée. C'est pourquoi, l'acquisition des spectres sur 5 points nous paraît être un bon compromis entre précision et temps d'analyse. Pour la suite de l'étude, on considérera une erreur de mesure d'estimation de la méthode (essentiellement liée aux hétérogénéités) de 5%, erreur estimée grâce au Tableau II. 2.



## **II. 5. Conclusion**

Nous sommes désormais en mesure d'étudier et de comprendre l'influence des paramètres du procédé sur la composition polymorphique d'un précipité de carbonate de calcium. La méthode analytique développée, associant la spectroscopie Raman basse fréquence à une méthode de résolution de courbes, permet une détermination quantitative rapide et fiable de la composition polymorphique. La possibilité de déterminer quantitativement la composition de mélanges polymorphiques sans réaliser d'étalonnage préalable nous autorise de travailler dans une large gamme de conditions d'opérateurs (qui peuvent avoir une influence sur les spectres).

Nous pouvons maintenant entreprendre l'étude expérimentale présentée dans les chapitres suivants.

**CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE EN  
REACTEUR FERME DANS UNE SAUMURE  
SYNTHETIQUE**

# **CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS UNE SAUMURE SYNTHETIQUE EN REACTEUR FERME**

## **III. 1. Introduction**

La purification d'une saumure industrielle consiste à éliminer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  présents naturellement dans celle-ci, par précipitation sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Le précipité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne représente qu'une très faible quantité (environ 3%) de la masse totale de précipité. Par conséquent, c'est essentiellement la qualité du précipité de  $\text{CaCO}_3$  que l'on va chercher à contrôler pour améliorer le procédé d'épuration en réacteur à lit fluidisé.

Nous avons précisé au chapitre I que le carbonate de calcium peut précipiter sous trois formes polymorphiques de propriétés différentes: vaterite, aragonite, calcite. Les propriétés, spécifiques à chaque polymorphe (solubilité, stabilité, densité, cinétique de croissance) permettent d'identifier la forme calcite comme le polymorphe le plus favorable pour un fonctionnement optimal du procédé. Or, dans le procédé industriel, l'expérience a montré que le précipité dans le réacteur est souvent constitué majoritairement d'aragonite. Nous allons donc chercher à contrôler la composition des mélanges polymorphiques en faveur de la calcite pour améliorer la qualité du précipité et donc les performances du procédé d'épuration en lit fluidisé.

La composition polymorphique à l'instant  $t$  dépend de l'étape de nucléation/croissance du mélange initial et de la cinétique de transformation de phase. Aussi, pour contrôler la formation de la calcite, deux voies vont être considérées :

- contrôle de l'étape formation du mélange initial: obtention de calcite pure dès cette étape,
- contrôle de l'étape de transformation de phase : transformation d'un mélange de polymorphes en calcite pure.

La première voie est de loin la plus intéressante en vue de la transposition en réacteur à lit fluidisé. En effet, elle permet d'obtenir directement la calcite sans transformation de phase, et donc de s'affranchir des difficultés liées à l'hétérogénéité de temps de séjour de la phase

solide dans le réacteur. La deuxième voie peut être considérée si le temps de transformation polymorphique est inférieur au temps de passage de la phase solide dans le réacteur.

Ayant développé une méthode de détermination quantitative fiable de la composition polymorphique, nous pouvons désormais entreprendre l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la formation et la transformation des polymorphes. Cette étude sera réalisée dans un premier temps en réacteur fermé parfaitement agité, car les expériences en réacteur à lit fluidisé sont longues, coûteuses, et offrent beaucoup moins de flexibilité que le réacteur fermé. Cette étude en réacteur fermé doit permettre:

- d'identifier les paramètres clés du procédé qui contrôlent la composition polymorphique du milieu,
- de déterminer les conditions optimales d'obtention de la calcite,
- de définir les critères de transposition afin d'assurer le succès du passage du réacteur fermé en réacteur à lit fluidisé.

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I montre à quel point il peut être difficile d'obtenir le polymorphe le plus stable thermodynamiquement, la calcite, essentiellement pour des raisons cinétiques. En effet, la multitude des paramètres (température, sursaturation, agitation, impuretés...) influençant les cinétiques (nucléation, croissance et transformation de phase) rend l'interprétation des résultats délicate, ce qui se traduit dans la littérature par des résultats parfois contradictoires liés aux conditions de travail différentes. Quelle est l'influence de ces paramètres sur la composition polymorphique dans nos conditions opératoires? Dans quelle mesure, la précipitation de  $Mg(OH)_2$  et la présence d'impuretés dans la saumure industrielle modifient les cinétiques de formation et de transformation des polymorphes? Nous nous proposons de répondre à ces questions en réalisant cette étude préliminaire, en réacteur fermé, dans une saumure synthétique pure.

Dans cette saumure synthétique, nous allons étudier les paramètres identifiés à travers l'étude bibliographique, afin de vérifier et d'approfondir notre connaissance du système et des mécanismes de précipitation dans ce type de milieu complexe, ceci dans le but d'identifier les paramètres les plus influents sur la composition polymorphique. Cette étude préliminaire a également pour objectif de mieux définir la stratégie expérimentale à adopter lors de l'étude de la saumure industrielle en réacteur fermé qui fait l'objet du chapitre IV.

Après avoir détaillé le montage expérimental et le protocole d'étude, nous nous attacherons dans un premier temps à caractériser les cinétiques de précipitation des polymorphes du carbonate de calcium dans une saumure synthétique (nucléation/croissance et de transformation de phase). Dans un second temps, nous étudierons l'impact des conditions

opératoires sur la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps. Enfin dans une dernière partie, nous aborderons l'aspect modélisation afin de représenter les tendances du système réactionnel.

## **III. 2. Matériels et méthodes**

### **III. 2. 1. Dispositif expérimental et mode opératoire: définition de l'essai de référence**

Dans cette partie, le réacteur de précipitation utilisé est un réacteur chicané double enveloppe de 2,5 L, de hauteur et de diamètre 15 cm. L'agitateur utilisé est une hélice à 4 pales inclinées. Un bain thermostaté assure le contrôle de la température. Un soin particulier est apporté à l'étanchéité du réacteur afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Une photographie du montage est présentée sur la Figure III. 1.



Figure III. 1 : Photographie du montage en réacteur fermé parfaitement agité

Tous les produits utilisés sont de qualité Normapur. La saumure synthétique à purifier est préparée par dissolution du sel  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 2,5 L de solution de  $\text{NaCl}$  5 M (292 g/L). La solution de carbonate de sodium est préparée, après dissolution du sel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans la même solution de  $\text{NaCl}$  5 M. La saumure à purifier est chargée dans le réacteur. Puis, on ajoute rapidement la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au réacteur et on laisse évoluer en réacteur fermé sous agitation pendant plusieurs jours.

On définit pour la précipitation multi-espèces de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  les deux rapports molaires M et R qui traduisent l'écart à la stoechiométrie :

$$M = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}} \text{ et } R = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2n_{\text{Mg}^{2+}}}$$

Afin d'être représentatif des conditions industrielles de précipitation, on définit les conditions de l'essai de référence par les paramètres opératoires du Tableau III. 1. Dans l'essai de référence, seule la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est réalisée. La saumure ne contient pas d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  et l'ajout de soude n'a pas lieu.

L'impact des paramètres opératoires sera étudié par rapport à cet essai de référence.

<b>Paramètres opératoires</b>	<b>valeur</b>
Volume de saumure	2,5 L
$[\text{NaCl}]_{\text{saumure}}$	5 M
$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{saumure}}$	1000 ppm
Volume de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	100 mL
$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$	66,25 g/L
M	1
Injection de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	instantanée
Température	60°C
Agitation	700 $\text{min}^{-1}$
$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{saumure}}$	0 ppm
$[\text{NaOH}]$ et $V_{\text{NaOH}}$	0
R	-

Tableau III. 1 : Conditions opératoires de l'essai de référence

### III. 2. 2. Suivi analytique

#### III. 2. 2. 1. Phase liquide

Dans un premier temps, une électrode spécifique au calcium avait été adoptée pour suivre l'évolution de la concentration en ion calcium au cours du temps. Cependant, les conditions de travail sévères pour son utilisation (température de travail supérieure à la température maximale d'utilisation, milieu très concentré en sel) ont réduit sa durée de vie, ce qui nous a conduit à préférer le dosage volumétrique à l'EDTA, plus robuste, détaillé dans l'annexe III.1. Ce dosage permet également de déterminer la concentration en ion magnésium. Cette

électrode a toutefois permis de suivre l'évolution de la concentration en calcium des premiers essais et de mettre en évidence la vitesse des processus de précipitation, étude présentée dans le paragraphe III.3.

### III. 2. 2. 2. Phase solide

Après prélèvement de la suspension, on caractérise :

- la composition polymorphique par spectroscopie Raman (voir chapitre II),
- la distribution de taille par granulométrie laser (voir annexe III.2),
- la morphologie par observation au MEB (voir annexe III.3).

Avant d'aborder l'étude de l'impact des paramètres opératoires sur la précipitation, il est nécessaire de distinguer les vitesses des processus de nucléation/croissance et de transformation polymorphique.

## III. 3. Caractérisation des cinétiques de précipitation de $\text{CaCO}_3$

Dans les conditions opératoires de l'essai de référence, les cinétiques de précipitation (nucléation/croissance, transformation de phase) des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  ont été caractérisées par suivi de l'évolution de la composition de la phase liquide (voir Figure III. 2) d'une part et de la phase solide d'autre part (voir Figure III. 3).

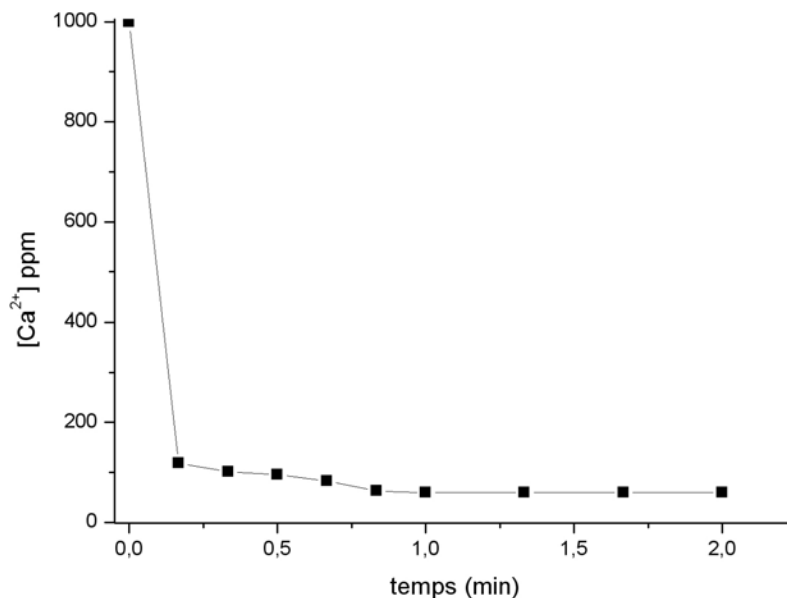


Figure III. 2: Evolution de la concentration en calcium au cours du temps (0-2 min): essai de référence

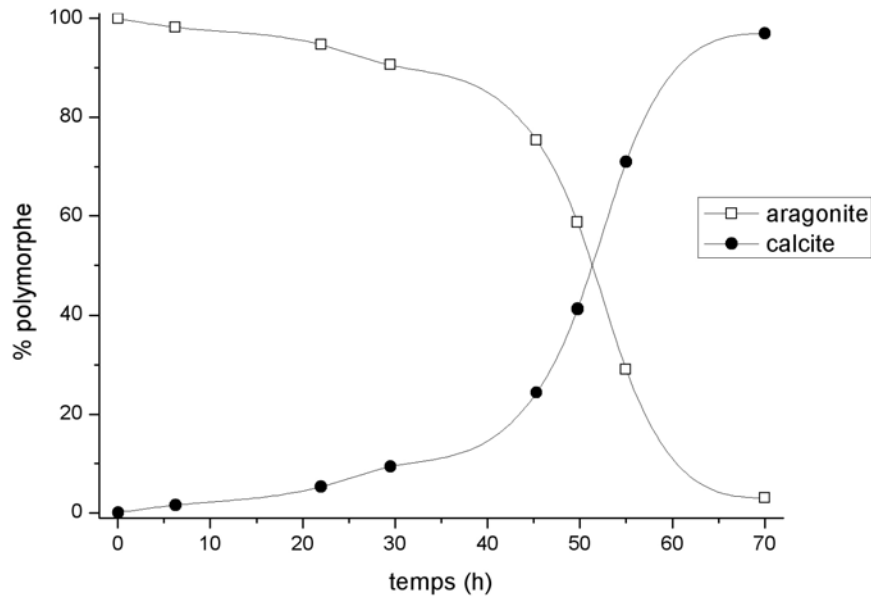


Figure III. 3: Evolution de la composition du mélange polymorphe au cours du temps :  
essai de référence

Cette étude, détaillée en annexe III.4, met en évidence deux processus distincts :

- un processus rapide de nucléation/croissance (terminé au bout d'une minute),
- un processus lent de transformation de phase (terminé au bout de 3 jours).

L'essai de référence, dans lequel la précipitation unique du  $\text{CaCO}_3$  est réalisée à  $60^\circ\text{C}$  dans une saumure synthétique pure en stoechiométrie ( $M=1$ ) conduit à la formation initiale d'aragonite, qui se transforme lentement en calcite comme le montre la Figure III. 3.

L'objectif de l'étude expérimentale dans la saumure synthétique est d'identifier les paramètres opératoires qui influent sur la formation et la transformation des mélanges polymorphiques. Nous avons montré que l'étape de nucléation/croissance est achevée au bout d'une minute environ. Aussi pour l'étude de la première étape, un prélèvement sera effectué deux minutes après l'introduction de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en vue de déterminer la composition polymorphe initiale à l'issue de cette étape. En revanche, l'étude de la transformation de phase nécessite de poursuivre l'expérience sur un temps beaucoup plus long.



## **III. 4. Influence des paramètres du procédé sur la composition des mélanges polymorphiques**

Dans le chapitre I, l'étude bibliographique a montré que la formation et la transformation des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$  dépendent très fortement de paramètres du procédé et physico-chimiques. Dans la présente étude, nous aborderons ces deux aspects.

### **III. 4. 1. Influence des paramètres du procédé**

Les paramètres du procédé sont la température, la sursaturation, la vitesse d'agitation et l'ensemencement. Nous nous proposons d'étudier successivement chacun de ses facteurs.

#### **III. 4. 1. 1. Impact de la température**

Par rapport à l'essai de référence, seule la température varie, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs. La gamme de température étudiée s'étend de 20 à 70°C. Un prélèvement est réalisé deux minutes après l'introduction de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le réacteur pour caractériser la composition polymorphique à la fin de l'étape de nucléation /croissance. Ensuite, des prélèvements réguliers sont réalisés pour suivre la transformation de phase.

##### *III. 4. 1. 1. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance*

L'évolution de la composition polymorphique initiale, en fonction de la température est représentée sur la Figure III. 4. On peut observer que la température a un fort impact sur la composition polymorphique initiale. Le mélange est composé majoritairement d'aragonite (>90%) pour des températures supérieures à 50 °C. L'optimum d'aragonite est obtenu dans les conditions de référence à 60 °C. Lorsque la température diminue, les formes vaterite et calcite apparaissent et la proportion de vaterite augmente lorsque la température diminue pour former 100 % de vaterite à 20 °C. Pour une température comprise entre 30 °C et 50 °C, la calcite est formée et atteint une composition maximale de 10 % à 40 °C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Westin et Rasmuson (1999), de Kitamura (2002), de Hu et Deng (2003) (cf I.3.7.1.b)

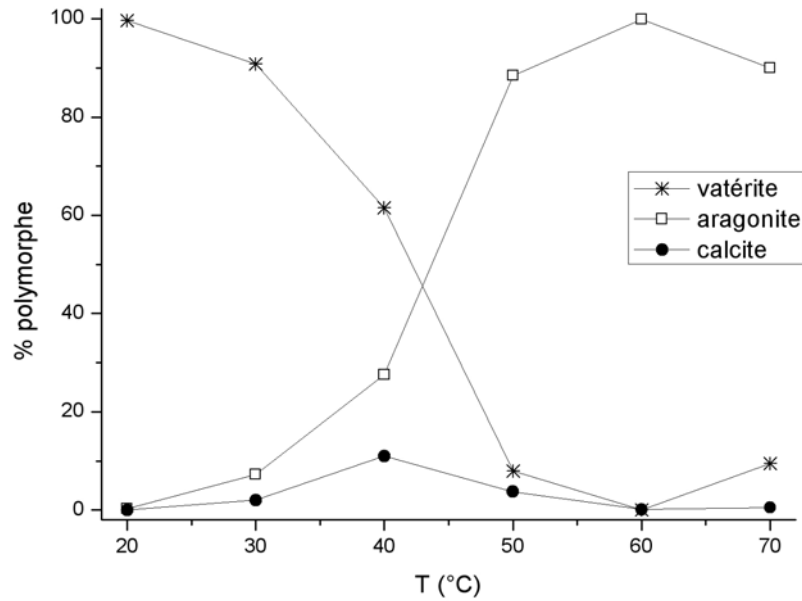


Figure III. 4 : Evolution de la composition polymorphique initiale en fonction de la température. Le point à 60 °C correspond à l'essai de référence

Remarque : une étude de reproductibilité de l'étape de nucléation/croissance a été réalisée sur l'expérience à 40 °C qui conduit à la formation des trois polymorphes. Le résultat de cette étude de reproductibilité est donné en annexe III.5. On retiendra pour le pourcentage d'un polymorphe une erreur relative maximale de 7 %. Cette erreur maximale inclut l'erreur liée à la reproductibilité de l'expérience, mais également l'erreur liée à la détermination de la composition polymorphique (spectroscopie Raman et résolution de courbe).

#### III. 4. 1. 1. b. Impact sur l'évolution des systèmes polymorphiques

L'évolution de la composition polymorphique au cours du temps est présentée en annexe III.6 pour chaque température. Ces courbes montrent que le temps de transformation des phases métastables en calcite varie considérablement selon la température, ceci étant lié à la composition du mélange initial et à la cinétique de dissolution/croissance. Il est par conséquent délicat d'apporter des conclusions sur l'impact de la température sur la cinétique de transformation. Dans tous les cas, le temps de transformation de phase reste important (minimum 7 heures). Lorsque le mélange initial est binaire, la dissolution de la phase métastable alimente directement la croissance de calcite. En revanche, quand le mélange est ternaire, la dissolution de la vatérite alimente dans un premier temps les croissances de l'aragonite et de la calcite. Puis, la dissolution de l'aragonite prend place pour alimenter la croissance de la calcite.

### III. 4. 1. 2. Impact de la concentration en $\text{Na}_2\text{CO}_3$

En augmentant cette concentration, les sursaturations et par conséquent les vitesses de nucléation et de croissance augmentent également. C'est pourquoi, la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est un facteur qui peut avoir un impact non négligeable sur la formation initiale des polymorphes et sur leur étape de transformation.

La concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  est un paramètre subi dans le procédé industriel, alors que la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est ajustée en fonction des spécifications en  $\text{Ca}^{2+}$  résiduel. Par conséquent, seule la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est étudiée ici. Les résultats sont représentés en fonction du rapport stoechiométrique  $M = n_{\text{CO}_3^{2-}} / n_{\text{Ca}^{2+}}$ . Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont introduits soit en sous-stoechiométrie par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  ( $M=0,8$ ), soit en excès ( $M=1,2$  et  $M=1,4$ ). Ces essais sont comparés à l'essai de référence, où les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont introduits en stoechiométrie par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  ( $M=1$ ).

#### III. 4. 1. 2. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance

La Figure III. 5 montre l'influence du rapport M sur la formation initiale des polymorphes à 60 °C. Le rapport M, et donc la concentration initiale en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ne modifie pas le déroulement de l'étape de nucléation/croissance dans la gamme de concentration étudiée. Que la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  se déroule en sous-stoechiométrie ou en excès d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ , c'est l'aragonite quasiment pure qui précipite à 60°C dans les conditions de l'essai de référence.

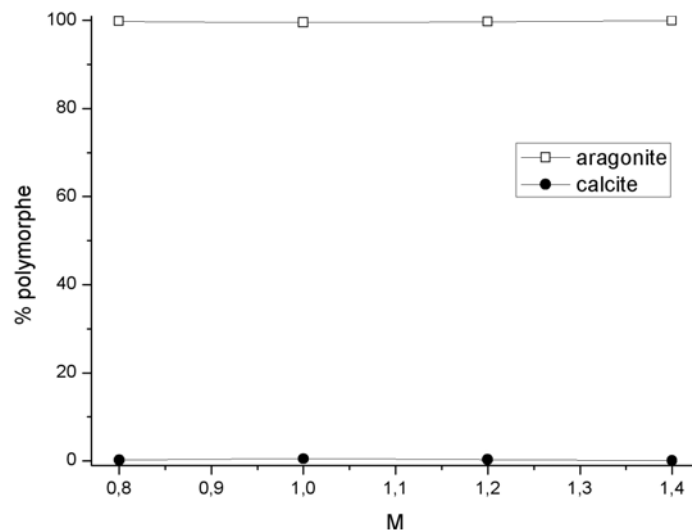


Figure III. 5 : Evolution de la composition initiale des mélanges en fonction de M.

On peut également faire varier la concentration  $\text{CO}_3^{2-}$  en répartissant la solution réactive au cours du temps. Pendant la coulée de la solution de carbonate de sodium, la précipitation a toujours lieu en sous-stoechiométrie d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ . L'annexe III.7 compare les polymorphes formés pendant l'essai de référence ( $M=1$ , introduction instantanée), à un essai réalisé avec un temps de coulée de 15 minutes. En comparaison avec les résultats présentés sur la Figure III. 5, on ne constate aucune influence de la concentration sur la formation initiale des polymorphes, l'aragonite est formée quel que soit  $M$ .

### III. 4. 1. 2. b. Impact sur l'étape de transformation de phase

La composition polymorphique initiale étant identique quel que soit  $M$ , on étudie l'influence de  $M$  sur l'étape de transformation de phase. La Figure III. 6 montre l'évolution du pourcentage d'aragonite au cours du temps pour différentes valeurs de  $M$ . La fraction de calcite n'a pas été représentée sur le graphique afin de faciliter la lecture (les mélanges étant binaires aragonite/calcite, on en déduit facilement la composition).

Cette étude montre que, plus le rapport  $M$  est important, plus la cinétique de transformation d'aragonite en calcite est lente. Si on considère un mécanisme de transformation de phase par dissolution de l'aragonite et croissance de la calcite, ces résultats confirment ceux observés par Frikha et al. (2006). En effet, en déterminant des cinétiques de croissance de la calcite dans des conditions non stoechiométriques, ils ont montré que la croissance de la calcite était d'autant plus ralentie que l'excès en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est important.

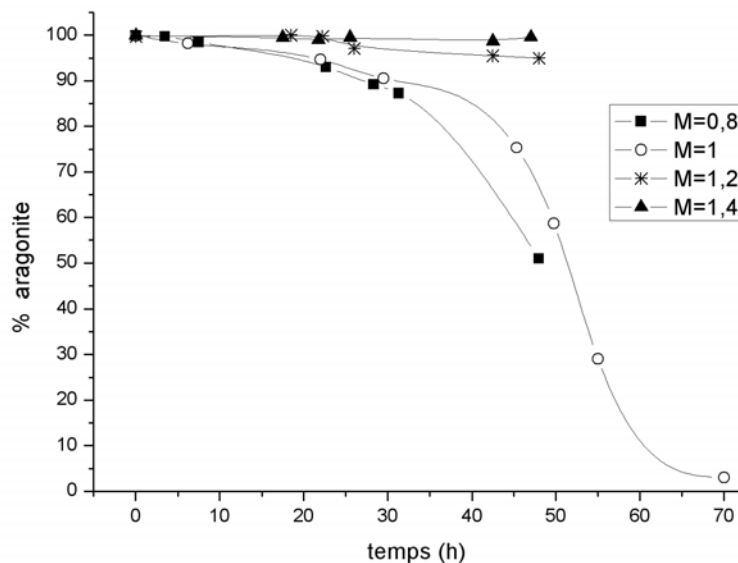


Figure III. 6 : Evolution de la fraction d'aragonite dans le mélange (mélange aragonite/calcite) au cours du temps pour différentes valeurs de  $M$

### **III. 4. 1. 3. Impact de l'agitation**

Toutes choses étant égales à l'essai de référence, nous nous proposons de faire seulement varier la vitesse d'agitation. L'essai de référence est conduit sous une agitation de  $700 \text{ min}^{-1}$  pendant toute la durée de l'expérience. Nous avons étudié le cas d'une vitesse d'agitation de  $500 \text{ min}^{-1}$ , et le cas extrême où la vitesse d'agitation est nulle. La Figure III.7 représente l'évolution de la fraction d'aragonite au cours du temps pour ces conditions opératoires. La fraction de calcite n'a pas été représentée sur le graphique afin de faciliter la lecture. Les mélanges étant binaires (aragonite/calcite), on en déduit facilement la composition en calcite. L'agitation ne semble pas avoir d'impact sur l'étape de nucléation/croissance puisque quelle que soit la vitesse d'agitation, et même dans le cas extrême où le milieu n'est pas agité, l'aragonite est la forme prédominante. Dans la mesure où la vitesse d'agitation influe sur les gradients de concentration locale, ce résultat est en accord avec les résultats du paragraphe III.4.1.2.a, où aucun impact de la sursaturation sur la formation initiale des polymorphes n'a été constaté.

D'un point vue transformation polymorphique, l'agitation n'influe que dans les conditions sévères où il n'y a pas d'agitation, ce qui montre qu'il suffit d'assurer un bon macromélange pour ne pas observer d'impact de la vitesse d'agitation sur la cinétique de transformation de phase. Si on considère un mécanisme de transformation de phase par dissolution/croissance, ces résultats peuvent être interprétés selon un mécanisme de croissance de la calcite par intégration de surface. Ces résultats confirment ceux de Gutjarhr et al. (1996) qui ont montré qu'il n'y avait pas d'effet de la vitesse d'agitation sur la vitesse de croissance de la calcite, confirmant le fait que la croissance est limitée par un phénomène d'intégration de surface et non par un phénomène de diffusion.

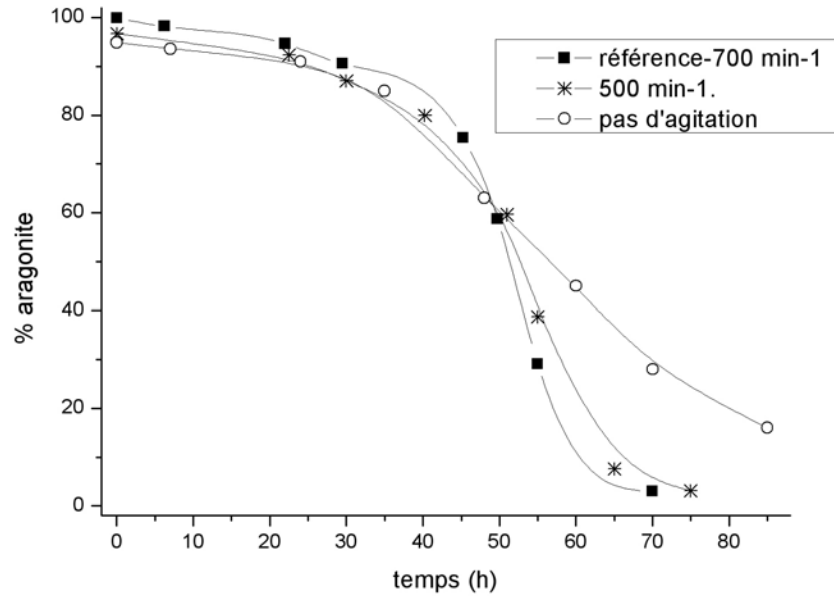


Figure III. 7 : Evolution de la fraction d'aragonite dans le mélange (mélange aragonite/calcite) au cours du temps pour différentes vitesses d'agitation

#### III. 4. 1. 4. Impact d'un ensemencement en calcite

L'ajout de semences est souvent réalisé pour orienter un système polymorphe vers le polymorphe désiré.

Nous allons étudier dans cette partie l'influence de la quantité de semence de calcite introduite dans le réacteur sur la formation initiale des polymorphes et sur l'étape de transformation du mélange initial. Toutes choses étant égales aux conditions de l'essai de référence, nous avons ajouté dans le réacteur une quantité variable de semences de calcite. La méthode de synthèse des semences de calcite, ainsi que leur surface spécifique, sont présentées en annexe III.8. Les semences sont mises en équilibre avec la saumure à purifier une heure avant le début de la précipitation. Les quantités de semences varient de 0,5 g/L à 2 g/L et ces expériences sont comparées à l'essai de référence réalisé sans ensemencement.

##### III. 4. 1. 4. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance

La Figure III. 8 représente l'évolution de la composition polymorphe initiale en fonction de la quantité de semences de calcite ajoutée. La fraction de polymorphes exprimée correspond à la fraction de polymorphes réellement formée c'est-à-dire recalculée après soustraction de la quantité de semences ajoutée. L'expérience sans semence correspond à l'essai de référence.

Cette figure montre un pouvoir d'ensemencement sensible de la calcite. Plus la quantité de semences de calcite est importante, plus la fraction de calcite formée (après correction) est importante. Ces résultats confirment ceux de Lin et Singer (2005), qui ont montré que les semences de calcite favorisent considérablement la formation de la calcite, alors que des semences de nature différente n'accélèrent pas le processus.

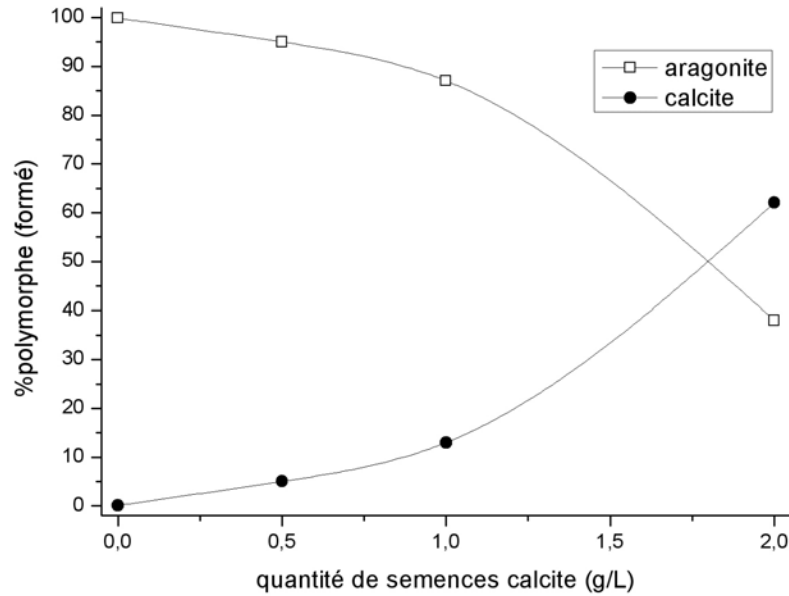


Figure III. 8 : Evolution de la composition polymorphique initiale en fonction de la quantité de semences de calcite introduite

#### III. 4. 1. 4. b. Impact sur l'évolution des systèmes polymorphiques

L'évolution de la composition polymorphique au cours du temps en fonction de la quantité de semences introduite, présentée sur la Figure III. 9 montre une grande variabilité du temps de transformation de phase en fonction la quantité des semences ajoutée. Dans les conditions de l'essai de référence, plus la quantité de semences de calcite augmente, plus la transformation de phase est rapide, avec des durées de 60 à 70 h pour l'essai de référence à moins de 5 h avec 2 g/L de semences de calcite. Il faut toutefois noter que la composition polymorphique initiale n'étaient pas la même pour tous les essais, et que le gain considérable obtenu sur le temps de transformation de phase n'est pas imputable uniquement à la quantité de semences de calcite.

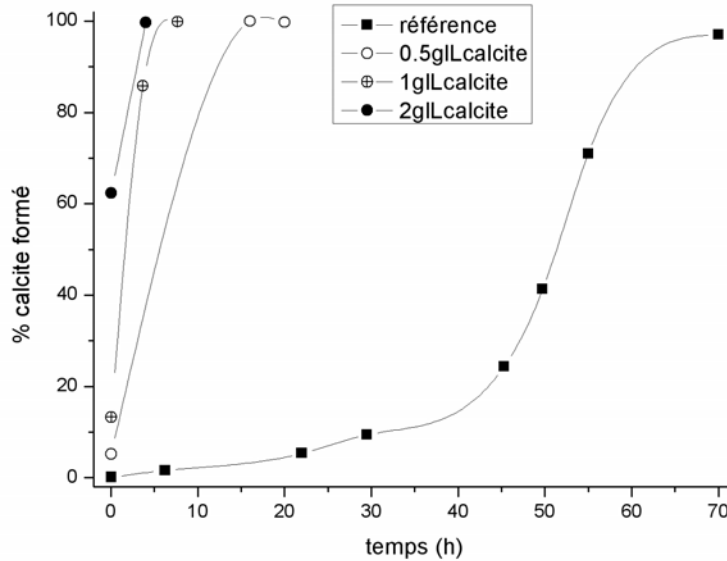


Figure III. 9 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques (mélange aragonite/calcite) au cours du temps en fonction de la quantité de semences de calcite ajoutée

### III. 4. 1. 5. Conclusions

La température et l'ensemencement en calcite sont des paramètres du procédé de première importance qui ont une grande influence sur l'étape de nucléation/croissance des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ . Seul l'ensemencement en calcite ( $>2 \text{ g/L}$ ) permet de former majoritairement de la calcite dès l'étape de nucléation/croissance. Les fortes températures favorisent la formation de l'aragonite, alors que les plus faibles températures favorisent la formation de la vaterite. A  $40^\circ\text{C}$ , on obtient un maximum de calcite, celui restant relativement faible (fraction de 10 %). La variation de la sursaturation et de la vitesse d'agitation n'ont pas d'impact sur l'étape de nucléation/croissance : l'aragonite précipite toujours quasiment pure.

L'évolution des systèmes polymorphiques au cours du temps dépend de la composition du mélange initial, c'est pourquoi il est difficile d'apporter des conclusions sur l'influence d'un paramètre sur la cinétique de transformation de phase. Les facteurs tels que la température, le rapport M et l'ensemencement ont un impact sur la vitesse de transformation de phase. L'étude de la transformation de phase se déroule selon un mécanisme de dissolution des phases instables et croissance des phases stables. Ces résultats ont été obtenus dans des conditions idéales où le  $\text{CaCO}_3$  précipite seul sans  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans une saumure synthétique pure. Cependant, la présence d'impuretés dans la saumure ainsi que le fait d'ajouter de la soude pour précipiter  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  peut avoir un impact considérable sur la formation et la transformation des polymorphes. Nous allons essayer d'appréhender ces phénomènes dans le paragraphe suivant.



### III. 4. 2. Influence des paramètres physico-chimiques

Dans le procédé industriel, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  mais également les ions  $\text{Mg}^{2+}$  (présents généralement entre 25 et 50 ppm) sont éliminés de la saumure par précipitation sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en ajoutant simultanément les solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{NaOH}$ . Aussi, au cours de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ , les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ainsi que la soude ajoutée peuvent influencer l'étape de nucléation/croissance et orienter la formation des polymorphes ainsi que l'étape de transformation de phase. Afin de découpler l'importance de ces phénomènes, nous allons considérer dans cette partie l'influence des ions  $\text{Mg}^{2+}$  seuls, puis l'influence de  $\text{NaOH}$  seule et enfin l'influence de la présence simultanée de  $\text{Mg}^{2+}$  et de  $\text{NaOH}$  (précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) sur la formation et la transformation des mélanges de polymorphes.

En plus d'espèces non identifiées ou minoritaires et des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , la saumure industrielle contient environ 20 ppm de  $\text{Sr}^{2+}$ , 0,3 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  et 5 g/l de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nous allons étudier également l'influence de chacune de ces impuretés, introduites séparément dans un premier temps puis mélangées ensemble dans un second temps. Les impuretés sont introduites dans la saumure synthétique à purifier par dissolution des sels  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , selon les conditions des expériences. De nombreuses études antérieures laissent penser que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont un fort impact et ceci même à faible concentration. C'est pourquoi, nous avons étudié les concentrations en impuretés suivantes :

- 3 ppm  $\text{Mg}^{2+}$  et 30 ppm  $\text{Mg}^{2+}$
- 20 ppm  $\text{Sr}^{2+}$
- 0,3 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  et 10 ppm  $\text{Fe}^{3+}$
- 5 g/L de  $\text{SO}_4^{2-}$
- Mélange : 30 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ , 20 ppm  $\text{Sr}^{2+}$ , 0,3 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  et 5 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$

Le Tableau III. 2 résume les influences de tous les facteurs annoncés ci-dessus sur l'étape de nucléation/croissance et sur l'étape de transformation de phase. Les résultats de cette étude sont exposés en détail dans l'annexe III.9.

<b>Essai N°</b>	<b>Conditions de précipitation</b>	<b>Nucléation/ croissance</b>	<b>Transformation de phase</b>
Réf :1	Saumure pure (M=1)	Aragonite>95%	70H
2	Saumure pure (M=1)+3 ppm Mg <sup>2+</sup>	Aragonite>95%	Ralentie/bloquée
3	Saumure pure(M=1)+30ppm Mg <sup>2+</sup>	Aragonite>95%	Ralentie/bloquée
4	Saumure pure (M=1)+20 ppm Sr <sup>2+</sup>	Aragonite>95%	Accélérée <40H
5	Saumure pure (M=1)+0,3ppm Fe <sup>3+</sup>	Aragonite>95%	70H
6	Saumure pure (M=1)+10 ppm Fe <sup>3+</sup>	Aragonite>95%	Accélérée >40H
7	Saumure pure (M=1) + 5g/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Vatérite: 19% Aragonite: 76% Calcite: 5%	Vatérite-calcite :>15H Aragonite-calcite : début de transformation puis blocage
8	Saumure pure (M=1) + 30 ppmMg <sup>2+</sup> + 20 ppm Sr <sup>2+</sup> + 0,3 ppm Fe <sup>3+</sup> + 5g/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Vatérite: 10% Aragonite: 84% Calcite: 6%	Vatérite-calcite :>30H Aragonite-calcite : blocage
9	Saumure pure (M=1) +soude	Aragonite>95%	70H
10	Saumure pure (M=1) +30 ppm Mg <sup>2+</sup> + soude (R=2,4)	Aragonite>95%	70H
11	Saumure pure (M=1) + 30 ppm Mg <sup>2+</sup> + soude (R=2,4) + 20 ppm Sr <sup>2+</sup> + 0,3 ppm Fe <sup>3+</sup> + 5g/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aragonite: 75% Calcite : 25%	Aragonite-calcite : début de transformation puis blocage
12	Saumure pure (M=0,9) + 30 ppm Mg <sup>2+</sup> + soude (R=2,4) + 20 ppm Sr <sup>2+</sup> + 0,3 ppm Fe <sup>3+</sup> + 5 g/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aragonite: 35% Calcite : 65%	-

Tableau III. 2 : Récapitulatif des impacts des paramètres physico-chimiques sur l'étape de nucléation/croissance et sur la transformation de phase

Les essais numérotés de 2 à 8 et l'essai 9 correspondent respectivement à l'étude de l'influence des impuretés et de la soude sur la précipitation unique de CaCO<sub>3</sub> (M=1). L'essai 1 correspond à l'essai de référence.

Les essais numérotés de 10 à 12 correspondent à l'étude de la précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans différentes saumures pour différents rapports M.

Le tableau montre que les impuretés de type cationique n'ont pas d'effet significatif sur la composition initiale des mélanges polymorphiques. Quelle que soit la nature de l'impureté cationique et sa concentration, l'aragonite est la forme majoritaire. En revanche, celles-ci ont un effet significatif sur la transformation de phase, et on distingue alors deux types d'impuretés : les ions  $\text{Fe}^{3+}$  (à plus forte concentration) et  $\text{Sr}^{2+}$  qui accélèrent la transformation de phase, et les ions  $\text{Mg}^{2+}$  qui ont un effet inverse même à très faible concentration. L'inhibition observée pour les ions  $\text{Mg}^{2+}$  peut s'expliquer par une adsorption forte des ions  $\text{Mg}^{2+}$  sur la particule de calcite et une éventuelle incorporation dans le réseau cristallin de la calcite, le tout contribuant à inhiber sa vitesse de croissance.

Les impuretés anioniques telles que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ont un impact sur la formation initiale et sur la transformation polymorphique. En effet, ceux-ci favorisent la formation initiale de vatérite qui se transforme rapidement en calcite. La transformation aragonite-calcite démarre puis se trouve ralentie. La formation et transformation des polymorphes dans la saumure synthétique qui contient le «cocktail d'impuretés» (essai 8) sont le résultat d'une interaction complexe entre les différentes impuretés qu'il est difficile de prévoir et quantifier. Cependant, les effets des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  semblent être dominants puisque le mélange initial contient de la vatérite comme c'est le cas en présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (essai 7), mais en quantité moins importante. La vatérite formée initialement se transforme rapidement en calcite comme dans l'essai 7, mais la transformation aragonite-calcite est complètement bloquée comme en présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  (essai 3).

L'ajout de soude dans la saumure synthétique pure (essai 9) n'influe ni sur la composition initiale ni sur la transformation de phase. En revanche, lorsque la saumure contient des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , si l'ajout de soude pour précipiter  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  n'a pas d'influence sur la composition initiale (essai 10), celle-ci débloque la transformation de phase ralentie par la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  (essai 3). Ce résultat semble logique car la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est lente (annexe III.10). Par conséquent, si les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont présents au moment de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  car, ceux-ci ne sont plus présents au moment de la transformation de phase car ils ont eu le temps de précipiter.

L'ajout de soude pour précipiter  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans la saumure contenant le mélange d'impuretés a une influence sur la composition polymorphique initiale (essai 11). En effet, la vatérite ne précipite plus, comme dans le cas où la soude n'est pas présente (essai 8) et la fraction de calcite a augmenté. Cette tendance est très différente du milieu synthétique pur où la présence

de soude, n'a aucun impact sur la formation du mélange initial. D'un point de vue transformation de phase, l'aragonite commence à se dissoudre, puis la transformation se trouve fortement ralentie comme c'est le cas en présence des  $\text{SO}_4^{2-}$  (essai 7). De même qu'en saumure synthétique pure, la précipitation  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  débloque la transformation de phase ralentie par la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  (essai 8).

Enfin, si la variation du rapport stoechiométrique M n'a pas d'impact dans la saumure synthétique pure comme nous avons pu le voir en III.4.1.2, il n'en est pas de même pour la saumure synthétique contenant le mélange d'impuretés. En effet, lorsqu'on fait varier très peu le rapport M, de 1 (essai 11) à 0,9 (essai 12), à excès de soude constant ( $R=2,4$ ), le mélange formé initialement est considérablement modifié et le plus faible rapport M favorise la formation de la calcite.

La différence de comportement et la forte sensibilité de la saumure contenant le mélange d'impuretés vis-à-vis du rapport R et M peuvent s'expliquer par les charges de surface qui varient en fonction du type de saumure utilisée et des rapports M et R, et qui peuvent considérablement modifier la composition initiale des mélanges polymorphiques.

### III. 4. 3. Conclusion

La précipitation unique de  $\text{CaCO}_3$  dans une saumure synthétique pure conduit à la formation d'aragonite, qui se transforme lentement (environ 3 jours) en calcite par un mécanisme de dissolution de l'aragonite et croissance de la calcite. La croissance de la calcite est le processus limitant et impose la vitesse de transformation. Dans ce milieu, la variation de la température modifie considérablement la composition du mélange initial, ainsi que la cinétique de transformation de phase. Les faibles températures sont favorables à la formation de vaterite, alors que les fortes températures sont favorables à la formation d'aragonite. Pour des températures intermédiaires, les mélanges sont ternaires, mais la teneur en calcite est faible (inférieure ou égale 10%). Un autre paramètre important est l'ensemencement du milieu. Ainsi un ensemencement en calcite favorise la formation de calcite. Par conséquent, l'ensemencement et la température sont les deux paramètres opératoires clés à prendre en compte pour la suite du travail expérimental, l'agitation et la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  n'ayant pas d'influence sur la formation des polymorphes.

Dans cette saumure synthétique pure, le fait de faire précipiter  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  simultanément à  $\text{CaCO}_3$ , n'a pas d'impact sur la formation des polymorphes. En ce qui concerne la

transformation de phase, l'effet inhibiteur des ions  $Mg^{2+}$  est neutralisé quand  $Mg(OH)_2$  précipite.

Dans la saumure synthétique, l'ajout d'impuretés autres que  $Mg^{2+}$  a un très fort impact sur la formation et sur la transformation des polymorphes, qu'il est difficile d'expliquer et de maîtriser. Le taux d'impuretés dans la saumure industrielle étant un paramètre subi, nous allons par conséquent chercher à contrôler le polymorphisme lors de l'étape de nucléation/croissance en vue de former de la calcite pure dès cette étape. Pour cela, on s'intéressera aux paramètres opératoires du procédé dans la saumure contenant les impuretés.

Dans la saumure synthétique contenant des impuretés, une influence significative de la présence de soude et de la concentration en  $Na_2CO_3$  sur l'étape initiale de formation des polymorphes a été mise en évidence, alors qu'elle n'avait pas été constatée en saumure synthétique pure. La présence de soude et le rapport stoechiométrique M constituent donc également des paramètres clés qui permettent le contrôle de l'étape de nucléation/croissance.

L'ensemble de l'étude expérimentale menée dans la saumure synthétique a montré que la formation et transformation de phase du système polymorphique de  $CaCO_3$  est très sensible vis-à-vis de la variation des paramètres du procédé et physico-chimiques. De même, une saumure dans laquelle nous avons ajouté des impuretés se comporte très différemment de la saumure synthétique pure vis-à-vis de la variation de certains paramètres. Comment expliquer et justifier ces phénomènes ? Est-il possible de prédire la composition des mélanges polymorphiques à partir des cinétiques ? Nous nous proposons d'apporter les premiers éléments de réponse à ces questions dans le paragraphe suivant.

### **III. 5. Modèle de prédiction de la composition des mélanges polymorphiques à partir des cinétiques**

La composition d'un mélange polymorphique à l'instant  $t$  est le résultat d'un mécanisme de nucléation et de croissance compétitif de chaque polymorphe d'une part, et de la transformation des formes instables vers une forme plus stable d'autre part. C'est pourquoi, le modèle se décompose en deux parties :

- La première partie consiste à prédire la composition du mélange polymorphique à la fin de l'étape de nucléation/croissance,
- La deuxième partie consiste à prédire la composition du mélange final après transformation du mélange issu de l'étape précédente.

### III. 5. 1. Etape de nucléation/croissance

Le titre massique  $w_j(t)$  du polymorphe (j) dans le mélange polymorphique, à chaque instant t, déterminé grâce à la spectroscopie Raman, est défini comme le rapport de la masse du polymorphe j sur la somme de toutes les masses de chaque polymorphe :

$$w_j(t) = \frac{\phi_{v,j} \cdot \rho_{c,j} \cdot m_{3,j}(t)}{\sum_i \phi_{v,i} \cdot \rho_{c,i} \cdot m_{3,i}(t)} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

- $\Phi_v$  : facteur de forme volumique,

- $\rho_c$  : densité des cristaux,

- $m_3$  : moment d'ordre 3.

Nous avons donc besoin d'exprimer le moment d'ordre 3 du polymorphe (j) pour déterminer le titre massique du polymorphe dans le mélange issu des étapes de nucléation et de croissance. L'écriture du bilan de population en réacteur fermé parfaitement agité permet d'aboutir, en suivant la démarche exposée en détail en annexe III.11, au système différentiel (III. 2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_{0,j}}{dt} = A_j \exp \left[ -\frac{B_j}{\left( \ln \frac{\gamma C}{\sqrt{P_{sj}}} \right)^2} \right] \\ \frac{dm_{1,j}}{dt} = k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{0,j} \\ \frac{dm_{2,j}}{dt} = 2 k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{1,j} \\ \frac{dm_{3,j}}{dt} = 3 k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{2,j} \end{array} \right. \quad (\text{III. 2})$$

Où -  $m_{0,j}$ ,  $m_{1,j}$ ,  $m_{2,j}$ ,  $m_{3,j}$  correspondent respectivement au moment d'ordre 0, 1, 2 et 3 du polymorphe j,

-  $A_j$  et  $B_j$  sont les paramètres cinétiques de nucléation du polymorphe j,

-  $\gamma$  est le coefficient d'activité

-  $C$  est la concentration en solution,

-  $P_{sj}$  est produit de solubilité du polymorphe j,

- $g_j$ , et  $k_{g_j}$  sont les paramètres cinétiques de croissance du polymorphe j.

Remarque : ce travail a été développé dans le cas où les ions carbonate sont en quantité stoechiométrique par rapport aux ions calcium pour simplifier l'écriture. Pour la non-stoechiométrie, il faut introduire le rapport  $M=n(\text{CO}_3^{2-}) / n(\text{Ca}^{2+})$  dans les équations.

Pour caractériser le moment d'ordre 3, nous devons donc, pour chaque polymorphe (j), résoudre un système de 4 équations différentielles reliées entre elles par l'équation (III. 3).

$$C = \text{concentration initiale} - \text{concentration en solide} = C_0 - \frac{1}{M} \sum_i \phi_i \rho_{c_i} m_{3_i} \quad (\text{III. 3})$$

Avec M la masse molaire des cristaux. On pourra considérer  $g_j=1$  pour chaque polymorphe car la sursaturation est importante.

Les termes  $B_j$  sont indépendants de la température. En revanche,  $k_{g,j}$  et  $A_j$  sont deux termes qui suivent la loi d'Arrhenius. La répartition polymorphique est par conséquent assez sensible à la température. Cette tendance a été vérifiée expérimentalement. La sursaturation apparaît dans le terme exponentiel. L'influence d'une variation de  $S_0$  sera d'autant plus importante que le terme  $B_j$  sera petit. Les impuretés agissent principalement sur les  $k_{g,j}$  et les  $B_j$ . C'est dans cette mesure que celles-ci peuvent avoir une grande influence sur la composition du mélange polymorphique. On peut difficilement prévoir l'influence des impuretés sur la composition du mélange polymorphique puisque l'influence d'une impureté dépend énormément de sa nature physico-chimique.

Si les cinétiques de nucléation et de croissance sont parfaitement connues pour chaque polymorphe, la résolution de ce système d'équations différentielles (III. 2) est alors possible par une méthode de type Runge Kutta. Cette résolution permet d'accéder au moment d'ordre 3 pour chaque polymorphe et par conséquent de déterminer le titre massique dans le mélange. Les cinétiques peuvent être déterminées à partir des données expérimentales par identification paramétrique. Pour chaque polymorphe, 5 inconnues, 2 pour  $A_j$  ( $A_{j,0}$  et  $E_{d,j}$ ),  $B_j$  et 2 pour  $k_{g,j}$  ( $k_{g,0,j}$  et  $E_{g,j}$ ) sont à identifier, soit au total pour déterminer les cinétiques de nucléation/croissance de chaque polymorphe 15 inconnues sont à déterminer. Cette identification nécessite une étude expérimentale conséquente. A ceci s'ajoute, la prise en compte de l'influence des impuretés, des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , de la soude sur chaque paramètre cinétique, ce qui augmente considérablement le nombre d'expériences. De plus, comme on ne connaît pas toutes les impuretés présentes dans la saumure, les cinétiques ne seront pas transposables au cas de la saumure industrielle. En effet, la composition précise de la saumure est difficilement mesurable en raison des limitations analytiques car la saumure, très

concentrée, nécessite des dilutions importantes afin de ne pas endommager les appareils d'analyse. Ceci limite l'analyse des impuretés présentes en faible concentration et la littérature a mis en évidence que certaines impuretés pouvaient être actives à très faibles concentrations.

La détermination des cinétiques de nucléation/croissance dans la saumure industrielle peut s'avérer intéressante mais le nombre d'expériences, l'exploitation des résultats expérimentaux et la modélisation constituent un travail de thèse en soi qui ne fait pas partie des objectifs principaux de la thèse. C'est pourquoi, nous avons choisi de ne pas utiliser les cinétiques pour prédire la composition polymorphique, mais de poursuivre le travail expérimental en réacteur fermé sur les saumures industrielles pour déterminer les paramètres clés qui permettent de contrôler la formation de la calcite.

### III. 5. 2. Etape de transformation de phase

Dans cette partie, nous cherchons à décrire comment le mélange polymorphique métastable formé au cours de l'étape de nucléation/croissance se transforme au cours du temps.

#### III. 5. 2. 1. Modèle

L'écart entre la solubilité de la phase stable et la solubilité des phases métastables est si faible qu'il est impossible d'envisager qu'une nucléation notable de la phase stable se produise au cours de la transformation de phase. En effet, à ce niveau de sursaturation, la cinétique de nucléation de la calcite serait si lente que le processus de transformation de phase serait très long (plusieurs mois). Or, l'étude expérimentale a montré que le temps de transformation de phase est de l'ordre de 3 jours. Par conséquent, la calcite ne peut apparaître qu'à sursaturation élevée. Ces hauts niveaux de sursaturation ne sont rencontrés qu'après mélange de la solution réactive (sursaturation~100). C'est pourquoi, on suppose que le polymorphe le plus stable (calcite) se trouve dans le mélange formé initialement et qu'il se forme en même temps que les polymorphes plus solubles (vatérite et aragonite), même si ça n'est qu'en très faible quantité. On considère alors un mécanisme de transformation de phase de type dissolution/croissance limité par la croissance. Ainsi, le polymorphe le plus soluble nommé (1) se dissout très rapidement de façon à maintenir une sursaturation constante et alimenter la croissance des polymorphes moins solubles, nommés (j).

Lorsque le mélange est ternaire, et que le polymorphe 1 (vatérite) n'arrive plus à maintenir la sursaturation constante, parce qu'il se trouve en trop faible quantité, le second polymorphe



métastable (aragonite) commence à se dissoudre pour alimenter la croissance du polymorphe stable (calcite). Le polymorphe en cours de dissolution est nommé polymorphe (1). Le polymorphe en croissance est nommé (j).

La fraction massique du polymorphe (j), déterminée par spectroscopie Raman, dans les mélanges polymorphiques à chaque instant t s'exprime par l'équation (III. 1).

En suivant la démarche exposée dans l'annexe III.12, l'écriture du bilan de population permet d'accéder au moment d'ordre 3. Une relation simple exprimant l'évolution de la fraction massique du polymorphe (j) en cours de croissance au cours du temps est alors obtenue:

$$w_j(t) = w_{j,0}(1 + \beta_j t)^3 \quad \text{avec} \quad \beta_j = \frac{G_j}{L_{j,m,0}} \quad (\text{III. 4})$$

Avec : -  $w_{j,0}$  : la fraction massique initiale du polymorphe j,

-  $G_j$  : la vitesse de croissance du polymorphe j,

-  $L_{j,m,0}$  : la taille moyenne initiale du polymorphe j

Le titre massique de chaque polymorphe est donc une fonction cubique du temps. De plus, si  $\beta_j t \ll 1$ , on retrouve une variation linéaire du titre massique en fonction du temps :

$$w_j(t) = w_{j,0} (1 + 3\beta_j t) \quad (\text{III. 5})$$

La fraction massique du polymorphe (1) en cours de dissolution est donnée par l'expression suivante :

$$w_1(t) = 1 - \sum_{j=2}^n w_j(t) \quad (\text{III. 6})$$

Cette équation permet de comprendre comment les impuretés peuvent bloquer la transformation de phase. Si elles empêchent la croissance du polymorphe stable, les termes  $G_j$  ou  $\beta_j$  deviennent égale à 0 et la fraction massique n'évolue plus.

Considérons arbitrairement un mélange initial de deux polymorphes (aragonite-calcite), la transformation du mélange s'opère en une étape : la dissolution de l'aragonite alimente la croissance de la calcite. La fraction de calcite au cours du temps augmente de manière cubique comme sur la Figure III. 10 (a). Si on considère maintenant un mélange ternaire, la transformation polymorphique s'opère en deux étapes. La transformation commence par la dissolution de la vaterite qui alimente à sursaturation constante la croissance de l'aragonite et de la calcite dont les titres massiques augmentent de façon cubique. Cette étape correspond à la zone I de la Figure III. 10 (b). Dans la zone II, la vaterite a quasiment disparu et la dissolution de l'aragonite prend place pour alimenter à sursaturation constante la croissance de la calcite jusqu'à sa disparition totale en fin de zone II.

La pertinence de ce modèle reste à être validée par l'expérience.

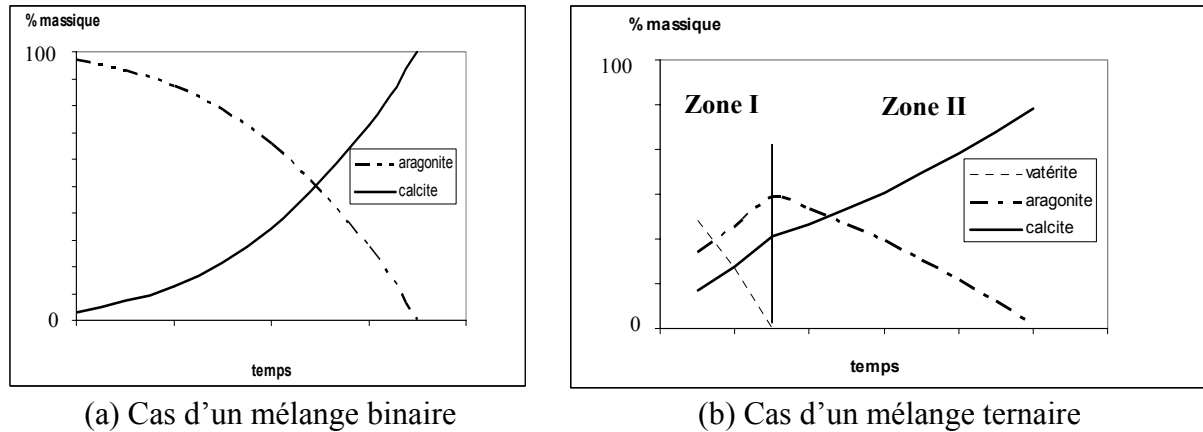


Figure III. 10: Schéma d'évolution du titre massique de chaque polymorphe au cours de la transformation de phase

### III. 5. 2. 2. Validation du modèle

La pertinence du modèle est testée dans deux cas de figure:

- un mélange binaire. C'est le cas de l'essai de référence à 60°C qui va être testé ici,
- un mélange ternaire. C'est la transformation polymorphique à 40°C qui va être utilisée pour la validation du modèle.

Dans le cas du mélange binaire de la Figure III. 11, la courbe d'évolution du titre en calcite en fonction du temps a été optimisée par une équation cubique (équation (III. 4)), avec deux paramètres libres  $w_{j,0}$  et  $\beta_j$ . La fraction d'aragonite a été calculée grâce à l'équation (III. 6). La figure montre un très bon accord entre les données expérimentales et le modèle.

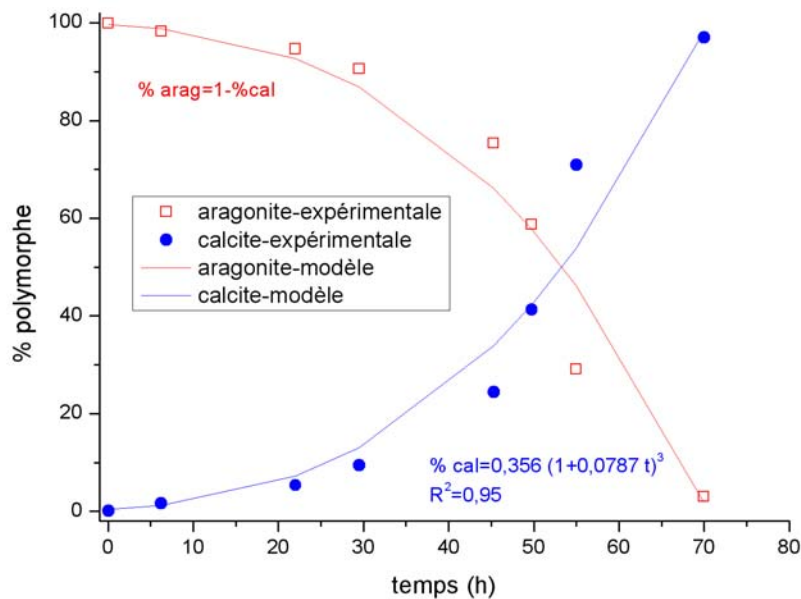


Figure III. 11 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps (essai de référence (60°C, M=1)) : comparaison des données expérimentales avec les données prédites par le modèle

Pour le cas du mélange ternaire de la Figure III. 12, l'évolution des mélanges est séparée en deux zones :

- la zone I où seule la dissolution de la vaterite a lieu et alimente la croissance de l'aragonite et la calcite. Dans cette zone, les points expérimentaux ont été optimisés par une équation cubique avec deux paramètres libres pour l'aragonite et la calcite. La fraction de vaterite a été calculée par l'équation (III. 6). La fin de la zone I, caractérisée par un titre en vaterite très faible et un maximum d'aragonite, est atteinte au bout de trois heures.

- la zone II où seule la croissance de la calcite a lieu. Celle-ci est alimentée par la dissolution de l'aragonite. Les données expérimentales dans cette zone ont été optimisées par une équation cubique avec un seul paramètre libre  $\beta_j$ . Le deuxième paramètre  $w_{j,0}$  a été fixé égal à la composition à la fin de la zone I  $w_{j,3h}$  afin d'assurer une continuité entre les deux zones.

Dans le cas du mélange ternaire, les données expérimentales sont également en excellent accord avec le modèle. Le modèle proposé est donc pertinent et il serait intéressant de réaliser une étude expérimentale afin d'identifier les paramètres cinétiques  $k_{gi}$ . Cependant, dans la suite de ce travail, nous montrerons que la transformation de phase est extrêmement lente en saumure industrielle. Ce travail ne constitue par conséquent pas une priorité de notre étude.

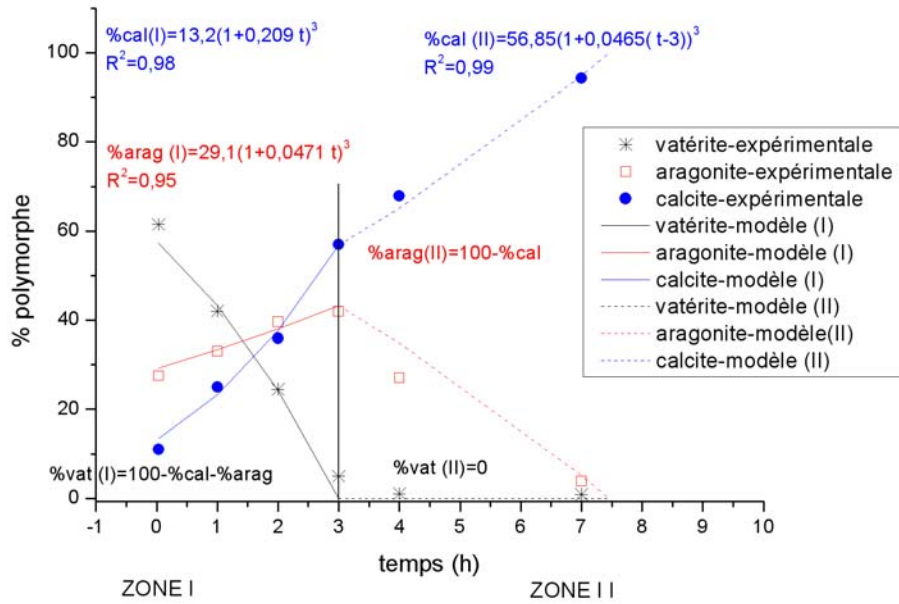


Figure III. 12 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps ((40°C, M=1)) : comparaison des données expérimentales avec les données prédites par le modèle

### III. 5. 3. Conclusions

Ce travail de modélisation a montré que la prédiction de la composition polymorphique dans les premiers instants nécessite un important travail expérimental. En effet, il est nécessaire de déterminer les cinétiques de nucléation/croissance de chaque polymorphe (15 paramètres à identifier) ce qui ne constitue pas l'objectif principal de la thèse.

En revanche, la transformation de phase est bien représentée par le modèle. En supposant l'existence de tous les polymorphes dans le mélange initial et l'absence de nucléation au cours de la transformation de phase, le modèle prévoit que la dissolution du polymorphe le plus soluble alimente la croissance des autres polymorphes à sursaturation constante, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La fraction massique de la phase stable augmente comme une fonction cubique du temps. Ainsi, si on connaît la composition du mélange initial, il est possible de prévoir, grâce à ce modèle, la cinétique de transformation de ce mélange, ce modèle étant par ailleurs transposables à d'autres systèmes polymorphiques.

### **III. 6. Conclusion**

L'étude expérimentale menée en saumure synthétique pure a permis de mettre en évidence la complexité de ce système de précipitation multi-espèces et d'identifier les paramètres clés du procédé qui contrôlent la formation initiale des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$ . Ces paramètres sont la température, la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$ , et l'ensemencement. De plus, cette étude a montré que la transformation de phase en présence d'impuretés est quasi inexistante et nous oriente vers la recherche du contrôle de l'étape de nucléation/croissance dans la suite de l'étude.

Celle-ci sera réalisée en opérant avec la saumure industrielle, car il nous est impossible de représenter de façon synthétique sa composition en impuretés. D'un point de vue modélisation, bien que l'étape de nucléation/croissance nécessite un important travail d'identification des paramètres cinétiques que nous n'avons pu réaliser dans le cadre de cette étude, la transformation de phase est bien représentée par une évolution de type cubique en fonction du temps. Ce travail a beaucoup d'intérêt car il peut s'appliquer à d'autres cas de transformation polymorphique. Cependant, la transformation de phase étant fortement ralentie dans la saumure par les impuretés, nous pouvons nous attendre à une cinétique de transformation de phase extrêmement lente dans la saumure industrielle.

Nous allons désormais étudier en réacteur fermé, dans le chapitre IV, l'influence des paramètres clés, identifiés dans ce chapitre, sur la précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans la saumure industrielle, afin de déterminer les conditions optimales de formation de la calcite et de définir les critères de transposition du réacteur fermé au réacteur à lit fluidisé.

## **ANNEXES III**

## ANNEXE III.1 : Méthode de dosage des cations $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$

La méthode de dosage utilisée est celle qui permet de déterminer la dureté calcique et la dureté totale d'une eau naturelle.

Dosage  $\text{Ca}^{2+}$  (dureté calcique de l'eau) : à partir d'une prise d'essai (suspension filtrée) de 5 ou 10 mL selon la concentration en calcium considérée, on amène le pH de la solution entre 12,5 et 13 grâce à l'ajout de soude 50 %. A la solution, on ajoute quelques gouttes de triéthanolamine et un peu d'indicateur coloré HHSNN. On obtient une coloration rose. On ajoute alors à la burette une solution d'EDTA M/50 ou M/1000 selon le domaine de concentration en calcium considéré jusqu'au virage au bleu. Le résultat de ce dosage nous permet de déterminer la concentration en calcium.

Dosage  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (dureté totale de l'eau) : à partir d'une prise d'essai de 5 ou 10 mL selon la concentration en magnésium et calcium considérée, on ajoute 20 mL de tampon pH=10. A la solution, on ajoute une pointe de spatule d'acide ascorbique, quelques gouttes de triéthanolamine et un peu d'indicateur coloré NET. On obtient une coloration rose. On ajoute alors à la burette une solution d'EDTA M/50 ou M/1000 selon le domaine de concentration en calcium et magnésium considéré jusqu'au virage au bleu. Le résultat de ce dosage nous permet de déterminer la concentration en calcium et magnésium.

## ANNEXE III.2 : La granulométrie laser

Les analyses granulométriques ont été réalisées grâce à un granulomètre à diffraction laser. Le modèle utilisé " Malvern Mastersizer S " permet de mesurer les particules de taille comprise entre 0,05 et 3500  $\mu\text{m}$  selon la lentille utilisée. Le Malvern Mastersizer S comporte trois lentilles. La lentille 300 RF que nous avons utilisée, permet d'observer les particules dans la gamme 0,05 à 900  $\mu\text{m}$ . Chaque particule diffracte la lumière du laser hélium-néon avec un angle qui lui est propre et fonction de sa taille. Le granulomètre laser permet l'obtention d'une distribution de taille des particules en volume. 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 de particule et l'intensité lumineuse associée est fonction de la fraction de particules présentant cette taille. Pour représenter tous ces phénomènes, la théorie de Mie permet de déterminer, à partir de la distribution d'intensité lumineuse, la distribution volumique de taille. La taille caractéristique mesurée correspond à la plus grande dimension de la particule. La théorie de Mie requiert la connaissance des indices de réfraction de la particule et du milieu de dispersion. Comme les trois polymorphes ont un indice de réfraction différent, nous avons choisi par défaut celui de la calcite: 1,5960. Les cristaux sont dispersés dans une saumure 5 M dont l'indice de réfraction est de 1,3867 (Aly et Esmail (1993)). La cellule de dispersion de faible volume (200 mL), permet la circulation de la suspension dans la fenêtre de mesure. La circulation est assurée par une hélice en pompage bas. La vitesse d'agitation doit être soigneusement choisie, suffisante pour permettre la circulation de l'ensemble des cristaux (même les plus gros) et pas trop forte sous peine d'entraîner des bulles d'air ou de générer de la brisure et ainsi fausser la mesure granulométrique. La vitesse retenue est de 2000  $\text{min}^{-1}$ . Une photographie du granulomètre laser ainsi que de la cellule de mesure est donnée sur la Figure III. 13.

La séquence de mesure se déroule en trois étapes. On effectue tout d'abord l'alignement du faisceau laser, puis on réalise une mesure de blanc sur la saumure 5 M et enfin on ajoute quelques gouttes de suspension pour réaliser la mesure proprement dite. Le choix du pourcentage d'obscurité est important, car il faut éviter les diffractions multiples. Ce choix dépend aussi de la taille des particules. Pour des particules submicroniques, le pourcentage d'obscurité ne doit pas dépasser 10 %, alors que pour les grosses particules, l'obscurité peut aller jusqu'à 30 %.





Figure III. 13: Photographies du granulomètre laser et de sa cellule de mesure

### Annexe III. 3 : La microscopie électronique

Le microscope électronique à balayage permet de visualiser les morphologies des cristaux en réalisant des photographies à fort grossissement.

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 qui 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.

Quelques gouttes de suspension sont déposées sur un plot cylindrique de surface égale à 1 cm<sup>2</sup> et couvert par une membrane de porosité 0,22 µm. Après séchage, l'échantillon est rendu conducteur par atomisation d'une couche Or-Palladium sous vide. Les observations au microscope à balayage sont très utiles, parce qu'elles nous permettent de distinguer les polymorphes entre eux comme on peut le voir sur la Figure III. 14. Cependant, il faut garder à l'esprit que la procédure de préparation et de mesure est susceptible de détériorer l'échantillon et de fausser l'observation. En effet, le séchage de l'échantillon peut modifier la composition polymorphique (transformation de phase au cours de séchage). Enfin, les observations sont réalisées sous un vide poussé et le bombardement des électrons chauffe localement la surface observée.

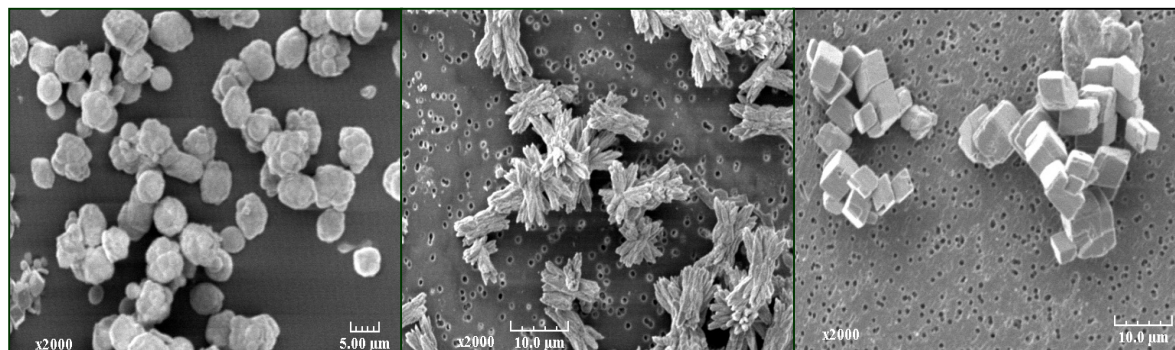


Figure III. 14: Photographies prises au MEB de gauche à droite : vaterite, aragonite, calcite

## ANNEXE III.4: Caractérisation des cinétiques de précipitation des polymorphes de $\text{CaCO}_3$ (nucléation/croissance et transformation de phase) de l'essai de référence

La composition de la phase liquide a été déterminée par mesure in situ de la concentration en calcium dans le réacteur grâce à une électrode spécifique au calcium. En revanche, la composition de la phase solide a été déterminée par spectroscopie Raman sur des échantillons prélevés régulièrement de la suspension.

### III. 4. A. Evolution de la concentration en calcium au cours du temps

L'évolution de la concentration en calcium, présentée sur la Figure III. 15, permet de distinguer deux étapes : une étape de consommation rapide de la matière qui correspond à l'étape de nucléation/croissance, et une étape de consommation très lente de la matière. La majorité du calcium est consommée en moins de 1 minute puisque la concentration passe de 1000 ppm initial à 60 ppm en 1 minute et atteint un plateau de concentration à partir de 1 minute. La consommation lente du calcium, qui se traduit par un passage de 60 ppm à 45 ppm en 70 heures, peut être liée à la transformation polymorphique si les solubilités des polymorphes sont significativement différentes, et à la présence de  $\text{CO}_2$  dissous qui consomme du calcium. En pratique, le réacteur est étanche, mais la longue durée de l'expérience s'accompagnant de fréquents prélèvements peut justifier la présence de  $\text{CO}_2$  dans le réacteur.

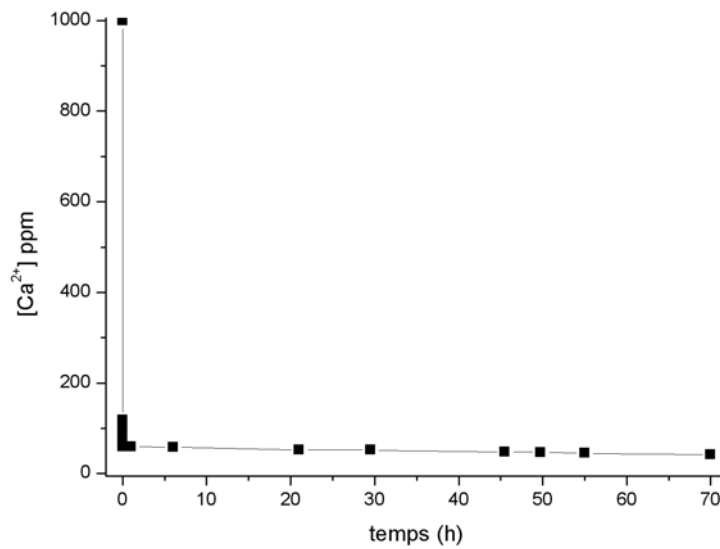


Figure III. 15: Evolution de la concentration en calcium au cours du temps (0-70 h): essai de référence

#### III. 4. B. Evolution de la distribution granulométrique au cours du temps

L'évolution de la distribution granulométrique au cours du temps (Figure III. 16) est en accord avec la cinétique de transformation de phase. En effet, les distributions granulométriques sont monomodales en tout début et après fin de l'expérience, et bimodales entre ces instants. Elles mettent également en évidence une forte élévation de taille moyenne au cours de la transformation de phase.

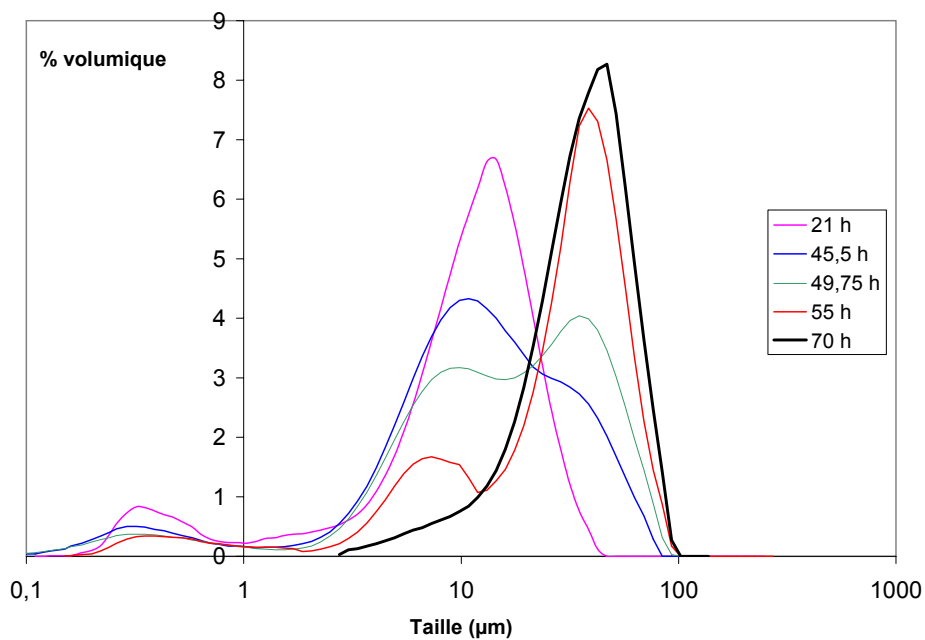


Figure III. 16 : Evolution des distributions granulométriques au cours du temps : essai de référence

En complément de la granulométrie laser, des photographies des cristaux sont réalisées par microscopie électronique à balayage à différents temps (Figure III.17). Ces photographies illustrent parfaitement la transformation de phase. En effet, à 2 minutes, des cristaux d'aragonite agglomérés sont parfaitement visibles. A 55 heures, la photographie montre de gros cristaux de calcite, sur lesquels nous pouvons identifier des cristaux d'aragonite en cours de dissolution. Enfin, à 70 heures, l'aragonite a disparu et seuls de gros cristaux de calcite sont visibles. Ces photographies confirment qualitativement la transformation polymorphique et la forte élévation de taille moyenne des particules qui l'accompagne.

La granulométrie laser et la microscopie électronique à balayage permettent de suivre qualitativement la transformation de phase, mais n'apportent pas d'informations supplémentaires à la spectroscopie Raman. Aussi, dans ce chapitre, nous présenterons uniquement les résultats quantitatifs obtenus par spectroscopie Raman.

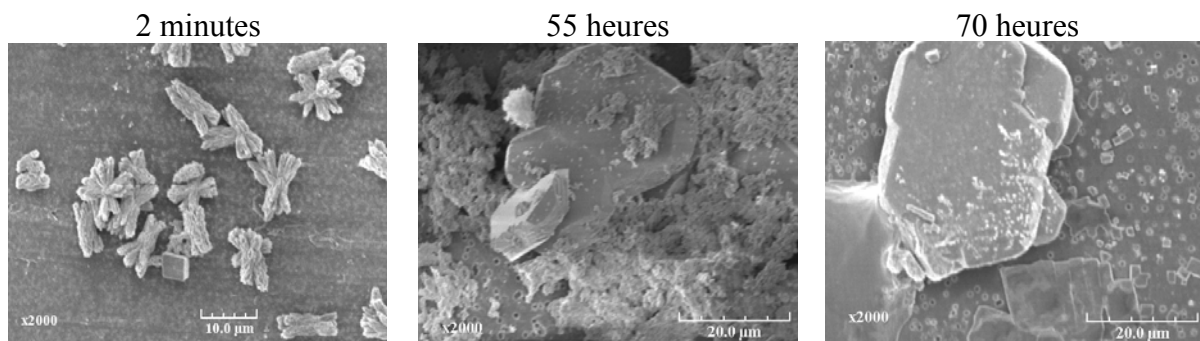


Figure III. 17 : Suivi de la transformation de phase par MEB : essai de référence

## ANNEXE III.5 : Etude de reproductibilité de l'étape de nucléation/croissance

La reproductibilité de l'étape de nucléation/croissance a été étudiée en réalisant trois fois le même essai. Les conditions opératoires de cet essai correspondent à celles de l'essai de référence mais la température est de 40 °C au lieu de 60 °C. Cette température a été choisie, car la précipitation à cette température donne lieu à un mélange ternaire. A chaque essai, un prélèvement à deux minutes est réalisé et analysé en spectroscopie Raman. La composition polymorphique à la fin de l'étape de nucléation/croissance pour les trois essais est donnée dans le Tableau III. 3. Ce tableau montre qu'on peut considérer une erreur relative maximale de 7 %. Cette erreur comprend l'erreur de reproductibilité de l'expérience mais aussi l'erreur liée à l'analyse par spectroscopie Raman.

N °essai	% vaterite	% aragonite	% calcite
<b>Essai 1</b>	59,82	30,85	9,33
<i>Erreur relative (%)</i>	-1,33	4,07	-4,13
<b>Essai 2</b>	59,13	30,52	10,34
<i>Erreur relative (%)</i>	-2,46	2,97	6,28
<b>Essai 3</b>	62,92	27,56	9,52
<i>Erreur relative (%)</i>	3,79	-7,04	-2,15
<b>moyenne</b>	60,62	29,64	9,73

Tableau III. 3 : Composition initiale des mélanges polymorphiques à 40 °C: étude de reproductibilité

### ANNEXE III.6 : Evolution des mélanges polymorphiques initiaux au cours du temps en fonction de la température

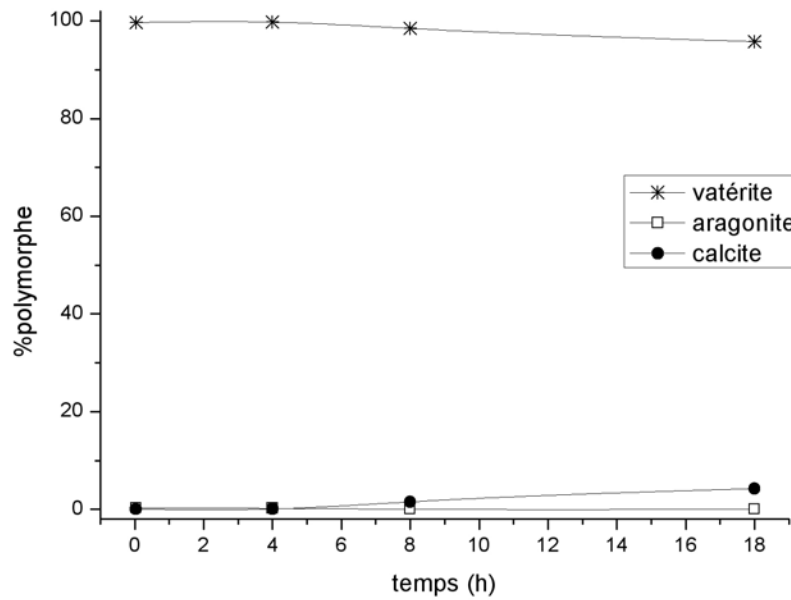


Figure III. 18 : Evolution de la composition polymorphique au cours du temps à 20°C

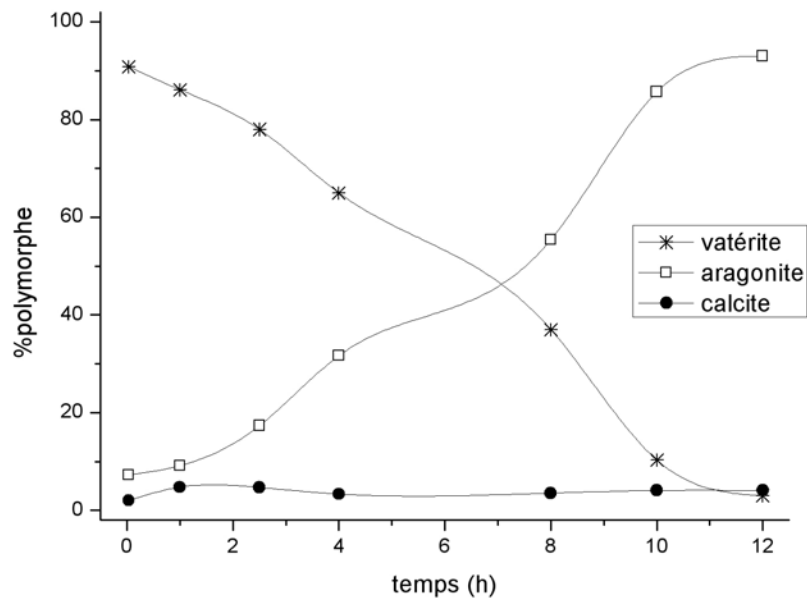


Figure III. 19 : Evolution de la composition polymorphique au cours du temps à 30°C

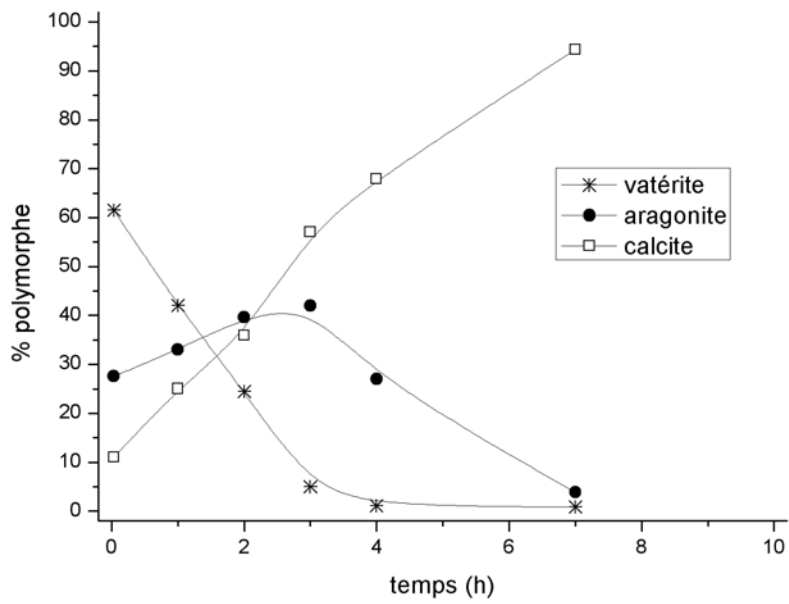


Figure III. 20 : Evolution de la composition polymorphe au cours du temps à 40°C

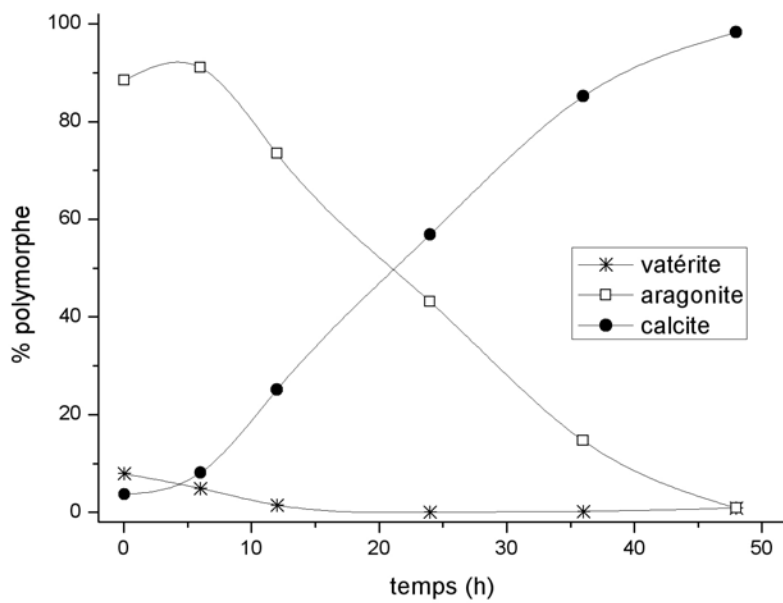


Figure III. 21 : Evolution de la composition polymorphe au cours du temps à 50°C



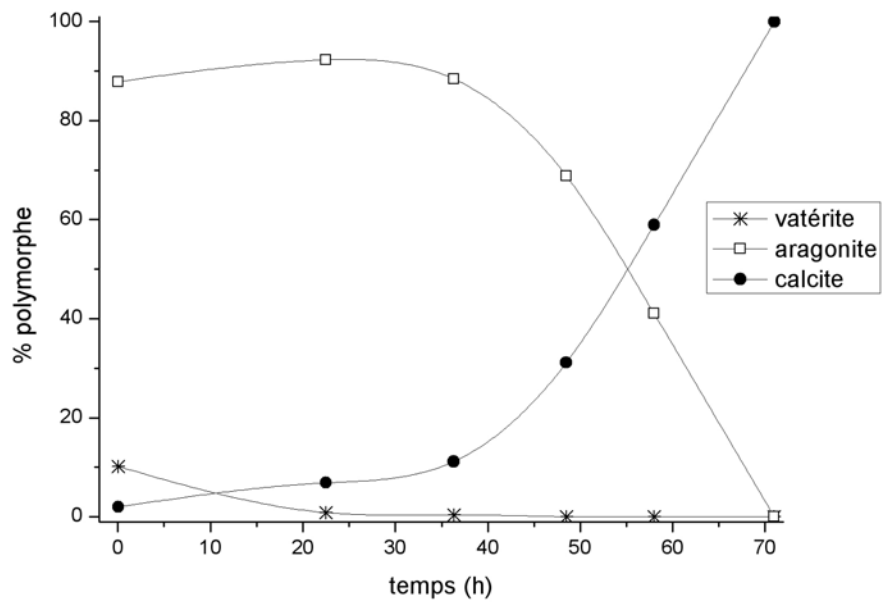


Figure III. 22 : Evolution de la composition polymorphe au cours du temps à 70°C

## ANNEXE III.7 : Influence du temps de coulée sur la formation des polymorphes

Dans cette expérience, les conditions opératoires sont identiques à celles de l'essai de référence, mais au lieu d'ajouter instantanément les 100 mL de solution réactive avec une concentration telle que la précipitation ait lieu à  $M=1$ , comme dans l'essai de référence, le même volume de solution à la même concentration est introduit en 15 minutes. Des prélèvements sont effectués pendant la coulée du réactif. L'évolution de la composition polymorphique au cours du temps de coulée est visible sur Figure III. 23. Cette figure ne montre aucune différence entre l'essai avec une introduction instantanée des réactifs et l'essai avec une durée de coulée de 15 minutes.

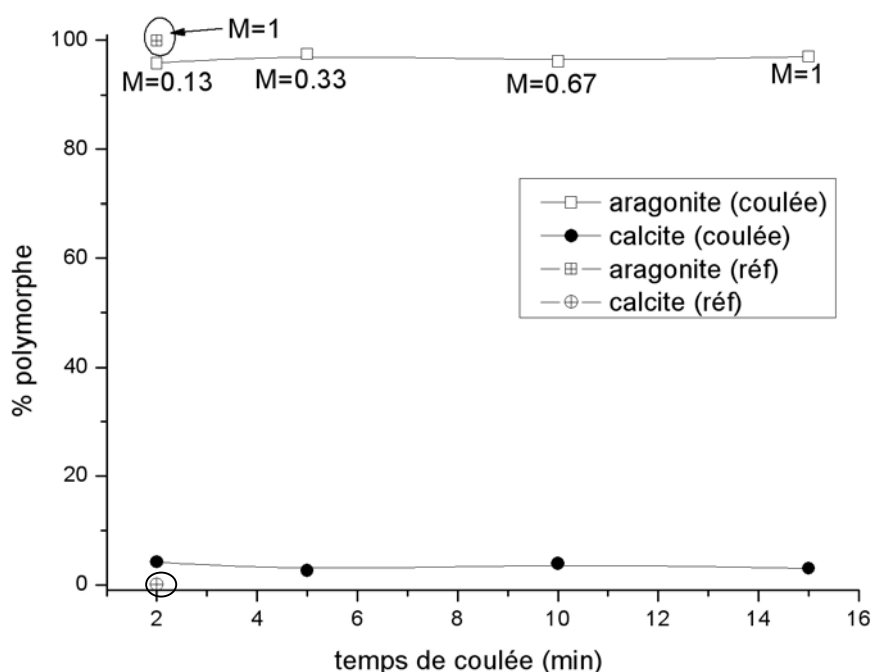


Figure III. 23 : Influence du temps de coulée sur la formation des polymorphes (saumure synthétique pure,  $M=1$  en fin de coulée). Comparaison à une introduction instantanée du réactif (essai de référence)

## ANNEXE III.8 : Préparation des semences de calcite

Le mode de synthèse des semences de calcite est présenté ci-dessous :

### Synthèse des semences de calcite :

La calcite est le polymorphe le plus simple à synthétiser. Même si dans les premiers instants de la précipitation, il n'est pas obtenu pur, il suffit d'attendre suffisamment longtemps pour que la vaterite et l'aragonite se transforment complètement en calcite. Nous avons retenu cette voie de synthèse. Dans un réacteur contenant 2,5 L de solution de  $\text{CaCl}_2$  0,025 M et de NaCl 5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de carbonate de sodium à 0,625 M à température ambiante. Le réacteur est maintenu sous agitation pendant une semaine à température ambiante. Le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu et enfin séché à l'air ambiant. Sa surface spécifique est estimée à 2,5 m<sup>2</sup>/g par adsorption/désorption d'azote.

## ANNEXE III.9 : Influence des paramètres physico-chimiques sur la formation et la transformation des polymorphes

### III. 9. A. Influence des impuretés

En plus d'espèces non identifiées et minoritaires, la saumure industrielle contient généralement entre 25 et 50 ppm de  $Mg^{2+}$ , 20 ppm de  $Sr^{2+}$ , 0,3 ppm de  $Fe^{3+}$  et 5g/l de  $SO_4^{2-}$ . Nous allons étudier l'influence de chacune de ces impuretés, introduites séparément dans un premier temps, puis mélangées ensemble dans un second temps. Dans cette étude, on considère uniquement la précipitation du  $CaCO_3$  (M=1), c'est-à-dire qu'on n'ajoute pas de soude dans le réacteur. Toutes choses étant égales aux conditions de référence, on introduit des impuretés dans la saumure synthétique à purifier par dissolution des sels  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3$ , selon les expériences. La littérature laisse présager un fort impact des ions  $Mg^{2+}$  et les ions  $Fe^{3+}$ . C'est pourquoi, nous avons étudié les concentrations en impuretés suivantes :

- 3 ppm  $Mg^{2+}$  et 30 ppm  $Mg^{2+}$
- 20 ppm  $Sr^{2+}$
- 0,3 ppm  $Fe^{3+}$  et 10 ppm  $Fe^{3+}$
- 5 g/L de  $SO_4^{2-}$
- Mélange : 30 ppm  $Mg^{2+}$ , 20 ppm  $Sr^{2+}$ , 0,3 ppm  $Fe^{3+}$  et 5 g/L  $SO_4^{2-}$

#### III. 9. A. a. Impact sur l'étape de nucléation/croissance

La précipitation de  $CaCO_3$  (M=1) dans une saumure synthétique contenant les compositions d'impuretés précisées conduit aux mélanges résumés dans le Tableau III. 4 .

Les impuretés de type cationique n'ont pas d'effet significatif sur la composition initiale des mélanges polymorphiques. Quelles que soient la nature des impuretés cationiques et leur concentration, l'aragonite est la forme dominante. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature, excepté pour les ions  $Sr^{2+}$  (Söhnel et Müllin (1982)).

Les ions  $SO_4^{2-}$  favorisent la formation de la vaterite. En effet, le mélange formé est constitué de 20 % de vaterite, 76 % d'aragonite et 5 % de calcite en présence d'ions  $SO_4^{2-}$ , contre quasiment 100 % d'aragonite dans l'essai de référence réalisé en l'absence d'impuretés. Ce

résultat confirme celui de Djarova et al (1988), mais contredit celui de Meyer (1983) et Hu et Deng (2003) qui ont montré que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  favorisent la formation de l'aragonite.

Enfin, lorsque les 4 impuretés sont mélangées, le mélange polymorphique obtenu est un mélange ternaire similaire à l'essai où seuls les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été introduits, mais avec une quantité d'aragonite plus importante. La formation des polymorphes dans cette saumure synthétique avec le «cocktail d'impuretés» est le résultat d'une interaction complexe entre les différentes impuretés qu'il est difficile de prévoir et quantifier.

Impuretés	vatérite	aragonite	calcite
Référence	0 %	100 %	0 %
$[\text{Mg}^{2+}] = 3\text{ppm}$	0 %	96 %	4 %
$[\text{Mg}^{2+}] = 30\text{ppm}$	0 %	96%	4%
$[\text{Sr}^{2+}] = 20\text{ppm}$	0 %	97 %	3%
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,3\text{ppm}$	0 %	97 %	3 %
$[\text{Fe}^{3+}] = 10\text{ppm}$	0 %	99 %	1 %
$[\text{SO}_4^{2-}] = 5\text{g/L}$	19 %	76 %	5 %
$[\text{Mg}^{2+}] = 30\text{ppm}$ $[\text{Sr}^{2+}] = 20\text{ppm}$ $[\text{Fe}^{3+}] = 0,3\text{ppm}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 5\text{g/L}$	10 %	84 %	6 %

Tableau III. 4 : Composition initiale des mélanges polymorphiques en fonction des impuretés présentes dans la saumure

### III. 9. A. b. Impact sur l'étape de transformation de phase

L'influence des impuretés cationiques sur la transformation des mélanges polymorphiques est présentée sur la Figure III. 24.

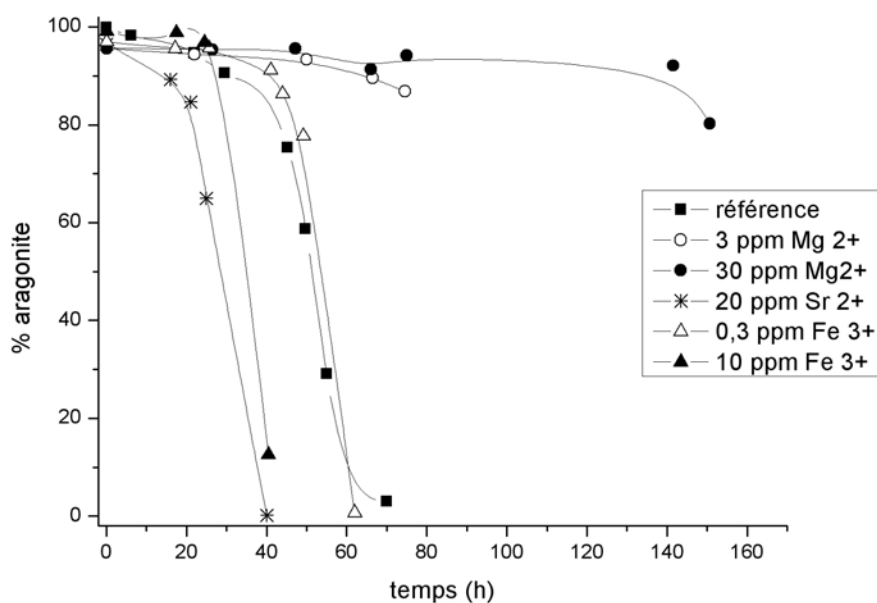


Figure III. 24 : Evolution de la quantité d'aragonite (mélange aragonite/calcite) dans les mélanges polymorphiques au cours du temps en fonction des impuretés cationiques présentes dans le milieu

On peut distinguer deux groupes d'impuretés. Celui qui accélère la transformation de phase comme les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  et l'autre qui ralentit la transformation de phase comme les ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont cependant peu d'effet sur la transformation de phase à très faible concentration. L'accélération de la transformation de phase par les ions  $\text{Sr}^{2+}$  n'est pas en accord avec les résultats de la littérature. En effet, Meyer (1983) a montré une inhibition totale de la transformation de phase de l'aragonite en calcite à partir d'une concentration de  $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$  de  $\text{Sr}^{2+}$ . Gutjarhr et al. (1996) ont ajouté que l'effet inhibiteur de la transformation de phase des ions  $\text{Sr}^{2+}$  est lié à une action sur les deux processus : la dissolution de l'aragonite et la croissance de la calcite. Un fait remarquable qu'il est important de noter est la forte inhibition de la transformation de phase par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  même à très faible concentration. A plus forte concentration, la transformation semble bloquée puisque qu'après plus de 6 jours, plus de 80 % de l'aragonite est encore présente dans le réacteur. Ces résultats confirment les travaux de Söhnel et Müllin (1982). Nous avons vu précédemment que la transformation de phase est limitée par la croissance de la calcite. C'est pourquoi, l'inhibition de la transformation par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  est vraisemblablement liée à un effet sur la croissance de la calcite et non sur la dissolution de l'aragonite, également constaté par Meyer (1983).

L'évolution de la composition polymorphique au cours du temps en présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et est présentée sur la Figure III. 25 et comparé à l'essai de référence.

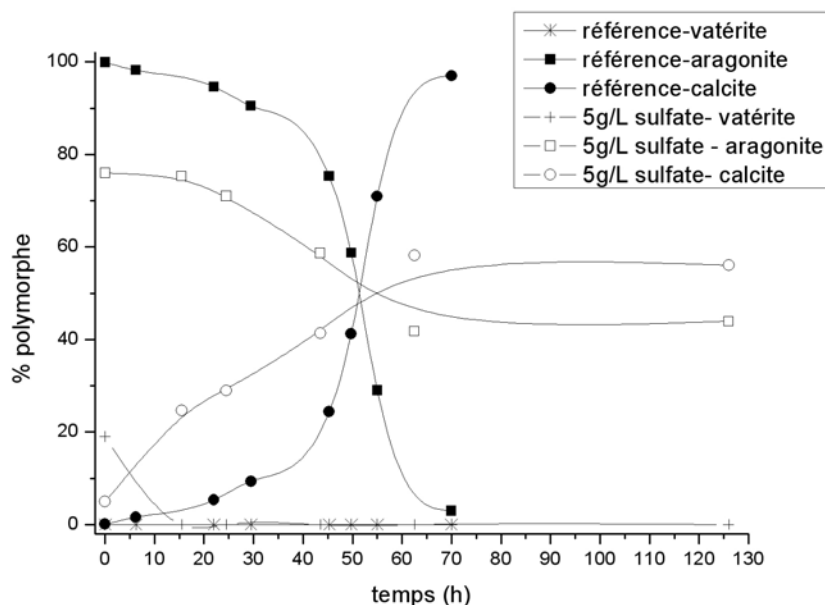


Figure III. 25 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps en présence d'ions sulfate

L'évolution de la composition polymorphique au cours du temps en présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  montre dans un premier temps une dissolution assez rapide de la vatérite. Cette dissolution ne semble alimenter que la croissance de la calcite. En parallèle, mais plus lentement, la dissolution de l'aragonite prend place jusqu'à atteindre un pallier de composition vers 45 heures. Ce mélange constitué à 40 % aragonite et 60 % calcite n'évolue plus après 45 heures et la transformation de phase est alors bloquée.

Pour ce qui est du mélange d'impuretés, l'évolution de la composition polymorphique au cours du temps (Figure III. 26) est assez similaire à celle observée en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . La dissolution de la vatérite alimente le processus de croissance de la calcite, mais la transformation aragonite-calcite est bloquée. Contrairement à l'évolution de la composition polymorphique en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , la dissolution de l'aragonite n'a pas lieu. C'est également le cas en présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  (Figure III. 24). La transformation des polymorphes dans cette saumure synthétique contenant le «cocktail d'impuretés» est le résultat d'une interaction complexe entre les différentes impuretés qu'il est difficile de prévoir et quantifier. Cependant, l'effet des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  semble être dominant.

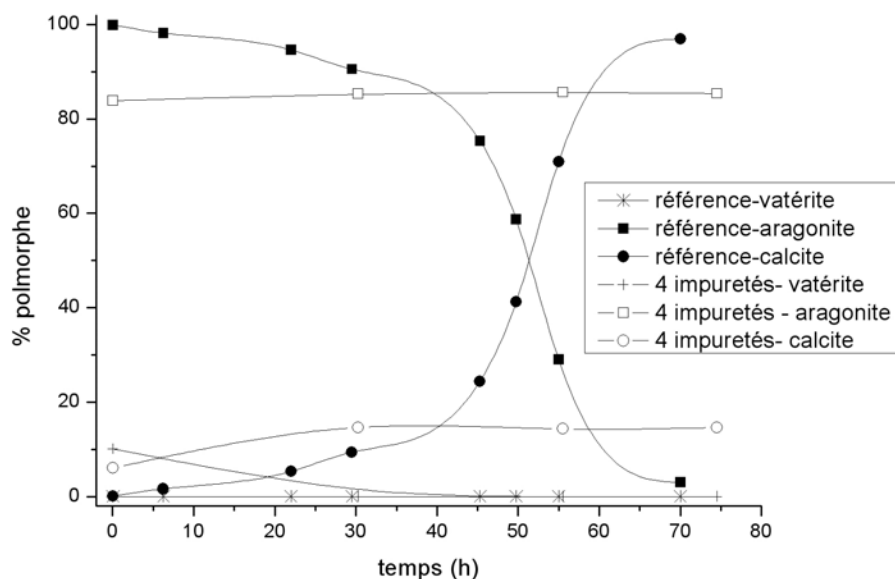


Figure III. 26 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps en présence d'un mélange d'impuretés

Ces résultats montrent un impact considérable des impuretés sur l'étape de nucléation/croissance des polymorphes et plus particulièrement sur leur transformation. En particulier, les ions  $Mg^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  bloquent la transformation de phase, alors que les ions  $Sr^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  accélèrent cette dernière. Lorsque toutes les impuretés sont mélangées, ce sont les ions  $Mg^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  qui semblent imposer la vitesse de transformation.

### III. 9. B. Influence de la soude seule

Dans le procédé industriel, l'ajout de soude dans le réacteur provoque la précipitation des ions  $Mg^{2+}$ . La soude est ajoutée en excès (0,15-0,2 g/L) afin de diminuer la teneur résiduelle en  $Mg^{2+}$ . Cependant la présence de la soude peut également avoir un impact sur la formation et la transformation des polymorphes. Nous allons donc étudier l'influence de ce paramètre sur la précipitation de  $CaCO_3$  sans considérer dans un premier temps la précipitation de  $Mg(OH)_2$ . Dans cette expérience, on ajoute simultanément à la solution de  $Na_2CO_3$ , 15 mL de solution de soude 1N. La saumure synthétique ne contient pas de  $Mg^{2+}$ , donc on étudie uniquement la précipitation de  $CaCO_3$  en présence de soude. Le nombre de moles de soude introduit correspond aux conditions de précipitation industrielle de  $Mg^{2+}$ .



L'évolution des mélanges polymorphiques au cours du temps est représentée sur la Figure III. 27. La composition polymorphique initiale et son évolution au cours du temps sont inchangées par rapport à l'essai de référence.

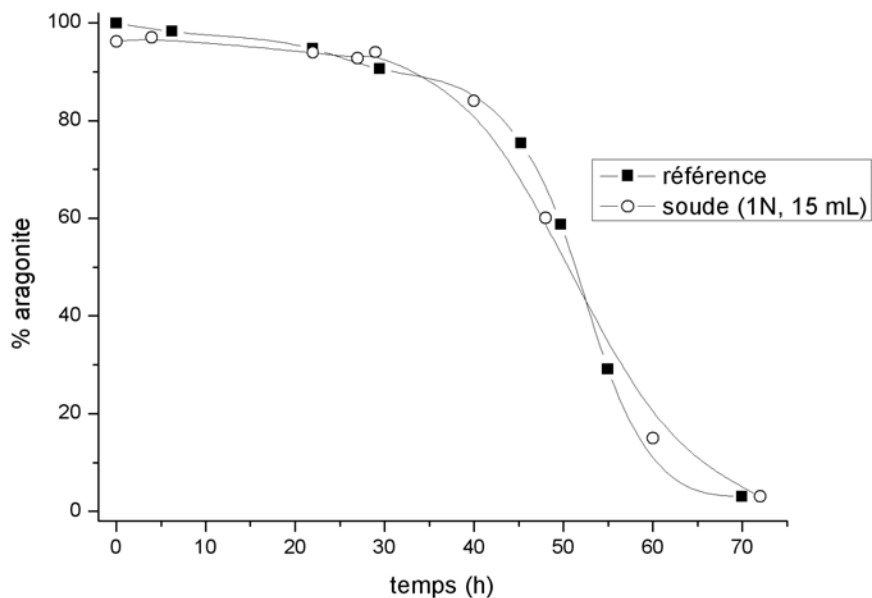


Figure III. 27 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps dans une saumure synthétique pure et en présence de soude

### III. 9. C. Influence de l'ajout de soude et d'ions $Mg^{2+}$ dans la saumure synthétique : Précipitation simultanée $CaCO_3$ - $Mg(OH)_2$

Nous avons pu constater dans un premier temps que la précipitation de  $CaCO_3$  est instantanée, alors que celle de  $Mg(OH)_2$  est plus lente. Nous avons caractérisé la cinétique de cette dernière dans l'annexe III.10.

Les résultats précédents ont montré que les ions  $Mg^{2+}$  n'ont pas d'effet sur la composition du mélange initial, mais bloquent la transformation de phase. Nous avons vu également que la présence de soude n'a aucun impact sur la composition du mélange initial et sur la cinétique de transformation polymorphique. Maintenant, nous nous proposons d'étudier le cas d'une précipitation simultanée de  $CaCO_3$  et de  $Mg(OH)_2$ . Pour cela, on introduit, tout comme le

rapport M, le rapport  $R = \frac{n_{OH^-}}{2n_{Mg^{2+}}}$  qui traduit la quantité de soude introduite par rapport à la

quantité de soude nécessaire à la précipitation de la totalité de  $Mg^{2+}$ . Par rapport aux

conditions de référence, 30 ppm de  $Mg^{2+}$  ont été dissout dans la saumure à purifier et on ajoute simultanément à la solution de  $Na_2CO_3$  en stoechiométrie ( $M=1$ ), 15 mL de soude 1 N pour précipiter en présence d'un excès de soude de 0,15g/L ( $R=2,4$ ).

La Figure III. 28 montre l'évolution de la composition polymorphique au cours de la précipitation simultanée en fonction de temps. Seule la fraction d'aragonite a été représentée, le complément pour atteindre 100 % étant la calcite. Sur ce graphique ont été également représentés, l'essai de référence réalisé en absence de soude et d'ions  $Mg^{2+}$  et l'essai réalisé en présence de  $Mg^{2+}$  sans soude. On peut constater que la précipitation de  $Mg(OH)_2$  n'a aucune influence sur l'étape initiale de formation des polymorphes, ce qui n'est pas surprenant car ni l'ajout de soude ni la présence de  $Mg^{2+}$  n'ont d'impact sur la formation des polymorphes. En revanche, la précipitation de  $Mg(OH)_2$  a débloquent la transformation polymorphique ralentie par la présence de  $Mg^{2+}$ . En effet, si les ions  $Mg^{2+}$  sont présents au moment de la précipitation de  $CaCO_3$ , car la précipitation de  $Mg(OH)_2$  est lente, ceux-ci ne sont plus présents au moment de la transformation de phase, car ils ont eu le temps de précipiter.

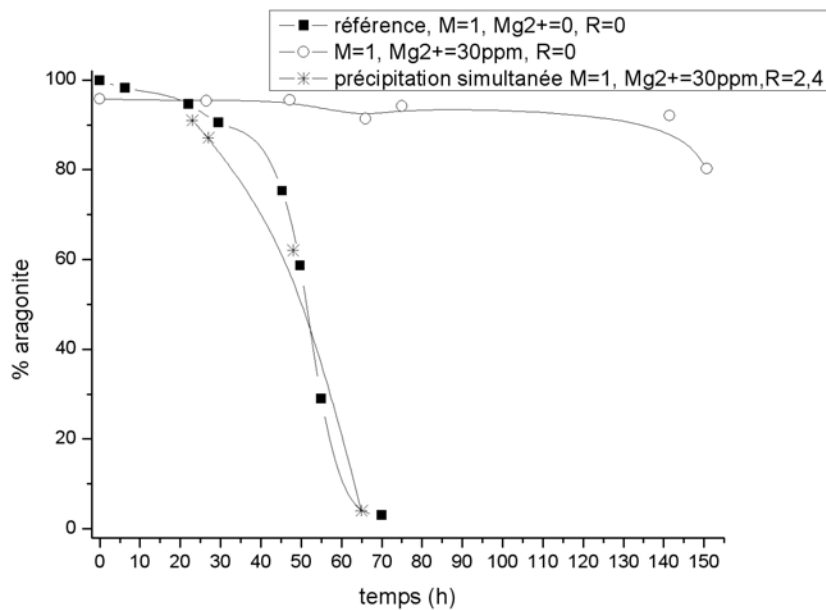


Figure III. 28 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps dans le cas d'une précipitation simultanée dans une saumure synthétique pure (mélanges binaires aragonite/calcite)

Nous nous proposons de vérifier maintenant l'effet de la précipitation simultanée sur la saumure contenant le mélange d'impuretés ( $[Mg^{2+}] = 30$  ppm,  $[Sr^{2+}] = 20$  ppm,  $[Fe^{3+}] = 0,3$  ppm,  $[SO_4^{2-}] = 5$  g/L). On procède exactement de la même manière que précédemment. On ajoute 15mL de NaOH 1N (en excès de 0,15 g/L NaOH, précipitation de  $Mg(OH)_2$ ,  $R=2,4$ ), simultanément à l'ajout de la solution de  $Na_2CO_3$  ( $M=1$ ).

La Figure III. 29 compare les évolutions de composition polymorphique au cours du temps dans la saumure synthétique contenant le mélange d'impuretés, en présence de soude ( $R=2,4$ ) et en l'absence de soude ( $R=0$ ).

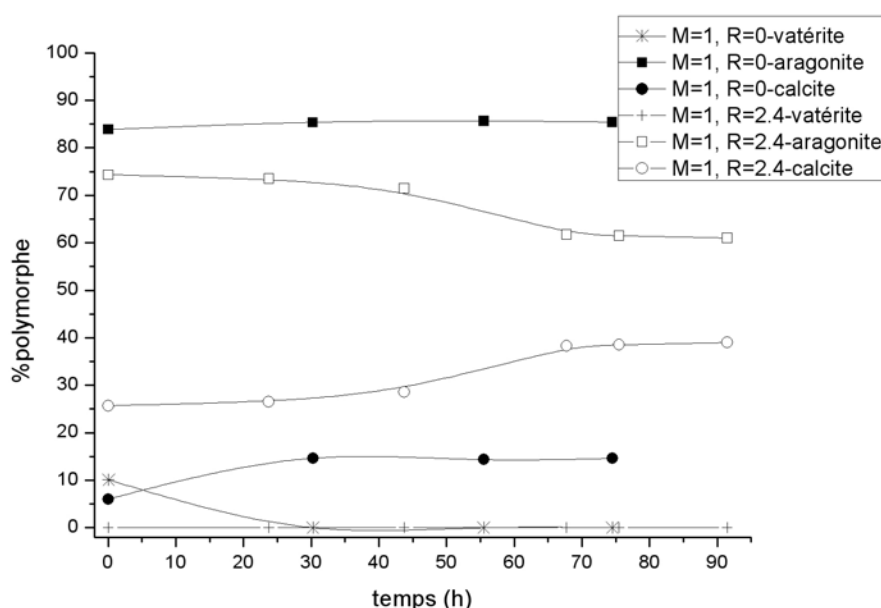


Figure III. 29 : Evolution de la composition des mélanges polymorphiques au cours du temps dans le cas d'une précipitation simultanée dans une saumure synthétique contenant un mélange d'impuretés

Dans le cas de la saumure contenant un mélange d'impuretés, la présence de soude dans le milieu a une influence sur la composition polymorphique initiale. En effet, la vatérite ne précipite plus comme dans le cas où la soude n'est pas présente. En revanche, la fraction de calcite passe de 5 % ( $R=0$ ) à 25 % ( $R=2,4$ ). Cette tendance est très différente du milieu synthétique pur où la présence de soude, avec ou sans  $Mg^{2+}$ , n'a aucun impact sur la formation du mélange initial.

D'un point de vue transformation de phase, l'aragonite commence à se dissoudre, puis à partir de 70 heures, la transformation est complètement bloquée et la composition du mélange reste

constante. Cette tendance est la même qu'en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  où l'on avait observé la dissolution de la vaterite, le début de la dissolution de l'aragonite, puis un blocage de la transformation aragonite-calcite au bout d'un certain temps.

Dans les conditions de l'essai de référence, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  bloquent la transformation aragonite-calcite mais n'affectent pas l'étape de nucléation/croissance. En revanche, la présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  a un impact sur l'étape de nucléation/croissance, bloque la transformation aragonite-calcite à partir d'un certain moment sans affecter la transformation vaterite-calcite. Maintenant, lorsque toutes les impuretés sont mélangées, un effet combinatoire des deux impuretés  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  est observé: la composition du mélange initial est modifiée probablement en raison de la présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , la transformation vaterite-calcite a lieu, mais la transformation aragonite-calcite est bloquée dès le début de l'expérience en raison des ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Enfin, quand les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont précipités par l'ajout de soude, leur effet sur la transformation aragonite-calcite est neutralisé, et c'est l'effet des ions sulfates qui reprend le dessus. On observe alors le début de la transformation aragonite-calcite mais celle-ci est aussi bloquée à partir d'un certain temps. De plus, l'ajout de soude dans la saumure avec le mélange d'impuretés modifie beaucoup la composition du mélange polymorphique initial.

ANNEXE III.10 : Cinétique de précipitation de  $Mg(OH)_2$ 

La cinétique de précipitation de  $Mg(OH)_2$  à 60 °C dans une saumure synthétique pure a été suivie par spectrophotométrie. L'évolution de l'absorbance au cours du temps est à relier à l'évolution de la turbidité du milieu et donc la cinétique de précipitation. La précipitation s'est déroulée dans un réacteur fermé parfaitement agité, comme pour le cas de l'essai de référence. La concentration initiale en ions  $Mg^{2+}$  est de 30 ppm. La soude est ajoutée en excès de 0,15 g/L par rapport aux ions  $Mg^{2+}$  ( $R=2,4$ ). La soude est ajoutée rapidement dans le réacteur et des prélèvements réguliers sont effectués, puis analysés en spectrophotométrie. L'évolution de l'absorbance au cours du temps montre que le pallier d'absorbance, caractérisant la fin de la précipitation, est atteint au bout de 30 minutes.

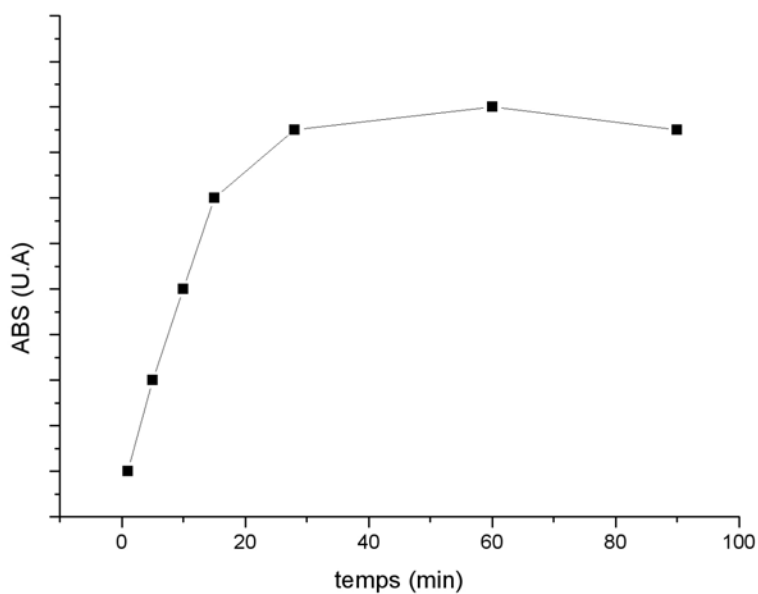


Figure III. 30 : Evolution de l'absorbance au cours de la précipitation de  $Mg(OH)_2$  à 60°C à  $R=2,4$

## ANNEXE III.11 : Prédiction de la composition polymorphique initiale à partir des cinétiques de nucléation/croissance

Le titre massique du polymorphe (j), dans le mélange polymorphique, à chaque instant t, déterminé grâce à la spectroscopie Raman, est défini comme le rapport de la masse du polymorphe (j) sur la somme de toutes les masses de chaque polymorphe.

$$w_j(t) = \frac{\phi_{v,j} \rho_{c,j} m_{3,j}(t)}{\sum_i \phi_{v,i} \rho_{c,i} m_{3,i}(t)} \quad (\text{III. 7})$$

Avec :

- $\Phi_v$  : facteur de forme volumique
- $\rho_c$  : densité des cristaux
- $m_3$  : moment d'ordre 3

Nous avons donc besoin d'exprimer le moment d'ordre 3 du polymorphe (j) pour déterminer le titre massique du polymorphe dans le mélange issu des étapes de nucléation et de croissance.

Le moment d'ordre k,  $m_k$ , est défini comme :

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L,t) dL \quad (\text{III. 8})$$

où  $n(L,t)$  correspond à la fonction densité de population de taille L à l'instant t obtenue grâce aux mesures granulométriques.

En négligeant les termes d'agglomération et de brisure des particules, le bilan de population en réacteur fermé parfaitement agité donne pour le polymorphe (j) :

$$G_j \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial t} = r_{N,j} \delta(L - L_j^*) \quad (\text{III. 9})$$

Avec :

- $G_j$  : vitesse de croissance cristalline du polymorphe (j)
- $r_{N,j}$  : vitesse de nucléation du polymorphe (j)
- $\delta$  la fonction de Dirac où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(L - L_j^*) = 1 \text{ si } L = L_j^* \\ \delta(L - L_j^*) = 0 \text{ si } L \neq L_j^* \end{array} \right\}$$

La très faible taille du nucléi  $L_j^*$  peut aussi amener à simplifier l'équation (III. 9):

$$G_j \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial t} = r_{N,j} \delta(L) \quad (\text{III. 10})$$

En multipliant l'équation (III. 9) par  $L_j^k$  et en intégrant de 0 à l'infini, on obtient le système d'équation différentiel exprimé en moments :

$$\frac{dm_{k,j}}{dt} = r_{N,j} L_j^{*k} + k G_j m_{k-1,j}$$

En considérant,  $L_j^{*k} \cong 0$ , on obtient alors le système d'équation (III. 11) pour chaque polymorphe (j) :

$$\begin{cases} \frac{dm_{0,j}}{dt} = r_{N,j} \text{ pour } k = 0 \\ \frac{dm_{k,j}}{dt} = k G_j m_{k-1,j} \text{ pour } k > 0 \end{cases} \quad (\text{III. 11})$$

Les vitesses de nucléation et de croissance cristalline s'expriment par les relations (III. 12) et (III. 13)

$$r_{N,j} = A_j \exp \left[ -\frac{B_j}{(\ln S_j)^2} \right] \quad (\text{III. 12})$$

$$G_j = k_{G_j} s_j^{g_j} \quad (\text{III. 13})$$

Avec  $S_j$  le rapport de sursaturation et  $s_j$  la sursaturation absolue s'exprimant selon (III. 14) et (III. 15) :

$$S_j = \frac{\gamma \sqrt{C_{Ca^{2+}} C_{CO_3^{2-}}}}{\sqrt{\gamma^2 C_{Ca^{2+}}^{eq} C_{CO_3^{2-}}^{eq}}} = \frac{\gamma \sqrt{C_{Ca^{2+}} C_{CO_3^{2-}}}}{\sqrt{P_{s_j}}}$$

Dans des conditions stoechiométriques :

$$C_{Ca^{2+}} = C_{CO_3^{2-}} = C$$

$$S_j = \frac{\gamma C}{\sqrt{P_{s_j}}} \quad (\text{III. 14})$$

$$s_j = \gamma (C - C_j^{eq}) = \gamma C - \sqrt{P_{s_j}} \quad (\text{III. 15})$$

En injectant les expressions de  $S_j$  et  $s_j$  dans les vitesses de nucléation et de croissance, on obtient alors les expressions (III. 16) et (III. 17).

$$r_{N,j} = A_j \exp \left[ -\frac{B_j}{\left( \ln \frac{\gamma C}{\sqrt{P_{sj}}} \right)^2} \right] = f_1(C) \quad (\text{III. 16})$$

$$G_j = k_G (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} = f_2(C) \quad (\text{III. 17})$$

Les vitesses de nucléation et de croissance ne sont fonction que de la concentration en solution. En introduisant l'expression des vitesses de nucléation et de croissance dans le système d'équation (III. 11), on obtient le système d'équations différentielles (III. 18).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_{0,j}}{dt} = A_j \exp \left[ -\frac{B_j}{\left( \ln \frac{\gamma C}{\sqrt{P_{sj}}} \right)^2} \right] \text{ pour } k = 0 \\ \frac{dm_{k,j}}{dt} = k k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{k-1,j} \text{ pour } k > 0 \end{array} \right. \quad (\text{III. 18})$$

Par ailleurs, la concentration en calcium en solution  $C$ , s'exprime par la relation (III. 19):

$$C = \text{concentration initiale} - \text{concentration en solide} = C_0 - \frac{1}{M} \sum_i \phi_{v_i} \rho_{c_i} m_{3_i} \quad (\text{III. 19})$$

Pour caractériser le moment d'ordre 3 pour chaque polymorphe  $j$ , nous devons donc résoudre simultanément trois systèmes de 4 équations différentielles reliés entre eux par l'équation (III. 19) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_{0,j}}{dt} = A_j \exp \left[ -\frac{B_j}{\left( \ln \frac{\gamma C}{\sqrt{P_{sj}}} \right)^2} \right] \\ \frac{dm_{1,j}}{dt} = k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{0,j} \\ \frac{dm_{2,j}}{dt} = 2 k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{1,j} \\ \frac{dm_{3,j}}{dt} = 3 k_{g_j} (\gamma C - \sqrt{P_{sj}})^{g_j} m_{2,j} \end{array} \right. \quad (\text{III. 20})$$

On pourra considérer  $g_j=1$  pour chaque polymorphe car la sursaturation est importante.



Pour chaque polymorphe, 5 inconnues, 2 pour  $A_j$  ( $A_{j,0}$  et  $E_{d,j}$ ),  $B_j$  et 2 pour  $k_{gj}$  ( $k_{g,0,j}$  et  $E_{g,j}$ ) sont à identifier, soit au total 15 inconnues à déterminer pour prévoir la composition polymorphique. Cette identification nécessite une étude expérimentale conséquente.

Toutefois, pour essayer de comprendre le rôle des différents paramètres (procédé et physico-chimiques) sur l'étape de nucléation/croissance des polymorphes, nous allons réaliser quelques approximations de ce système pour trouver une solution plus simple facilement exploitable.

L'évolution de la concentration en solution pendant la précipitation (Figure III. 31) peut être schématiquement divisée en deux:

- une zone qui ne consomme pas de matière correspondant à la nucléation. Pendant la nucléation, on peut donc considérer que la vitesse de croissance est nulle pendant cette période. La durée de cette période correspond au temps de nucléation  $t_N$ ,
- une zone où il a décroissance rapide de la concentration jusqu'à la concentration d'équilibre. Cette zone correspond à la croissance des particules créées pendant la première période.

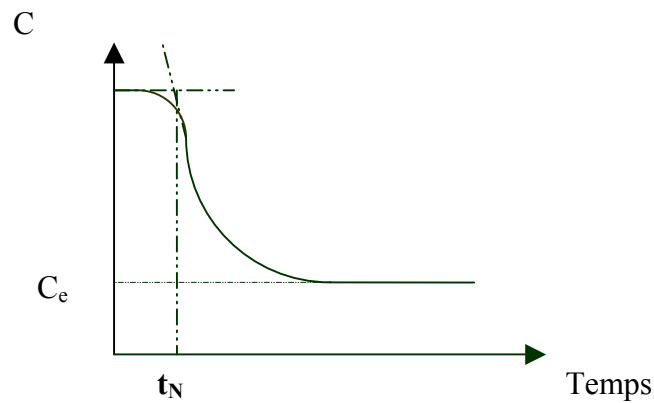


Figure III. 31 : Evolution de la concentration au cours d'une précipitation

- Dans le cas de la première période, le bilan de population s'écrit:

$$G_{j,0} \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial t} = r_{N,j,0} \delta(L) \quad (\text{III. 21})$$

De plus,

$$\begin{cases} n_j(L,0) = 0 \\ n_j(0,t) = \frac{r_{N,j,0}}{G_{j,0}} \end{cases} \quad (\text{III. 22})$$

L'utilisation de la transformée de Laplace sur ce système permet d'accéder à la solution suivante :

$$n_j(L,t) = \begin{cases} \frac{r_{N,j,0}}{G_{j,0}} \text{ pour } 0 < L \leq G_{j,0}t \\ 0 \text{ pour } L > G_{j,0}t \end{cases} \quad (\text{III. 23})$$

Cette solution permet de décomposer le moment d'ordre k en deux parties et d'obtenir:

$$m_{k,j}(t) = \int_0^\infty L^k n(L,t) dL = \int_0^{G_{j,0}t} L^k \frac{r_{N,j,0}}{G_{j,0}} dL + \int_{G_{j,0}t}^\infty L^k \cdot 0 dL = \frac{1}{k+1} r_{N,j,0} G_{j,0}^k t^{k+1} \quad (\text{III. 24})$$

Ainsi à la fin de la première période de durée  $t_N$ , on a :

$$m_{k,j}(t_N) = \frac{1}{k+1} r_{N,j,0} G_{j,0}^k t_N^{k+1} \quad (\text{III. 25})$$

Maintenant, essayons de prévoir l'allure de la distribution de taille après  $t_N$  pour **une espèce unique**.

Comme présenté sur la Figure III. 31, le temps de nucléation  $t_N$  correspond à un abaissement très faible de la concentration en solution:

$$C_0 - C_M = \alpha C_0 = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} m_3(t_N) \quad (\text{III. 26})$$

Où  $\alpha$  correspond à la fraction de diminution de concentration pendant la première période de nucléation. Conventionnellement, on accepte une concentration pratiquement constante si sa variation ne dépasse pas 5%, donc  $\alpha=0,05$ .

Avec

$$m_3(t_N) = \frac{1}{4} r_{N,0} G_0^3 t_N^4 \quad (\text{III. 27})$$

En réintroduisant l'expression du moment d'ordre 3 à l'instant  $t_N$  dans l'équation (III. 26), on trouve l'expression du temps de nucléation :

$$t_N = \left( \frac{4\alpha C_0 M_c}{\phi_v \rho_c G_0 r_{N,0}^3} \right)^{1/4} \quad (\text{III. 28})$$

Pour  $t = t_N$ , la taille moyenne en volume  $L_m$  et le coefficient de variance de la distribution CV, de l'espèce unique s'écrivent:

$$L_{4,3} = L_m = \frac{m_4(t_N)}{m_3(t_N)} = \frac{4}{5} G_0 t_N$$

et

$$CV = \sqrt{\frac{m_3(t_N)m_5(t_N)}{m_4^2(t_N)} - 1} = \frac{1}{\sqrt{24}} \approx 0,2$$

(III. 29)

Le coefficient de variance de la distribution est très faible traduisant une population issue de la nucléation très étroite. Ceci est vrai tant qu'il n'y a pas d'agglomération.

Pour  $t > t_N$ , pendant l'étape de croissance des particules, le coefficient de variance diminue encore puisque  $CV = \sigma / L_m$  et que  $L_m$  augmente. On peut donc alors approcher notre distribution de particules par un Dirac.

$$n(L, t) \cong N \delta(L - L_m) \quad (III. 30)$$

avec  $L_m$  la taille moyenne de la distribution et  $N$  le nombre de particules formées au cours de l'étape de nucléation :  $N = r_{N,0} t_N$

Pour tous les polymorphes, on peut donc écrire :

$$n_j(L, t) \cong N_j \delta(L - L_{m,j}) \quad (III. 31)$$

Le temps de nucléation représente le temps à partir duquel la concentration en solution diminue. Le temps de nucléation est donc unique, il est le même pour tous les polymorphes.

- Pour la deuxième période où  $r_{Nj} = 0$  et  $G$  varie en fonction du temps, le bilan de population donne :

$$G_j \frac{\partial n_j(L, t)}{\partial L} + \frac{\partial n_j(L, t)}{\partial t} = 0 \quad (III. 32)$$

$$n_j(L, t) = n_j(L, t_N) \quad \text{pour } t = t_N$$

En multipliant par  $L_j^k$  et en intégrant de 0 à l'infini, on obtient le système d'équation différentielles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial m_{0,j}}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial m_{k,j}}{\partial t} = k G m_{k-1,j} \\ m_{k,j}(L, t) = m_{k,j}(L, t_N) \quad \text{pour } t = t_N \end{array} \right. \quad (III. 33)$$

On obtient donc pour le moment d'ordre 3 :

$$\frac{\partial m_{3,j}}{\partial t} = 3G m_{2,j} = 3G_j N_j L_{m,j}^2 \quad (III. 34)$$

Car:

$$m_{2,j} = N_j \int_0^{\infty} L_j^2 \delta(L_j - L_{m,j}) dL_j = N_j L_{m,j}^2 \quad (\text{III. 35})$$

Comme:

$$m_{3,j} = N_j L_{m,j}^3 \Rightarrow L_{m,j} = \left( \frac{m_{3,j}}{N_j} \right)^{1/3} \quad (\text{III. 36})$$

D'où :

$$\frac{dm_{3,j}}{dt} = 3 G_j N_j \left( \frac{m_{3,j}}{N_j} \right)^{2/3} = 3 G_j N_j^{1/3} (m_{3,j})^{2/3} \quad (\text{III. 37})$$

En introduisant l'expression de la vitesse de croissance  $G_j = k_{G,j} (\gamma C - \sqrt{P_s})^{g_j}$  dans (III. 37) avec  $g_j = 1$  pour tous les polymorphes pour les fortes sursaturations :

$$\frac{dm_{3,j}}{dt} = 3 k_{G,j} N_j^{1/3} (\gamma C - \sqrt{P_s}) (m_{3,j})^{2/3} \quad (\text{III. 38})$$

De plus, à forte sursaturation  $\gamma C \gg \sqrt{P_s}$  :

$$\frac{dm_{3,j}}{dt} = 3 k_{G,j} N_j^{1/3} \gamma C (m_{3,j})^{2/3} \quad (\text{III. 39})$$

D'où l'expression (III. 40) :

$$\frac{1}{3 k_{G,j} N_j^{1/3} \gamma} \frac{dm_{3,j}}{m_{3,j}^{2/3}} = C dt \quad (\text{III. 40})$$

Après intégration de l'équation (III. 40), entre le temps de nucléation  $t_N$  et le temps écoulé jusqu'à la fin de la croissance  $t_f$ , on obtient l'expression (III. 41):

$$\frac{1}{k_{G,j} N_j^{1/3} \gamma} \left[ m_{3,j}(t_f)^{1/3} - m_{3,j}(t_N)^{1/3} \right] = \int_{t_N}^{t_f} C dt \quad (\text{III. 41})$$

Comme  $m_{3,j}(t_f) \gg m_{3,j}(t_N)$ , on peut écrire l'équation simplifiée (III. 42)

$$\frac{m_{3,j}(t_f)^{1/3}}{k_G N_j^{1/3} \gamma} = \int_{t_N}^{t_f} C dt = \text{constante (notée K)} \quad (\text{III. 42})$$

Et on arrive aux expressions du moment d'ordre 3 et du titre massique du polymorphe (j) à la fin de l'étape de nucléation/croissance :

$$m_{3,j}(t_f) = K^3 k_{G,j}^3 N_j \gamma^3 \quad (\text{III. 43})$$

Si on note  $w_{j,f}$  le titre massique du polymorphe  $j$  à la fin de l'étape de nucléation/croissance comme :

$$w_{j,f} = \frac{k_{G,j}^3 N_j \phi_{v,j} \rho_{c,j}}{\sum_{i=1}^{i=n} k_{G,i}^3 N_i \phi_{v,i} \rho_{c,i}} \quad (\text{III. 44})$$

Il vient :

$$w_j(t) = \frac{\phi_{v,j} \rho_{c,j} m_{3,j}(t)}{\sum_i \phi_{v,i} \rho_{c,i} m_{3,i}(t)} \quad (\text{III. 45})$$

Avec  $N_j = r_{N,j,0} t_N$ , l'expression du titre massique s'écrit :

$$w_{j,f} = \frac{k_{G,j}^3 r_{N,j,0} \phi_{v,j} \rho_{c,j}}{\sum_{i=1}^{i=n} k_{G,i}^3 r_{N,i,0} \phi_{v,i} \rho_{c,i}} \quad (\text{III. 46})$$

En introduisant l'expression complète de la vitesse de nucléation  $r_{N,j,0}$ :

$$r_{N,j,0} = A_j \exp\left(-\frac{B_j}{(\ln(S_{j,0}))^2}\right) \quad (\text{III. 47})$$

On obtient :

$$w_{j,f} = \frac{k_{G,j}^3 \phi_{v,j} \rho_{c,j} A_j \exp\left(-\frac{B_j}{(\ln(S_{j,0}))^2}\right)}{\sum_{i=1}^{i=n} k_{G,i}^3 \phi_{v,i} \rho_{c,i} A_i \exp\left(-\frac{B_i}{(\ln(S_{i,0}))^2}\right)} \quad (\text{III. 48})$$

En posant  $k_{G,j}^3 \phi_{v,j} \rho_{c,j} A_j = \lambda_j = \text{constante}$ , on aboutit à la relation finale (III. 49):

$$w_{j,f} = \frac{\lambda_j \exp\left(-\frac{B_j}{(\ln(S_{j,0}))^2}\right)}{\sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i \exp\left(-\frac{B_i}{(\ln(S_{i,0}))^2}\right)} \quad (\text{III. 49})$$

Ce sont les analyses par spectroscopie Raman qui nous fourniront les  $w_{j,f}$ .

Les termes  $B_j$  sont indépendants de la température. En revanche, le terme  $\lambda_j$  suit la loi d'Arrhenius, par conséquent deux paramètres sont à identifier pour déterminer ce terme. Trois inconnues sont à identifier pour chaque polymorphe, soit un total de 9 inconnues à identifier pour prévoir la composition polymorphique à l'issue de l'étape de nucléation/croissance. Ceci constitue un travail expérimental conséquent. C'est pourquoi, dans le chapitre IV, pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur la formation des polymorphes, nous adopterons une démarche expérimentale basée sur l'utilisation de plans d'expériences.

## ANNEXE III.12 : Modèle de prédiction de l'évolution de la composition polymorphique au cours du temps

L'écart entre la solubilité de la phase stable et la solubilité des phases métastables est si faible qu'il est impossible d'envisager que la nucléation de la phase stable se produise au cours de la transformation de phase. En effet, à ce niveau de sursaturation, la cinétique de nucléation de la calcite serait si lente que le processus de transformation de phase serait très long (plusieurs mois). Or, l'étude expérimentale a montré que le temps de transformation de phase est de l'ordre de 3 jours. Par conséquent, la calcite ne peut précipiter qu'à sursaturation élevée. Ces hauts niveaux de sursaturation sont rencontrés uniquement dans le milieu initial (sursaturation~100). C'est pourquoi, on suppose que le polymorphe le plus stable (calcite) se trouve dans le mélange polymorphique formé initialement et qu'il se forme en même temps que les polymorphes plus solubles (vatérite et aragonite), même si ça n'est qu'en très faible quantité. On considère alors un mécanisme de transformation de phase de type dissolution-croissance, limité par la croissance. Ainsi, le polymorphe le plus soluble nommé (1) se dissout très rapidement de façon à maintenir une sursaturation constante et alimenter la croissance des polymorphes moins solubles, nommé (j). Lorsque le mélange est ternaire, et que le polymorphe (1) (vatérite) n'arrive plus à maintenir la sursaturation constante, parce qu'il se trouve en trop faible quantité, le second polymorphe métastable (aragonite) commence à se dissoudre pour alimenter la croissance du polymorphe stable (calcite). Le polymorphe en cours de dissolution est nommé polymorphe (1). Le polymorphe en croissance est nommé (j). Pendant la dissolution du polymorphe (1), la nucléation primaire et secondaire sont considérées négligeable. Le nombre de particules  $N_j$  de chaque polymorphe (j) est constant pendant la transformation de phase, mais la taille des particules augmente grâce à la croissance.

La masse du polymorphe (j) s'exprime par l'équation (III. 50) :

$$M_j = \phi_{v,j} \rho_{c,j} m_{3,j}(t) \quad (\text{III. 50})$$

La masse de cristaux reste environ constante pendant la transformation de phase. Par conséquent, la fraction massique du polymorphe (j), déterminée par spectroscopie Raman, dans les mélanges polymorphiques à chaque instant  $t$  s'exprime par l'équation (III. 51).

$$w_j(t) = \frac{M_j}{M_{solide}} = \frac{\phi_{v,j} \rho_{c,j} m_{3,j}(t)}{M_{solide}} \quad (\text{III. 51})$$

La vitesse de nucléation étant considérée comme nulle pendant la transformation de phase, le bilan de population du polymorphe (j) prend la forme suivante:

$$G_j \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial n_j(L,t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{III. 52})$$

$$n_j(L,0) = n_{j,0}(L)$$

En multipliant l'équation (III. 52) par  $L_j^k$  et en intégrant de 0 à l'infini, on retrouve le bilan de population exprimé en moment (équation (III. 53)):

$$\begin{cases} \frac{dm_{k,j}(t)}{dt} = kG_j m_{k-1,j}(t) \\ m_{k,j}(t) = m_{k,j,0} \end{cases} \quad (\text{III. 53})$$

Si on considère la sursaturation constante,  $G_j$  est constante, la solution du système d'équation (III. 53), pour le moment d'ordre 3 s'exprime comme en (III. 54) :

$$m_{3,j}(t) = m_{3,j,0} \left( 1 + 3G_j \frac{m_{2,j,0}}{m_{3,j,0}} t + 3G_j^2 \frac{m_{1,j,0}}{m_{3,j,0}} t^2 + G_j^3 \frac{m_{0,j,0}}{m_{3,j,0}} t^3 \right) \quad (\text{III. 54})$$

Si on considère une distribution de taille de particules relativement étroite, comme c'est le cas en général pour les procédés de précipitation en réacteur fermé, le moment d'ordre k peut être approximé par une fonction de la taille moyenne  $L_{j,m}$  par la relation (III. 55).

$$m_{k,j,0} = N_j L_{j,m,0}^k \quad (\text{III. 55})$$

Ainsi, la substitution de la relation (III. 55) dans l'équation (III. 54) donne (III. 56) :

$$m_{3,j}(t) = m_{3,j,0} \left( 1 + \frac{G_j}{L_{j,m,0}} t \right)^3 \quad (\text{III. 56})$$

Ainsi, à partir des équations (III. 51) et (III. 56) une relation simple exprimant l'évolution de la fraction massique du polymorphe (j) en cours de croissance au cours du temps est obtenue:

$$w_j(t) = w_{j,0} (1 + \beta_j t)^3 \quad \text{avec} \quad \beta_j = \frac{G_j}{L_{j,m,0}} \quad (\text{III. 57})$$

Le titre massique de chaque polymorphe est donc une fonction cubique du temps. De plus, si  $\beta_j t \ll 1$ , on retrouve une variation linéaire du titre massique en fonction du temps :

$$w_j(t) = w_{j,0} (1 + 3\beta_j t) \quad (\text{III. 58})$$

La fraction massique du polymorphe (1) en cours de dissolution, sera donnée par l'expression suivante :

$$w_1(t) = 1 - \sum_{j=2}^n w_j(t) \quad (\text{III. 59})$$

## **CHAPITRE IV : PRÉCIPITATION DE $\text{CaCO}_3$ ET DE $\text{Mg}(\text{OH})_2$ DANS UNE SAUMURE INDUSTRIELLE; CONTROLE DU POLYMORPHISME EN REACTEUR FERME**

### **IV. 1. Introduction**

Grâce à l'étude préliminaire réalisée dans la saumure synthétique, les paramètres clés qui permettent de contrôler la formation des polymorphes dans le système de précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ont pu être identifiés. Ces paramètres opératoires sont la température, les concentrations en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et en  $\text{NaOH}$ , et l'ensemencement. De plus, l'étude de l'influence des impuretés sur la formation et la transformation des polymorphes, a montré que la composition des mélanges polymorphiques dépend d'interactions complexes entre les différentes impuretés et que les transformations de phase sont fortement inhibées par certaines impuretés majoritairement présentes dans la saumure industrielle. Dans ce chapitre IV, après avoir vérifié que les transformations de phases sont infiniment lentes dans la saumure industrielle, ce qui nous permettra de ne considérer que l'étape de nucléation/croissance, nous étudierons l'impact des paramètres clés sur cette première étape en vue de déterminer les conditions optimales de formation de la calcite. Cette étude en réacteur fermé permettra de définir les critères pour la transposition des résultats du réacteur fermé au réacteur à lit fluidisé.

Après avoir rappelé brièvement le mode opératoire, nous présenterons la stratégie et la méthodologie que nous adopterons pour l'étude expérimentale. L'influence des paramètres du procédé sur la formation de la calcite sera alors étudiée.

### **IV. 2. Matériels et méthodes**

Le dispositif expérimental est celui exposé dans le chapitre III. La saumure industrielle est chargée dans le réacteur thermostaté. Puis, les solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{NaOH}$  sont ajoutées rapidement dans le réacteur sous agitation. Les expériences sont menées pendant plusieurs jours afin de suivre la transformation de phase. Des prélèvements de la suspension sont



réalisés, puis analysés en spectroscopie Raman. Pour étudier la précipitation simultanée, les

rappports molaires M et R sont considérés :  $M = \frac{n_{CO_3^{2-}}}{n_{Ca^{2+}}}$ ,  $R = \frac{n_{OH^-}}{2n_{Mg^{2+}}}$

Les conditions opératoires constantes au cours de cette étude sont présentées dans le Tableau IV. 1.

Paramètres opératoires	valeur
Volume de saumure	2,5 L
Injection de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et NaOH	instantanée
Agitation	700 min <sup>-1</sup>

Tableau IV. 1 : Conditions opératoires constantes

### IV. 3. Stratégie de l'étude

Les paramètres d'étude sont la température, les concentrations en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et en NaOH, et l'ensemencement.

L'étude préliminaire en saumure synthétique a montré une très forte influence de la température sur la formation initiale des polymorphes dans le domaine 20-70 °C. Les fortes températures favorisent la formation de l'aragonite, alors que l'optimum de calcite est obtenu pour 40 °C. Sachant que les solubilités de CaCO<sub>3</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub> diminuent quand la température augmente (annexe IV.1), et que les concentrations résiduelles en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> dans le réacteur industriel doivent être faibles (<1 ppm) afin de ne pas endommager les cellules d'électrolyse, les températures supérieures à 40°C seront uniquement considérées dans cette étude (site industriel de Lavéra 57°C, site industriel de Fos sur Mer 45°C). A 30°C, par exemple, nous avons vérifié que les concentrations résiduelles en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, après précipitation en réacteur fermé, sont supérieures aux spécifications industrielles ([Ca<sup>2+</sup>] = 4 ppm et [Mg<sup>2+</sup>] = 5 ppm) pour des excès de 1,5 g/l de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0,15 g/L de NaOH (excès industriels).

Pour chacune de ces deux températures, nous étudierons l'influence des concentrations en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et en NaOH grâce à l'utilisation d'un plan d'expériences. Celui-ci permet de minimiser le nombre d'expériences et d'établir un modèle décrivant la fraction de chaque polymorphe en fonction de ces deux concentrations. Les concentrations initiales en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> dans la saumure industrielle étant constantes dans cette étude, nous considérerons les

rappports M et R, au lieu des concentrations en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH, pour simplifier l'écriture du modèle. Ce modèle sera valable uniquement dans le domaine d'étude considéré. Le plan d'expériences utilisé est un plan factoriel 3<sup>2</sup> : deux facteurs M et R et trois niveaux pour chaque facteur. Ce type de plan permet de mettre en évidence les interactions qu'il peut exister entre les deux facteurs. Les expériences du plan 3<sup>2</sup> sont définies sur la Figure IV. 1. Le niveau -1 représente la valeur minimale du facteur, +1 la valeur maximale et 0 la valeur intermédiaire. Neuf expériences sont nécessaires pour réaliser ce plan et pour établir un modèle du type :

$$\% \text{ polymorphe } j = a + b M + c R + d MR + e M^2 + f R^2$$

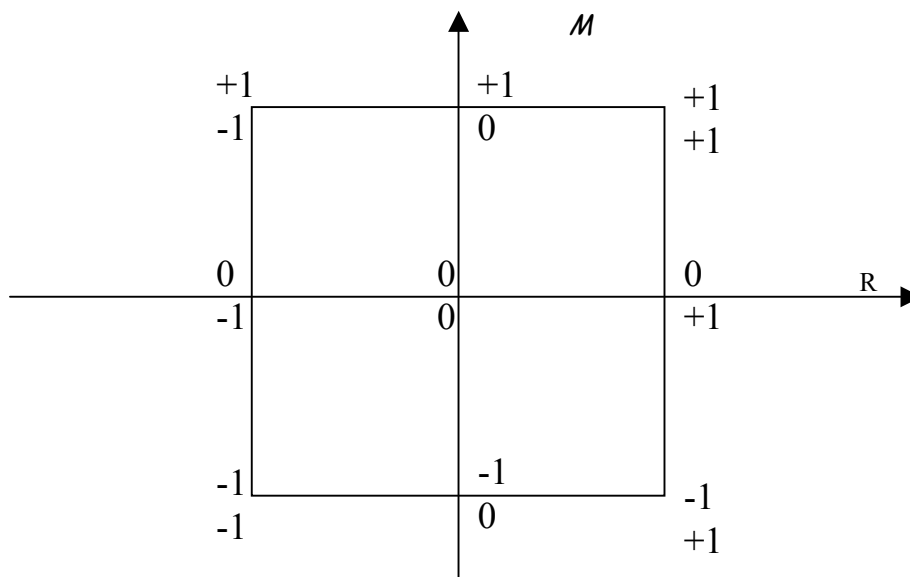


Figure IV. 1: Représentation du plan factoriel 3<sup>2</sup>

Les paramètres température et ensemencement ne seront pas intégrés dans ce plan afin de faciliter l'interprétation des résultats. Nous étudierons donc séparément l'influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes pour chaque température, afin de pouvoir répondre aux deux questions suivantes. Est-t-il possible d'orienter la nucléation de la calcite en réalisant un ensemencement en calcite? Comment réagit le système polymorphique si des cristaux d'aragonite sont présents dans le réacteur?

Pour chaque température (60 °C et 40 °C), nous étudierons donc l'influence des rapports M et R et l'influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes.

## IV. 4. Etude de la précipitation simultanée à 60°C

### IV. 4.1. Influence des rapports M et R sur la formation des polymorphes

Pour cette étude, les bornes du plan d'expériences sont précisées dans le Tableau IV. 2. La saumure industrielle utilisée dans cette étude contient initialement de 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ . Le domaine de variation des facteurs M et R a été restreint afin de ne pas s'éloigner des conditions industrielles et de bien identifier les éventuels extrema locaux. Les valeurs de M sont comprises entre 0,8 et 1,2 permettant d'étudier la sous-stoechiométrie, la stoechiométrie et l'excès en carbonate par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Les valeurs de R sont comprises entre 1 et 1,92, ce qui permet d'explorer la stoechiométrie et l'excès de soude par rapport aux ions  $\text{Mg}^{2+}$ .

	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>
<b>M</b>	0,8	1	1,2
<i>excès <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> g/L</i>	-	-	0,8
<b>R</b>	1	1,46	1,92
<i>excès <math>\text{NaOH}</math> g/L</i>	-	0,075	0,15

Tableau IV. 2 : Bornes d'étude du 1<sup>er</sup> plan d'expériences à 60 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

La Figure IV. 2 présente un suivi de la transformation de phase représentatif de l'ensemble des essais.

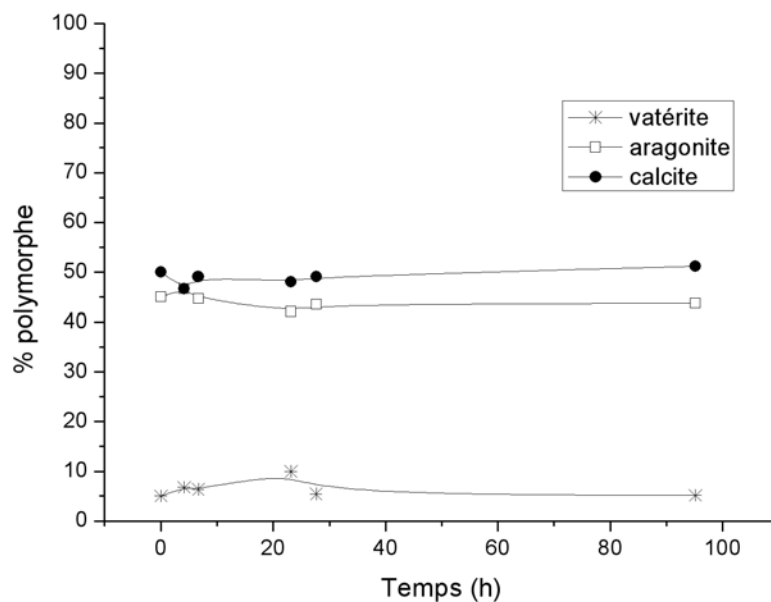


Figure IV. 2 : Evolution de la composition polymorphique au cours du temps à 60°C pour  $M=0,8$  et  $R=1,46$  (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

On peut constater que la transformation de phase est infiniment lente. C'est pourquoi, nous ne considérerons désormais plus que l'étape de nucléation/croissance dans la suite de l'étude. Le plan d'expériences a donc été exploité uniquement à partir des échantillons prélevés deux minutes après l'introduction de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH afin de rendre compte de l'influence des paramètres opératoires sur la composition polymorphique initiale (à l'issue de l'étape de nucléation/croissance). Les résultats bruts des neuf expériences du plan sont présentés dans le Tableau IV. 3 .

<i>M</i>	<i>R</i>	% <i>calcite</i>	% <i>aragonite</i>	% <i>vatérite</i>
1	1	20	79	1
1	-1	5	93	2
0	1	11	85	4
-1	0	50	45	5
-1	-1	22	72	6
0	0	10	85	5
0	-1	7	92	1
-1	1	58	36	6
<b>1</b>	0	4	93	3

Tableau IV. 3 : Résultats bruts du 1<sup>er</sup> plan d'expériences à 60 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

Le Tableau IV. 3 montre que les mélanges sont composés des trois polymorphes, avec une forte majorité d'aragonite et de calcite. La fraction de vatérite est assez faible (< 6%) et varie très peu en fonction des rapports M et R. Nous considérerons pour la suite de l'étude cette fraction négligeable. Les fractions d'aragonite et de calcite varient significativement avec M et R. Ce résultat met en évidence le fait que la saumure industrielle se comporte différemment de la saumure synthétique vis-à-vis de la variation de ces deux paramètres. Ces résultats permettent de tracer deux nappes expérimentales à trois dimensions représentant la fraction de calcite et d'aragonite en fonction des rapports M et R. Ces représentations graphiques sont présentées sur la Figure IV. 3 pour la calcite et sur la Figure IV. 4 pour l'aragonite. Ces nappes montrent une grande sensibilité de la composition polymorphique vis à vis du rapport M. L'influence du rapport R est beaucoup moins marquée. L'aragonite domine sur la grande majorité du domaine étudié et la fraction d'aragonite augmente d'autant plus que le rapport M est important. Cette tendance est légèrement plus marquée à faible valeur de R. Le titre d'aragonite atteint un plateau avec une fraction égale à 90 % à partir de M=1. La fraction de calcite augmente quand M diminue et atteint une valeur significative pour M=0,8 et R=1,92.

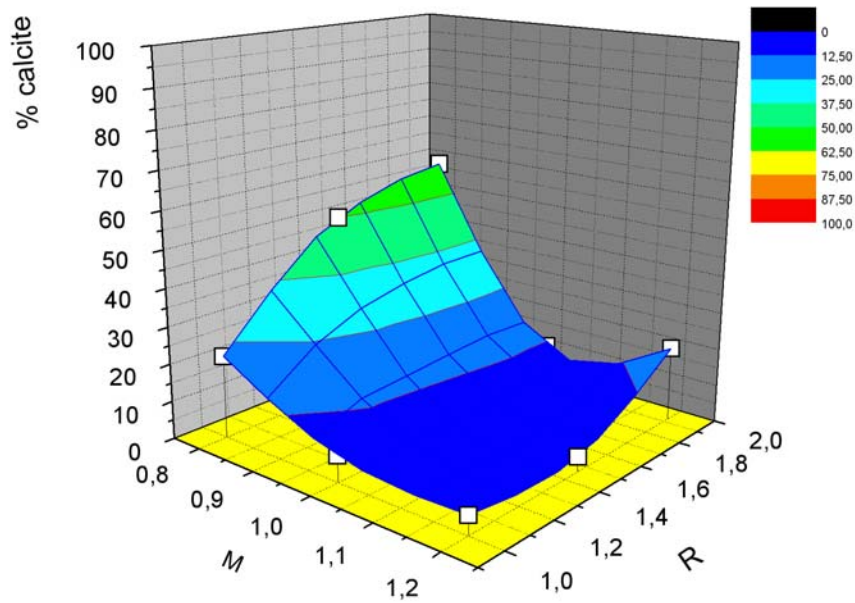


Figure IV. 3 : Evolution de la fraction de calcite en fonction de M et R à 60 °C- 1<sup>er</sup> plan d'expériences (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ )

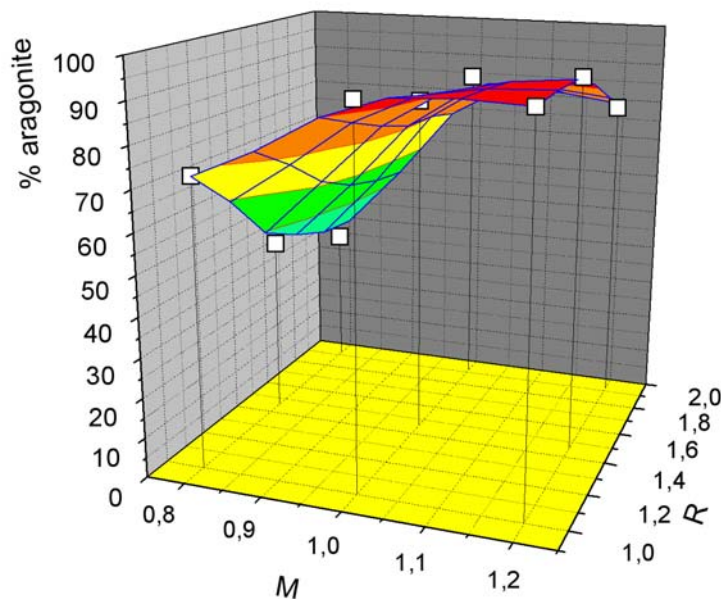


Figure IV. 4 : Evolution de la fraction d'aragonite en fonction de M et R à 60 °C- 1<sup>er</sup> plan d'expériences (saumure contenant initialement 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

La représentation des résultats bruts par une équation du second degré grâce à l'utilisation du logiciel Minitab permet d'établir un modèle de prédiction de la fraction massique d'aragonite et de calcite en fonction de M et de R (valable pour  $0,8 < M < 1,2$  et  $1 < R < 1,92$ ).

$$\% \text{ calcite} = 402 + 88 R - 859 M - 57,1 M R - 3,9 R^2 + 429 M^2 \quad r^2=0,91$$

$$\% \text{ aragonite} = -313 - 106 R + 889 M + 59,8 M R + 8,7 R^2 - 442 M^2 \quad r^2=0,95$$

Les modèles peuvent être également exprimés en fonction des concentrations de [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] et [NaOH] (voir annexe IV.2). Les valeurs des coefficients du modèle confirment une très forte influence de M, une influence moindre du rapport R sur la formation des polymorphes et une faible interaction entre les deux paramètres. Ces équations sont valables uniquement dans le domaine d'étude (Tableau IV. 2) et l'extrapolation de celles-ci en dehors du domaine d'étude est une source possible d'erreur. C'est pourquoi, nous avons voulu vérifier expérimentalement, à R constant, si la fraction de calcite continue à augmenter quand M devient inférieur à 0,8 en réalisant deux points supplémentaires. Les résultats des points supplémentaires réalisés sont présentés dans le Tableau IV. 4 :

<b>M</b>	<b>R</b>	<b>% aragonite</b>	<b>% calcite</b>
0,6	1,92	25	75
0,5	1,92	0	100

Tableau IV. 4 : Résultats supplémentaires au plan d'expériences à 60 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm de Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

Ces points montrent qu'en diminuant davantage le rapport M, la proportion de calcite continue à augmenter jusqu'à l'obtention de calcite pure pour M=0,5 et R=1,92. La forte sous-stoechiométrie en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est favorable à la formation de la calcite. Or, dans le procédé industriel, les précipitations de CaCO<sub>3</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub> sont réalisées en fort excès des deux réactifs (1,25<M<1,4 et 1,92<R<2,21) de façon à diminuer les teneurs résiduelles en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> au plus bas. Nous avons montré, dans cette étude, que des excès en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et en NaOH sont favorables à l'aragonite, mais ce résultat est valable uniquement dans le domaine du plan d'expériences et les bornes supérieures étudiées sont M=1,2 et R=1,92. Nous allons vérifier si cette tendance est également valable dans le domaine des excès industriels en réalisant un nouveau plan d'expériences 3<sup>2</sup>. La procédure utilisée est la même que précédemment. Le domaine d'étude ainsi que les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 5 et le Tableau IV. 6 :

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>M</b>	1,2	1,4	1,6
<i>excès Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> g/L</i>	0,8	1,6	2,4
<b>R</b>	1,92	2,21	2,5
<i>excès NaOH g/L</i>	0,15	0,2	0,25

Tableau IV. 5 : Bornes d'étude du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 60°C (saumure contenant initialement 1510 ppm de Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

<i>M</i>	<i>R</i>	% calcite	% aragonite	% vatérite
1	1	1	99	0
1	-1	2	98	0
0	1	2	98	0
-1	0	6	94	0
-1	-1	20	79	1
0	0	7	93	0
0	-1	6	94	0
-1	1	5	95	0
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>6</b>	<b>94</b>	<b>0</b>

Tableau IV. 6 : Résultats bruts du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 60 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

La synthèse de l'ensemble des résultats des deux plans d'expériences et des points supplémentaires permet de retracer les nappes représentant la fraction massique de calcite (Figure IV. 5) et d'aragonite (Figure IV. 7) en fonction de *M* et de *R*, dont les courbes de niveau iso-pourcentage sont présentées sur la Figure IV. 6 et la Figure IV. 8 respectivement. Les zones bleues correspondent au domaine industriel. Ces figures montrent que dans le domaine des conditions industrielles ( $M > 1,2$  et  $R > 1,92$ ), l'aragonite est la forme obtenue majoritairement avec un titre massique supérieur à 90%.

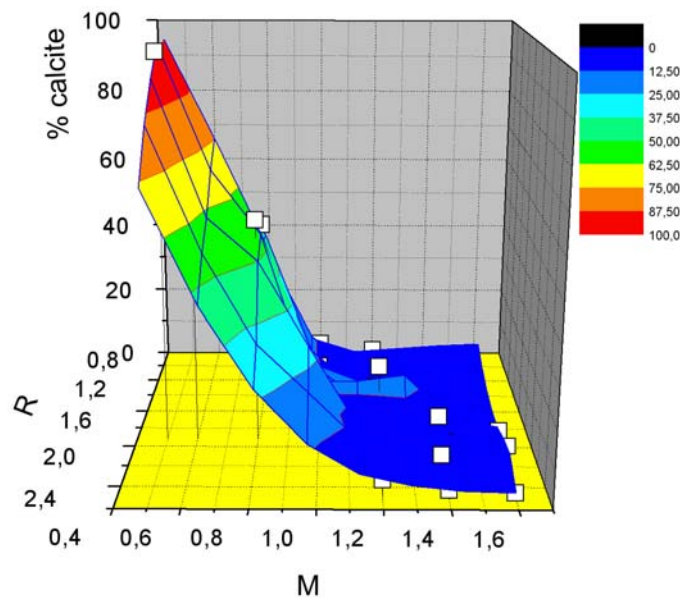


Figure IV. 5 : Evolution de la fraction de calcite en fonction de *M* et *R* à 60°C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

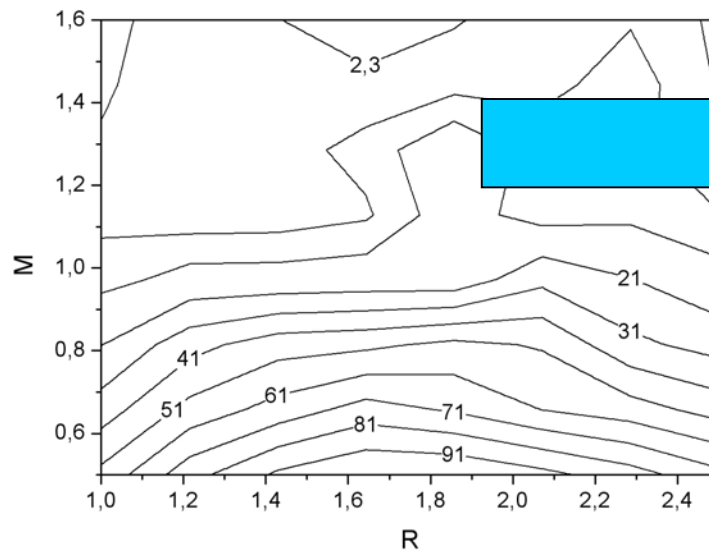


Figure IV. 6 : Courbes iso-pourcentage de calcite en fonction de M et R à 60°C (composition saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ ). La zone bleue correspond au domaine industriel.

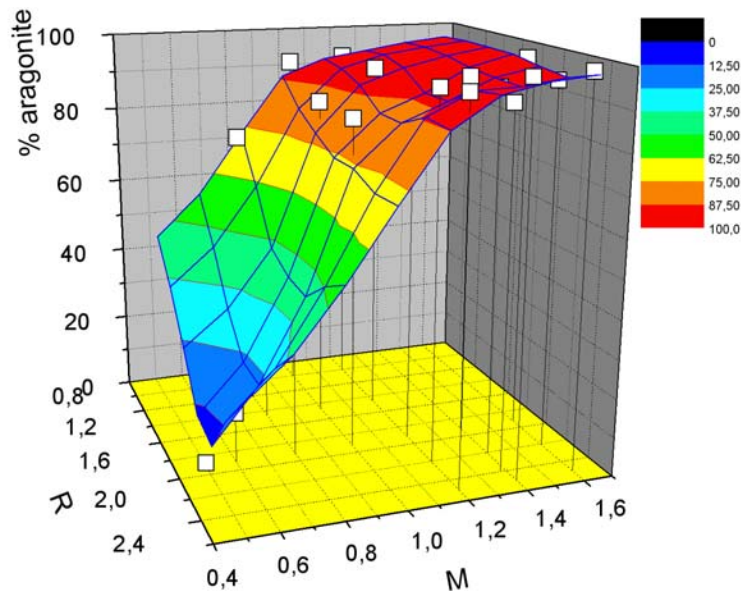


Figure IV. 7 : Evolution de la fraction d'aragonite en fonction de M et R à 60°C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )



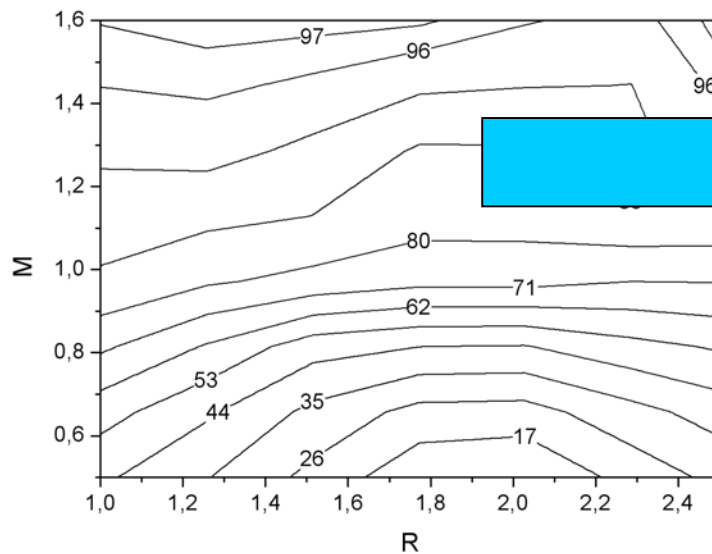


Figure IV. 8 : Courbes iso-pourcentage d'aragonite en fonction de M et R à 60°C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ ). La zone bleue correspond au domaine industriel

L'étude de l'influence des rapports M et R sur la composition polymorphique initiale via l'utilisation de deux plans d'expériences a permis de construire des domaines de prédominance des polymorphes en fonction de ces deux rapports. Dans ces expériences, nous avons identifié le rapport M comme étant un paramètre critique qui modifie profondément la composition polymorphique. Cette forte influence peut s'expliquer par les charges de surface qui changent avec le rapport M et qui peuvent influencer les cinétiques de nucléation des polymorphes. La calcite précipite en condition sous-stoechiométrique, impliquant une purification partielle de la saumure alors que les forts excès de réactifs, utilisés dans le procédé industriel afin de viser une très faible teneur résiduelle en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , conduisent à la précipitation de l'aragonite. Comment peut-on alors obtenir de la calcite et viser une bonne qualité d'épuration?

Nous avons mis en évidence, dans le chapitre III, le pouvoir d'ensemencement de la calcite dans la saumure synthétique. L'ajout de semences de calcite dans la saumure industrielle favorise-t-il la formation de calcite quel que soit le rapport M ? Autrement dit, la calcite peut-elle précipiter dans le domaine des excès industriels en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en présence de semences de calcite ? De la même manière, quel est l'impact de la présence d'aragonite dans le réacteur sur la formation des polymorphes ? Nous nous proposons de répondre à ces questions dans le paragraphe suivant.

#### IV. 4. 2. Influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes

L'impact de l'ensemencement en calcite d'une part et en aragonite d'autre part sur la composition polymorphique initiale pour différentes valeurs de M est étudié ici. Dans ces expériences, le rapport R est fixé à 2,21 (excès 0,2 g/L NaOH). Le protocole de synthèse des semences est présenté en annexe IV. 2. La concentration en semences ajoutées est de 1 g/L, correspondant à environ 1/3 de la masse totale précipitée. La quantité de semences doit être importante afin d'être le plus représentatif possible des conditions de précipitation en réacteur à lit fluidisé où la concentration en solide est importante. Elle est toutefois limitée à 1/3 afin de pouvoir distinguer par spectroscopie Raman la quantité précipitée de la quantité de semences. Les semences sont mises en suspension dans la saumure industrielle à 60 °C une heure avant l'introduction des réactifs. La Figure IV. 9 compare par rapport à un essai sans ensemencement, la fraction de calcite formée, après correction de la quantité de semences introduite, pour différentes valeurs de M (R=2,21 fixé), dans le cas où l'ensemencement est réalisé en calcite ou en aragonite. Les mélanges sont binaires (aragonite/calcite), il est par conséquent aisé de déduire la fraction d'aragonite.

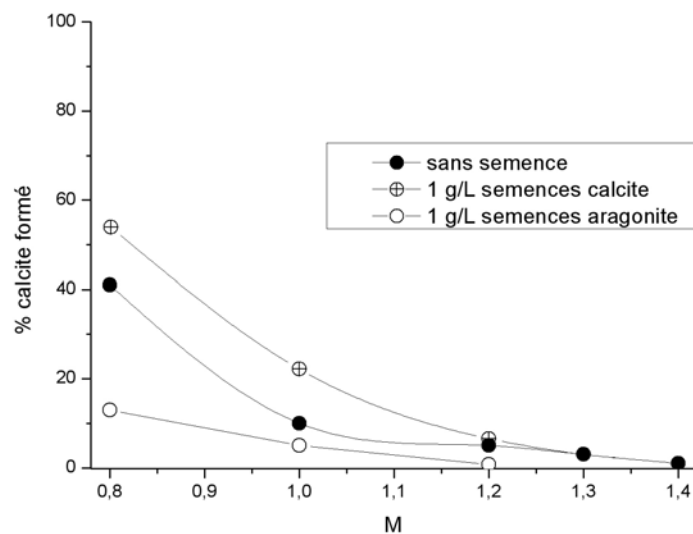


Figure IV. 9 : Influence de l'ensemencement sur la fraction de calcite formée en fonction de M à 60°C (R=2,21) (mélange aragonite/calcite) (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

L'ajout de semences de calcite favorise la formation de calcite, tant que M est inférieur à 1,2. Quand M est supérieur à 1,2, l'ajout de semences de calcite n'a plus d'effet sur la fraction de calcite formée et la forme aragonite domine. Il sera donc impossible d'obtenir la calcite dans

les conditions industrielles ( $M > 1,2$ ) en ajoutant des semences de calcite. Cependant, pour  $M < 1,2$  l'ensemencement en calcite ne permet pas d'augmenter considérablement la fraction de calcite dans le mélange.

En ce qui concerne l'ensemencement en aragonite, on peut constater que la formation d'aragonite est favorisée dans tout le domaine d'étude. Il aurait aussi été intéressant d'étudier l'influence de l'ensemencement en aragonite dans des conditions où la calcite pure précipite ( $M = 0,5$ ), afin de mieux estimer son pouvoir d'ensemencement et comparer les pouvoirs d'ensemencement des deux polymorphes. Cependant, d'après Andritsos et Karabelas (2003), le pouvoir d'ensemencement de l'aragonite est supérieur à celui de la calcite, en raison de sa surface spécifique plus importante.

L'étude en réacteur fermé à 60 °C montre que la seule façon de précipiter la calcite pure est de se placer en forte sous-stoechiométrie de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La valeur critique de  $M$  qui fait basculer la calcite pure à un mélange contenant moins de 95 % de calcite est  $M = 0,5$ . Cette valeur critique a été déterminée à partir d'expériences réalisées dans une saumure constituée de 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et de 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . Une inconnue demeure : ces rapports limites varient-ils lorsque la composition initiale de la saumure varie ?

#### IV. 4. 3. Influence de la concentration initiale en calcium sur la formation des polymorphes

Nous nous proposons ici d'étudier l'influence du rapport  $M$  (à  $R$  constant) pour différentes compositions initiales de saumures. Dans cette étude, nous avons fait varier artificiellement la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de 1600 ppm à 1200 ppm. Pour ce faire, à partir d'une saumure industrielle composée de 1600 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 35 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ , des dilutions avec une saumure synthétique contenant uniquement 300 g/L de  $\text{NaCl}$  ont été réalisées. Chaque saumure a été ensuite dopée en ions  $\text{Mg}^{2+}$  de façon à obtenir une concentration constante de 50 ppm. Cette valeur correspond à la concentration maximale rencontrée dans les saumures industrielles et représente une condition défavorable pour la formation de la calcite car les ions  $\text{Mg}^{2+}$  favorisent la formation d'aragonite (chapitre I). Les solutions de carbonate de sodium et de soude sont ajoutées simultanément, la soude étant ajoutée de façon à maintenir un excès constant de 0,15 g/L ( $R = 1,92$ ).

La Figure IV. 10 représente la fraction de calcite formée en fonction du rapport  $M$  pour différentes saumures. Les mélanges polymorphiques obtenus sont binaires (aragonite/calcite),

donc pour une fraction de calcite affichée, la fraction d'aragonite dans le mélange s'en déduit aisément. Les points extraits de la nappe en 3D (Figure IV. 5) réalisée dans une saumure composée de 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$  ont également été représentés. Cette figure peut également être représentée en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au lieu du rapport M comme présentée dans l'annexe IV.2.

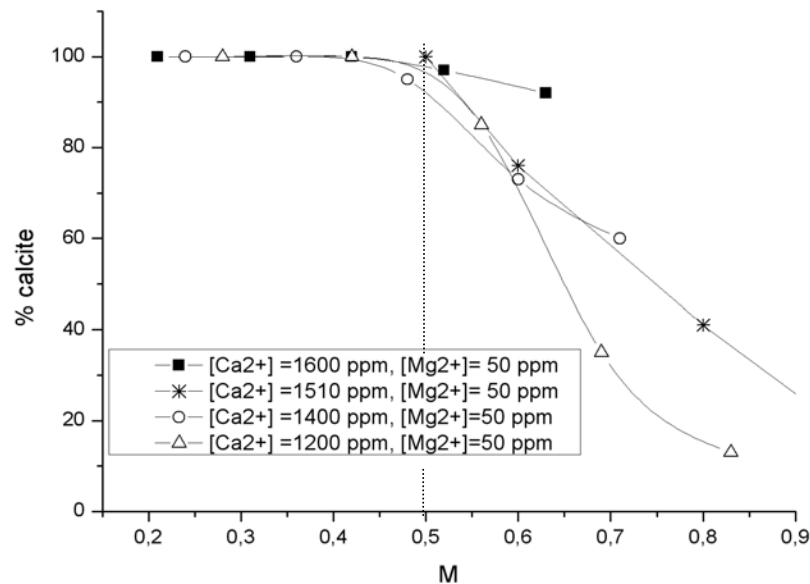


Figure IV. 10 : Evolution de la fraction de calcite formée (mélange aragonite/calcite) en fonction de M pour différentes compositions initiales de saumure à 60 °C

Quelle que soit la composition initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  (entre 1200 et 1600 ppm) de la saumure, l'allure des courbes représentant la fraction de calcite formée en fonction de M à R constant est identique. Plus le rapport M augmente, plus la fraction de calcite formée diminue et ceci d'autant plus rapidement que la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure est faible. Quelle que soit la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, le rapport critique, pour lequel le mélange initial formé passe de la calcite pure à un mélange contenant moins de 95 % de calcite, est sensiblement compris entre 0,5 et 0,6. Ainsi, l'adoption d'un rapport maximal de  $M=0,5$  assure la précipitation de la calcite pure quelle que soit la composition initiale de la saumure.

#### IV. 4. 4. Critère de transposition au réacteur continu à lit fluidisé à 60 °C

A 60 °C, l'étude en réacteur fermé a mis en évidence que le paramètre critique qui fait basculer le mélange polymorphique initial d'aragonite en calcite pure est la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  intervenant dans le rapport M. Ce résultat est conforme à ceux rapportés par Swinney

et al. (1982). Le rapport R présente, quant à lui, un impact beaucoup moins significatif sur la composition polymorphique. Quelle que soit la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, la formation de calcite pure nécessite l'adoption d'une forte sous-stoechiométrie en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , avec un rapport M au maximum égal à 0,5, ce qui implique une purification partielle de la saumure pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, un ensemencement en calcite ne permet pas de précipiter la calcite pure à un rapport M significativement plus important.

Dans le procédé industriel, où la purification a lieu en présence d'un excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  afin d'abaisser la concentration résiduelle en  $\text{Ca}^{2+}$  en dessous de 1 ppm, on peut s'attendre à obtenir de l'aragonite majoritairement. En effet, la formation de calcite pure implique de ne pas dépasser le rapport M critique. Par conséquent, pour viser la calcite avec un excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nous avons envisagé un système à double alimentation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le réacteur à lit fluidisé. A cet effet, nous proposons une première alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en sous-stoechiométrie en fond de colonne pour épurer partiellement la saumure. Le respect du rapport M critique ( $M=0,5$ ) en fond de colonne doit permettre de précipiter la calcite. Une seconde alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en milieu de colonne vient compléter l'épuration par croissance et agglomération des cristaux de calcite formés en fond de colonne. Cette configuration sera testée dans le chapitre V.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'effet de la température sur la formation de la calcite.

## **IV. 5. Etude de la précipitation simultanée à 40 °C**

Tout comme à 60°C, nous allons étudier l'influence des rapports M et R et de l'ensemencement sur la formation des polymorphes à 40 °C afin de définir les conditions optimales de précipitation de la calcite à cette température.

### **IV. 5. 1. Influence des rapports M et R sur la formation des polymorphes**

La démarche suivie pour étudier l'influence de M et de R sur la composition polymorphique est la même qu'à 60°C. Aussi, deux plans d'expériences ont été réalisés. Les domaines de variation des rapports M et R sont les mêmes qu'au paragraphe IV.4.1 (voir annexe IV.3) :

- $0,8 < M < 1,2$ ,  $1 < R < 1,92$  pour le premier plan d'expériences,
- $1,2 < M < 1,6$ ,  $1,92 < R < 2,5$  pour le second plan d'expériences.

La saumure industrielle utilisée est la même que précédemment. Elle contient initialement 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . Seule la première étape de nucléation/croissance a été considérée dans cette étude, car les cinétiques de transformation de phase à 40 °C sont lentes comme le montre l'annexe IV.3. Les résultats bruts de ces deux plans d'expériences, ainsi que les résultats intermédiaires obtenus, sont présentés en annexe IV.3.

La température de 40 °C conduit à la formation des trois polymorphes, dont les fractions massiques varient considérablement en fonction des conditions opératoires. La synthèse de l'ensemble des résultats des deux plans d'expériences permet de construire les courbes en trois dimensions représentant la fraction massique de calcite (Figure IV. 11), d'aragonite (Figure IV. 13) et de vaterite (Figure IV. 15) en fonction de M et de R dont les courbes de niveau sont présentées sur la Figure IV. 12, la Figure IV.14 et la Figure IV. 16 respectivement. Les zones bleues délimitent le domaine industriel.

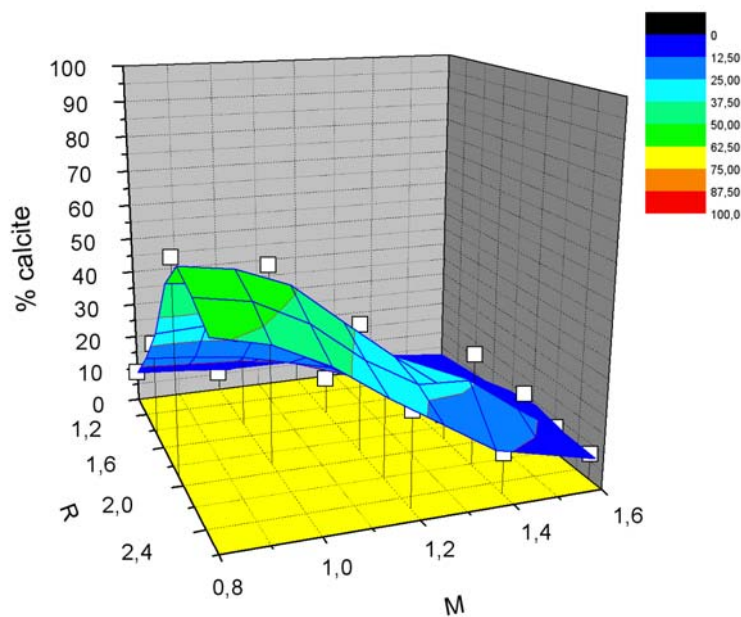


Figure IV. 11 : Evolution de la fraction de calcite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

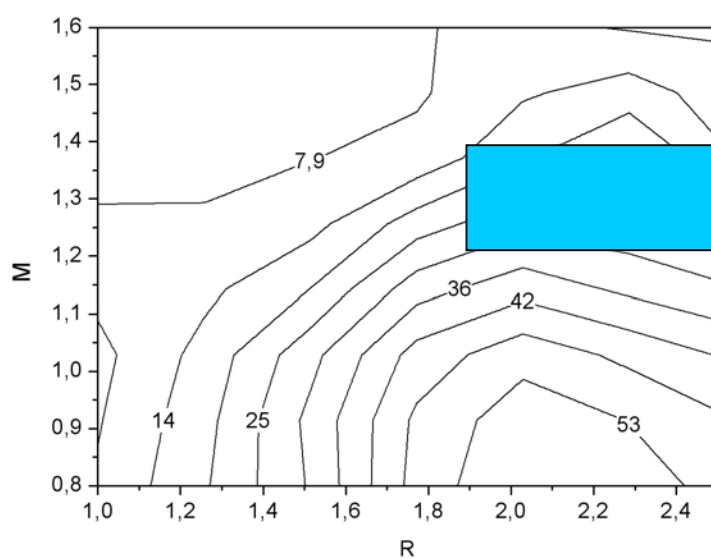


Figure IV. 12 : Courbes iso-pourcentage de calcite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement : 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

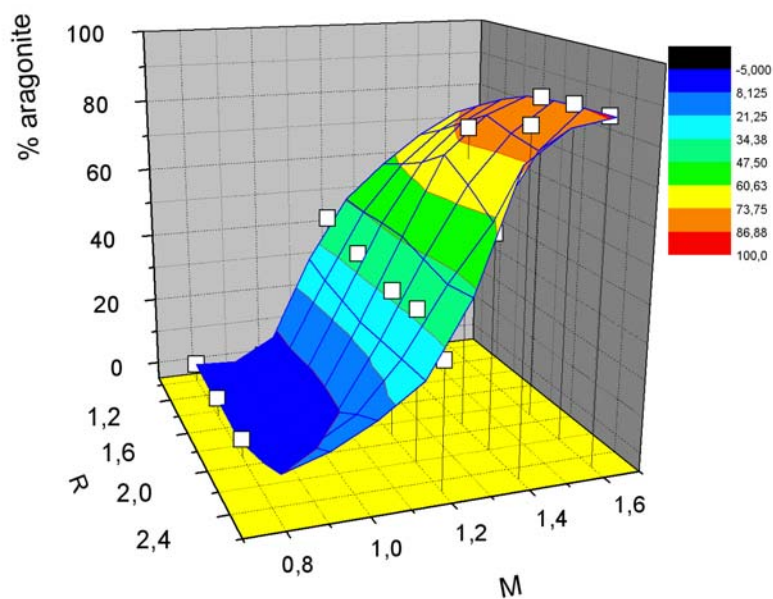


Figure IV. 13 : Evolution de la fraction d'aragonite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

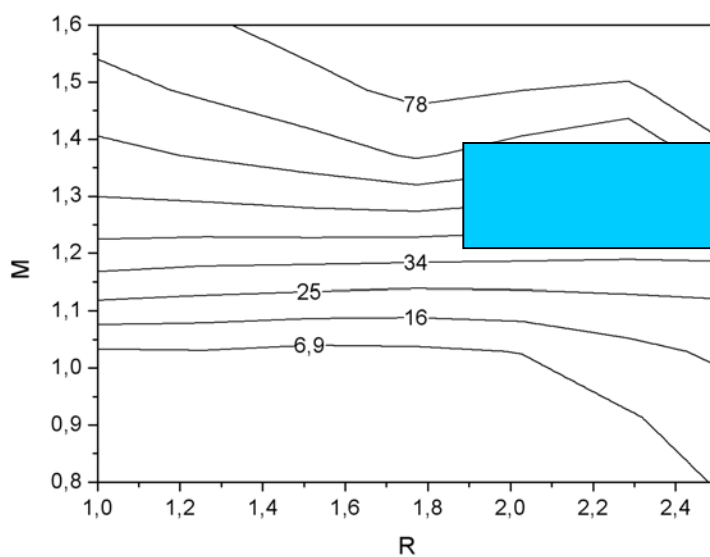


Figure IV. 14 : Courbes iso-pourcentage d'aragonite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

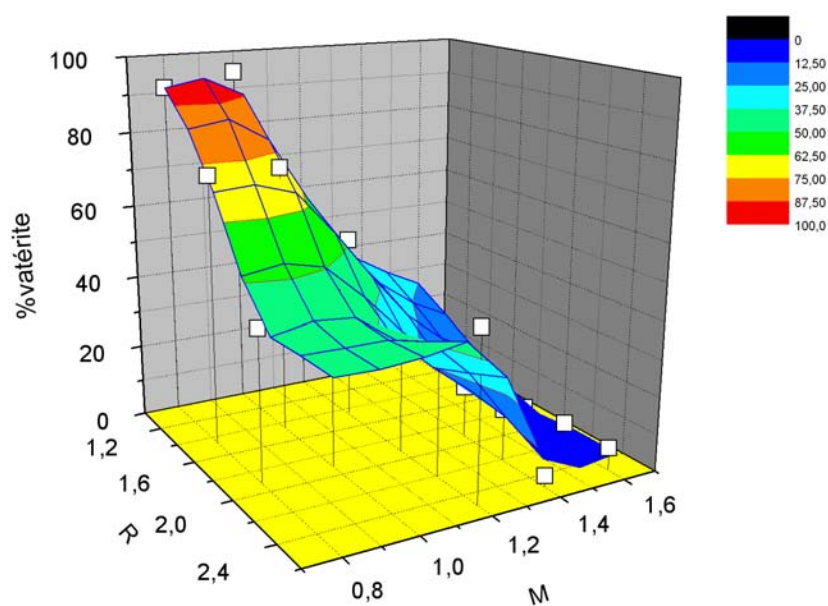


Figure IV. 15 : Evolution de la fraction de vaterite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )



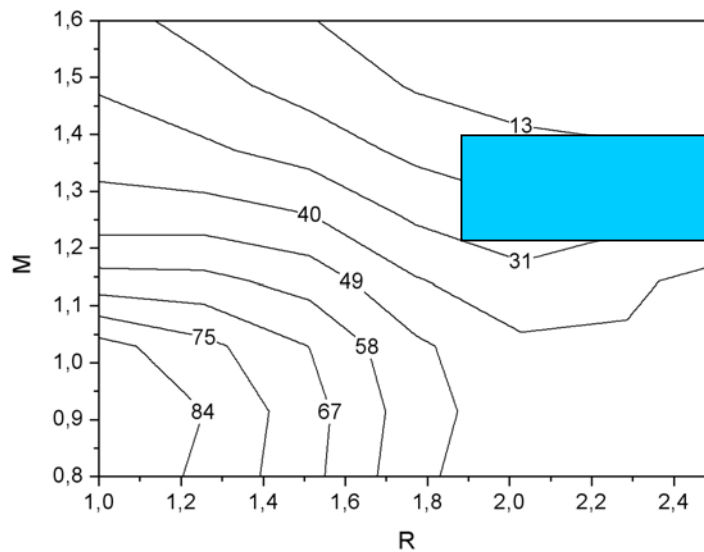


Figure IV. 16 : Courbes iso-pourcentage de vaterite en fonction de M et R à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

Comme à 60 °C, les courbes en 3D montrent une très forte influence du rapport M sur la composition polymorphique initiale. En revanche, le rapport R présente un impact plus significatif qu'à 60 °C. La fraction d'aragonite augmente quand M augmente mais, contrairement à la température de 60 °C, l'aragonite ne domine plus sur l'ensemble du domaine étudié. En effet, si celle-ci est la forme dominante pour  $M > 1,2$ , le domaine  $M < 1,2$  est partagé entre la vaterite majoritairement et la calcite. Dans ce domaine ( $M < 1,2$ ), la fraction de vaterite augmente quand M et R diminuent et atteint 90-95 % pour  $0,8 < M < 1$  et  $R = 1$ , alors que la fraction de calcite augmente quand M diminue et quand R augmente. L'optimum de calcite est de 59 % pour  $M = 0,8$  et  $R = 1,92$ .

Nous avons vérifié ensuite si la fraction de calcite continue à augmenter dans le domaine  $M < 0,8$  en réalisant des points supplémentaires. Cependant, la saumure industrielle utilisée pour réaliser les points supplémentaires n'est pas la même que celle utilisée pour réaliser les plans d'expériences. La nouvelle saumure est composée de 1600 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et de 35 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . Pour ne pas refaire la totalité des essais des plans d'expériences, nous avons vérifié que les domaines de prédominance des polymorphes en fonction de M, observés sur les nappes sont environ conservés quelle que soit la composition initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  de la saumure. Nous avons alors étudié d'une part l'influence de M, à R constant, et d'autre part l'influence de R, à M constant, sur la composition des mélanges polymorphiques initiaux. Dans la première étude, le rapport R est fixé à 2,3 (excès de 0,15 g/L de NaOH) et nous avons fait

varier M de 0,6 à 1,35. La Figure IV. 17 montre que l'aragonite est la forme prédominante pour les plus fortes valeurs de M ( $M > 1,2$ ) alors que la calcite domine pour les faibles valeurs de M ( $M < 0,8$ ). L'extrapolation de la courbe montre que la précipitation de calcite nécessiterait l'adoption d'un rapport  $M < 0,6$ . Pour des valeurs intermédiaires de M ( $0,8 < M < 1,2$ ), la forme vaterite est la phase majoritaire. Cette tendance est la même que celle observée dans la saumure précédente.

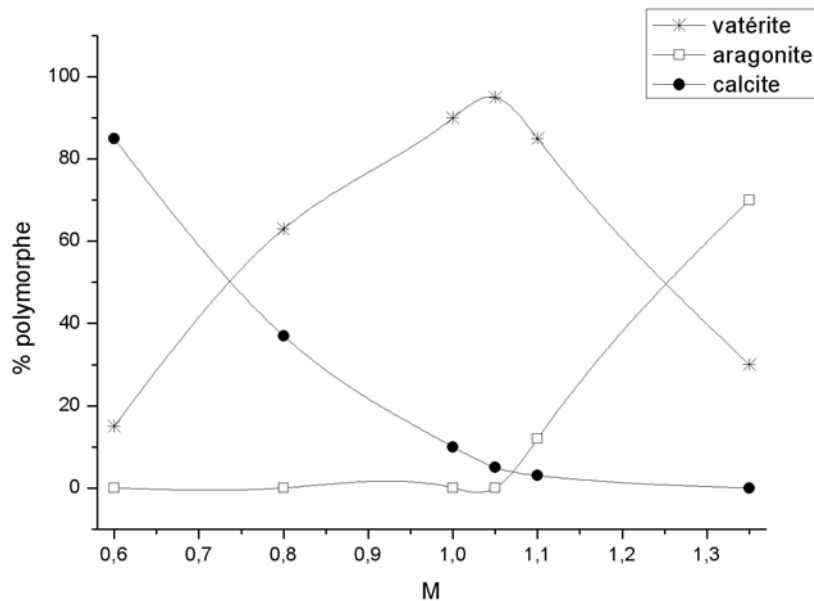


Figure IV. 17 : Influence de M ( $R = 2,3$ , excès  $0,15 \text{ g/L NaOH}$ ) sur la composition polymorphe à  $40 \text{ °C}$  (saumure contenant initialement  $1600 \text{ ppm Ca}^{2+}$  et  $35 \text{ ppm Mg}^{2+}$ )

Dans la seconde étude, le rapport M est fixé à 1 et nous avons fait varier le rapport R de 0 à 2,5. La Figure IV. 18 présente la composition des mélanges polymorphiques formés en fonction de R. Pour  $M=1$ , les mélanges sont binaires vaterite/calcite avec une majorité de vaterite. Le rapport R a un faible impact sur la formation des polymorphes. La fraction de vaterite est légèrement plus importante à  $R=0$  qu'à  $R>0$ . La nouvelle saumure ( $1600 \text{ ppm de Ca}^{2+}$  et  $35 \text{ ppm de Mg}^{2+}$ ) semble plus favorable à la précipitation de la vaterite que la première ( $1510 \text{ ppm de Ca}^{2+}$  et  $50 \text{ ppm de Mg}^{2+}$ ).

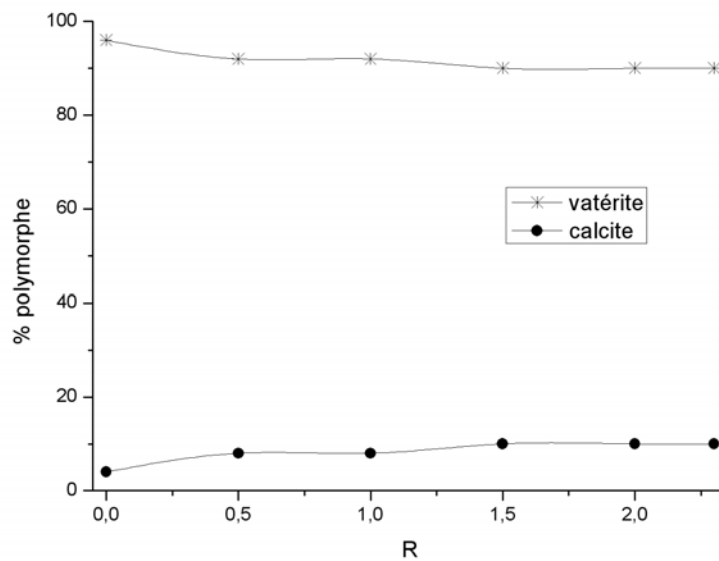


Figure IV. 18 : Influence de R sur la composition polymorphique à 40 °C (M=1) (saumure contenant initialement 1600 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 35 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

La comparaison entre les deux saumures est complexe, car il est délicat d'identifier le réel paramètre critique parmi les concentrations ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$ ), les excès ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$ ) et les rapports stoechiométriques (M et R). C'est pourquoi, il sera difficile de prévoir avec exactitude la composition polymorphique en fonction de M et R à partir des nappes en trois dimensions lors d'un changement de saumure. Cependant, les domaines de prédominance des polymorphes en fonction de M et de R sont respectés d'une saumure à une autre, il sera donc possible de prévoir le polymorphe majoritaire et les tendances de la composition du mélange polymorphique initial en fonction de M et de R.

De la même manière qu'à 60 °C, le rapport M a été identifié comme le paramètre critique qui peut orienter la précipitation vers tel ou tel polymorphe. Plus M diminue, plus la fraction de calcite dans le mélange augmente. L'obtention de la calcite pure nécessite l'adoption d'une forte sous-stoechiométrie.

Remarque : L'étude de l'influence de M et R via l'utilisation de deux plans d'expériences a également été réalisée à 50 °C (Annexe IV.4). A 50°C, les polymorphes se partagent le domaine de la même façon qu'à 40 °C. Cependant, les fractions d'aragonite et de vatérite sont plus importantes à 50 °C qu'à 40 °C, en contre partie la fraction de calcite est plus faible. Cette température présente donc peu d'intérêt et c'est pourquoi, l'étude à 50 °C n'a pas été poursuivie.

A 60 °C, un faible pouvoir d'ensemencement de la calcite a été observé. A 40 °C, l'ensemencement en calcite présente-t-il un plus fort impact qu'à 60 °C? Nous nous proposons de répondre à cette question dans le paragraphe suivant.

#### IV. 5. 2. Influence de l'ensemencement sur la formation des polymorphes

La saumure utilisée pour cette étude contient initialement 1600 ppm de Ca<sup>2+</sup> et 35 ppm de Mg<sup>2+</sup>. La concentration en semence ajoutée est de 1g/L. Les conditions de précipitation sont M=1 et R=2,3. Le Tableau IV. 6 permet de comparer la composition des mélanges polymorphiques formés en présence de semence de calcite, de semence d'aragonite et en absence de semence.

	<b>calcite</b>	<b>aragonite</b>	<b>vatérite</b>
<b>sans semence</b>	10 %	0 %	90 %
<b>1g/L calcite</b>	99 %	0 %	1 %
<b>1g/L aragonite</b>	89 %	11 %	0 %

Tableau IV. 7 : Influence de l'ensemencement sur la composition du mélange polymorphique formé à 40°C (M=1, R=2,3) (saumure contenant initialement 1600 ppm Ca<sup>2+</sup> et 35 ppm Mg<sup>2+</sup>)

L'ajout de semence, quelle que soit sa nature, modifie considérablement la composition polymorphique et permet d'obtenir majoritairement de la calcite. Ainsi, dans des conditions de formation de la vatérite sans semence, l'ajout de semence d'aragonite n'oriente pas le système polymorphique vers la formation d'aragonite, mais favorise la précipitation de la calcite. L'ajout de semence d'aragonite favorise aussi un peu la formation d'aragonite, puisqu'on passe de 0 à 10 % d'aragonite. L'ajout de semences de calcite permet de précipiter de la calcite pure. Ce résultat intéressant montre la possibilité de former de la calcite pure à un rapport M plus élevé qu'en l'absence de semence de calcite. Ce rapport M=1 permet de précipiter la quasi-totalité des ions Ca<sup>2+</sup> dans la saumure. La précipitation industrielle se déroulant à des rapports M>1, nous avons souhaité vérifier si l'ajout de semence de calcite favorisait la formation de calcite dans ces conditions.

La Figure IV. 19 présente la composition des mélanges polymorphiques formés pour différentes valeurs de M ≥ 1 en présence de semence de calcite et en l'absence de semence. Dans ces expériences, le rapport R est fixé à 2,3 (excès 0,15 g/L de NaOH). La semence de calcite favorise la formation initiale de calcite et conduit à l'obtention d'un mélange dont la

fraction de calcite est supérieure à 95 % tant que  $M < 1,1$ . Lorsque  $M \geq 1,1$ , l'ajout de semence de calcite présente un impact moins significatif et c'est l'aragonite qui devient majoritaire en absence ou en présence de semence. La présence de calcite pour des valeurs  $M > 1,1$  semble même favoriser la formation d'aragonite. La semence de calcite, si elle n'oriente pas le système de précipitation vers la forme calcite dans les conditions d'excès industriels ( $M > 1,1$ ), permet toutefois de précipiter la quasi-totalité des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce résultat est-il valable quelle que soit la composition initiale de la saumure ?

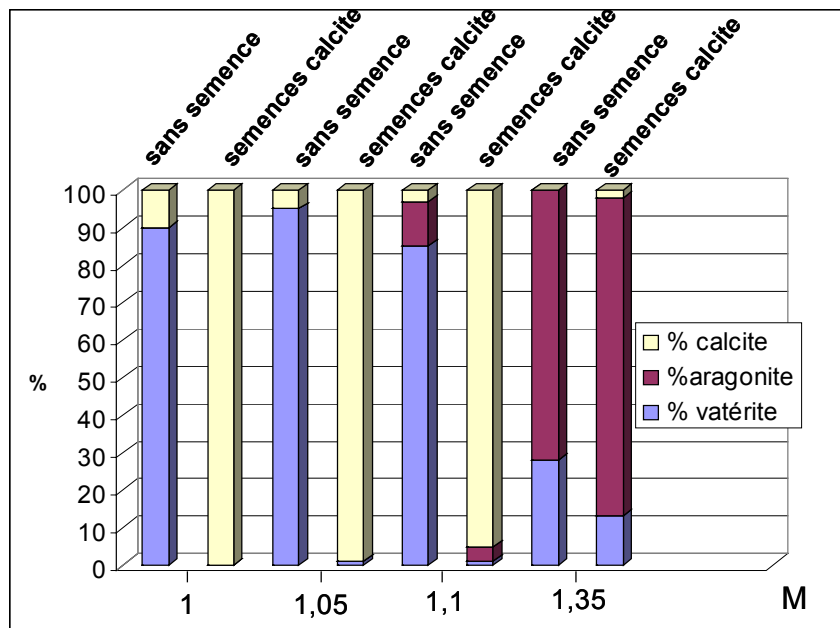


Figure IV. 19 : Influence d'un ensemencement en calcite sur la composition du mélange polymorphique formé en fonction de M ( $R=2,3$ ) à  $40\text{ °C}$  (saumure contenant initialement  $1600\text{ ppm Ca}^{2+}$  et  $35\text{ ppm Mg}^{2+}$ )

#### IV. 5. 3. Influence de la concentration initiale en calcium sur la formation des polymorphes

De la même façon qu'à  $60\text{ °C}$ , nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, à concentration en  $\text{Mg}^{2+}$  constante, sur la composition polymorphique initiale. Les conditions de précipitation sont celles qui ont permis de former de la calcite pure dans la saumure contenant initialement  $1600\text{ ppm}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $35\text{ ppm}$  de  $\text{Mg}^{2+}$  :  $M=1$ ,  $R=2,3$ , et  $1\text{g/L}$  de semences de calcite. A partir de cette saumure, des dilutions avec une saumure synthétique contenant uniquement  $300\text{ g/L}$  de  $\text{NaCl}$  ont été réalisées de façon à obtenir des saumures de concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  comprise entre  $1600\text{ ppm}$  et  $1200\text{ ppm}$ . Chaque saumure a

été ensuite dopée en ions  $\text{Mg}^{2+}$  de façon à obtenir une concentration de 50 ppm. La Figure IV. 20 montre que, quelle que soit la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, la précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  à  $M=1$  et  $R=2,3$  en présence de semences de calcite conduit à la formation de calcite pure.

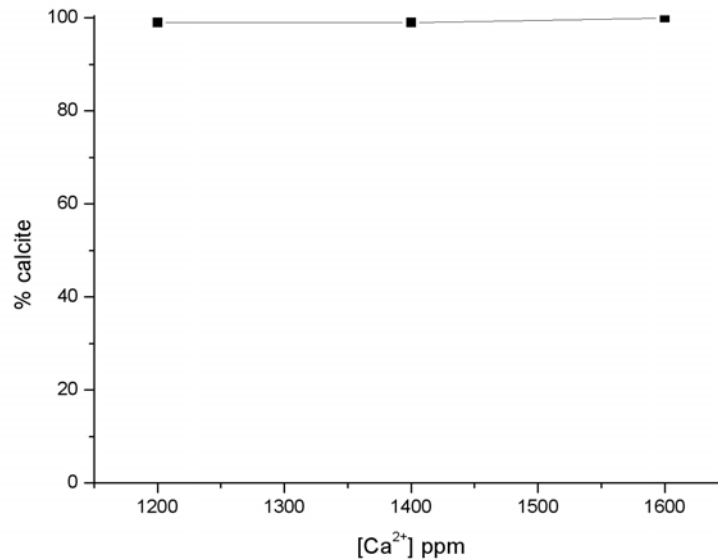


Figure IV. 20 : Influence de la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure sur la fraction de calcite formée à 40 °C, ( $[\text{Mg}^{2+}]=50$  ppm,  $R=1,92$ ,  $M=1$ , ensemencement 1 g/L de calcite)

#### IV. 5. 4. Critère de transposition au réacteur continu à lit fluidisé à 40°C

L'étude à 40 °C permet de précipiter les trois polymorphes dont les zones de prédominance dépendent du rapport  $M$ . L'aragonite prédomine pour les grandes valeurs de  $M$  ( $M>1,3$ ). La vatérite précipite dans le domaine des valeurs moyennes de  $M$  ( $0,8<M<1,2$ ). En revanche, la formation de calcite pure passe par l'adoption d'une forte sous stoechiométrie en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , avec un rapport  $M$  inférieur à 0,6, ne permettant qu'une purification partielle de la saumure comme à 60 °C. Cependant, un ensemencement en calcite permet de précipiter de la calcite pure à un rapport supérieur à 0,6, ce qui n'était pas le cas à 60 °C. Quelle que soit la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, la précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , à  $M=1$  et  $R=2,3$ , en présence de semence de calcite, conduit à la formation de calcite pure. Ces conditions permettent de précipiter la quasi-totalité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la saumure, mais ne permettent pas de respecter la spécification en terme de concentration résiduelle en  $\text{Ca}^{2+}$ , car la solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans ces conditions est supérieure à 1 ppm (voir annexe IV.1). Pour précipiter la calcite tout en respectant les contraintes industrielles, nous avons envisagé, comme à 60 °C, un système à double alimentation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le

réacteur continu à lit fluidisé. A cet effet, nous proposons une première alimentation en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en stoechiométrie (M=1) en fond de colonne pour précipiter la calcite. Une seconde alimentation en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en milieu de colonne permet d'introduire les excès de réactifs pour abaisser la teneur résiduelle en Ca<sup>2+</sup> en dessous des spécifications. Cette double alimentation doit nécessairement débiter sur une charge de calcite. Cette charge pourra être formée selon une procédure de démarrage où la précipitation se déroulera en forte sous-stoechiométrie (M<0,6), conditions favorables à la formation de la calcite sans semence. Cette configuration sera testée dans le chapitre V.

## **IV. 6. Conclusions**

Quelque que soit la température, le rapport M a été identifié comme le paramètre critique de basculement polymorphique. Ce rapport M doit être conservé constant lors de la transposition des résultats au réacteur à lit fluidisé. De façon générale, les fortes sous-stoechiométries (0,5<M<0,6) en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> favorisent la formation de la calcite, alors que les excès favorisent la formation de l'aragonite. Par conséquent, la précipitation de calcite implique une purification partielle de la saumure. Le rapport R présente un impact moins significatif sur la composition polymorphique, ceci est encore plus marqué à 60°C.

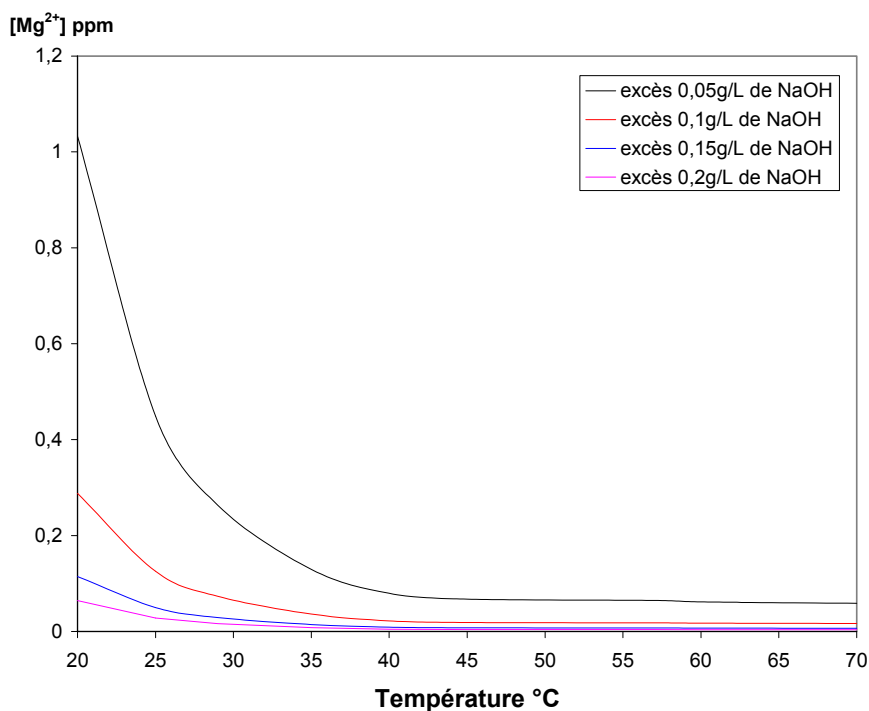
A 60 °C où les mélanges sont binaires, l'ensemencement en calcite ne permet pas de travailler à un rapport M significativement plus important qu'en l'absence de semence. En revanche, à 40 °C, où les mélanges sont ternaires, l'ensemencement en calcite (1 g/L) permet de précipiter de la calcite pure jusqu'à M=1. Dans les deux cas, les spécifications industrielles qui visent à abaisser la concentration résiduelle en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en dessous de 1 ppm conduisent à effectuer la précipitation en présence de forts excès de réactifs. Par conséquent, quel que soit la température, la formation de calcite dans le réacteur à lit fluidisé nécessite une structure de procédé à double alimentation de réactifs :

- une alimentation de réactifs en fond de réacteur où le rapport M critique est respecté pour chaque température. On peut alors espérer la précipitation de la calcite pure,
- une alimentation de réactifs en milieu de réacteur pour compléter l'épuration en présence des excès de réactifs, afin de respecter les spécifications industrielles. On espère alors obtenir la croissance et l'agglomération de la calcite issue du fond de la colonne.

Cette structure de procédé va être testée dans le chapitre V pour chaque température, afin de vérifier la possibilité de contrôler la formation de la calcite en réacteur à lit fluidisé.

## **ANNEXES IV**



Annexe IV.1 : Solubilité de  $Mg(OH)_2$  et  $CaCO_3$ IV. 1. A. Solubilité de  $Mg(OH)_2$  en fonction de la températureFigure IV. 21 : Solubilité de  $Mg(OH)_2$  en fonction de la température et de l'excès de NaOH

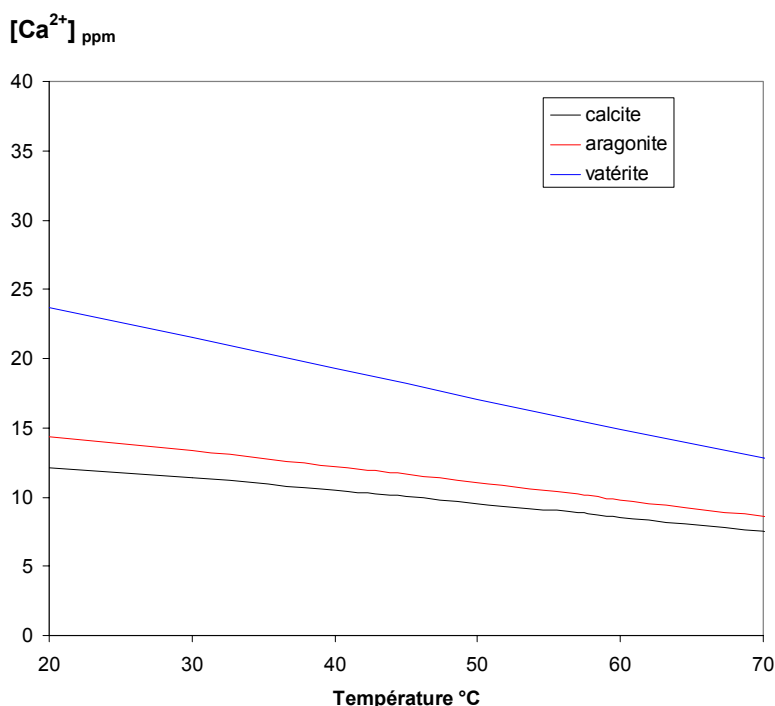
Ces courbes sont construites à partir de données bibliographiques (Linke (1958)) qui n'ont pas été mesurées dans des conditions similaires aux nôtres. Ainsi, les valeurs absolues ne sont pas exactes mais les valeurs relatives le sont. Le Tableau IV. 8 présente quelques données relatives de solubilités de  $Mg(OH)_2$  pour différentes températures de travail et excès de NaOH utilisés.

Passage de 60 °C à 45 °C (quel que soit l'excès de NaOH)	$[Mg^{2+}] = +9 \%$
Passage de 45 °C à 40 °C (quel que soit l'excès de NaOH)	$[Mg^{2+}] = +18 \%$
Passage de 40 °C à 30 °C (quel que soit l'excès de NaOH)	$[Mg^{2+}] = +230 \%$
Passage de 0,05 g/L à 0,1 g/L d'excès de NaOH (quelle que soit la température)	$[Mg^{2+}] = -72 \%$
Passage de 0,1 g/L à 0,15 g/L d'excès de NaOH (quelle que soit la température)	$[Mg^{2+}] = -60 \%$
Passage de 0,15 g/L à 0,2 g/L d'excès de NaOH (quelle que soit la température)	$[Mg^{2+}] = -43 \%$

Tableau IV. 8 : Variation relative de la solubilité de  $Mg(OH)_2$  en fonction de la température et de l'excès de NaOH

#### IV. 1. B. Solubilité de $CaCO_3$ en fonction de la température

Ces courbes des Figures IV.22 à IV.25, ont été construites à partir des données de Plummer et Busenberg (1982) (mesurées dans l'eau à la stoechiométrie) recalculées pour différents excès de  $Na_2CO_3$  et en prenant en compte l'activité des ions dans la saumure pour chaque polymorphe. C'est pourquoi, les valeurs absolues ne sont pas exactes mais les valeurs relatives peuvent être considérées. Les Tableaux IV.9 à IV.12 présentent quelques données relatives de solubilité pour différents polymorphes, température et excès de  $Na_2CO_3$ .

Figure IV. 22 : Solubilité de CaCO<sub>3</sub> en fonction de la température et du polymorphe (M=1)

Passage de 0,5 g/L à 1 g/L d'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (quels que soit la température et le polymorphe)	[Ca <sup>2+</sup> ] = -50 %
Passage de 1 g/L à 1,5 g/L d'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (quelle que soit la température)	[Ca <sup>2+</sup> ] = -34 %
Passage de calcite en aragonite à 60 °C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +32 %
Passage de calcite en aragonite à 45°C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +35 %
Passage de calcite en aragonite à 40 °C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +36 %
Passage de calcite en vaterite à 60 °C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +204 %
Passage de calcite en vaterite à 45 °C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +230 %
Passage de calcite en vaterite à 40 °C (quel que soit l'excès de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[Ca <sup>2+</sup> ] = +238 %

Tableau IV. 9 : Variation relative de la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  en fonction de la température et de l'excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et du polymorphe

#### IV. 1. B. a. Calcite

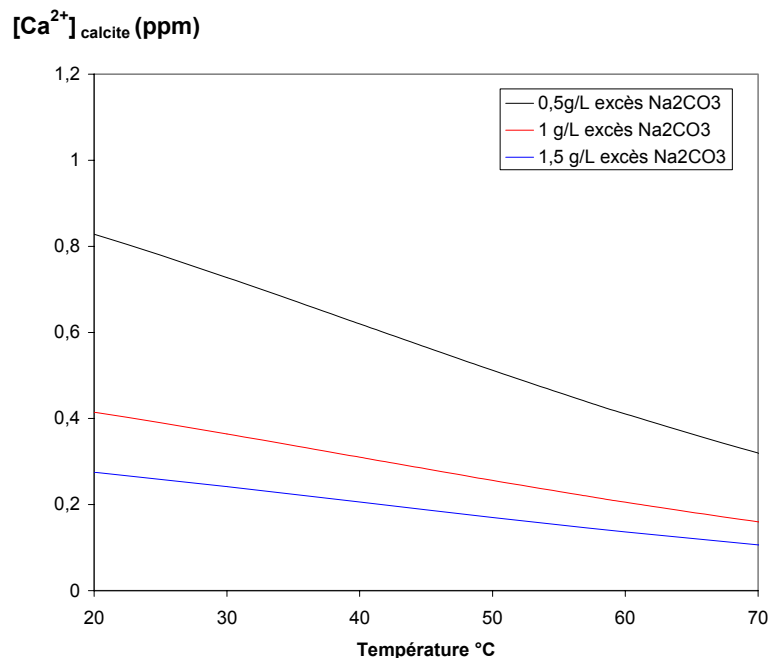
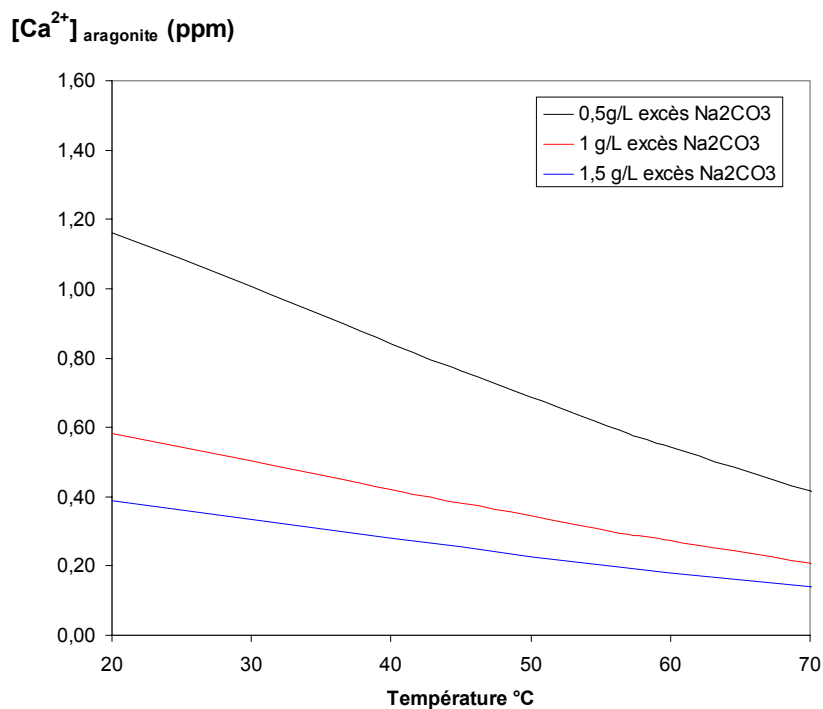


Figure IV. 23 : Solubilité de la calcite en fonction de la température et de l'excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Passage de 60 °C à 45 °C (quel que soit l'excès de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$[\text{Ca}^{2+}] = +37 \%$
Passage de 45 °C à 40 °C (quel que soit l'excès de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$[\text{Ca}^{2+}] = +10 \%$
Passage de 40 °C à 30 °C (quel que soit l'excès de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$[\text{Ca}^{2+}] = +17 \%$

Tableau IV. 10 : Variation relative de la solubilité de la calcite en fonction de la température

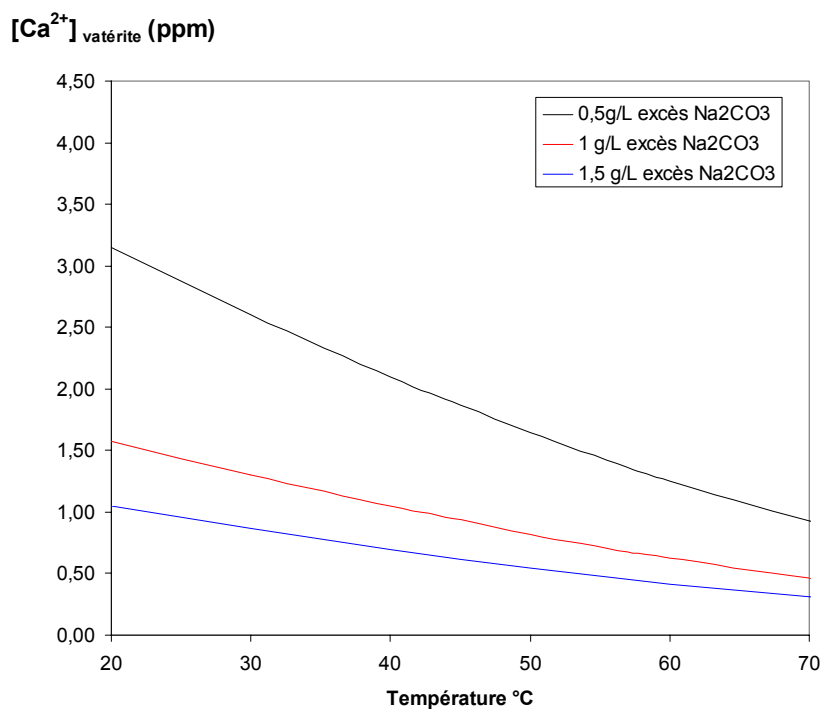
## IV. 1. B. b. Aragonite

Figure IV. 24 : Solubilité de l'aragonite en fonction de la température et de l'excès de  $Na_2CO_3$ 

Passage de 60 °C à 45 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = +40,6 \%$
Passage de 45 °C à 40 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = + 10,42 \%$
Passage de 40 °C à 30 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = + 19,2 \%$

Tableau IV. 11 : Variation relative de la solubilité de l'aragonite en fonction de la température

## IV. 1. B. c. Vatérite

Figure IV. 25 : Solubilité de la vatérite en fonction de la température et de l'excès de  $Na_2CO_3$ 

Passage de 60 °C à 45 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = +49,2 \%$
Passage de 45 °C à 40 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = +12,2 \%$
Passage de 40 °C à 30 °C (quel que soit l'excès de $Na_2CO_3$ )	$[Ca^{2+}] = +24,3 \%$

Tableau IV. 12 : Variation relative de la solubilité de la vatérite en fonction de la température

## Annexe IV.2: Etude de la précipitation simultanée de $\text{CaCO}_3$ et $\text{Mg(OH)}_2$ à 60 °C

### IV. 2. A. Influence de la concentration en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ et en $\text{NaOH}$ sur la composition polymorphique initiale

La régression des résultats bruts à 60 °C par une équation du second degré grâce à l'utilisation du logiciel Minitab permet d'écrire un modèle de prédiction de la fraction d'aragonite et de calcite en fonction de  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  exprimées en mol/L et valable dans le domaine  $0,8 < M < 1,2$  et  $1 < R < 1,92$  :

$$\% \text{ calcite} = 399 + 22085 [\text{OH}^-] - 22727 [\text{CO}_3^{2-}] - 369503 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] - 26639 [\text{OH}^-]^2 + 301158 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,91$$

$$\% \text{ aragonite} = -309 - 26428 [\text{OH}^-] + 23522 [\text{CO}_3^{2-}] + 387524 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] + 553411 [\text{OH}^-]^2 - 309930 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,95$$

### IV. 2. B. Préparation des semences

#### Synthèse de l'aragonite :

La formation de l'aragonite étant favorisée par les fortes températures, nous avons retenu la voie de synthèse suivante. Dans un réacteur thermostaté à 60 °C contenant 2,5 L de solution de  $\text{CaCl}_2$  0,025 M et de  $\text{NaCl}$  5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0,625 M dans le réacteur. Après deux minutes sous agitation, le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu, et enfin séché à l'air ambiant.

#### Synthèse de la calcite :

La calcite est le polymorphe le plus simple à synthétiser. Même si dans les premiers instants de la précipitation, il n'est pas obtenu pur, il suffit d'attendre suffisamment longtemps pour que la vaterite et l'aragonite se transforment complètement. Nous avons retenu cette voie de synthèse. Dans un réacteur contenant 2,5 L de solution de  $\text{CaCl}_2$  0,025 M et de  $\text{NaCl}$  5 M, on verse rapidement 100 mL d'une solution de carbonate de sodium à 0,625 M à température ambiante. Le réacteur est maintenu sous agitation pendant une semaine à température

ambiante. Le précipité est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol absolu, et enfin séché à l'air ambiant.

IV. 2. C. Influence de la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur la composition polymorphique pour différentes compositions initiales de saumures

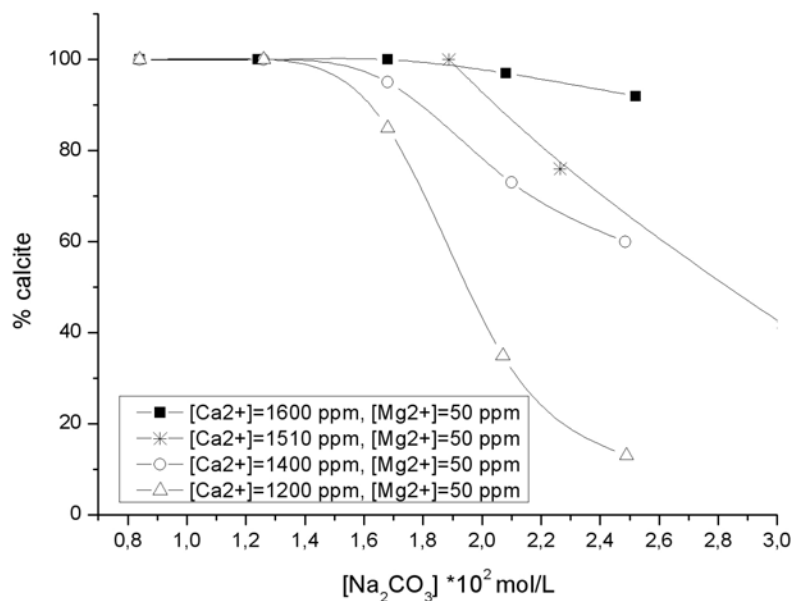


Figure IV. 26 : Evolution de la composition polymorphique en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour différentes compositions initiales de saumures à 60 °C



### Annexe IV.3 : Etude de la précipitation simultanée de $\text{CaCO}_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à 40 °C

#### IV. 3. A. Transformation de phase

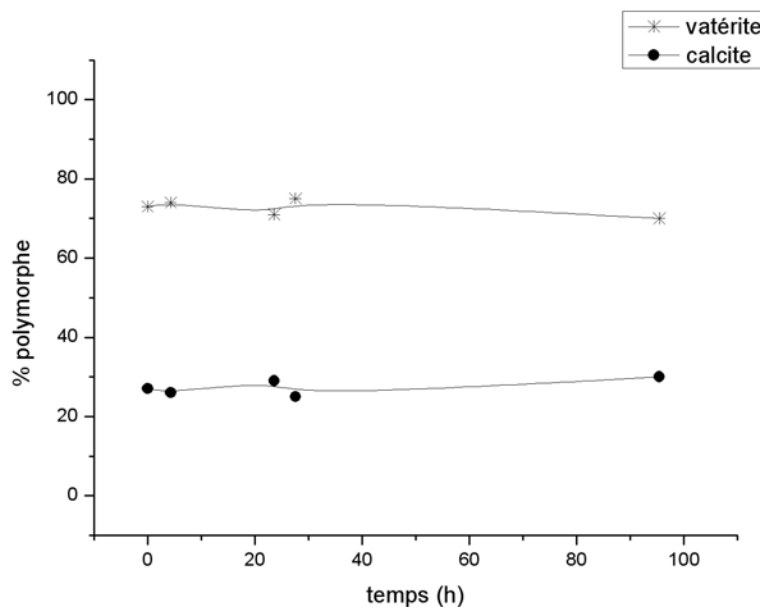


Figure IV. 27 : Evolution de la composition polymorphique au cours du temps à 40 C pour  $M=0,8$  et  $R=1,46$  (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

#### IV. 3. B. Etude de l'influence des rapports M et R sur la composition polymorphique initiale

##### IV. 3. B. a. 1<sup>er</sup> plan d'expériences

Le domaine de variation des paramètres du premier plan d'expériences ainsi que les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 13 et dans le Tableau IV. 14.

	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>
<b>M</b>	0,8	1	1,2
<i>excès <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> g/L</i>	-	-	0,8
<b>R</b>	1	1,46	1,92
<i>excès <math>\text{NaOH}</math> g/L</i>		0,075	0,15

Tableau IV. 13 : Bornes d'étude du 1er plan d'expériences à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

<i>M</i>	<i>R</i>	% calcite	% aragonite	% vatérite
1	1	36	36	28
1	-1	11	42	47
0	1	55	0	45
-1	0	27	0	73
-1	-1	9	0	91
0	0	27	0	73
0	-1	5	0	95
-1	1	59	0	41
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>11</b>	<b>39</b>	<b>50</b>

Tableau IV. 14 : Résultats bruts du 1<sup>er</sup> plan d'expériences à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

La régression des résultats bruts par une équation du second degré grâce à l'utilisation du logiciel Minitab permet d'établir un modèle de prédiction de la fraction massique de vatérite, d'aragonite et de calcite en fonction de *M* et de *R* ou en fonction de [OH<sup>-</sup>] et [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] exprimés en mol/L.

$$\% \text{ calcite} = -127 + 9,3 R + 253 M - 69 M R + 36,1 R^2 - 91,7 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ calcite} = -129 + 2436 [\text{OH}^-] + 6758 [\text{CO}_3^{2-}] - 448950 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] + 2118981 [\text{OH}^-]^2 - 64327 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,98$$

$$\% \text{ aragonite} = 372 + 10,42 R - 853 M - 15,5 M R + 1,02 R^2 + 487 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ aragonite} = 372 + 2454 [\text{OH}^-] - 22594 [\text{CO}_3^{2-}] - 100843 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] + 65174 [\text{OH}^-]^2 + 341508 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,99$$

$$\% \text{ vatérite} = -145 - 20 R + 600 M + 84 M R - 36,8 R^2 - 394 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ vatérite} = -143 - 5021 [\text{OH}^-] + 15831 [\text{CO}_3^{2-}] + 546267 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] - 2163130 [\text{OH}^-]^2 - 276772 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,98$$

#### IV. 3. B. b. 2<sup>ème</sup> plan d'expériences

Le domaine de variation des paramètres du second plan d'expériences, ainsi que les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 15 et dans le Tableau IV. 16.

	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>
<b>M</b>	1,2	1,4	1,6
<i>excès Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> g/L</i>	0,8	1,6	2,4
<b>R</b>	1,92	2,21	2,5
<i>excès NaOH g/L</i>	0,15	0,2	0,25

Tableau IV. 15 : Bornes d'étude du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 40 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

<i>M</i>	<i>R</i>	<i>% calcite</i>	<i>% aragonite</i>	<i>% vatérite</i>
1	1	7	87	6
1	-1	10	86	4
0	1	11	86	3
-1	0	31	38	32
-1	-1	37	37	28
0	0	31	55	14
0	-1	7	79	14
-1	1	26	30	45
<b>1</b>	0	7	87	6

Tableau IV. 16 : Résultats bruts du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 40 °C (saumure contenant initialement : 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

## Annexe IV.4 : Etude de la précipitation simultanée de $\text{CaCO}_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à 50 °C

### IV. 4. A. 1<sup>er</sup> plan d'expériences

Le domaine de variation des paramètres du premier plan d'expériences ainsi que les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 17 et dans le Tableau IV. 18 :

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>M</b> <i>excès <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> g/L</i>	0,8	1	1,2
	-	-	0,8
<b>R</b> <i>Excès <math>\text{NaOH}</math> g/L</i>	1	1,46	1,92
	-	0,075	0,15

Tableau IV. 17 : Bornes d'étude du 1<sup>er</sup> plan d'expériences à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

<b>M</b>	<b>R</b>	<b>% calcite</b>	<b>% aragonite</b>	<b>% vatérite</b>
1	1	15	85	0
1	-1	19	81	0
0	1	29	35	36
-1	0	6	5	84
-1	-1	0	4	96
0	0	12	10	78
0	-1	0	3	97
-1	1	27	26	47
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>75</b>	<b>5</b>

Tableau IV. 18 : Résultats bruts du 1<sup>er</sup> plan d'expériences à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

La régression des résultats bruts par une équation du second degré permet d'établir un modèle de prédiction de la fraction massique de vatérite, d'aragonite et de calcite en fonction de M et de R ou en fonction de  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  exprimées en mol/L :

$$\% \text{ calcite} = -112 + 70,9 R + 99 M - 84,2 M R + 11 R^2 + 21 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ calcite} = -115 + 17627 [\text{OH}^-] + 2696 [\text{CO}_3^{2-}] - 550230 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] + 640798 [\text{OH}^-]^2 + 14618 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,85$$

$$\% \text{ aragonite} = 577 - 54,3 R - 1257 M - 48,9 M R + 42,5 R^2 + 750 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ aragonite} = 578 - 13679 [\text{OH}^-] - 33254 [\text{CO}_3^{2-}] - 318971 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] + 254419 [\text{OH}^-]^2 + 526296 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,99$$

$$\% \text{ vatérite} = -375 - 40 R + 1204 M + 133 M R + 45,7 R^2 + 795 M^2$$

**Ou**

$$\% \text{ vatérite} = -372,9711 [\text{OH}^-] + 31776 [\text{CO}_3^{2-}] + 868570 [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] - 2708550 [\text{OH}^-]^2 - 555534 [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$r^2 = 0,97$$

#### IV. 4. B. 2<sup>ème</sup> plan d'expériences

Le domaine de variation des paramètres du premier plan d'expériences ainsi que les résultats bruts obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 19 et dans le Tableau IV. 20.

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>M</b>	1,2	1,4	1,6
<i>excès Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> g/L</i>	0,8	1,6	2,4
<b>R</b>	1,92	2,21	2,5
<i>excès NaOH g/L</i>	0,15	0,2	0,25

Tableau IV. 19 : Bornes d'étude du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

<b>M</b>	<b>R</b>	<b>% calcite</b>	<b>% aragonite</b>	<b>% vatérite</b>
1	1	6	93	1
1	-1	5	91	3
0	1	6	88	6
-1	0	5	89	6
-1	-1	15	85	0
0	0	4	96	0
0	-1	8	92	0
-1	1	6	90	3
<b>1</b>	<b>0</b>	6	94	0

Tableau IV. 20 : Résultats bruts du 2<sup>ème</sup> plan d'expériences à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm Ca<sup>2+</sup> et 50 ppm Mg<sup>2+</sup>)

La synthèse de l'ensemble des résultats des deux plans d'expériences permet de retracer les courbes en trois dimensions représentant la fraction massique de calcite (Figure IV. 28), d'aragonite (Figure IV. 30) et de vatérite (Figure IV. 32) en fonction de M et de R dont les courbes de niveau iso-pourcentage sont présentées sur la Figure IV. 29, la Figure IV. 31 et la Figure IV. 33 respectivement.

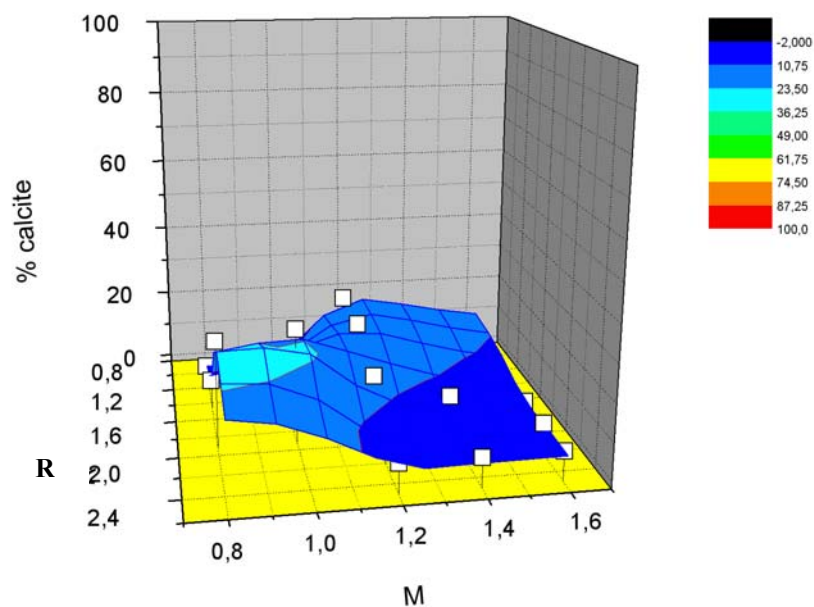


Figure IV. 28 : Evolution de la fraction de calcite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

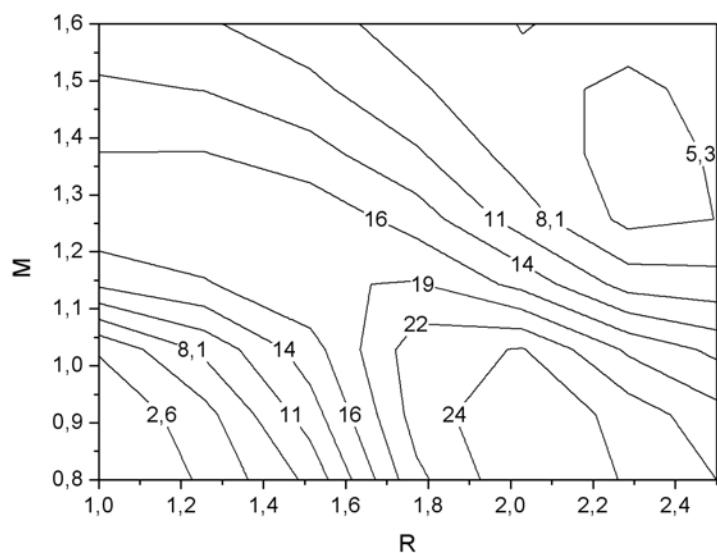


Figure IV. 29 : Courbes iso-pourcentage de calcite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

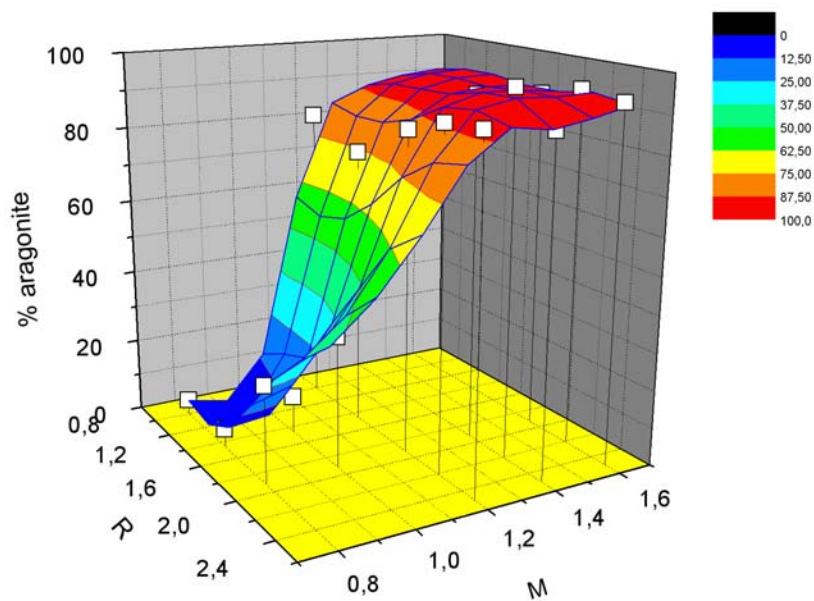


Figure IV. 30 : Evolution de la fraction d'aragonite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

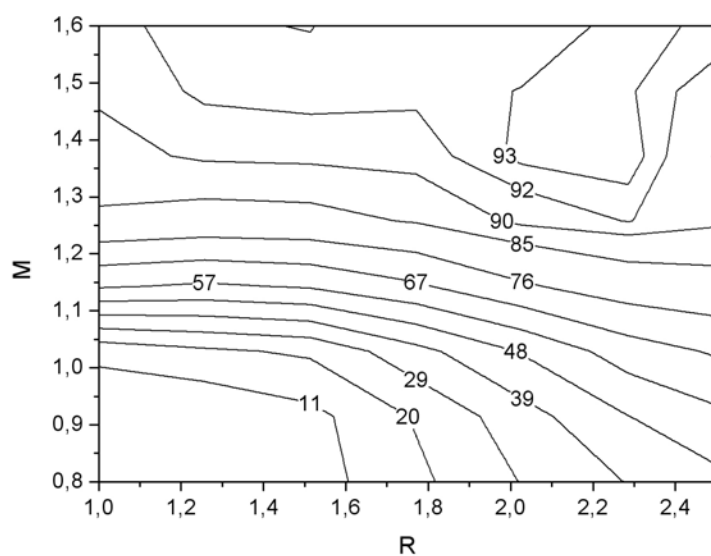


Figure IV. 31 : Courbes iso-pourcentage d'aragonite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

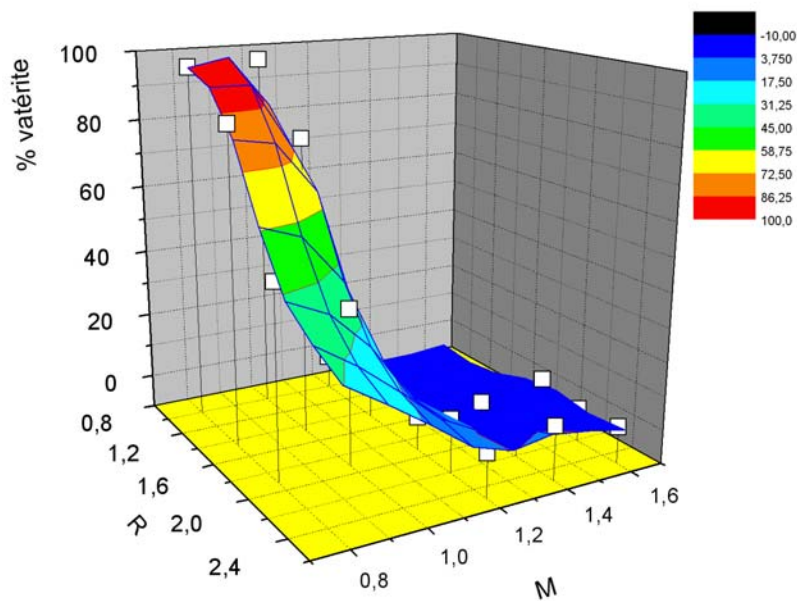


Figure IV. 32 : Evolution de la fraction de vaterite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )

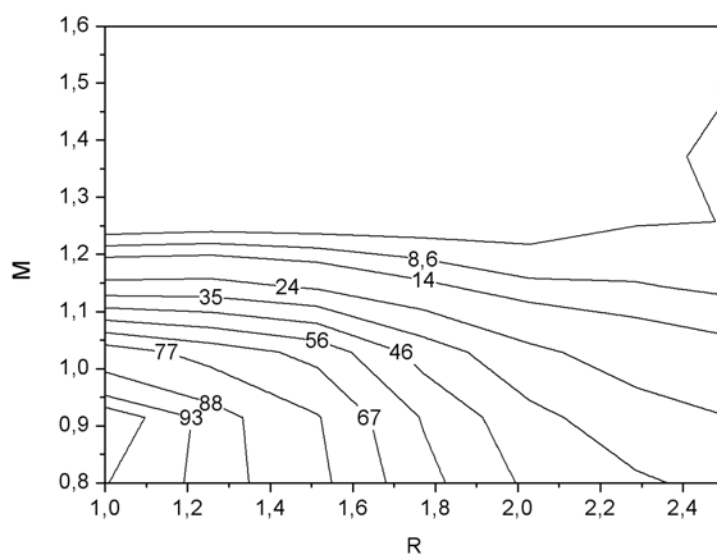


Figure IV. 33 : Courbes iso-pourcentage de vaterite en fonction de M et R à 50 °C (saumure contenant initialement 1510 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ )



**CHAPITRE V : PURIFICATION DE SAUMURES  
INDUSTRIELLES PAR PRECIPITATION EN  
REACTEUR A LIT FLUIDISE; CONTROLE DU  
POLYMORPHISME**

## **CHAPITRE V : PURIFICATION DE SAUMURES INDUSTRIELLES PAR PRECIPITATION EN REACTEUR A LIT FLUIDISE; CONTROLE DU POLYMORPHISME**

### **V. 1. Introduction**

Le réacteur à lit fluidisé est un réacteur multifonctionnel dans lequel se déroule à la fois la précipitation et la séparation liquide/solide. C'est un réacteur très compact qui permet de traiter une grande quantité d'effluent par unité de volume. C'est pourquoi, ce réacteur trouve de nombreuses applications en production (Frances et al. (1994)), mais aussi en purification d'effluents. Initialement utilisée pour adoucir les eaux potables par précipitation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sous forme de  $\text{CaCO}_3$ , ou pour éliminer les phosphates dans les eaux usées par précipitation du phosphate de calcium (Seckler, 1994), cette technologie est maintenant beaucoup utilisée pour éliminer les métaux lourds (nickel, cuivre, zinc) d'effluents industriels (Guillard et Lewis (2001), Chia et al. (2004), Van Hille et al. (2005)) ou pour éliminer les ions fluorures par précipitation de  $\text{CaF}_2$  (Aladaco et al. (2005)). Ce réacteur s'avère extrêmement performant en terme d'épuration et de séparation si et seulement si sa conduite est parfaitement maîtrisée. Mais, de par son caractère multifonctionnel, le réacteur à lit fluidisé est assez délicat à conduire, car il faut contrôler simultanément la qualité de la purification, souvent réglementée par des spécifications sur la teneur en impuretés résiduelles, et la qualité de la séparation liquide/solide de façon à ce que l'effluent purifié ne contienne pas une quantité de matière en suspension trop importante qui pourrait être problématique pour la suite du procédé. La qualité de la séparation dépend de la qualité du précipité : distribution de taille, morphologie, pouvoir collant...

Dans ce type de réacteur, la forte concentration en solide et l'hydrodynamique du réacteur jouent un rôle important sur tous les mécanismes de la précipitation, nucléation primaire homogène et hétérogène, nucléation secondaire, croissance, agglomération et brisure. La prise en compte de ces différents processus rend par conséquent difficile la modélisation du réacteur en vue d'optimiser le procédé de purification (Seckler et al., 1996 (a), (b), (c)). C'est

donc souvent une approche expérimentale qui est utilisée pour déterminer les conditions de fonctionnement optimales d'un procédé de précipitation en lit fluidisé.

Dans le cas de la purification de saumures en lit fluidisé, destinées à la production de chlore et de soude par électrolyse, où les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont éliminés, le problème est encore plus complexe car il faut maîtriser la précipitation multi-espèces de  $\text{CaCO}_3$ , qui peut exister sous forme de trois polymorphes, et de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La complexité est engendrée principalement par l'influence simultanée des substances sur toutes les étapes de précipitation (nucléation, croissance, agglomération) et par le polymorphisme du  $\text{CaCO}_3$  où chaque polymorphe présente des propriétés différentes. Tous ces phénomènes ont une influence complexe sur la qualité de la séparation liquide/solide et donc sur la performance du procédé.

Après avoir rappelé brièvement le procédé industriel d'épuration, les points à améliorer et la stratégie de l'étude expérimentale que nous avons adoptée, nous présenterons le réacteur à lit fluidisé pilote développé pour cette étude. Puis, nous exposerons en détail l'étude expérimentale réalisée en tenant compte des résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre IV). Cette étude doit permettre de déterminer les conditions de fonctionnement optimales du procédé de purification de saumures en vue d'une transposition au réacteur industriel.

## **V. 2. Procédé industriel-stratégie de l'étude**

### **V. 2. 1. Description du procédé industriel**

L'élimination des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est une étape préliminaire essentielle du procédé d'électrolyse de saumures concentrées pour la production de chlore et de soude. En effet, les cellules d'électrolyse sont sensibles aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  qui peuvent précipiter sur les électrodes et les endommager. C'est pourquoi, des spécifications sévères sur les concentrations résiduelles de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont imposées, puisque les concentrations à l'entrée des cellules d'électrolyse doivent être impérativement inférieures à 1 ppm.

La saumure concentrée à près de 300 g/L de NaCl, est obtenue après injection d'eau chaude dans des puits de sel souterrains. Selon les puits, la composition de la saumure en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  peut varier de 800 ppm à 1700 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et de 25 ppm à 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . La composition de la saumure est déterminée régulièrement mais ne fait pas l'objet d'un contrôle

en continu. Cette saumure contient également de nombreuses autres impuretés contenues dans les puits de sel, dont certaines, présentées dans le Tableau V. 1, sont dosées ponctuellement :

Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sr <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
0,8-1,7g/L	25-50 mg/L	5-7 g/L	20 mg/L	0,3 mg/L

Tableau V. 1: Composition en impuretés de la saumure industrielle

L'épuration se déroule en continu dans un réacteur à lit fluidisé, dont une représentation schématique est donnée sur la Figure V. 1 :

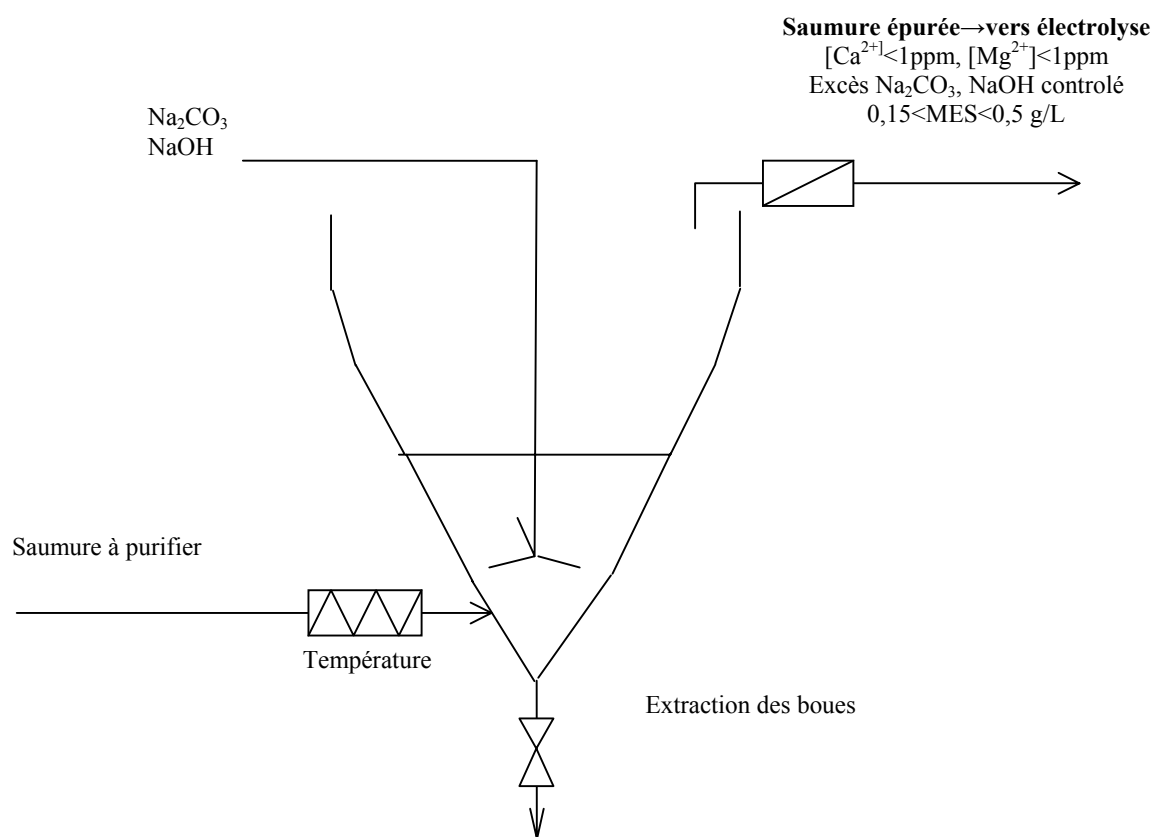


Figure V. 1 : Schéma du procédé industriel d'épuration de saumures

La saumure préalablement chauffée entre tangentielle dans le bas du réacteur. Le réacteur assure un temps de passage de quelques heures pour le liquide et de 10 jours pour le solide. Les réactifs Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH entrent non chauffés dans le réacteur via un tube d'injection qui se sépare en trois bras en bas de réacteur. Dans cette zone, la vitesse de fluidisation des particules est de quelques mm/s. Les boues sont soutirées manuellement en fond de réacteur, puis séchées à l'air et enfin mises en décharge.

En surverse, la saumure purifiée et décantée passe à travers un filtre afin d'éliminer les fines résiduelles. Le taux de matière en suspension (MES) ne fait pas l'objet d'une spécification précise, mais en fonctionnement normal, il ne doit pas dépasser des valeurs comprises entre 0,1 et 0,5 g/L afin d'éviter un colmatage trop fréquent des filtres. La purification se déroule en présence d'excès de réactifs afin de respecter la spécification en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le réacteur est conduit à excès de réactifs en surverse constants. Le débit de réactifs à l'entrée est donc régulé en fonction des excès de réactifs dosés en surverse. Le réacteur est également conduit à hauteur de lit constante.

Le groupe ARKEMA possède deux sites de production de chlore et de soude. L'un est situé à Fos sur Mer et l'autre à Lavéra. Bien que la saumure soit identique pour les deux sites, les conditions de marche des épurateurs (température, concentration à l'entrée de réactifs et excès de réactifs) diffèrent selon les sites.

## V. 2. 2. Les points à améliorer

La conduite de l'étape de purification est assez délicate et certains points doivent être améliorés. En effet, le colmatage des filtres, qui permettent d'éliminer les fines résiduelles en suspension avant l'étape d'électrolyse, est parfois trop fréquent. Ce phénomène, lié à une quantité trop importante de fines en surverse du réacteur. De plus, la coulabilité des boues en fond de réacteur est parfois difficile, ce qui rend l'opération d'extraction manuelle des boues très délicate. Enfin, les parois du réacteur peuvent s'encrasser rapidement et ceci plus particulièrement dans la zone d'injection des réactifs où la sursaturation est forte.

## V. 2. 3. Stratégie de l'étude

L'objectif principal de la thèse est de proposer un nouveau procédé permettant d'améliorer ces derniers points en assurant un meilleur contrôle de la qualité du précipité (taille, morphologie et polymorphisme). Le précipité étant constitué d'une majorité de  $\text{CaCO}_3$  (environ 97% de  $\text{CaCO}_3$  et 3%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), c'est la qualité du précipité de  $\text{CaCO}_3$  que l'on va chercher à améliorer et en particulier le contrôle du polymorphisme. Cette étude permettra également de proposer des voies d'amélioration au procédé actuel. Dans le chapitre IV, nous avons montré que les conditions industrielles favorisent la formation de l'aragonite. Or, la calcite apparaît comme la forme la plus favorable pour une conduite optimale du procédé

d'épuration de par sa solubilité, sa densité apparente (annexe V.1), sa taille importante et sa forme. De plus, Turner et Smith (1998) ont montré que le pouvoir entartrant de la calcite est plus faible que celui de l'aragonite. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par Andritsos et Karabelas (2003) qui précisent que l'aragonite a un pouvoir entartrant plus important que la calcite en raison de sa surface spécifique plus importante.

C'est pour toutes ces raisons que nous allons chercher à contrôler la formation de la calcite dans le réacteur à lit fluidisé. Dans le chapitre IV, les conditions optimales de formation de la calcite ont été définies pour les températures de 60 °C et 40 °C. Nous avons aussi identifié le rapport de stoechiométrie  $M$  comme le paramètre critique qui contrôle la composition polymorphique. Pour chaque température, les spécifications industrielles de 1 ppm pour les teneurs résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  imposent de travailler en présence de forts excès de réactifs, c'est-à-dire à un rapport  $M > M_{\text{critique}}$  défavorable à la précipitation de la calcite. C'est pourquoi, pour former de la calcite en respectant les contraintes d'épuration, nous avons été amené à définir une structure de procédé à double alimentation de réactifs :

- **une alimentation de réactifs en fond de réacteur** où le rapport  $M_{\text{critique}}$  est respecté: on obtient alors la précipitation de la calcite,
- **une alimentation de réactifs en milieu de réacteur** pour compléter l'épuration en présence des excès de réactifs afin de respecter les spécifications industrielles : croissance et agglomération de la calcite issue du fond de la colonne.

Les rapports critiques à respecter diffèrent d'une température à l'autre. Nous nous proposons de tester cette configuration pour les températures de 60 °C et de 40 °C dans le réacteur à lit fluidisé conçu et développé pour cette étude. Ce pilote permet de représenter les conditions industrielles en terme de vitesse de fluidisation des particules, et offre la possibilité de définir un réacteur plus performant de par sa conception.

L'objectif de ce travail est double :

- proposer un nouveau procédé plus performant en contrôlant la qualité du précipité (taille, morphologie, polymorphisme)
- proposer des voies d'amélioration pour la conduite du procédé actuel.

### **V. 3. Matériels et méthodes**

Les impuretés à éliminer dans la saumure sont en faible concentration. La qualité de l'épuration sera d'autant meilleure que le temps de passage de la phase liquide dans la zone de fluidisation sera important. Le temps de passage est défini par la relation  $\tau = V/Q$ . Le débit est imposé, c'est pourquoi pour avoir un temps de passage important, il faut un volume important. Or le diamètre de l'installation est fixé par la vitesse de fluidisation des particules qui détermine le diamètre moyen des particules. Pour former des particules de taille importante, la vitesse de fluidisation doit être grande (voir théorie de la fluidisation en annexe V.2). Pour cela le diamètre du réacteur doit être petit. Par conséquent, pour un fonctionnement optimal du procédé d'épuration, le réacteur doit donc avoir une hauteur très importante par rapport au diamètre de réacteur. Ces considérations nous amènent à constater quelques points faibles sur le réacteur industriel :

- le rapport hauteur/largeur du réacteur industriel est faible et ne permet pas de former de grosses particules ( $d_{\text{moy}}$  (unité industrielle) = 30 $\mu\text{m}$ ),
- la hauteur de boues au dessus de la zone d'injection des réactifs ne représente qu'un mètre sur les dix mètres de hauteur totale. Or, plus le lit de boues a une hauteur importante, plus les fines ont le temps de croître ou d'être agglomérées. La conduite du réacteur à une hauteur plus importante contribuerait en partie à limiter le taux de MES en surverse,
- le mélange dans le réacteur est assuré par les arrivées de réactifs et de saumure à forte vitesse qui créent des zones de turbulence perturbant le lit de solide et favorisant ainsi la formation de fines. Une agitation modérée est préférable pour mélanger de façon homogène le lit,
- l'injection des réactifs est réalisée en direction des parois. Cette configuration favorise l'entartrage au niveau de la zone d'impact des réactifs. Une configuration où les réactifs sont introduits vers l'intérieur du réacteur loin de toute surface solide serait préférable pour limiter les dépôts.

C'est à partir de ces réflexions que nous avons conçu un pilote de précipitation en réacteur à lit fluidisé.

### V. 3. 1. Présentation du réacteur pilote

Le réacteur pilote (volume total = 13,5 L) est présenté sur la Figure V. 2 et la Figure V. 3. Les matériaux utilisés sont l'inconel, le plexiglas ou le verre afin d'éviter la forte corrosion engendrée par les ions chlorures de la saumure.



Figure V. 2 : Photographie du dispositif expérimental



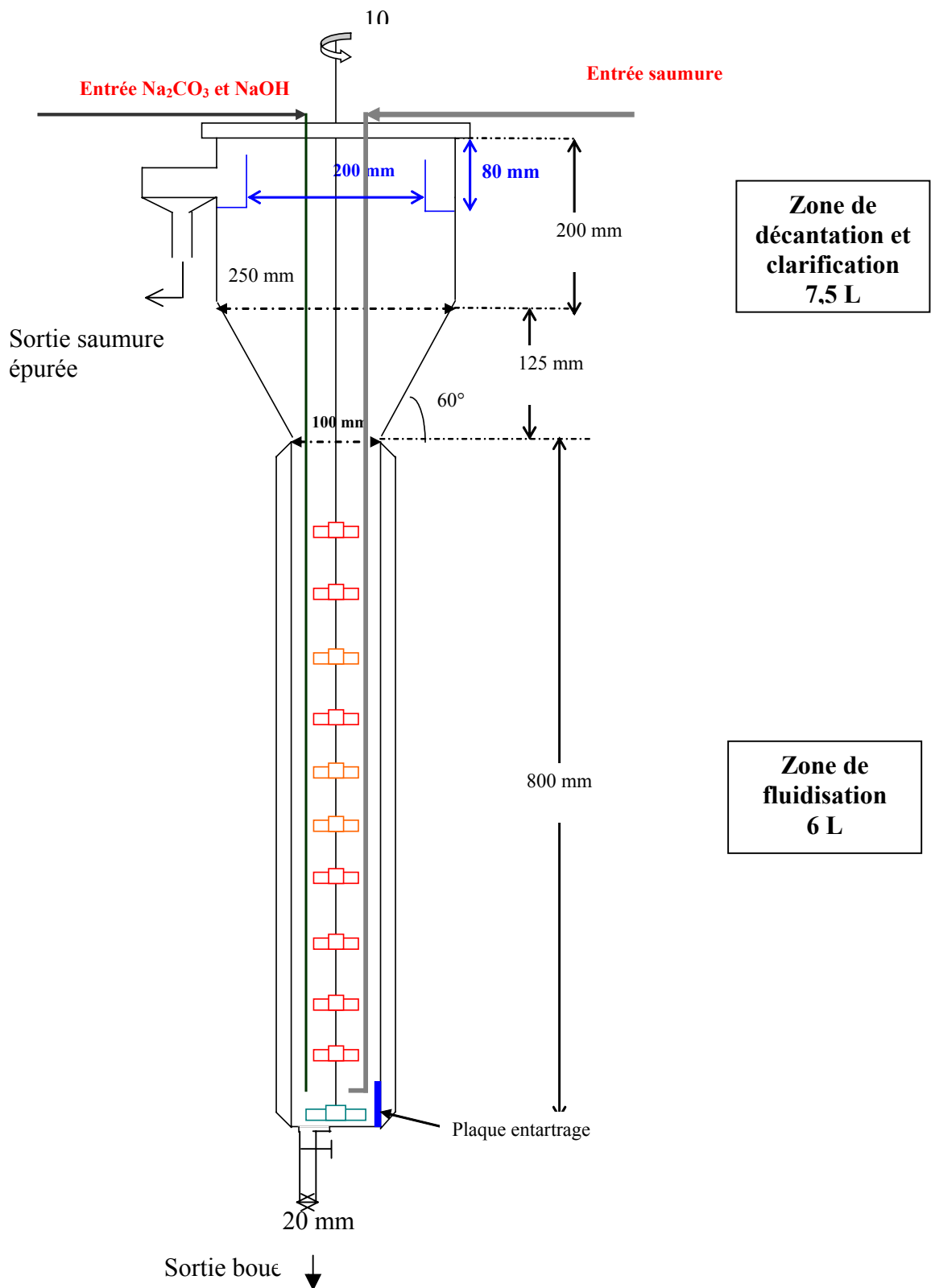


Figure V. 3 : Schéma du dispositif expérimental

Le réacteur pilote est constitué de deux zones :

- **une zone de fluidisation** de volume 6 L. Cette zone de fluidisation cylindrique en verre est régulée en température au moyen d'une double enveloppe et d'un bain thermostaté. Dans cette zone, la sursaturation doit être entièrement consommée par croissance et agglomération des cristaux formés. Plus la hauteur du réacteur est importante, plus le temps de passage de la phase liquide dans le lit de boue est grand, et plus proches de la solubilité seront les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en sortie du réacteur. Mais plus la hauteur du réacteur est grande, plus le volume est important et plus le temps d'expérimentation et le volume d'effluent nécessaire pour atteindre le régime permanent sont importants. La hauteur de 80 cm résulte d'un compromis entre la qualité de purification d'effluent recherchée et le volume d'effluent nécessaire. Le diamètre de 10 cm permet d'obtenir des vitesses de fluidisation comprises entre 0,35 mm/s à 3,5 mm/s pour des débits compris entre 10 L/h et 100 L/h. Ces vitesses sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le réacteur industriel. La colonne de fluidisation a un rapport hauteur/largeur égal à 8. La zone de fluidisation est agitée au moyen de 10 pales droites décalées de  $90^\circ$  l'une de l'autre. Cette agitation permet d'éviter l'écoulement de la phase liquide par des chemins préférentiels. Le fond plat du réacteur est équipé d'un racleur afin de faciliter l'écoulement des boues. Le moteur d'agitation est associé à un réducteur de couple pour limiter la vitesse d'agitation à 10 tours par minutes et assurer un minimum de brisure des cristaux.

- **une zone de clarification/décantation** de volume 7,5 L. Le décanteur de forme cylindro-conique, en plexiglas, permet d'éliminer les fines de la surverse. La partie conique, qui présente un angle de  $60^\circ$  par rapport à l'horizontale, permet de ralentir la saumure chargée de boues et d'accumuler les boues dans la zone de décantation, afin qu'elles puissent ensuite alimenter la zone de fluidisation. Ce décanteur est équipé d'un système de déversement. L'efficacité d'un décanteur dépend essentiellement de son diamètre. Plus le débit est important, plus le diamètre du décanteur doit être grand pour permettre la sédimentation des particules. Comme nous pouvons le constater dans l'annexe V.3, un diamètre de 25 cm permet de retenir les particules de taille supérieure à  $18\ \mu\text{m}$  au débit maximal de 100 L/h. Avec ce diamètre de décanteur, plus le débit sera faible, plus le décanteur permettra de retenir des petites particules (jusqu'à  $6\ \mu\text{m}$  à 10 L/h). La hauteur du décanteur a, quant à elle, moins d'importance.

La saumure à purifier est préchauffée grâce à un serpentin immergé dans un bain thermostaté avant d'être acheminée jusqu'en bas du réacteur au moyen d'un tube d'injection (Diamètre d'injection 4mm). La saumure est toujours injectée dans sa totalité en fond de colonne. En revanche, les solutions réactives peuvent être introduites dans le fond du réacteur et à la mi-hauteur (40 cm) du réacteur au moyen de deux tubes d'injection (diamètre d'injection : 1,5 mm). Les tubes d'injection sont coudés à 90° et dirigés vers l'intérieur du réacteur. En bas de réacteur, les injections de saumure et de solution sont positionnées en vis à vis. Trois pompes péristaltiques alimentent en continu le réacteur. Le débit de la pompe d'alimentation de la saumure peut varier de 10 à 100 L/h, alors que les débits des solutions réactives peuvent varier de 0,5 à 5 L/h. Des débitmètres électromagnétiques assurent le contrôle des débits en continu. Ainsi, le temps de passage de la phase liquide dans le réacteur peut varier de 80 à 8 minutes selon les débits d'alimentation en saumure.

Les boues sont extraites par le fond du réacteur grâce à une vanne. La conduite du réacteur est réalisée à hauteur de boues constante et égale à la hauteur limite entre la zone de fluidisation et la zone de décantation. Le temps de passage de la phase solide dans le réacteur dépend de la composition de la saumure, du débit d'alimentation, du volume de boues et du taux de solide dans le réacteur. Dans la plupart des expériences, le temps de passage de la phase solide est de l'ordre de 28 heures. L'atteinte du régime permanent pour la phase solide nécessite donc au minimum entre 2 à 3 fois ce temps de passage. C'est pourquoi, les expériences seront réalisées sur une durée minimale de 3 jours. Ces expériences ont nécessité des volumes importants de saumures, qui ont été livrés depuis le site de Fos sur Mer. L'ensemble de la campagne d'expériences réalisées pendant la thèse a nécessité près de 36 m<sup>3</sup> de saumures.

### V. 3. 2. Caractérisation de l'hydrodynamique du réacteur

L'étude en réacteur fermé a montré la nécessité de contrôler le rapport molaire M pour former la calcite. Le réacteur à lit fluidisé est souvent représenté comme une cascade de réacteurs parfaitement agités. Comme les réactions sont rapides, on peut penser qu'une double alimentation en réactifs à deux hauteurs différentes de colonne permet de contrôler la concentration, et donc le rapport M, par zone. Les conditions hydrodynamiques d'écoulement, déterminant la vitesse des processus de mélange dans la colonne, permettent-elles ce contrôle étagé des rapports molaires M ? Nous nous proposons de répondre à cette question en observant si la vitesse de nucléation/croissance est suffisante par rapport au temps de

macromélange dans la colonne, que l'on caractérisera par une Distribution des Temps de Séjour.

### **V. 3. 2. 1. Caractérisation de la rapidité du processus de nucléation/croissance**

Pour comparer la vitesse de nucléation/croissance aux processus de mélange, nous avons injecté dans la saumure les solutions réactives en fond et en milieu de colonne. La Figure V. 4 montre que la précipitation instantanée de  $\text{CaCO}_3$  engendre la formation de panaches localisés dans les zones proches des deux injections de réactifs.

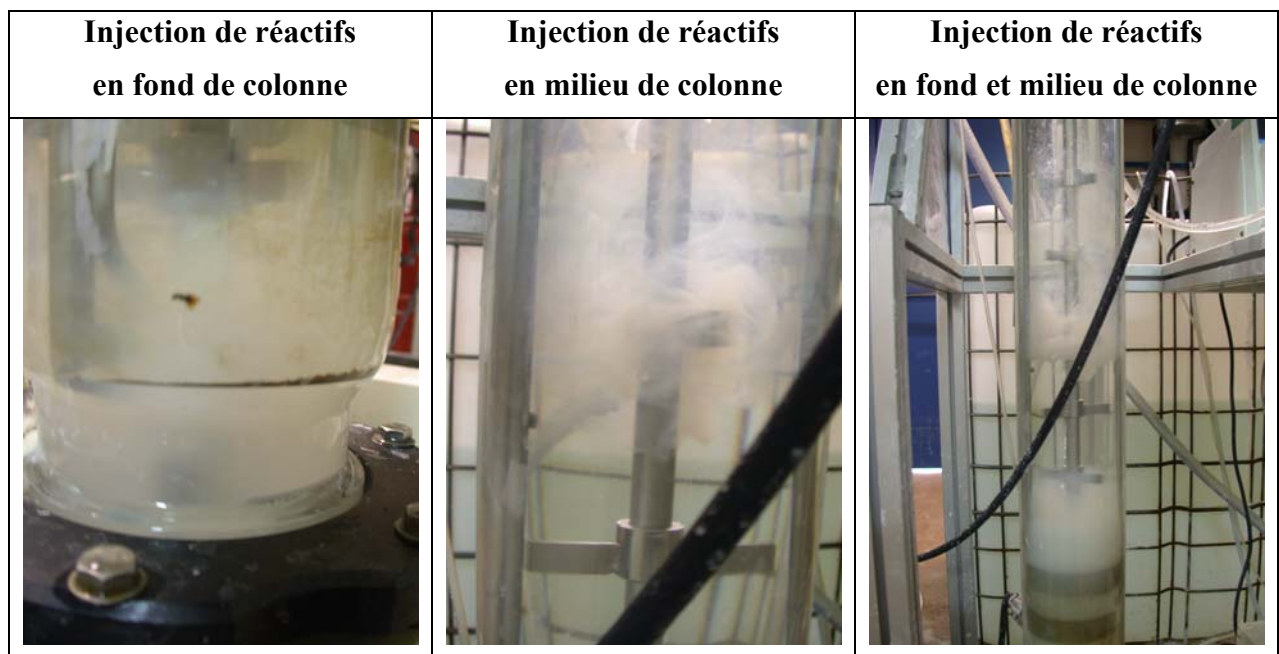


Figure V. 4 : Injection des réactifs aux deux alimentations en fond et/ou milieu de colonne

Les processus de nucléation/croissance sont beaucoup plus rapides que l'ensemble des processus de mélange. En effet, dès l'entrée des réactifs, ceux-ci sont aussitôt consommés par précipitation de façon à générer deux zones de précipitations distinctes. Nous pouvons malgré tout soupçonner l'existence de gradients de concentrations au sein du panache formé, ce qui pourrait rendre délicate la maîtrise locale précise du rapport M.

Les deux zones de précipitation permettent de contrôler localement les concentrations en réactifs, et donc le rapport molaire M, si et seulement si les excès de réactifs introduits en milieu de colonne, qui ne réagissent pas, ne viennent pas perturber la concentration locale en fond de colonne. Quel est le rôle de l'hydrodynamique macroscopique sur la répartition de ces excès de réactifs dans la colonne? La mesure de la DTS permet de caractériser l'hydrodynamique à l'échelle macroscopique.

### V. 3. 2. 2. Caractérisation de l'hydrodynamique à l'échelle macroscopique : mesure de la Distribution des Temps de Séjour

La caractérisation du régime d'écoulement de la saumure dans la colonne de fluidisation en présence de la charge solide n'est pas envisageable par un suivi de conductivité après injection d'un traceur salin en raison de la très forte concentration en NaCl de la saumure. C'est pourquoi, nous avons été amenés à utiliser un traceur fluorescent dans le domaine des ultraviolets (UV). Le traceur utilisé est l'acide 1-naphtalène sulfonique (Muhr et al. (1999)) qui présente l'avantage d'être très soluble, de ne pas s'adsorber sur la phase solide (ce que nous avons aussi vérifié), d'être détectable à très faible concentration et de présenter une grande stabilité au cours du temps.

#### V. 3. 2. 2.a. Mode opératoire

La Figure V. 5 représente le spectre d'émission de l'acide à plusieurs concentrations dans la saumure industrielle. Après excitation à 280 nm, la bande de fluorescence caractéristique de l'acide apparaît à 330 nm. La mesure de la fluorescence UV de l'acide 1-naphtalène sulfonique grâce à un spectrofluorimètre est très sensible. La limite de détection est de  $5.10^{-7}$  M. A cette concentration, il est difficile de séparer le signal de la saumure de celui du traceur. Une bonne sensibilité est obtenue à  $1.10^{-5}$  M, dont l'ordre de grandeur est adopté pour la caractérisation du lit.

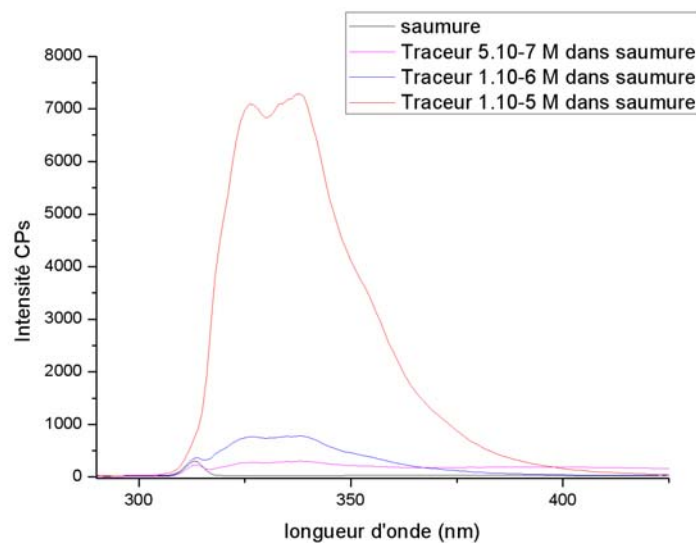


Figure V. 5 : Spectres d'émission de l'acide 1-naphtalène sulfonique à différentes concentrations dans la saumure. Excitation à 280 nm

La Figure V. 6 montre la parfaite linéarité entre le signal et la concentration de l'acide sur l'ensemble du domaine testé. La mesure de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) peut donc être réalisée en déterminant la concentration du traceur dans les échantillons prélevés à des intervalles de temps réguliers dans le courant de sortie (en haut de la colonne de fluidisation) après injection de celui-ci dans le fond de la colonne.

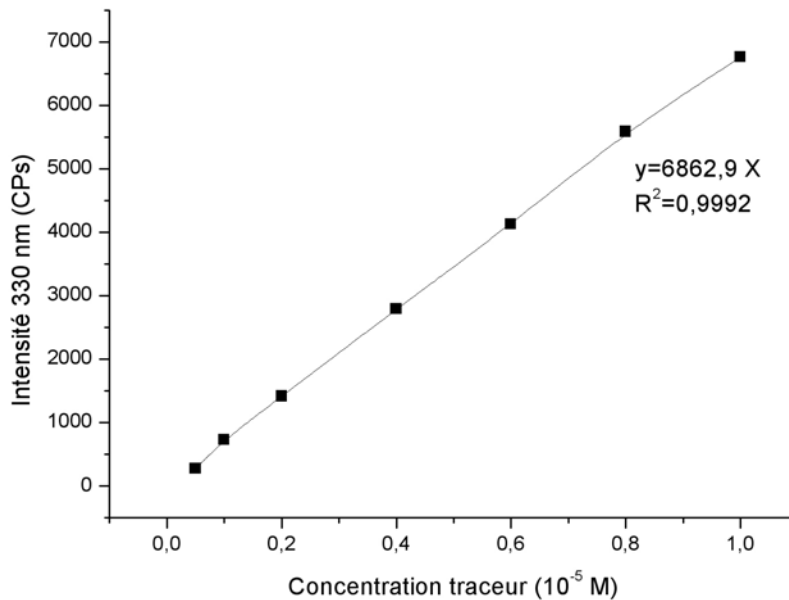


Figure V. 6 : Droite d'étalonnage représentant l'intensité de la réponse à 330 nm en fonction de la concentration en traceur

#### V. 3. 2. 2. b. Mesure de DTS de la colonne de fluidisation

A la fin d'une expérience de précipitation en continu, la mesure de la DTS est réalisée en présence de la charge solide. La hauteur de lit atteint 80 cm (taux de solide dans la colonne = 35 %) (voir paragraphe V.3.3.2). Le débit de saumure est fixé à 30 L/h. L'injection du traceur (volume injecté 5 mL, concentration du traceur  $4 \cdot 10^{-3}$  M) est réalisée dans le tube d'injection des réactifs (76 mL/min) en bas de colonne. Des prélèvements à intervalles réguliers en haut de la colonne de fluidisation sont réalisés. Ces prélèvements sont filtrés, puis la concentration en traceur dans la phase liquide est mesurée grâce à un spectrofluorimètre. L'évolution de l'intensité du signal à 330 nm au cours du temps est présentée sur la Figure V. 7.

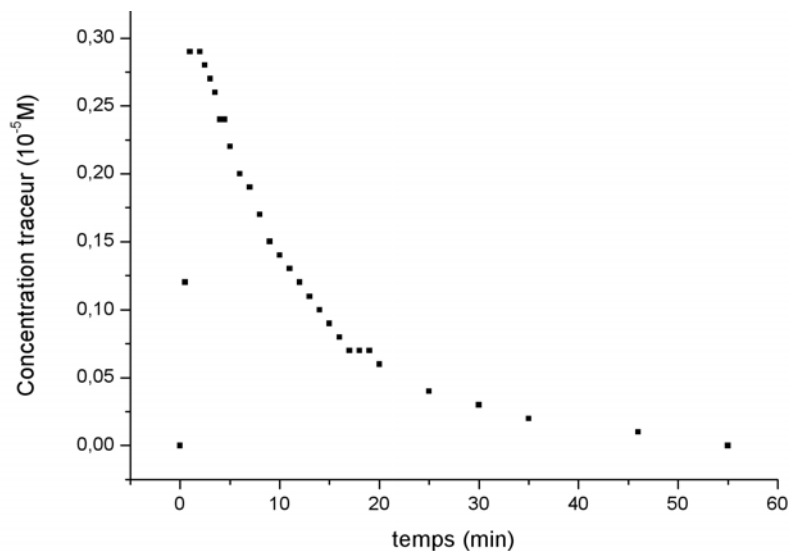


Figure V. 7 : Réponse (à 330 nm) à un Dirac de traceur fluorescent effectué au temps 0 dans la colonne de fluidisation ;  $Q_{\text{saumure}}=30$  L/h,  $V_{\text{liquide}}\sim 5$ L

Le temps de passage de la phase liquide dans la colonne est de 10 minutes. La courbe expérimentale de DTS présente un pic de concentration en traceur à 1 minute 30, temps bien inférieur au temps de passage de la phase liquide dans le réacteur. Puis une décroissance exponentielle de cette concentration, qui s'étale sur un temps équivalent à 4 à 5 fois le temps de passage.

Il est intéressant de comparer cette courbe expérimentale de Distribution des Temps de Séjour à celle obtenue grâce à un modèle hydrodynamique simple afin de comprendre les phénomènes d'écoulement macroscopiques.

### V. 3. 2. 2. c. Modèle d'écoulement de la phase liquide dans la colonne de fluidisation en présence de solide

Les Distributions des Temps de Séjour obtenues sont modélisées grâce au logiciel commercial DTS Pro©. Ce logiciel assure la résolution de modèles d'écoulement construits à partir de l'association de modules élémentaires (réacteur parfaitement agité et/ou réacteur piston, à recyclages, ...). Ce logiciel calcule ensuite directement la réponse du modèle à une injection de traceur (Dirac, échelon ou injection quelconque). Les paramètres du modèle peuvent être ajustés en minimisant au sens des moindres carrés, l'écart entre le signal expérimental de sortie et le signal théorique calculé à l'aide du modèle d'écoulement. La première étape pour la modélisation des données expérimentales consiste à choisir un modèle réaliste. Afin de le construire, il faut s'appuyer sur quelques idées simples suggérées par la physique d'une part et

par la construction du réacteur d'autre part. Comme nous l'avons dit précédemment, la courbe expérimentale de DTS présente un pic de concentration en traceur dans les premières minutes après l'injection, puis une décroissance exponentielle de cette concentration. Cette allure de courbe apparaît être intermédiaire entre la réponse type d'un réacteur piston et celle d'un réacteur parfaitement agité. Le test de différents modèles (réalistes physiquement) a permis d'identifier la cascade de 4 réacteurs parfaitement mélangés avec un fort taux de rétro-mélange (Figure V. 8) comme le modèle le plus représentatif de notre système (Villiermaux, 1995). Le débit de rétro-mélange est estimé à 5 fois le débit d'alimentation :

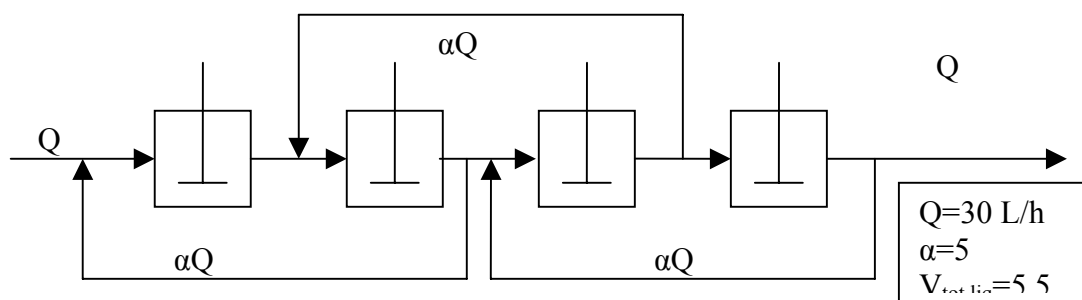


Figure V. 8: Modèle d'écoulement de la phase liquide dans la colonne de fluidisation en présence de la charge solide (simple alimentation)

Le bon accord entre les données expérimentales et les DTS calculées laisse penser que le modèle est pertinent (Figure V. 9) :

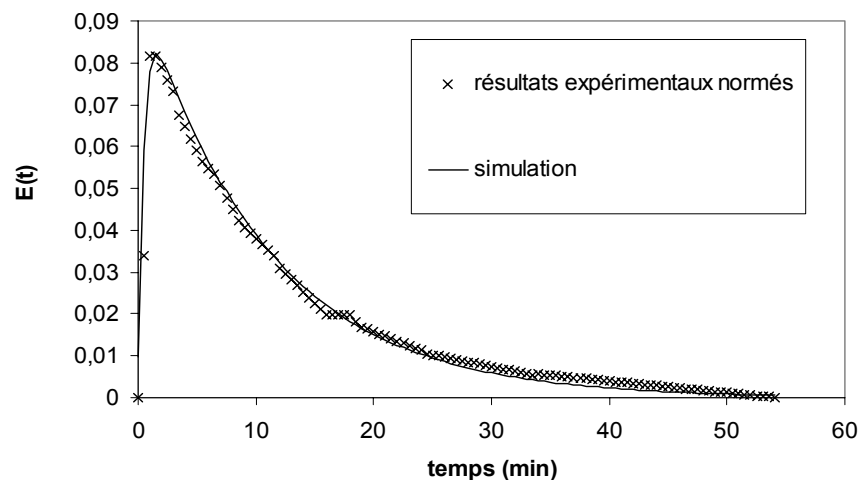


Figure V. 9 : Comparaison entre les DTS expérimentales et calculées (Débit : 30 L/h)



Ce fort rétromélange permet par conséquent une homogénéisation rapide des concentrations en réactifs dans le réacteur. Bien que la précipitation rapide soit localisée au niveau des zones d'injection de réactifs, qu'en est-t-il des excès de réactifs introduits au milieu de colonne? Le fort rétromélange peut-il générer des difficultés dans la maîtrise des concentrations en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en fond de colonne? On se propose de répondre à ces questions par l'injection d'un traceur coloré.

#### *V. 3. 2. 2. d. Traçage*

Dans un premier temps, nous avons injecté un colorant (bleu de méthylène) dans le tube d'injection des réactifs en bas de colonne en absence de charge solide, afin de vérifier les caractéristiques macroscopiques de mélange. Les photographies prises à différents temps, après injection du traceur dans la colonne de fluidisation, sont présentées sur la Figure V. 10.

Ces photographies montrent que le traceur coloré est réparti de façon homogène dans la colonne de fluidisation en 1 min 30 environ et confortent la mesure de DTS (Figure V. 7). Le rétromélange peut s'expliquer par des courants de convection générés par la paroi chaude ( $60^\circ\text{C}$ ) de la colonne de fluidisation (ces mouvements ont également été constatés sans l'agitation mécanique et en l'absence de charge solide).

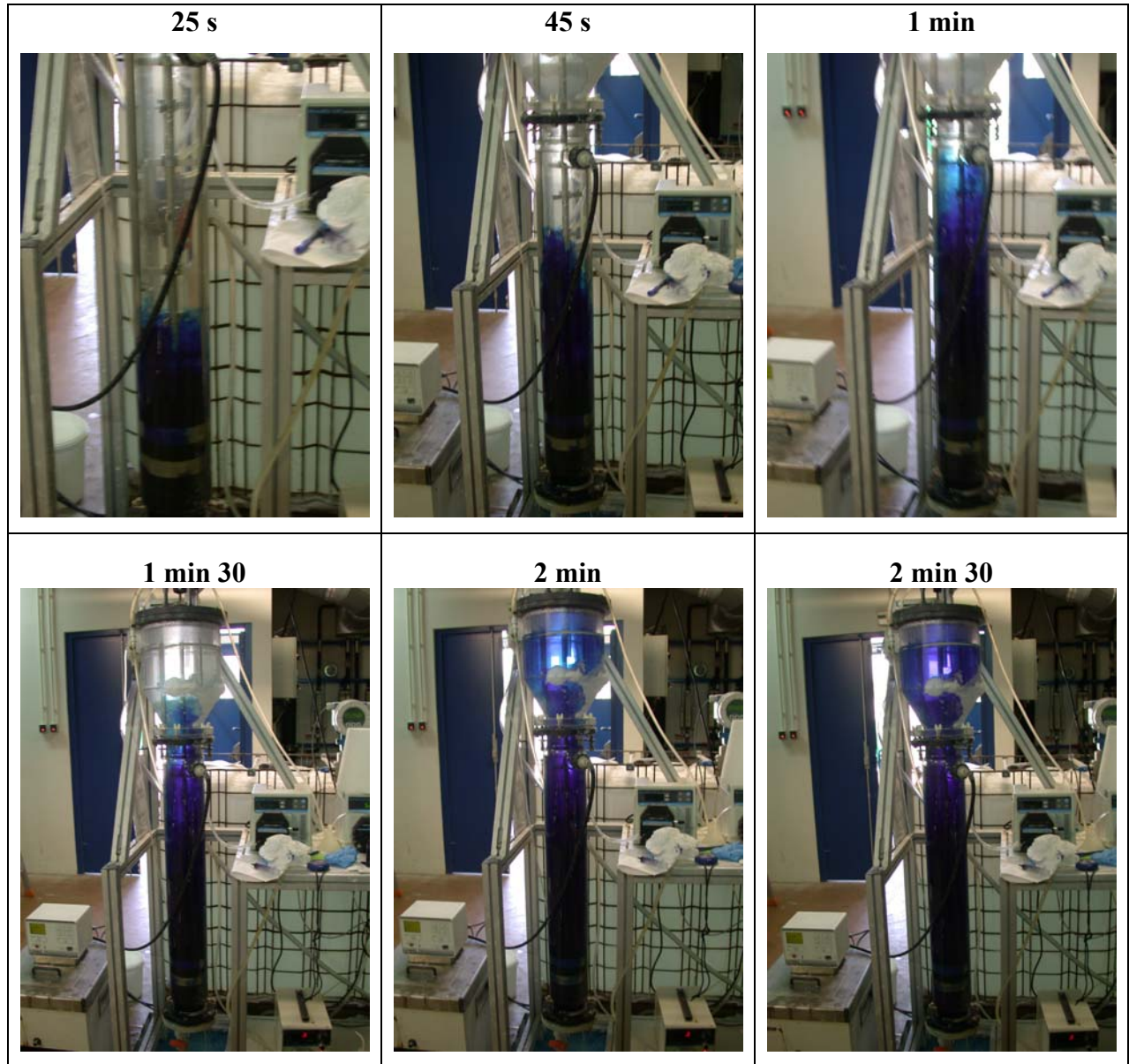


Figure V. 10 : Injection d'un traceur coloré en bas de colonne (30 L/h) en l'absence de charge solide

Ce rétro-mélange contribue-t-il à mélanger les deux alimentations de réactifs, de façon à ce que les excès introduits dans la seconde alimentation viennent augmenter la concentration de réactifs en bas de colonne ? La Figure V. 11 présente des photographies où le traceur coloré est injecté en milieu de colonne en l'absence puis en présence de charge solide. On peut observer que le traceur injecté en milieu de colonne en faible quantité se retrouve dans la partie inférieure en raison du rétro-mélange. Cependant, le traceur n'atteint pas le bas de la colonne, première zone de précipitation, d'où il est exclu probablement par le fort débit d'injection de la saumure. Ceci est renforcé en présence de la charge solide, dont le taux de

solide est plus important en fond de colonne, et qui constitue une « barrière » au traceur et donc au rétro-mélange.

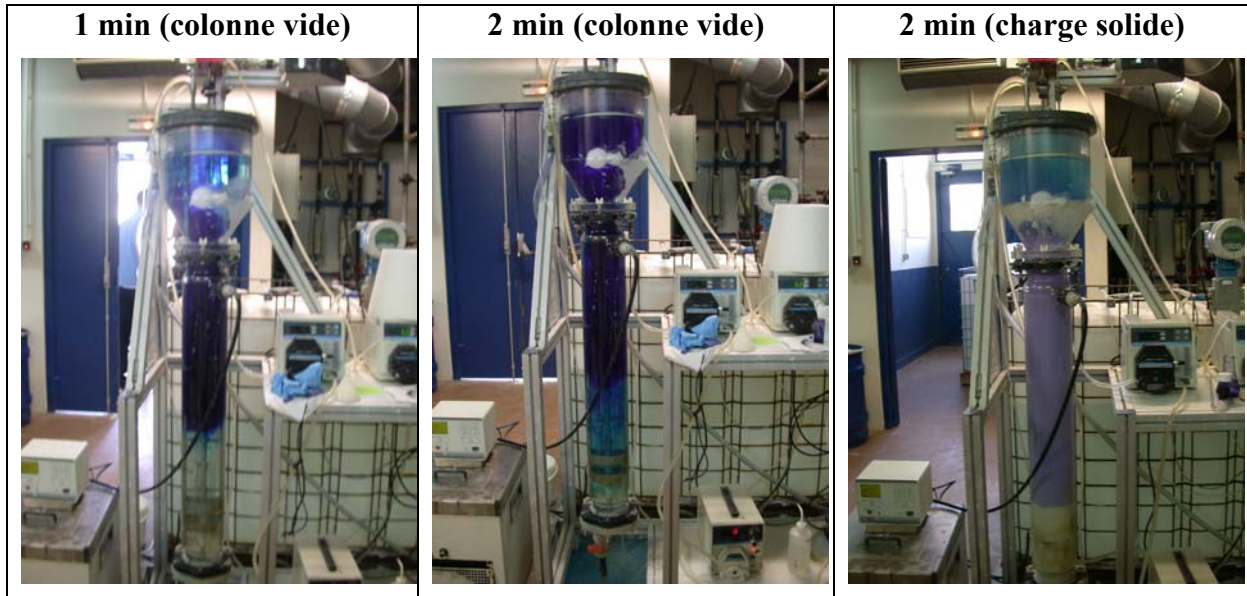


Figure V. 11 : Injection d'un traceur coloré en milieu de colonne (30 L/h)

### V. 3. 2. 3. Conclusion

Malgré le rétro-mélange constaté, les conditions de mélange générées par l'hydrodynamique de la colonne, mises au regard des cinétiques des processus de précipitation, permettent donc de contrôler de façon étagée la concentration aux deux points d'injection des solutions réactives. Le respect des rapports molaires  $M$ , définis en réacteur fermé en vue de former la calcite, est par conséquent possible dans le réacteur à lit fluidisé via la répartition des réactifs à différentes hauteurs de colonne.

### V. 3. 3. Suivi analytique

Au cours des expériences continues, des prélèvements réguliers de la phase solide à différentes hauteurs de la zone de fluidisation (fond, milieu et haut de colonne) et de la phase liquide en sortie du réacteur ont été réalisés afin de caractériser ces deux phases.

### **V. 3. 3. 1. Caractérisation de la phase liquide**

La phase liquide en sortie du réacteur est analysée, afin de juger de l'efficacité de l'épuration. Trois analyses sont réalisées sur la saumure épurée :

- **le taux de matière en suspension (MES).** La saumure épurée prélevée en surverse est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 µm afin de quantifier le taux de solide en suspension dans celle-ci (erreur relative 3%),

- **les concentrations résiduelles en Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>.** Celles-ci sont mesurées grâce à un dosage volumétrique par complexométrie avec l'EDTA, se caractérisant par un virage du rose au bleu. Cette méthode, présentée en annexe III.1, ne permet pas d'atteindre les précisions de mesure sur site industriel, où les concentrations sont dosées par spectroscopie d'émission atomique. Cependant, ce dosage permet d'affirmer ou non si les spécifications sont respectées. En effet, le dosage d'une saumure contenant 1 ppm de Ca<sup>2+</sup> et / ou 1 ppm Mg<sup>2+</sup> consiste à ajouter un volume de 1 mL d'une solution d'EDTA M/1000. Lorsque l'indicateur est bleu avant même d'ajouter l'EDTA dans la saumure épurée, la concentration en Ca<sup>2+</sup> ou en Mg<sup>2+</sup> est sensé être égale à zéro. On pourra alors affirmer que les spécifications sont respectées, mais sans pouvoir afficher des valeurs chiffrées et précises en dessous de 1 ppm,

- **les excès de réactifs Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH.** Ceux-ci sont mesurés grâce à un dosage volumétrique par pH-métrie avec de l'acide chlorhydrique. La méthode est présentée en annexe V.4 (erreur relative 6%).

### **V. 3. 3. 2. Caractérisation de la phase solide**

La phase solide est caractérisée par différentes techniques afin de déterminer :

- **la distribution de taille de particules** par granulométrie laser (annexe III.2),
- **la composition polymorphique** par spectroscopie Raman (chapitre II),
- **la morphologie des cristaux** par microscopie électronique à balayage (annexe III.3),
- **le taux de solide dans la colonne.** Cette mesure est réalisée après prélèvement en fond de colonne d'une masse connue de boues. Cette boue est filtrée, lavée et séchée. Ensuite le résidu sec est pesé. Le taux de solide correspond au rapport de la masse de solide sec sur la masse de boues (solide+liquide),

- **la coulabilité des boues.** Cette caractérisation est réalisée en mesurant le temps que met 1 kg de boues dont le taux de solide est de 40 % à s'écouler par gravité à travers un cône

(angle : 60° par rapport à l'horizontale, diamètre d'orifice de sortie : 1cm). Avant la mesure, la boue est laissée au repos pendant 24 heures. Dans certains cas, la boue ne s'évacue plus à partir du moment où la totalité du liquide s'est écoulée. On notera dans ce cas la masse de boues écoulée. Une photographie du dispositif est présentée sur la Figure V. 12 :



Figure V. 12 : Photographie du dispositif de mesure de coulabilité des boues

■ **l'aptitude à l'entartrage.** Cette mesure est assez délicate à réaliser. Elle nécessite un temps d'expérimentation relativement long et la mesure de la masse déposée sur l'ensemble de la colonne ou de façon localisée près des points d'injection des réactifs. Nous avons essayé de mesurer l'entartrage du solide sur une plaque placée en fond de colonne. Par manque d'espace, cette plaque, de petite surface, a été positionnée contre la paroi, endroit vraisemblablement non propice à l'entartrage dans la configuration du réacteur pilote. Nos expériences les plus longues ont duré 4 jours et n'ont pas permis de déposer une masse importante sur cette plaque. Ces mesures ne seront par conséquent pas exploitées en raison d'une extrême faible masse déposée et d'une reproductibilité insuffisante.

## **V. 4. Etude expérimentale**

### **V. 4. 1. Etude préliminaire - efficacité du réacteur pour l'épuration**

Avant d'aborder l'étude expérimentale proprement dite, nous nous proposons de réaliser une étude préliminaire afin de tester l'efficacité du réacteur pilote pour l'épuration de la saumure et de reproduire les conditions industrielles de précipitation. Ce travail préliminaire, où nous allons étudier l'influence du débit d'alimentation en saumure sur l'efficacité de l'épuration, permettra également de mieux aborder la suite de l'étude expérimentale en terme de réglage de débit et d'excès de réactifs pour un fonctionnement optimal de l'épuration dans le réacteur pilote.

Dans cette étude préliminaire, le débit d'alimentation de la saumure varie de 10 à 80 L/h. Nous étudions l'influence de ce débit sur la qualité la surverse épurée (MES et concentrations résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) et sur la qualité de la charge solide (polymorphes, taille de particules, taux de solide). La saumure contient initialement 1510 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  et 50 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . Les débits nécessaires de réactifs sont calculés, grâce à un bilan matière, pour respecter les excès de réactifs utilisés sur le site de Lavéra. Les températures et concentrations initiales de réactifs sont également proches de celles du site de Lavéra. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau V. 2.

Température	60 °C
Composition initiale de la saumure	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] = 1510 ppm [ $\text{Mg}^{2+}$ ] = 50 ppm
Composition de la solution réactive	[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] = 127 g/L [NaOH] = 7,6 g/L
Débit de saumure	10-80 L/h
Débit de la solution réactive	0,4-3,4 L/h
Excès de réactifs visés	[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] = 1,3 g/L [NaOH] = 0,15 g/L

Tableau V. 2 : Conditions opératoires de l'étude préliminaire

La solution réactive est introduite dans sa totalité en fond de colonne. Les expériences ont duré entre 12 et 120 heures selon les débits fixés. L'annexe V.5 présente l'influence du débit sur la composition polymorphique de la charge solide, ainsi qu'un essai de transformation de phase de cette charge solide. Quel que soit le débit d'alimentation, la charge solide est constituée d'aragonite majoritairement. De plus, l'aragonite formée est stable, car elle ne se transforme pas en calcite après 10 jours de maintien en suspension circuit fermé. Ce temps correspond au temps de passage estimé de la phase solide dans le réacteur industriel. Ces résultats confirment ceux obtenus dans le chapitre IV en réacteur fermé, puisque la précipitation à 60 °C en présence d'un excès de réactifs conduit à la précipitation d'aragonite dont la transformation de phase est infiniment lente. De même, l'annexe V.5 présente les distributions granulométriques mesurées en fond, milieu et haut de colonne et dans en surverse du réacteur pour un débit de 80 L/h. Mise à part dans la surverse, les particules ont une granulométrie environ homogène sur toute la hauteur de la colonne (diamètre moyen en

volume :  $d_{4,3} = 35 \mu\text{m}$ ). La Figure V. 13 présente l'influence du débit sur la taille moyenne des particules.

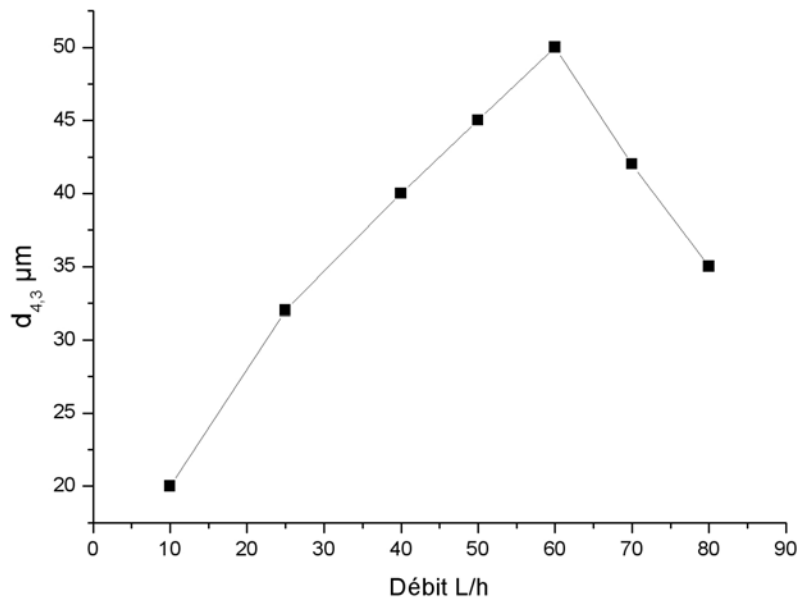


Figure V. 13 : Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du débit d'alimentation de saumure

Cette courbe montre que la taille moyenne de particules augmente avec le débit de saumure, jusqu'à la valeur limite de 60 L/h. Ce résultat est conforme à la théorie de la fluidisation, présentée en annexe V.2. En effet, dans un réacteur à lit fluidisé, la particule sédimente quand la vitesse de fluidisation (fonction du débit) devient inférieure à la vitesse terminale de chute de la particule (fonction de sa taille). Par conséquent, la théorie prévoit que la particule doit atteindre une taille d'autant plus grande pour sédimenter que le débit de fluidisation est important. Cependant, à partir de 60 L/h, la taille moyenne des particules diminue. En effet, quand le débit devient trop important, la hauteur de lit augmente par expansion. La Figure V. 14 montre que le taux de solide dans les boues diminue avec le débit d'alimentation. Ainsi, une vidange de boues plus régulière est nécessaire, car le réacteur est piloté à hauteur de lit constante. Le temps de passage de la phase solide diminue et les tailles de particules également. La prise en compte dans la théorie de fluidisation du taux de solide dans la boue pour chaque débit a permis de représenter ces résultats expérimentaux. Ce travail est présenté dans l'annexe V.5.

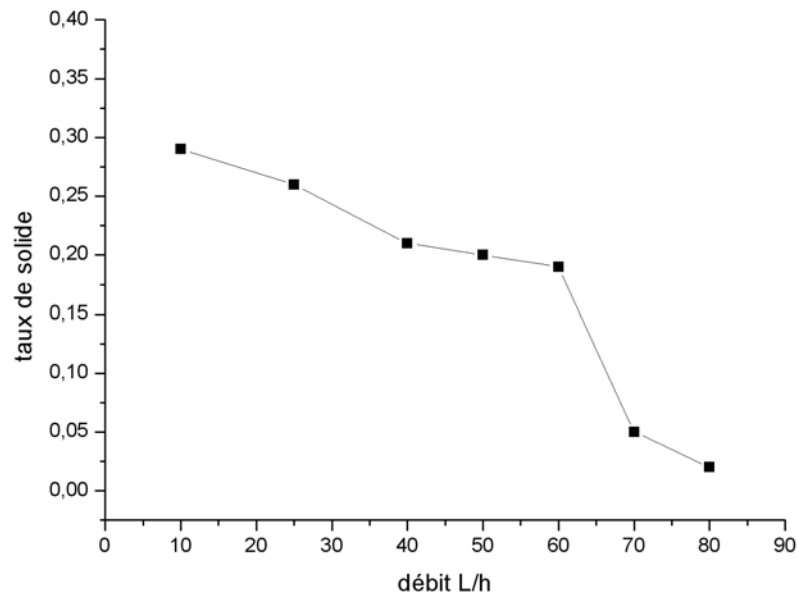


Figure V. 14 : Evolution du taux de solide dans les boues en fonction du débit d'alimentation

Le débit de 60 L/h constitue donc le débit de saumure qui conduit à la taille optimale de particules.

La Figure V. 15 présente le taux de matière en suspension (MES) dans la surverse du réacteur en fonction du débit de saumure. De façon logique, le taux de MES augmente avec le débit d'alimentation, car les vitesses de fluidisation augmentent au niveau du décanteur et la qualité de la séparation liquide/solide est dégradée. Quel que soit le débit de saumure, le taux de MES est du même ordre de grandeur que celui rencontré dans le procédé industriel. Le décanteur permet donc une bonne séparation liquide/solide dans la gamme de débit testée.



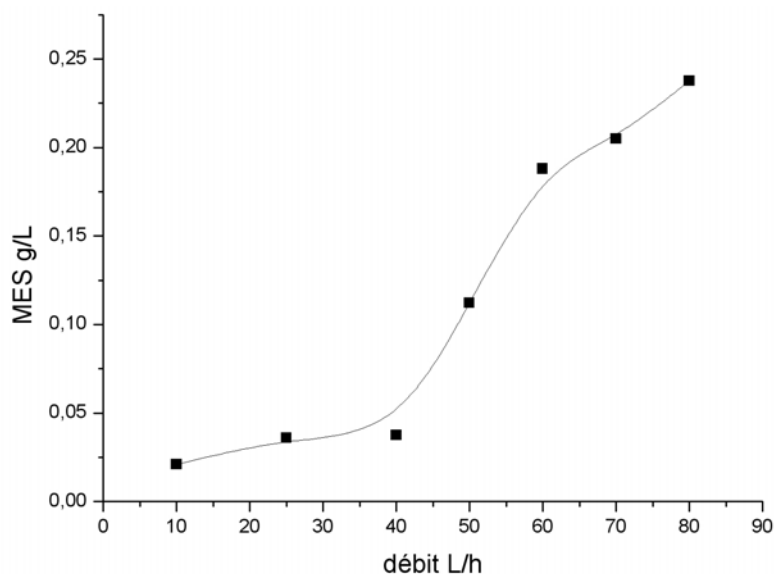


Figure V. 15 : Evolution du taux de MES dans la surverse en fonction du débit d'alimentation de la saumure

Le Tableau V. 3 présente les concentrations résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ainsi que les excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  dans la saumure purifiée pour chaque débit d'alimentation en saumure.

Débit (L/h)	$[\text{Ca}^{2+}]$ ppm	$[\text{Mg}^{2+}]$ ppm	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ g/L	$[\text{NaOH}]$ g/L
10	1	5	0,85	0,086
25	1	2	0,91	0,1
40	2	5	0,87	0,091
50	1	3	0,92	0,095
60	2	4	0,82	0,089
70	2	3	0,79	0,09
80	2	4	0,79	0,088

Tableau V. 3 : Composition de la saumure épurée en fonction du débit de saumure

Ces résultats ne montrent pas d'influence significative du débit sur la qualité de l'épuration en terme de concentrations résiduelles. Quel que soit le débit d'alimentation, les spécifications industrielles ne sont pas strictement respectées, et ceci notamment pour les ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Le faible temps de passage de la phase liquide dans le réacteur ne permet pas d'expliquer ces résultats, car aucune amélioration de la qualité de l'épuration n'est observée quand le débit diminue. Par conséquent, ce sont les excès de réactifs utilisés qui ne permettent pas une épuration fine de la saumure. En effet, on peut noter un écart important entre les excès visés et

mesurés : les débits de réactifs ont été calculés de telle sorte que les excès en surverse soient de 1,3 g/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de 0,15 g/L pour NaOH, alors que les excès mesurés sont compris entre 0,79 et 0,92 g/L pour  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 0,086 et 0,1 g/L pour NaOH. Cette différence peut être liée à d'autres espèces présentes dans le milieu qui forment des complexes ou précipitent en consommant une partie des réactifs.

Cette étude préliminaire a montré que le réacteur pilote permet de bonnes performances, en terme de granulométrie, de séparation liquide/solide et proches du fonctionnement du réacteur industriel pour la purification de la saumure. Il permet de former des particules d'aragonite de taille importante quel que soit le débit et atteint sa capacité maximale pour 60 L/h. Le décanteur permet une très bonne séparation liquide/solide, car le taux de MES est toujours inférieur à 0,25 g/L (réacteur industriel  $0,1 < \text{MES} < 0,5$  g/L) quel que soit le débit de travail. En ce qui concerne la qualité de l'épuration, les spécifications industrielles ne sont pas respectées, car les excès mesurés de réactifs sont inférieurs à ceux visés en raison de la formation de complexes ou de la précipitation d'espèces parasites qui consomment une partie des réactifs, d'où la nécessité d'adopter des excès initiaux plus importants dans la suite de l'étude. Nous allons désormais aborder l'étude en réacteur à lit fluidisé à 60 et 40 °C de façon à contrôler la composition polymorphique du lit.

#### V. 4. 2. Etude de la purification à 60°C

A 60°C, l'étude en réacteur fermé a montré que la formation de calcite pure nécessite l'adoption d'une forte sous-stoechiométrie en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , avec un rapport M au maximum égal à 0,5. Pour respecter les spécifications industrielles qui imposent de forts excès de réactifs, nous avons développé un système à double alimentation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le réacteur à lit fluidisé avec :

- **une première alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en fond de colonne** en sous-stoechiométrie pour épurer partiellement la saumure. Le respect du rapport M critique ( $M=0,5$ ) en fond de colonne doit permettre de précipiter la calcite uniquement,

- **une seconde alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en milieu de colonne** vient compléter l'épuration en consommant la sursaturation par croissance et agglomération des cristaux de calcite issus du fond de la colonne, en présence des excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour respecter la spécification en  $\text{Ca}^{2+}$  résiduel.

Nous nous proposons dans cette partie de tester cette configuration, et de la comparer à la configuration où les réactifs en excès sont introduits via une simple alimentation dans le fond de la colonne. Toutes choses étant égales par ailleurs, seule la façon d'introduire les réactifs (simple ou double alimentation) diffère. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau V. 4. Le débit de saumure de 30 L/h correspond approximativement à la vitesse de fluidisation des particules dans le réacteur industriel. Nous avons tenu compte des résultats préliminaires, qui ont montré un écart entre les excès mesurés et les excès calculés, et avons adopté des excès initiaux plus importants qu'en V.4.1. La concentration en soude n'ayant pas montré d'impact significatif sur la composition polymorphique en réacteur fermé à 60°C, la totalité de la soude est introduite en bas de colonne. La seconde alimentation est donc constituée uniquement de la solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Avec la composition initiale de la saumure et les excès nécessaires, le dispositif à deux alimentations conduit à introduire 1/3 du débit total en bas de la colonne et 2/3 au milieu. Chaque expérience a duré 4 jours et a consommé près de 3 m<sup>3</sup> de saumure. Dans l'expérience à double alimentation, le démarrage se fait uniquement avec la première alimentation en fond de colonne jusqu'à ce que la colonne soit remplie de solide (5 h), puis la seconde alimentation est mise en route.

	Structure à 1 alimentation	Structure à 2 alimentations
Température	60 °C	60 °C
Composition saumure	[Ca <sup>2+</sup> ] = 1600 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 35 ppm	[Ca <sup>2+</sup> ] = 1600 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 35 ppm
Débit saumure	30 L / h	30 L / h
Démarrage	/	Débit <sub>0</sub> = 0,49 L/h [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> = 127 g/L (M=0,5) [NaOH] <sub>0</sub> = 23 g/L, R = 3,14
Excès visés en surverse	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 1,5 g/L [NaOH] = 0,25 g/L	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 1,5 g/L [NaOH] = 0,25 g/L
1 <sup>ère</sup> alimentation (fond de colonne)	Débit <sub>1</sub> = 1,37 L/h [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>1</sub> = 127 g/L (M=1,35) [NaOH] <sub>1</sub> = 8 g/L, R = 3,14	Débit <sub>1</sub> = 0,49 L/h [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>1</sub> = 127 g/L (M=0,5) [NaOH] <sub>1</sub> = 23 g/L, R = 3,14
2 <sup>ème</sup> alimentation (milieu de colonne)	/	Débit <sub>2</sub> = 0,88 L/h [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> = 127 g/L

Tableau V. 4 : Conditions opératoires des expériences réalisées à 60 °C

#### V. 4. 2. 1. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur les polymorphes formés

L'évolution de la composition polymorphique, en fond de colonne, au cours du temps pour les deux dispositifs est présentée sur la Figure V. 16. Conformément aux résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre IV, paragraphe IV.4.1), la colonne est constituée en majorité d'aragonite tout au long de l'expérience pour le dispositif à une alimentation. Pour le dispositif à double alimentation, la colonne qui fonctionne dans un premier temps avec uniquement l'alimentation en fond de colonne, est constituée à 100 % de calcite. Puis, après avoir démarré la deuxième alimentation (au bout de 5 h), la colonne commence à s'enrichir en aragonite jusqu'à l'obtention de 100 % d'aragonite au bout de deux jours.

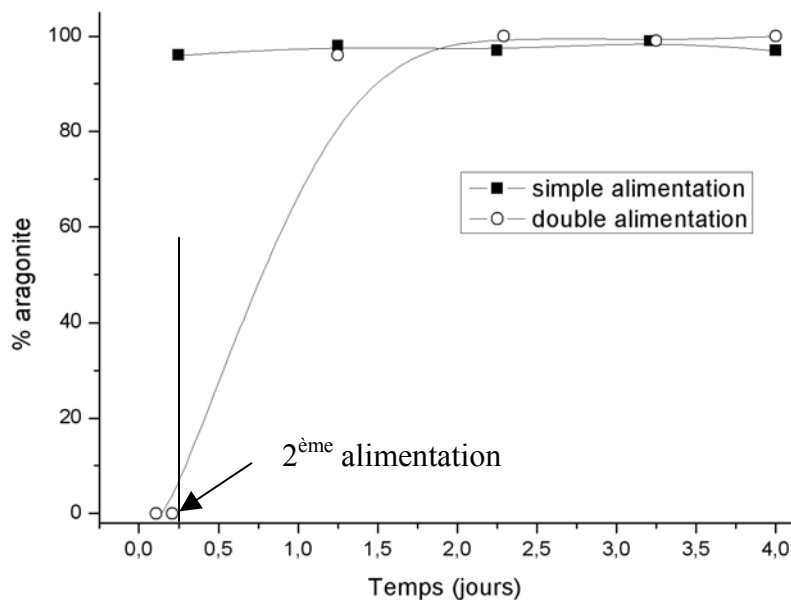


Figure V. 16 : Evolution de la fraction d'aragonite (mélange aragonite/calcite) au cours du temps à 60 °C en fonction de la structure du procédé

Le basculement de la charge solide, initialement composée de calcite pure, à de l'aragonite en quelques dizaines d'heures est une surprise et ne correspond pas à notre attente. Comment peut-on expliquer cette évolution du système polymorphique dans le dispositif à double alimentation de réactifs ?

Dans un premier temps, nous avons essayé de reproduire cette structure à double alimentation en réacteur fermé en réalisant deux ajouts successifs (espacés de cinq minutes) et instantanés de réactifs dans le réacteur, afin de reproduire l'effet de la double alimentation en lit fluidisé

sur la composition polymorphique. La proportion de réactifs dans chacun des ajouts est identique à celle adoptée en lit fluidisé dans chacune des alimentations. Des prélèvements de la phase solide sont réalisés 2 minutes après chaque addition pour déterminer la composition polymorphique en spectroscopie Raman. La moitié de la masse totale de  $\text{CaCO}_3$  précipite au cours de la première addition de réactifs, et le complément lors de la seconde addition. Cette expérience en réacteur fermé, dont les résultats sont présentés en annexe V.6, montre donc que la première addition permet de former la calcite pure, alors que la seconde addition permet de former l'aragonite majoritairement. En effet, le mélange final, après les deux additions, est composé d'environ 55 % calcite et 45 % d'aragonite. La seconde addition ne conduit donc pas à la croissance et agglomération des cristaux de calcite formés précédemment comme on pouvait le penser. Au contraire, une quantité importante de cristaux d'aragonite sont formés. Les cristaux de calcite formés lors de la première addition de réactifs n'ont pas joué le rôle d'ensemencement. Mais, la présence de forts excès de réactifs au niveau de la seconde alimentation est favorable à la précipitation de l'aragonite, et ce résultat est parfaitement cohérent avec l'étude réalisée en réacteur fermé (cf paragraphe IV.4.1).

Dans un second temps, nous avons étudié en réacteur fermé l'effet de la présence d'une charge solide sur l'étape de nucléation/croissance. Pour cela, l'expérience en réacteur fermé à deux ajouts successifs décrite ci-dessus est réalisée quatre fois, en conservant à chaque expérience la totalité de la charge solide des expériences précédentes. Pour ce faire, à la fin de chaque essai, l'agitation est arrêtée afin de laisser la phase solide décanter. La phase liquide est ensuite extraite du réacteur puis remplacée par une saumure fraîche, non purifiée, et l'expérience à deux ajouts successifs est répétée. Cette étude est présentée en annexe V.6. Si la charge solide n'a aucun effet sur l'étape de nucléation, alors la composition du mélange polymorphique doit rester constante (55 % calcite et 45 % aragonite). Mais cette étude montre que la fraction d'aragonite dans le mélange augmente au fur et à mesure des expériences et passe de 45% dans la première expérience à 68 % au bout de la quatrième expérience. Par conséquent, non seulement l'aragonite précipite dans la seconde addition de réactifs, mais celle-ci oriente la nucléation au cours de la première addition de réactifs des expériences suivantes.

La transposition de ces résultats au réacteur à lit fluidisé implique que l'aragonite formée au niveau de la deuxième alimentation en milieu de colonne, se mélange à la calcite en fond de colonne et consomme la sursaturation par croissance tout en assurant aussi de la nucléation. Aussi, malgré la forte sous-stoechiométrie ( $M=0,5$ ) en fond de colonne, le mélange

polymorphique s'enrichit rapidement en aragonite dans le dispositif à double alimentation. Il faut donc éviter la nucléation/croissance de l'aragonite au milieu de la colonne où les fortes concentrations en réactifs lui sont favorables ( $M \gg M_{\text{critique}}$ ). Cependant, le respect de la contrainte sur le rapport  $M$  ( $\leq$  rapport  $M_{\text{critique}}$ ) conduit à adopter une multitude d'alimentations étagées de réactifs, ce qui n'est pas envisageable dans le procédé industriel. La double alimentation à 60 °C ne permet donc pas d'obtenir de la calcite pure de façon durable.

#### V. 4. 2. 2. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la distribution de taille des particules

Les distributions granulométriques des particules, prélevées en fond de colonne, sont présentées sur la Figure V. 17 pour les deux dispositifs. Ces distributions granulométriques montrent que les diamètres moyens en volume sont deux fois plus importants pour le dispositif à double alimentation ( $d_{4,3}=110 \mu\text{m}$ ) que pour le dispositif à une alimentation ( $d_{4,3}=55 \mu\text{m}$ ). De plus, dans le cas du dispositif à double alimentation, la distribution de taille des particules est plus étroite et se caractérise par une quantité de fines plus faible.

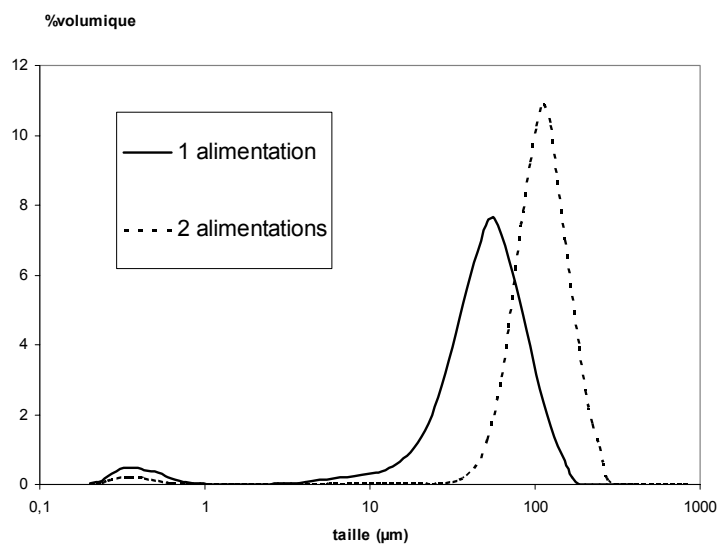


Figure V. 17: Distribution de taille en volume des particules obtenues dans les deux structures de procédé à 60 °C

Les photographies de ces particules prises au MEB et, présentées sur la Figure V. 18, montrent que les particules sont beaucoup plus denses et plus sphériques dans le dispositif à double alimentation que dans la structure à une alimentation.

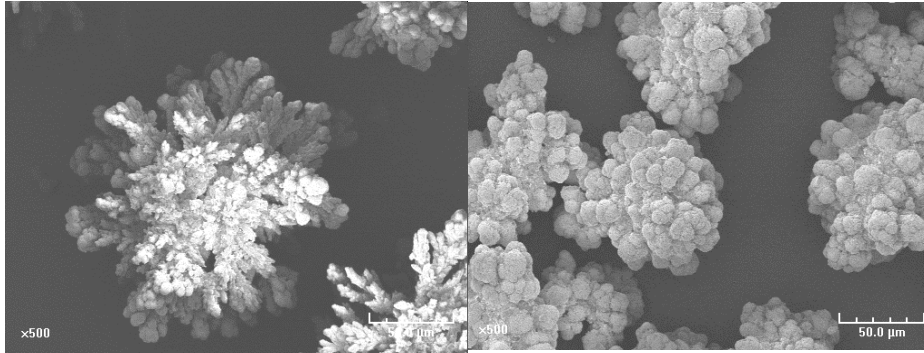


Figure V. 18: Photographies des particules obtenues à 60 °C: dispositif à une alimentation (gauche) ; dispositif à double alimentation (droite)

La répartition des réactifs au sein du réacteur en double alimentation conduit d'une part à diminuer la sursaturation en fond de colonne, générant moins de particules par nucléation et favorisent la croissance au détriment, et d'autre part à créer une nouvelle sursaturation en milieu de colonne favorisant l'agglomération des particules. Dans cette configuration, les particules formées sont plus denses, plus sphériques et de taille plus importante.

#### **V. 4. 2. 3. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la qualité de l'épuration**

L'efficacité de l'épuration pour les deux dispositifs est présentée dans le Tableau V. 5. La limite de détection du dosage volumétrique ne permet pas de comparer l'efficacité des deux dispositifs. Cependant, les excès de réactifs utilisés permettent une excellente purification et les spécifications industrielles sont respectées quel que soit le dispositif. En ce qui concerne le taux de MES, celui-ci est 15 fois plus faible dans le dispositif à double alimentation que dans le dispositif à une alimentation, ce qui est en accord avec les distributions de taille des particules mesurées dans les deux configurations.

Composition saumure épurée	Structure à 1 alimentation	Structure à 2 alimentations
Concentrations résiduelles	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 0 ppm	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 0 ppm
Excès de réactifs	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 1,3 g/L [NaOH] = 0,16 g/L	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 1,35 g/L [NaOH] = 0,16 g/L
Taux de MES	0,17g/l	0,011g/L

Tableau V. 5 : Composition de la saumure purifiée dans les deux structures de procédé à 60°C

Les photographies des zones de clarification pour les deux dispositifs présentées sur la Figure V. 19, illustrent parfaitement les taux de MES affichés précédemment.



Figure V. 19: Photographies des zones de clarification à 60°C: dispositif à une alimentation (gauche) ; dispositif à double alimentation (droite)

#### V. 4. 2. 4. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la coulabilité

Le Tableau V. 6 montre que la coulabilité des boues est nettement améliorée dans le dispositif à double alimentation. En effet, la boue s'écoule deux fois plus rapidement lorsqu'elle provient du dispositif à double alimentation de réactifs et la masse solide non écoulee est moins importante. Ces résultats sont en accord avec la qualité physique de l'aragonite (taille, forme, densité).

	Structure à 1 alimentation	Structure à 2 alimentations
Coulabilité (1kg boue) Taux de solide : 40 % Repos : 24 h	3 min 30 (500 g)	1 min 30 (600 g)

Tableau V. 6 : Coulabilité des boues en fonction de la structure du procédé à 60°C



#### **V. 4. 2. 5. Conclusions**

Dans le cas de la purification d'une saumure industrielle à 60 °C par précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la structure à double alimentation de réactifs n'a pas permis de contrôler la formation de la calcite dans le réacteur du fait de la nucléation/croissance de l'aragonite au niveau de la seconde alimentation qui, de par son fort pouvoir d'ensemencement, oriente la nucléation/croissance en bas de colonne lorsqu'elle sédimente. C'est pourquoi, malgré la présence initiale de calcite, le réacteur s'enrichit au cours du temps en aragonite pour former rapidement un lit constitué d'aragonite pure. Cependant, la double alimentation permet de maîtriser parfaitement le procédé d'épuration en améliorant considérablement la qualité de l'aragonite précipitée. En effet, la répartition des réactifs au sein du réacteur conduit à diminuer la sursaturation en fond de colonne où moins de fines sont formées, et à augmenter la sursaturation en milieu de colonne où la croissance et l'agglomération des particules sont favorisées. Dans cette configuration, les particules formées sont plus denses, plus sphériques et de taille plus importante. Le taux de fines en surverse est alors très fortement réduit et la coulabilité sensiblement améliorée. Ces résultats confirment ceux de Seckler et al. (1996b), Aldaco et al ; (2005), Costodes et Lewis (2006) qui ont réparti l'introduction des réactifs en plusieurs points afin de limiter la formation de fines.

Comme annoncé précédemment, la faible durée des expériences ne permet pas d'avoir des résultats fiables sur l'entartrage de l'unité. Toutefois, avec la double alimentation, les sursaturations locales au niveau des points d'alimentation sont réduites et devraient conduire à des dépôts plus faibles.

Cette configuration peut constituer une solution intéressante pour améliorer les performances du procédé industriel. Le réacteur à lit fluidisé pilote se révèle être très performant pour la purification de la saumure. En effet, il permet de réaliser des purifications très fines tout en assurant une bonne séparation liquide/solide, ceci étant renforcé si la structure à double alimentation est adoptée. Ces résultats sont-ils vérifiés à 40°C ?

#### **V. 4. 3. Etude de la purification à 40°C**

A 40°C, l'étude en réacteur fermé a montré que la formation de calcite pure nécessite l'adoption d'un rapport  $M=1$  au maximum, à condition de réaliser un ensemencement préalable en calcite. La formation de calcite en respectant les spécifications industrielles en

terme de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  résiduels impose un système à double alimentation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le réacteur à lit fluidisé :

- **une première alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en fond de colonne** en stoechiométrie ( $M=1$ ) sur une charge de calcite permet de précipiter la calcite et d'éliminer la quasi-totalité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution. La charge de calcite est réalisée en se plaçant pendant les premières heures de fonctionnement en forte sous-stoechiométrie ( $M=0,6$ ) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , conditions favorables à la formation de la calcite (Chapitre IV). Après la première alimentation, la saumure ne contient théoriquement plus que la solubilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  à  $40^\circ\text{C}$  à  $M=1$ .

- **une seconde alimentation en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en milieu de colonne** permet d'introduire uniquement les excès de réactifs pour abaisser les teneurs résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en dessous de 1 ppm.

Nous nous proposons dans cette partie de tester cette configuration et de la comparer à la configuration où les réactifs en excès sont introduits via une simple alimentation dans le fond de la colonne. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau V. 7 :

	Structure à 1 alimentation	Structure à 2 alimentations
Température	40 °C	40 °C
Composition saumure	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] = 1472 ppm [ $\text{Mg}^{2+}$ ] = 30 ppm	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] = 1472 ppm [ $\text{Mg}^{2+}$ ] = 30 ppm
Débit saumure	30 L/h	30 L/h
Démarrage	/	Débit $_0 = 1,92$ L/h [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] $_0 = 35$ g/L ( $M=0,6$ ) [ $\text{NaOH}$ ] $_0 = 2,4$ g/L, ( $R=1,4$ )
Excès visés en surverse	[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] = 1,5 g/L [ $\text{NaOH}$ ] = 0,25 g / L	[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] = 1,5 g/L [ $\text{NaOH}$ ] = 0,25 g/L
1 <sup>ère</sup> alimentation (fond de colonne)	Débit $_1 = 4,84$ L/h [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] $_1 = 35$ g/L ( $M=1,38$ ) [ $\text{NaOH}$ ] $_1 = 2,4$ g/L ( $R=3,5$ )	Débit $_1 = 3,63$ L/h [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] $_1 = 35$ g / L ( $M=1$ ) [ $\text{NaOH}$ ] $_1 = 2,4$ g/L, ( $R=2,59$ )
2 <sup>ème</sup> alimentation (milieu de colonne)	/	Débit $_2 = 1,21$ L/h [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] $_2 = 35$ g/L ( $M=1,38$ ) [ $\text{NaOH}$ ] $_2 = 2,4$ g/L ( $R=3,5$ )

Tableau V. 7: Conditions opératoires des expériences réalisées à  $40^\circ\text{C}$

Le débit de saumure est de 30 L/h. Les excès théoriques sont les mêmes qu'à 60 °C dans un premier temps mais nous diminuerons volontairement les excès jusqu'à dégrader la qualité de l'épuration afin de définir les excès de réactifs minimaux à utiliser pour une bonne épuration. Bien que la concentration en soude ait peu d'influence sur la composition polymorphique, suite au souhait de l'industriel, elle est introduite dans les deux alimentations de façon à avoir la même solution réactive pour les deux points d'alimentation, la soude était introduite dans sa totalité en fond de colonne pour l'étude à 60 °C. Les concentrations de réactifs sont elles aussi différentes des essais à 60 °C, ce sont celles du site de Fos sur Mer, site sur lequel des modifications seront réalisées en cas de succès des essais à venir. La saumure utilisée est issue d'un autre lot que celui utilisé pour les expériences à 60 °C (Tableau V. 4). Avec cette nouvelle composition de saumure et les excès considérés (Tableau V. 7), le dispositif à double alimentation conduit à introduire 3/4 du débit total en bas de colonne et 1/4 au milieu. Pour des raisons pratiques, la durée des essais a été réduite à 3 jours (4 jours à 60 °C). Après une alimentation unique ( $M=0,6$ ) en fond de colonne pendant 16 heures, de façon à former un lit de calcite, le rapport  $M$  est fixé à 1 en fond de colonne et la seconde alimentation est démarrée.

#### V. 4. 3. 1. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur les polymorphes formés

Les évolutions de la composition polymorphique en fond de colonne, au cours du temps pour les deux dispositifs, sont présentées sur la Figure V. 20 et la Figure V.21.

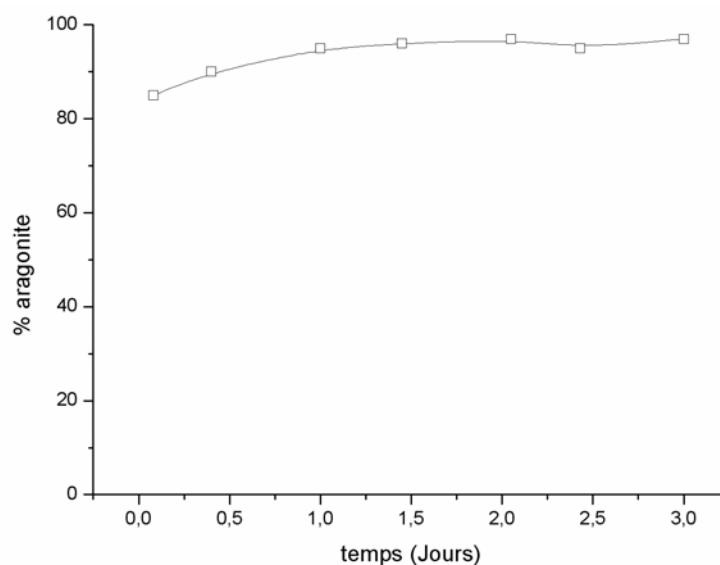


Figure V. 20 : Evolution de la fraction d'aragonite (mélange aragonite/calcite) au cours du temps à 40 °C dans le dispositif à une alimentation

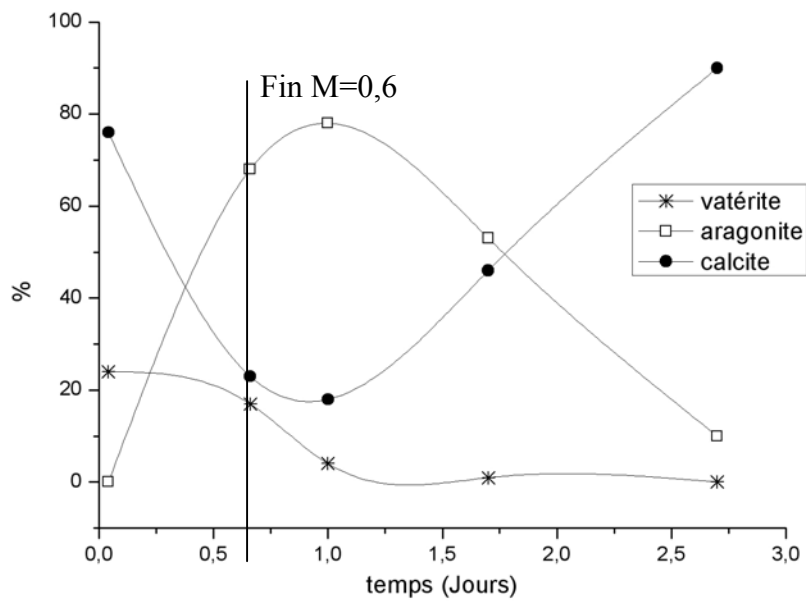


Figure V. 21 : Evolution de la composition polymorphique au cours du temps à 40 °C dans le dispositif à double alimentation

Conformément aux résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre IV, paragraphe IV.5.1), la colonne est constituée en majorité d'aragonite tout au long de l'expérience pour le dispositif à une alimentation. Pour le dispositif à double alimentation, si le premier prélèvement, constitué de calcite majoritairement au cours de la procédure de démarrage, est conforme aux résultats obtenus en réacteur fermé, on constate en fin de procédure de démarrage un enrichissement en aragonite que l'étude en réacteur fermé ne permet d'expliquer. Pour vérifier ces résultats, l'expérience est reproduite deux fois. Dans les deux cas, nous avons observé environ la même évolution quantitative de la composition polymorphique. La procédure de démarrage n'a donc pas été maîtrisée. Cependant après 24 heures, la fraction de calcite commence à augmenter pour atteindre 90 % à la fin de l'expérience. Malheureusement, pour des raisons pratiques, l'expérience n'a duré que trois jours et il aurait été intéressant de poursuivre l'expérience sur une durée plus longue afin de vérifier la possibilité d'atteindre 100 % de calcite.

De la même manière qu'à 60 °C, nous avons essayé de reproduire cette structure à double alimentation en réacteur fermé en réalisant deux ajouts successifs (décalés de 5 minutes) et instantanés de réactifs dans le réacteur sur une charge de solide, de manière similaire à l'étude réalisée à 60 °C. Cette étude est présentée en annexe V.7. La charge de solide est créée après une première expérience à  $M=0,6$ . La répartition des réactifs dans chacun des ajouts est identique à l'essai à double alimentation en lit fluidisé. Le premier ajout de réactifs permet de

se placer en stoechiométrie de carbonate, et le second ajout permet d'introduire les excès de réactifs. Cette expérience est réalisée quatre fois, en conservant à chaque expérience la charge solide des expériences précédentes, afin de reproduire l'équivalent d'une expérience en continu. Des prélèvements de la phase solide sont réalisés après chaque addition pour être analysés en spectroscopie Raman. Cette étude en réacteur fermé conduit à l'obtention de calcite majoritairement au cours des quatre expériences, ce qui laisse penser que l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé a influencé le déroulement de la précipitation durant la phase transitoire de remplissage de solide du réacteur. En effet, les conditions de mélange dans le réacteur fermé sont bien meilleures que celles observées lors de l'étude hydrodynamique du lit fluidisé. Ainsi des gradients de concentrations dans la phase de démarrage, favorables à la formation d'aragonite, doivent exister dans le panache issu des points d'injection des réactifs. La charge solide en formation, améliorant la dissipation du panache, permet de rétablir les concentrations étagées souhaitées.

Pour vérifier cela, on substitue la phase transitoire de formation de la calcite pure ( $M=0,6$ ), où l'on soupçonne des problèmes de mélange, par l'introduction de la charge finale de solide de l'expérience en double alimentation précédente représentée sur la Figure V.21. Sur cette charge, on déclenche les deux alimentations en fond ( $M=1$ ) et au milieu de colonne. La Figure V.22 montre que le mélange est majoritairement constitué de calcite durant toute la durée de l'expérience.

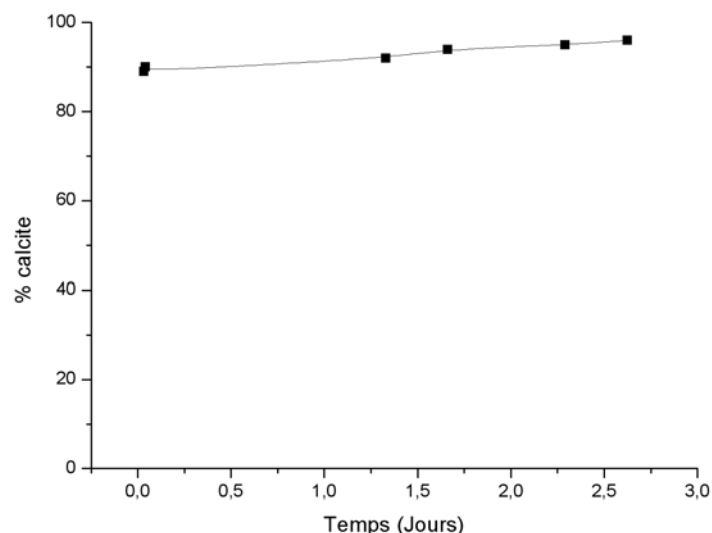


Figure V. 22 : Evolution de la fraction de calcite (mélange aragonite/calcite) durant l'expérience à double alimentation (démarrage avec une charge de solide constituée de 90 % de calcite et 10 % d'aragonite)

La charge solide initialement constituée de 90 % de calcite (+10 % d'aragonite) permet donc de s'affranchir de la phase transitoire de formation de calcite pure ( $M=0,6$ ), où des problèmes de mélange sont probablement à l'origine de la formation d'aragonite.

#### V. 4. 3. 2. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la distribution de taille des particules

Les distributions granulométriques des particules des expériences en simple et double alimentation à 40°C sont présentées sur la Figure V. 23. Ces distributions granulométriques montrent que les particules sont de taille plus importante pour le dispositif à double alimentation ( $d_{4,3}=91 \mu\text{m}$ ) que pour le dispositif à une alimentation ( $d_{4,3}=61 \mu\text{m}$ ). De plus, dans le cas du dispositif à double alimentation, la distribution des particules est plus resserrée que pour le dispositif à une alimentation.

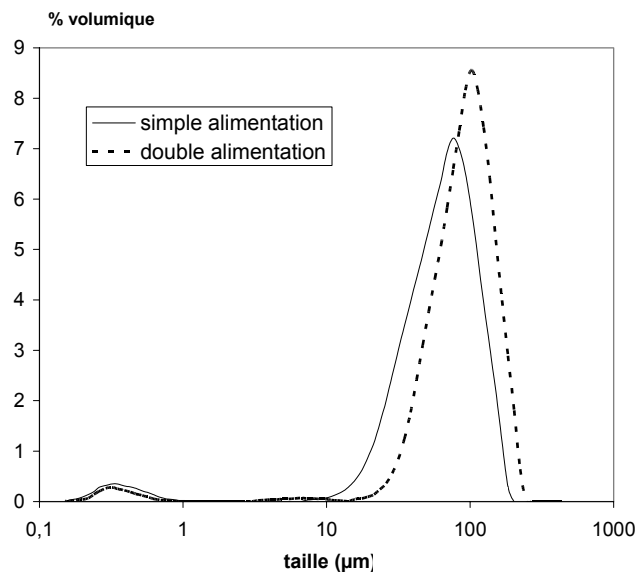


Figure V. 23: Distribution de taille en volume des particules obtenues dans les deux structures de procédé à 40°C

Les photographies de ces particules prises au MEB sont présentées sur la Figure V. 24. Elles confirment les résultats granulométriques et mettent en évidence de gros agglomérats denses de calcite.

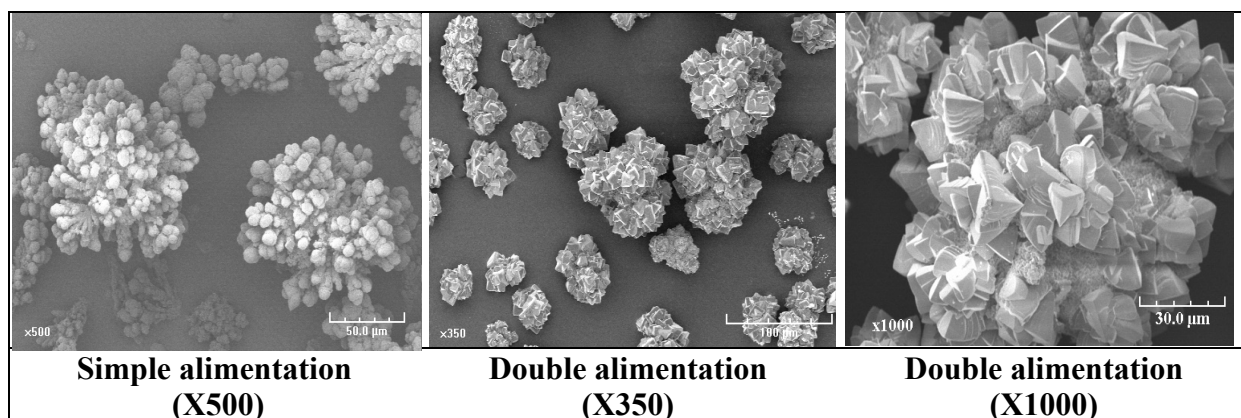


Figure V. 24: Photographies des particules obtenues à 40 °C dans les deux dispositifs

La répartition des réactifs au sein du réacteur à lit fluidisé en deux alimentations permet d'augmenter la taille moyenne de particules. En effet, la diminution de la sursaturation en fond de colonne, permet de former moins de fines. Même si la nouvelle sursaturation créée en milieu de colonne est plus faible qu'à 60 °C, celle-ci est suffisante pour réaliser des ponts cristallins et favoriser l'agglomération. De plus, la vitesse de croissance de la calcite semble être plus grande que celle de l'aragonite, car les monocristaux de calcite ont une taille plus importante que ceux d'aragonite.

#### V. 4. 3. 3. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la qualité de l'épuration

L'efficacité de l'épuration pour les deux dispositifs est résumée sur le Tableau V. 8.

Composition saumure épurée	Structure à 1 alimentation	Structure à 2 alimentations
Concentrations résiduelles	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 0 ppm	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 0 ppm
Excès de réactifs	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] ≥ 1 g/L [NaOH] ≥ 0,15 g/L	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] ≥ 1 g/L [NaOH] ≥ 0,15 g/L
MES	0,15 g/L	0,015 g/L

Tableau V. 8 : Composition de la saumure purifiée dans les deux dispositifs à 40 °C

L'évolution des concentrations résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en fonction des excès de réactifs utilisés est présentée en annexe V.8. Pour les deux dispositifs d'alimentation en réactifs, les excès utilisés permettent une parfaite épuration de la saumure en calcium et magnésium, et les spécifications industrielles sont respectées tant que les excès sont supérieurs à 0,9-1 g/L pour  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 0,14-0,15 g/L pour NaOH. En ce qui concerne le taux de MES, celui-ci est 10 fois plus faible dans le dispositif à double alimentation que dans le dispositif à une alimentation. La séparation liquide/solide dans le dispositif à double alimentation est améliorée par la présence de gros agglomérats denses, ce qui contribue à réduire le taux de matière en suspension.

Les photographies des zones de clarification pour les deux dispositifs (Figure V. 25), confirment les taux de MES profondément différents :

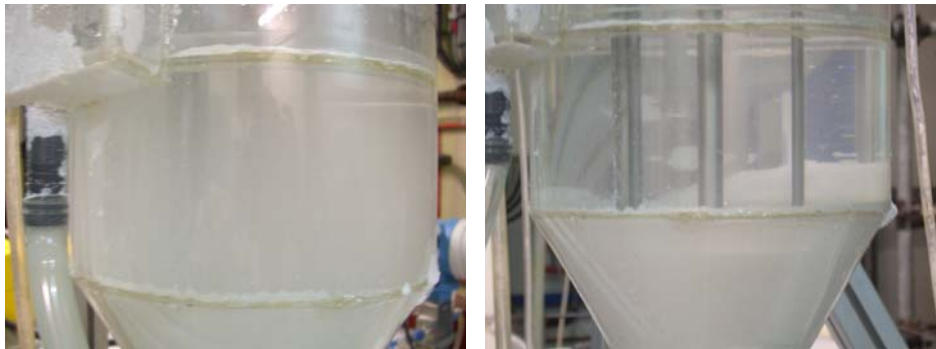


Figure V. 25: Photographies de la zone de clarification à 40 °C: dispositif à une alimentation (gauche) ; dispositif à double alimentation (droite)

#### V. 4. 3. 4. Influence du dispositif d'alimentation en réactifs sur la coulabilité

Le Tableau V. 9 présente les mesures de coulabilité des boues issues des deux dispositifs et montre que la coulabilité des boues issues du dispositif à double alimentation est nettement améliorée. En effet, la boue prend deux à trois fois plus de temps à s'écouler si elle est issue du dispositif à une alimentation plutôt que du dispositif à double alimentation de réactifs. La masse solide non-écoulée est aussi plus importante. Ces comportements sont en accord avec la qualité physique de la calcite (taille, forme et densité). Les valeurs de coulabilité des boues sont environ identiques à celles mesurées à 60 °C à condition de comparer les boues issues des mêmes structures d'alimentation. Pourtant les polymorphes sont différents, mais globalement la taille et la forme sont assez similaires.



	<b>Structure à 1 alimentation</b>	<b>Structure à 2 alimentations</b>
Coulabilité (1kg boue) taux de solide : 40 % Repos : 24 h	4 min (500 g)	1 min 30 (600 g)

Tableau V. 9 : Coulabilité des boues issues des deux structures de procédé à 40 °C

La difficulté de mesure de l'entartrage n'a pas permis de comparer les dépôts aux deux températures. Cependant, pour des raisons cinétiques, nous pouvons nous attendre à ce que l'entartrage diminue quand la température diminue. De plus, Turner et Smith (1998) ont montré que la calcite a un pouvoir moins entartrant que l'aragonite en raison d'une surface spécifique moins importante et des conditions de plus faibles sursaturations nécessaires à sa précipitation.

#### **V. 4. 3. 5. Conclusions**

De la même façon qu'à 60 °C, le réacteur à lit fluidisé pilote se montre très performant pour la purification de la saumure à 40 °C, car les spécifications industrielles sont respectées malgré des solubilités plus importantes liées à l'abaissement de la température. En terme de taux de MES, le réacteur à simple alimentation conduit à des résultats satisfaisants, qui sont nettement améliorés par l'adoption de la double alimentation de réactifs. La répartition de l'alimentation en réactifs (3/4 en fond de colonne et 1/4 au milieu) au sein du réacteur sur une charge de calcite permet, après une phase transitoire, de contrôler la formation de la calcite. Cette configuration permet de former des particules de calcite de morphologie sensiblement sphériques, plus denses, de granulométrie importante et qui sédimentent facilement. La coulabilité des boues est aussi nettement améliorée pour la double alimentation.

### **V. 5. Conclusions**

D'une manière générale, le réacteur pilote à lit fluidisé s'est révélé très performant pour une purification très fine de la saumure tout en limitant le taux de matière en suspension. Par ailleurs, les performances du procédé sont considérablement améliorées lorsqu'une double alimentation en réactifs est adoptée.

Afin de contrôler **la formation de la calcite**, la répartition des réactifs dans le dispositif à double alimentation de réactifs est fonction de la température de travail:

- A 60°C, la répartition des réactifs (M=0,5 en fond de colonne, le complément en milieu de colonne) ne permet pas de contrôler la formation de la calcite au cours du temps. En effet, la sursaturation trop élevée au niveau de la deuxième alimentation conduit à la formation d'aragonite, dont le pouvoir d'ensemencement est tel que la colonne s'enrichit rapidement en aragonite.
- A 40°C, la répartition des réactifs (M=1 en fond de colonne en présence d'une charge de calcite, introduction des excès en milieu de colonne) permet de former un lit de calcite majoritairement.

Quelle que soit cette température, l'adoption de la double alimentation permet de réduire considérablement **le taux de MES** (au minimum divisé par dix) et d'améliorer **la coulabilité des boues** (au minimum multipliée par trois), grâce à la formation de particules de diamètre moyen important, de morphologie sensiblement sphérique et d'une densité apparente élevée. Cette qualité de précipité obtenue est principalement liée à la sursaturation créée en milieu de colonne qui favorise l'agglomération.

Pour améliorer le fonctionnement du réacteur industriel, nous préconisons la configuration à double alimentation de réactifs à 40 °C permettant non seulement un gain sensible sur le taux de MES et la coulabilité des boues mais aussi, un gain de solubilité en raison de la formation de calcite (même si la méthode analytique utilisée pour doser les concentrations résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  n'a pas permis d'estimer ce gain). Par ailleurs, même si la quantification de l'entartrage n'a pas été possible au cours de l'étude, nous pouvons nous attendre à ce que l'entartrage soit moins important à 40 °C qu'à 60 °C, pour des raisons cinétiques. De plus, les données de la littérature (Turner et Smith (1998), Andritsos et Karabelas (2003)) laissent penser que la calcite est moins entartrante que l'aragonite. La température de 40 °C constitue également un gain énergétique.

Enfin, la formation de calcite dans le réacteur industriel, ainsi que la stabilisation de cette forme polymorphique dans le temps, sera étroitement lié à l'hydrodynamique du réacteur, mais si la hauteur entre les deux points d'alimentations est suffisamment importante, il est fortement probable de contrôler de façon étagée les sursaturations comme dans le réacteur pilote.

## **ANNEXES V**

## Annexe V.1 : Densité des polymorphes

Le Tableau V. 10 compare les densités vraie et apparente des particules d'aragonite et de calcite mesurées grâce à un pycnomètre à hélium et par adsorption et désorption d'azote respectivement :

	<b>Calcite</b>	<b>Aragonite</b>
Densité vraie	2,59 g/cm <sup>3</sup>	2,82 g/cm <sup>3</sup>
Densité apparente	2,48 g/cm <sup>3</sup>	2,29 g/cm <sup>3</sup>

Tableau V. 10 : Densités vraie et apparente des différents polymorphes

## Annexe V.2 : Théorie de 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 est constante),
- Lorsque le débit augmente jusqu'à une certaine vitesse correspondant au minimum de fluidisation,  $u_{mf}$ , des frémissements commencent à apparaître au sein 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 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 des particules avec le fluide, et ainsi d'augmenter les échanges thermiques et massiques entre les différentes phases par rapport aux lits fixes.

### V. 2. A. Définition du minimum de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation est la vitesse du fluide à partir de laquelle le lit fluidisé s'établit. L'équation d'Ergun est l'une des plus utilisées pour obtenir la vitesse au minimum de fluidisation :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_l) = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu}{\phi^2 d_p^2} u_{omf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_l}{d_p \phi} u_{omf}^2 \quad (\text{V. 1})$$

ou sous la forme adimensionnelle :

$$\frac{Ar}{Re_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} Re_{mf} \quad (V. 2)$$

$$\text{Où } Re_{mf} = \frac{\rho_l U_{omf} d_p}{\mu_l} \text{ et } Ar = \frac{(\rho_s - \rho_l) \rho_l d_p^3 g}{3\mu_l^2}$$

- $\varepsilon_{mf}$  : porosité du lit au minimum de fluidisation
- $\rho_s, \rho_l$  : masse volumique la phase solide et liquide respectivement
- $\phi$  : facteur de sphéricité des particules
- $d_p$  : diamètre des particules
- $U_{omf}$  : vitesse superficielle au minimum de fluidisation
- $Ar$  : nombre d'Archimède
- $Re_{mf}$  : nombre de Reynolds au minimum de fluidisation
- $\mu_l$  : viscosité du liquide
- $g$  : l'accélération de la pesanteur

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.

## V. 2. B. Détermination de la vitesse terminale de chute d'une particule sphérique dans un fluide

La vitesse terminale de chute libre d'une particule correspond à la vitesse acquise par la particule en milieu tranquille, lorsque la force de frottement est égale à son poids apparent. Ainsi, la vitesse terminale de chute d'une particule isolée résulte de l'équilibre entre la force de pesanteur due au poids de la particule,  $F_g$ , et la traînée induite par sa chute,  $T_x$  :

$$F_g = T_x \quad (V. 3)$$

Le poids d'une sphère immergée dans un liquide s'écrit :

$$F_g = \frac{(\rho_s - \rho_l) \pi d_p^3 g}{6} \quad (V. 4)$$

La force de traînée est souvent exprimée sous forme adimensionnelle en définissant un coefficient de traînée  $C_x$ . La vitesse de particules est rendue adimensionnelle par le nombre de

Reynolds  $Re_t$ . Les deux nombres s'écrivent de la façon suivante dans le cas d'une sphère isolée :

$$C_x = \frac{8T_x}{\pi d_p^2 \rho_1 u_1^2} \quad (\text{V. 5})$$

$$Re_p = \frac{\rho_1 U d_p}{\mu_1} \quad (\text{V. 6})$$

### V. 2. B. a. Expressions du coefficient de traînée d'une sphère isolée

L'expression de la traînée d'une sphère dépend du régime d'écoulement :

- Pour de faibles nombres de Reynolds, l'écoulement est rampant. C'est le *régime de Stokes* et le coefficient de traînée est donné par :

$$C_x \text{ (Stokes)} = \frac{24}{Re_p} \text{ pour } 10^{-4} < Re_p < 1 \quad (\text{V. 7})$$

- Pour des diamètres plus élevés on se trouve en *régime intermédiaire ou de van Allen*. Le coefficient de traînée peut être évalué par la relation de Schiller et Naumann :

$$C_x \text{ (van Allen)} = \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15 Re_p^{0,687}) \text{ pour } 1 < Re_p < 10^3 \quad (\text{V. 8})$$

- Pour des grands diamètres, on se trouve en *régime de sillages ou de Newton*. Le coefficient de traînée devient constant et s'écrit :

$$C_x \text{ (Newton)} = 0,44 \text{ pour } 10^3 < Re_p < 10^5 \quad (\text{V. 9})$$

### V. 2. B. b. Expression de la vitesse terminale de chute d'une sphère isolée

Une sphère est en équilibre avec le fluide qui l'entoure lorsque la force de gravité équilibre la traînée (Equation (V. 3)). L'équilibre est indiqué par l'indice t. En substituant les forces par leur expression et en insérant les expressions des nombres adimensionnels de Reynolds et d'Archimède, le coefficient de traînée à l'équilibre peut être exprimé:

$$C_t = \frac{4 Ar}{3 Re_t^2} \quad (\text{V. 10})$$

D'où

$$Ar \approx C_t Re_t^2 \quad (V. 11)$$

En égalant l'équation ((V. 10) et les expressions du coefficient de traînée (V.7), (V. 8) et (V. 9), on trouve des expressions de la vitesse terminale de chute  $u_t$  d'une sphère en fonction de son diamètre, des caractéristiques physico-chimiques du milieu et du régime d'écoulement :

Domaine:	Limites	Formules précises	Approximatives
Stokes	$Ar < 27,6$	$Re_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})^{-1}$	$Re_t = \frac{Ar}{18}$
Van Allen	$27,6 < Ar < 4,4 \cdot 10^5$	$Re_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0,15 Re_t^{0,687})^{-1}$	$Re_t = 0,15 Ar^{0,714}$
Newton	$4,4 \cdot 10^5 < Ar < 1,1 \cdot 10^{11}$	$Re_t = (3 Ar)^{0,5}$	

Tableau V. 11 : Détermination de la vitesse terminale de chute  $u_t$  en fonction du régime d'écoulement

Avec

$$Re_t = \frac{\rho_1 d_p u_t}{\mu_1} \text{ nombre de Reynolds} \quad (V. 12)$$

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho_1 (\rho_s - \rho_1)}{\mu_1^2} \text{ nombre d'Archimède} \quad (V. 13)$$

Ces relations sont applicables à des particules sphériques. Pour des particules non sphériques, il est possible d'évaluer expérimentalement  $u_t$ , de reporter cette valeur dans les relations qui précèdent et d'en déduire le diamètre de la sphère qui présenterait la même vitesse de sédimentation que la particule considérée. Ce diamètre est appelé diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique.

Lorsque les particules sont en essaim avec un taux de rétention (densité volumique  $\alpha$ ) les effets d'interaction modifient la vitesse terminale de chute. Si cette vitesse de chute relative en essaim est appelée  $u_e$ , si la vitesse de sédimentation correspondante est  $u_{se}$ , on peut généralement représenter ces vitesses par la loi empirique de Richardson et Zaki (1954):

$$\frac{u_e}{u_t} = \frac{u_{se}}{(1 - \alpha) u_t} = (1 - \alpha)^{n-1} \quad (V. 14)$$



avec les valeurs de  $n$ , fournies dans Tableau V. 12, qui sont fonction du nombre de Reynolds terminale de chute :

$n$	Limites
$n = 4,65$	$0 < Re_t < 0,2$
$n = 4,4 Re_t^{-0,03}$	$0,2 < Re_t < 1$
$n = 4,4 Re_t^{-0,1}$	$1 < Re_t < 500$
$n = 2,4$	$Re_t > 500$

Tableau V. 12: Expressions de  $n$  en fonction du nombre de  $Re_t$

### Annexe V.3 : Dimensionnement du décanteur

Le décanteur retient les particules quand la vitesse de fluidisation dans le décanteur est égale à la vitesse terminale de chute des particules. Le calcul du nombre d'Archimède par l'équation (V. 11) permet de déterminer la zone d'écoulement. Selon la zone d'écoulement, le nombre de  $Re_t$  est calculé à partir du Tableau V. 11. A partir du  $Re_t$ , on peut alors calculer la vitesse terminale de chute d'une particule isolée  $u_t$  puis d'une particule en essaim  $u_e$  par l'équation (V. 14). Connaissant la vitesse terminale de chute en fonction du débit et de la taille de particules à séparer, le diamètre du décanteur nécessaire pour séparer se calcule grâce à l'expression :

$$u_f = u_e \text{ avec } u_f = \frac{4Q_{\text{fluidisation}}}{\pi D_{\text{décanteur}}^2} \quad (\text{V. 15})$$

d'où l'expression du diamètre du décanteur  $D_{\text{décanteur}}$

$$D_{\text{décanteur}} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{\text{fluidisation}}}{\pi \cdot u_e}} \quad (\text{V. 16})$$

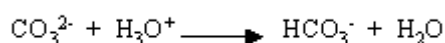
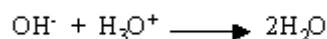
Plus le débit est important, plus le diamètre du décanteur doit être grand pour retenir les particules. Inversement, à débit constant, plus les particules sont petites, plus le diamètre du décanteur doit être grand. Comme nous pouvons le constater dans Tableau V. 13, un diamètre de 25 cm permet de retenir les particules de taille supérieure à 18  $\mu\text{m}$  au débit maximal de 100 L/h. Notre choix s'est porté sur un diamètre de 25 cm pour le décanteur. Ainsi, pour un débit de 30 L/h, on peut espérer voir la particule de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  retenue dans le décanteur.

Débit	Taille des particules	Diamètre décanteur
10 L/h	5 $\mu\text{m}$	28 cm
	6 $\mu\text{m}$	24 cm
	10 $\mu\text{m}$	14 cm
30 L/h	7 $\mu\text{m}$	36 cm
	10 $\mu\text{m}$	25 cm
	20 $\mu\text{m}$	12 cm
60 L/h	10 $\mu\text{m}$	35 cm
	15 $\mu\text{m}$	24 cm
	20 $\mu\text{m}$	17 cm
100 L/h	15 $\mu\text{m}$	30 cm
	18 $\mu\text{m}$	25 cm
	25 $\mu\text{m}$	18 cm

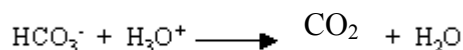
Tableau V. 13 : Dimensionnement du décanteur en fonction du débit de fluidisation et de la taille des particules

### Annexe V.4 : Dosage de l'excès de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{NaOH}$

La détermination des excès de réactifs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$  dans la saumure épurée se fait par dosage volumétrique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique par pH-métrie. Lors de ce dosage, deux points de virage sont observés à pH égal à 8,3 et 4,5. Au premier virage (ajout de  $V_1$  d'HCl) (pH=8,3), les hydroxydes ainsi que les carbonates sont neutralisés :



On continue à ajouter de l'acide jusqu'au deuxième virage (ajout de  $V_2$  d'HCl), (pH=4,5) où tous les hydrogénocarbonates sont neutralisés en acide carbonique (neutralisation de la deuxième basicité des carbonates):



Les volumes au point d'équivalence  $V_1$  et  $V_2$  sont déterminés à partir de la courbe de titrage  $\text{pH}=f(V)$  par la méthode des tangentes. Les concentrations sont calculées grâce aux équations suivantes :

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_2[\text{HCl}]}{V_{\text{échantillon}}} \quad (\text{V. 17})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2(V_2 - V_1)[\text{HCl}]}{V_{\text{échantillon}}} \quad (\text{V. 18})$$

## Annexe V.5 : Etude préliminaire en réacteur à lit fluidisé

### V. 5. A. Influence du débit sur la composition polymorphique

La Figure V. 26 présente l'évolution de la composition polymorphique en fonction du débit d'alimentation de la saumure :

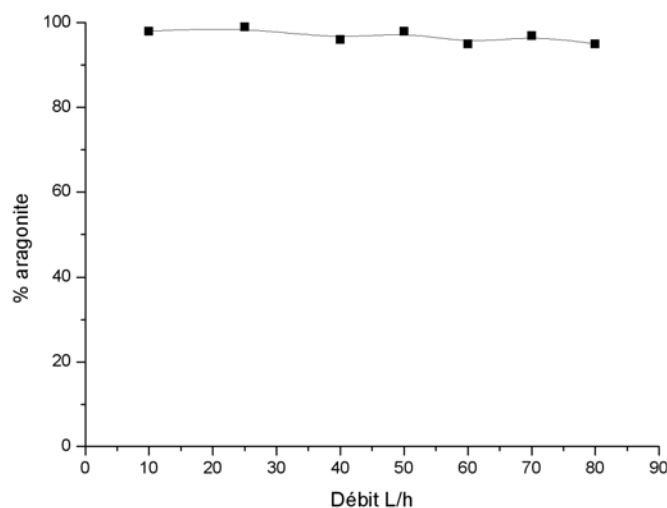


Figure V. 26 : Evolution de la composition polymorphique en fond de colonne en fonction du débit d'alimentation de la saumure

### V. 5. B. Transformation de phase d'un mélange polymorphique à 60°C

A la fin de l'expérience réalisée à 10 L/h, le liquide clair issu de la surverse a été mis en recirculation grâce à une pompe fonctionnant en circuit fermé pendant 10 jours afin d'étudier la transformation de phase de la charge solide constituant le lit fluidisé.

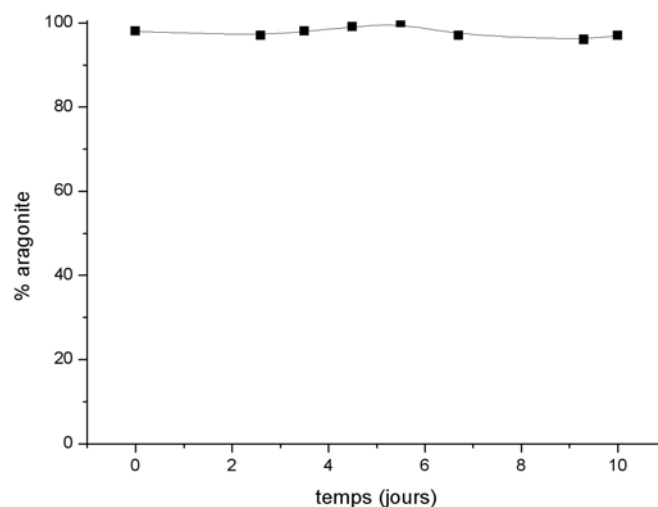


Figure V. 27 : Evolution de la composition polymorphique de la charge solide du lit fluidisé  
au cours du temps

### V. 5. C. Distributions de taille de particules en fonction du niveau de prélèvement dans la colonne de fluidisation

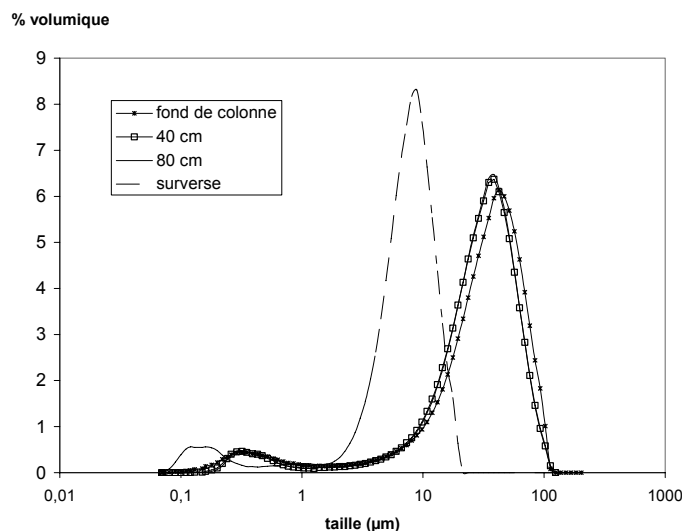


Figure V. 28 : Evolution des distributions granulométriques en fonction du niveau de prélèvement à un débit de 80 L/h

### V. 5. D. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du débit de fluidisation

La théorie de la fluidisation prévoit une augmentation de la taille moyenne des particules avec le débit de fluidisation. Expérimentalement, cette allure est observée, mais à partir de 60 L/h, la taille moyenne des particules diminue, car les boues ne peuvent plus se densifier. La Figure V. 29 présente l'évolution expérimentale de la taille moyenne en fonction du débit de fluidisation et l'évolution théorique pour différente densité volumique de solide  $\alpha$ . On remarque que la courbe expérimentale est en bon accord avec la théorie si on considère une densité volumique théorique comprise entre 0,1 et 0,2 jusqu'à 60 L/h et proche de 0 pour les débits plus importants. Les valeurs de  $\alpha$  théorique sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (voir Figure V. 30).

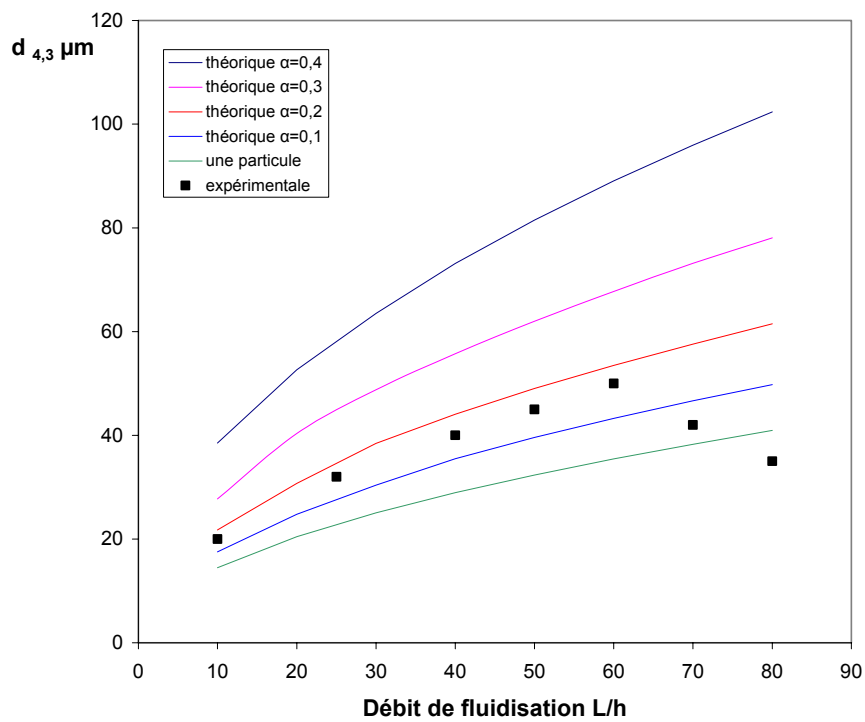


Figure V. 29 : Evolution de la taille moyenne des particules en fonction du débit ;  
comparaison expérience/théorie

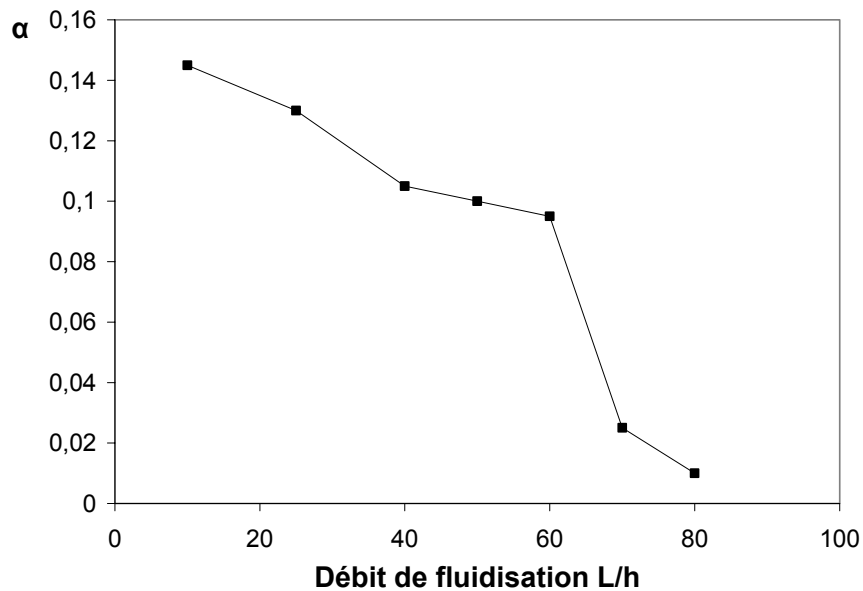


Figure V. 30 : Evolution expérimentale de  $\alpha$  (densité volumique) en fonction du débit

## Annexe V.6: Etude d'une double addition de réactifs en réacteur fermé à 60 °C

Une expérience en réacteur fermé reproduisant l'effet d'une double alimentation (1/3 en bas, 2/3 au milieu) en lit fluidisé a été réalisée, en versant dans un premier temps 1/3 de la quantité totale de carbonate de sodium (précipitation de 50 % des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ), puis cinq minutes après, les 2/3 restant (précipitation des 50 % non précipité et respect des excès de réactifs). Cette expérience en réacteur fermé, dont les résultats sont présentés dans le Tableau V. 14, est en parfait accord avec les résultats obtenus en réacteur à lit fluidisé. En effet, lorsque 1/3 de la quantité de carbonate totale est ajoutée, le mélange polymorphique est constitué à 100 % de calcite. Puis après l'ajout des 2/3 restant, le mélange final après les deux introductions est constitué de 55 % calcite et 45 % d'aragonite.

$V_{\text{saumure}}$	2,5 L
Température	60°C
Composition de la saumure	$[\text{Ca}^{2+}] = 1600 \text{ ppm}$ $[\text{Mg}^{2+}] = 35 \text{ ppm}$
Excès visés	1,5 g/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,15 g/L NaOH
Composition des solutions réactives	$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 143 \text{ g/L}$ $[\text{NaOH}] = 40 \text{ g/L}$
1 <sup>er</sup> ajout	33 mL $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M=0,5) + 17 mL NaOH (R=2,3)
Composition polymorphique après le 1 <sup>er</sup> ajout	100 % calcite
2 <sup>ème</sup> ajout	67 mL $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M=1,35)
Composition polymorphique après le 2 <sup>ème</sup> ajout	55 % calcite / 45 % aragonite

Tableau V. 14: Conditions opératoires et résultats d'un essai en réacteur fermé avec double addition de carbonate à 60 °C

Pour simuler une expérience en continu, cette expérience est réalisée quatre fois en conservant à chaque fois la phase solide des expériences précédentes. Pour ce faire, à la fin d'une expérience, l'agitation est arrêtée afin de laisser la phase solide sédimenter. La phase liquide est ensuite extraite du réacteur grâce à une pompe. Puis le réacteur est de nouveau chargé avec de la saumure fraîche, non purifiée, et l'expérience à double alimentation est répétée avec la

phase solide des expériences précédentes. La Figure V. 31 présente l'évolution de la composition polymorphique après chaque addition de réactifs au cours des expériences :

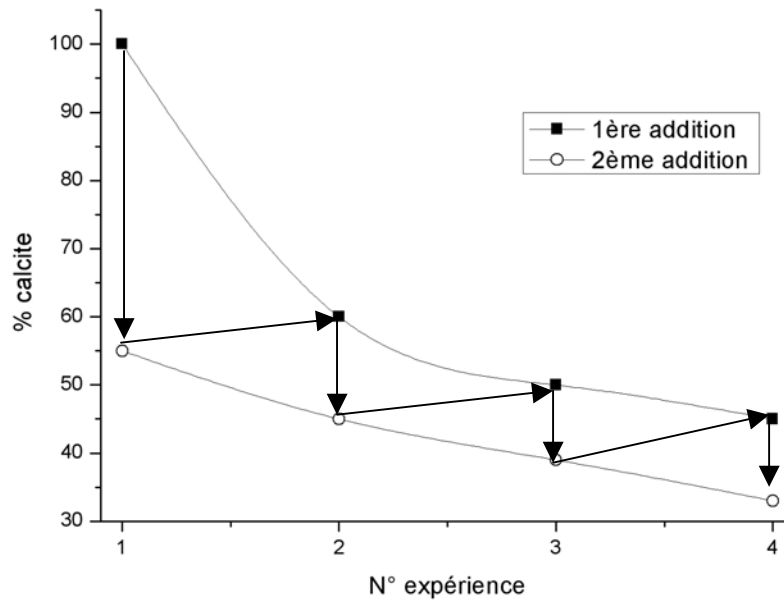


Figure V. 31 : Evolution de la fraction de calcite formée (mélange aragonite/calcite) au cours de la série d'expériences des expériences à double alimentation à 60°C



## Annexe V.7: Etude d'une double addition de réactifs en réacteur fermé à 40 °C

Nous avons essayé de reproduire la structure à double alimentation en réacteur fermé, en réalisant deux ajouts successifs et instantanés de réactifs dans le réacteur sur une charge de solide. La charge de solide est créée après une première expérience à  $M=0,6$  et  $R=1,4$ . Après sédimentation de la phase solide, la phase liquide est extraite du réacteur grâce à une pompe. De la saumure fraîche est ajoutée au réacteur et l'expérience à double alimentation peut débuter. La répartition des réactifs dans chacun des ajouts est identique à l'essai à double alimentation en lit fluidisé. On se place dans un premier temps en stoechiométrie de carbonate ( $M=1$ ), puis 5 minutes après, les excès de réactifs sont introduits. Cette expérience, dont les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau V.15, est réalisée quatre fois, en conservant pour chaque nouvelle expérience la charge solide des expériences précédentes afin de simuler une expérience en continu. Pour ce faire, à la fin d'une expérience, l'agitation est arrêtée, afin de laisser la phase solide sédimenter. La phase liquide est ensuite extraite du réacteur grâce à une pompe. Puis le réacteur est de nouveau chargé avec de la saumure fraîche, non purifiée, et l'expérience à double alimentation est répétée avec la phase solide des expériences précédentes. Des prélèvements de la phase solide sont réalisés après chaque addition pour être analysés en spectroscopie Raman. La Figure V. 32 présente l'évolution de la composition polymorphique après chaque addition de réactifs au cours des expériences.

V saumure	2,5 L
Température	40 °C
Composition de la saumure	[Ca <sup>2+</sup> ] = 1472 ppm [Mg <sup>2+</sup> ] = 30ppm
Excès visés	1,5 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,15 g/L NaOH
Composition de la solution réactive	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 135 g/L [NaOH] = 40 g/L
démarrage	43,2 mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M=0,6) + 6,75 mL NaOH (R=1,08)
1 <sup>er</sup> ajout	72 mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M=1) + 11,2 mL NaOH (R=1,79)
2 <sup>ème</sup> ajout	28 mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M=1,38) + 4,8 mL NaOH (R=2,5)

Tableau V. 15: Conditions opératoires d'une série d'essais en réacteur fermé avec double addition de réactifs à 40 °C

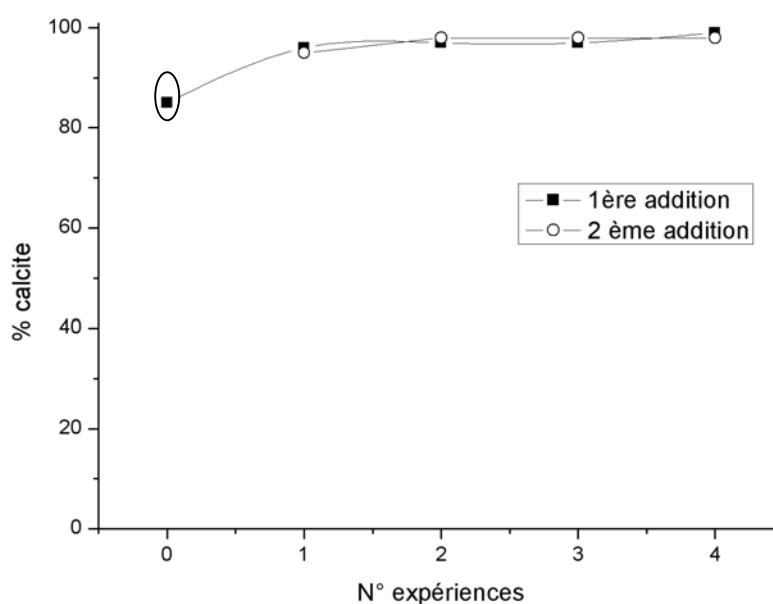


Figure V. 32 : Evolution de la fraction de calcite formée (mélange calcite/vatérite) au cours de la série d'expériences à double alimentation à 40°C. Le point encadré correspond à la charge initiale de solide

## Annexe V.8 : Etude de la purification de saumures en réacteur à lit fluidisé à 40 °C

L'influence des excès de réactifs sur la qualité de l'épuration de la saumure en terme de concentrations résiduelles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  est présentée sur la Figure V. 33 et la Figure V. 34.

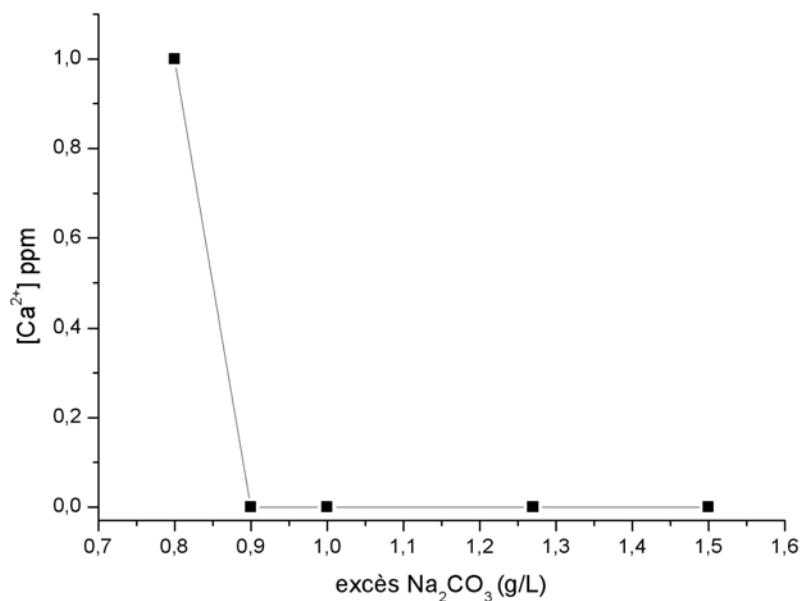


Figure V. 33 : Evolution de  $[\text{Ca}^{2+}]$  résiduelle dans la saumure épurée en fonction de l'excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 40 °C

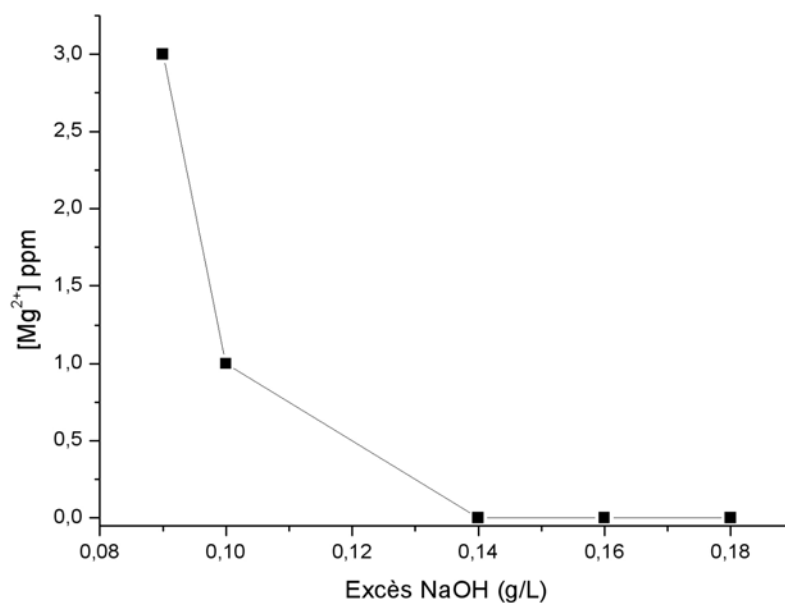


Figure V. 34 : Evolution de  $[\text{Mg}^{2+}]$  résiduelle dans la saumure épurée en fonction de l'excès de  $\text{NaOH}$  à 40 °C

## **CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La mise au point d'une méthode analytique quantitative, fiable, reproductible et simple (ne nécessitant pas d'étalonnage) pour déterminer la composition polymorphique a constitué une étape primordiale de l'étude de la précipitation des polymorphes du carbonate de calcium : vaterite, aragonite et calcite. La spectroscopie Raman basse fréquence associée à une méthode de résolution de courbes (qui peut être transposée à d'autres systèmes polymorphiques) a permis de comprendre l'influence des paramètres du procédé sur la composition des mélanges polymorphiques et de déterminer les conditions de formation de la calcite, polymorphe désiré pour un fonctionnement optimal du procédé d'épuration en terme de solubilité, densité, taille, stabilité thermodynamique et aptitude à l'entartrage.

La maîtrise du polymorphisme nécessite de considérer deux processus :

- la nucléation/croissance du mélange polymorphique initial composé des phases instables et stables,
- l'évolution du mélange polymorphique initial où les phases instables se transforment en phase stable.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que le temps de transformation de phase est extrêmement long (supérieur au temps de passage de la phase solide dans le réacteur industriel). La lenteur de ce processus, probablement liée à la présence des impuretés dans la saumure industrielle, nous a conduit à rechercher la maîtrise de l'étape de nucléation/croissance en vue de contrôler la composition polymorphique du milieu.

Nous avons par conséquent cherché à identifier en réacteur fermé parfaitement agité les paramètres clés qui contrôlent l'étape de nucléation/croissance des polymorphes du carbonate de calcium lors de la précipitation multi-espèces de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{Mg(OH)}_2$ . Ainsi, nous avons pu définir les conditions optimales de formation de la calcite dans des saumures industrielles en fonction de la température, des concentrations en réactifs et de l'ensemencement. Dans ce cadre, nous avons montré que le rapport  $M = n_{\text{CO}_3^{2-}} / n_{\text{Ca}^{2+}}$  constitue le paramètre critique du procédé permettant de maîtriser la composition polymorphique du milieu. En effet, des

conditions de sous-stoechiométrie des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont favorables à la formation de la calcite, alors que les excès, utilisés industriellement pour diminuer la teneur résiduelle en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en dessous de 1 ppm, favorisent la formation de l'aragonite.

Par conséquent, la transposition des résultats au réacteur continu à lit fluidisé nécessite l'adoption d'un étage de l'alimentation des réactifs afin de répartir le carbonate dans la colonne pour respecter localement la sous stoechiométrie tout en assurant en sortie une bonne qualité d'épuration. Un pilote continu en réacteur à lit fluidisé, dans lequel une structure de procédé à double alimentation de réactifs a été adoptée, a été conçu et mis en oeuvre au laboratoire. Cette configuration a permis d'obtenir de la calcite pure à 40 °C, dont la distribution granulométrique est resserrée avec un diamètre important (90  $\mu\text{m}$ ), assurant alors une excellente qualité d'épuration combinée à une grande souplesse d'utilisation. De plus, le procédé s'est révélé robuste avec un taux de matière en suspension dans la solution épurée au moins dix fois inférieur et une coulabilité de boues 3 à 4 fois supérieure aux résultats obtenus en simple alimentation.

Seul l'entartrage n'a pu être quantifié expérimentalement et mériterait une étude qui lui soit propre. En effet, les durées de fonctionnement trop courtes (3 ou 4 jours seulement) n'ont pas permis de quantifier de façon fiable les dépôts sur une surface solide. Toutefois, la double alimentation a pour effet de mieux distribuer la sursaturation. Celle-ci étant localement plus faible, on peut s'attendre à des dépôts moins importants en double alimentation.

Il pourrait aussi être intéressant de modéliser l'hydrodynamique du réacteur industriel afin d'en optimiser la structure (hauteur des points d'injections, forme et inclinaison des injecteurs...) pour respecter les critères définis. Cette modélisation pourrait alors être complétée et couplée à des aspects réactionnels afin de caractériser parfaitement le système. Ce travail constitue une perspective de recherche en soi.

Un autre axe de recherche pourrait aussi consister à envisager le réacteur à lit fluidisé comme un outil intensif de production de solides « nobles ». En effet, ce réacteur, qui offre une grande souplesse de conduite en terme de débit, position des alimentations en réactif, contrôle de la sursaturation, pourrait permettre un excellent contrôle des formes polymorphiques des cristaux produits en vue d'une application particulière.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Aldaco, R., Irabien, A., Luis, P.**, Fluidized bed reactor for fluoride removal, *Chemical Engineering Journal*, 107, **2005**, 113-117

**Aly, K.M., Esmail, E.**, Refractive index of salt water: effect of temperature, *Optical Materials*, 2, **1993**, 195-199

**Andersen, F.A., Kralj, D.**, Determination of the composition of calcite-vaterite mixture by infrared spectrophotometry, *Applied Spectroscopy*, 45, **1991**, 1748-1751

**Andritsos, N., Karabelas, A.J.**, Calcium carbonate scaling in a plate heat exchanger in the presence of particles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, **2003**, 4617-4627

**Armenante, P.M., Kirwan, D.J.**, Mass transfer to microparticles in agitated systems, *Chemical Engineering Science*, 44(12), **1989**, 2781-2796

**Bauer, M.**, Polymorphisme-Conséquences en pharmacie, *Les techniques de l'Ingénieur*, P1098, **2005**, 1-14

**Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A., Rosenbuer, R.J.**, The solubility and stabilization of ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) from 0 °C to 25 °C-environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa, *Journal of Geology*, 101, **1993**, 21-33

**Black, S.N., Davey, R.J.**, Crystallisation of amino acids, *Journal of Crystal Growth*, 90, **1988**, 136-144

**Boistelle, R., Astier J.P.**, Crystallisation mechanism in solution, *Journal of Crystal Growth*, 90, **1988**, 14-30

**Brevecic, L., Nielsen, A.E.**, Solubility of amorphous calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 98 (3), **1989**, 504-510



**Bromley, L.A.**, Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE Journal*, 19(2), **1973**, 313-321

**Burger, A., Ramberger, R.**, On the polymorphism of pharmaceuticals and other molecular crystals. I Theory of thermodynamic rules, *Mikrochemica Acta*, 72, **1979**, 259-271

**Burton, W.K., Cabrera, N., Frank, N.C.**, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transaction of the Royal Society, London, Ser. A243*, **1951**, 299-305

**Chia, L., Wan, Y., Chang H.**, Removal of Cu (II) form aqueous solution in a fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 57, **2004**, 1173-1180

**Costodes, V.C.T., Lewis A.E.**, Reactive crystallisation of nickel hydroxy-carboante in fluidized bed reactor: fines production an column design, *Chemical Engineering Science*, 61, **2006**, 1377-1385

**Dandeu, A., Humbert, B., Carteret, C., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J.M.**, Raman Spectroscopy-a powerful tool for the quantitative determination of the composition of polymorphs mixtures. Application to CaCO<sub>3</sub> polymorph mixtures, *Chemical Engineering and Technology*, volume 29, **2006**, 221-227

**Dirksen, J.A, Ring, T.A**, Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology, *Chemical Engineering Science*, 46, **1991**, 2389-2427

**Djarova, M., Gyulmezova, G., Pentsheva, J.**, Inclusion of sulphate ions in a vaterite precipitate, *Fac. Chem.*, 82, **1988**, 277-291

**Donnet, M., Bowen, P., Jongen, N., Lemaitre, J., Hofmann, H.**, Use of seeds to control precipitation of calcium carbonate and determination of seed nature, *Langmuir*, 21(1), **2005**, 100-108

**Frances, C., Biscans, B., Laguerie, C.**, Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer effects of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate, *Chemical Engineering Science*, 49 (19), **1994**, 3269-3276

**Frikha, N., Sellami, J., Muhr, H., Plasari, E.**, Study on the influence of citrate ion concentration and non stoichiometric ratio on the crystal growth kinetics of calcium carbonate (calcite), *ISIC 16, Dresden, VDI-Berichte*, **2005**, 73-78

**Garside, J.**, Industrial crystallization from solution, *Chemical Engineering Science*, 40, **1985**, 3-26

**Giron, D.**, Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates, *Thermochimica acta*, 248, **1994**, 1-59

**Guillard, D., Lewis, A.E.**, Nickel carbonate precipitation in a fluidised bed reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, **2001**, 5564-5569

**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

**Horst, J.T., Kramer H.KM, Jansens P.J.**, A new molecular modeling approach to predict concomitant nucleation of polymorphs, *Crystal Growth and Design*, 2(5), **2002**, 351-356

**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

**Jiang, J.-H., Liang, Y., Ozaki, Y.**, Principles and methodologies in self-modeling curve resolution, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 71, **2004**, 1-12

**Juan, A., Tauler R.**, Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: revisiting latest trends in multivariate resolution, *Analytica Chimica Acta*, 500 (1-2), **2003**, 1-12.

**Kabasci, S., Althaus, W., Weinspach, P.M.**, Batch-precipitation of calcium carbonate from highly supersaturated solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, 74, **1996**, 765-769

**Kawaguchi, H., Hirai, H., Sakai, K., Sera, S., Nakajima, T., Ebisawa, Y., Koyama, K.**, Crystallization of inorganic compounds in polymer solutions. Part 1: Control of shape and form of calcium carbonate, *Colloid and Polymer Science*, 270, **1992**, 1176-1181

**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

**Konno, H., Nanri, Y., Kitamura, M.**, Crystallization of aragonite in the causticizing reaction, *Powder Technology*, 123 (1), **2002**, 33-39

**Kontoyannis C.G., Vagenas N.V.**, Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy, *The Analyst*, 125, **2000**, 251-255

**Kralj, D., Brecevic, L.**, Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, **1995**, 287-293

**Lin, Y.P., Singer, P.C.**, Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69 (18), **2005**, 4495-4504

**Linke, W.F.**, Solubilities: inorganic and metal-organic compounds; a compilation of solubility data from the periodical literature, McGregor&Werner, Inc., Washington, **1958**

**Loste, E., Wilson, R. M., Seshadri, R., Meldrum, F. C.**, The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *Journal of Crystal Growth*, 254, **2003**, 206-218

**Malinowski, E.R.**, Factor analysis in chemistry, New York, John Wiley and Sons, **1991**

**Manoli, F., Dalas, E.**, Calcium carbonate crystallization in the presence of glutamic acid, *Journal of Crystal Growth*, 222, **2001**, 293-297

**Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortez, S., Garcia Ramo, J.V., Domingo, C., Fortes, C., Blanco-Varela, M.T.**, Micro Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar, *Cement and Concrete Research*, 33, **2003**, 2063-2068

**Mc Crone, W.C.**, Physics and Chemistry of the organic state, Interscience, New York, **1965**

**Mersman, A., Kind, M.**, Chemical engineering aspects of precipitation from solution, *Chemical Engineering and Technology*, 11, **1988**, 264-276

**Mazet, V., Carteret, C., Brie, D., Idier, J., Humbert, B.**, Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76, **2005**, 121-133

**Moussaoui, S.**, Séparation de sources non-négatives. Application au traitement des signaux de spectroscopie, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy, France, **2005**

**Moussaoui, S., Carteret, C., Brie, D., Mohammad-Djafari, D.**, Bayesian analysis of spectral mixture data using Markov chain Monte Carlo methods, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2005**, 137-148

**Moussaoui, S., Carteret, C., Brie, D., Mohammad-Djafari, D.**, Bayesian analysis of spectral mixture data using Markov Chain Monte Carlo Methods, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **81**, **2006**, 137–148

**Mucci A.**, The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, *American Journal of Science*, **283**, **1983**, 780-799

**Muhr, H, Leclerc, J.P., David, R.**, Fluorescent UV dye: a particularly well-suited tracer to determine residence time distributions of liquid phase in large industrial reactors, *Analysis*, **27**, **1999**, 541-543

**Naka, K., Tanaka, Y., Chujo, Y. Ito, Y.**, The effect of an anionic starburst dendrimer on the crystallization of CaCO<sub>3</sub> in aqueous solution, *Chemical Communications*, **19**, **1999**, 1931–1932

**Nyvt, J.**, The Ostwald rule of stages, *Crystal Research and Technology*, **30**, **1995**, 443-449

**Ostwald, W.**, The formation and changes of solids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **22**, **1897**, 289-330

**Plummer, L.N., Busenberg, E.**, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46**, **1982**, 1011-1040

**Schoonover, J.R.**, Zhang, S.L., Bridgewater, J.S., Havrilla, G.J., Fletcher, M.A, Lightfoot, J.M., Rapid analysis of Raman image data using two-way multivariate curve resolution, *Applied Spectroscopy*, **2001**, **52**, **1998**, 797-807

**Seckler, M.M.**, Calcium phosphate precipitation in a fluidised bed, Ph. D.Thesis, Delft University of Technology, **1994**

**Seckler, M.M., Van Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L., Van Rosmalen, G.M.,** Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical processes, *Water Research*, 30 (7), **1996 (a)**, 1585-1588

**Seckler, M.M., Van Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L., Van Rosmalen, G.M.,** Phosphate removal in a fluidized bed-II. process optimization, *Water Research*, 30 (7), **1996 (b)**, 1589-1596

**Seckler, M.M., Van Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L., Van Rosmalen, G.M.,** Phosphate removal in a fluidized bed : a black box approach, *Water Research*, 30 (7), **1996 (c)**, 1677-1685

**Sohnel, O., Mullin, J.W.,** Precipitation of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 63(1), **1982**, 239-250

**Sohnel, O., Garside, J.,** Precipitation: Basic principles and industrial applications, Butterworth-Heinemann, **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

**Swinney, L.D., Stevens, J.D., Peters, R.W.,** Calcium carbonate crystallization kinetics, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 21, **1982**, 31-36

**Tai, C.Y., Chen, F.B.,** Polymorphism of CaCO<sub>3</sub>, precipitated in a constant-composition environment, *AIChE Journal*, 44(8), **1998**, 1790-1798

**Tauler, R., Izquierdo-Ridorsa, A., Casassas, E.,** Simultaneous analysis of several spectroscopic titrations with self-modeling curve resolution, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18, **1993a**, 293-300

**Tauler, R., Kowalski, B., Fleming, S.,** Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process, *Analytical Chemistry*, 65, **1993b**, 2040-2047

**Turner, C.W., Smith D.W.**, Calcium carbonate scaling kinetics determined from radiotracer experiments with calcium 47, *Industrial Engineering Chemical Research*, 37, **1998**, 439-448

**Van Hille, R.P., Peterson, K.A., Lewis, A.E.**, Copper sulfide precipitation in a fluidized bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 60, **2005**, 2571-2578

**Villiermaux, J.**, Génie de la Réaction Chimique conception et fonctionnement des réacteurs, Tec & Doc-Lavoisier, **1995**.

**Wei, H., Shen, Q., 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

**Westin, K.J, Rasmuson, A.C**, Calcium carbonate from dilute solutions, *Proceedings of 14<sup>th</sup> on Industrial Crystallization*, **1999**, paper 212

**Wray, L.L, Daniels, F.**, Precipitation of calcite and aragonite, *Journal of the American Chemical Society*, 79, **1957**, 2031-2034

**Zhang, Y, Dawe, R.**, The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water, *Applied Geochemistry*, 13(2), **1998**, 177-184

**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

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne**

**Monsieur Stéphane VEESLER, Directeur de Recherche, CRMCN, Campus de Luminy, Marseille**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame DANDEU Aurélie**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Maîtrise de la précipitation des polymorphes du carbonate de calcium en vue de la  
conception d'un procédé de purification en réacteur à lit fluidisé"**

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 03 octobre 2006

Le Président de l'IN.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

