



HAL
open science

Etude du comportement d'un solide en suspension dans une solution concentrée au voisinage de la saturation en réacteur agité

Philippe Sessiecq

► **To cite this version:**

Philippe Sessiecq. Etude du comportement d'un solide en suspension dans une solution concentrée au voisinage de la saturation en réacteur agité. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : 1998INPG4202 . tel-00841246

HAL Id: tel-00841246

<https://theses.hal.science/tel-00841246>

Submitted on 4 Jul 2013

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.

THESE

Présentée par

Philippe SESSIECQ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN SOLIDE EN
SUSPENSION DANS UNE SOLUTION CONCENTREE AU
VOISINAGE DE LA SATURATION EN REACTEUR AGITE**

Soutenue à Saint-Etienne le 9 janvier 1998

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	B. GUILHOT	Président
Messieurs	J. C. MUTIN E. PLASARI	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY S. VEESLER	Examineurs

THESE

Présentée par

Philippe SESSIECQ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN SOLIDE EN
SUSPENSION DANS UNE SOLUTION CONCENTREE AU
VOISINAGE DE LA SATURATION EN REACTEUR AGITE**

Soutenue à Saint-Etienne le 9 janvier 1998

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	B. GUILHOT	Président
Messieurs	J. C. MUTIN E. PLASARI	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY S. VEESLER	Examineurs

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe "processus et réacteur" du centre "Science des Processus Industriels et Naturels" de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Michel COURNIL : professeur et Monsieur Frédéric GRUY, maître de conférence à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui ont encadré ce travail, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Ils ont su guider ces recherches tout en me laissant une grande autonomie notamment du point de vue expérimental. Par leurs compétences et leur disponibilité, ils ont su créer un climat de travail agréable et efficace.

Un grand merci à Monsieur Hubert SAINT-RAYMOND, ancien thésard à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de l'équipe ainsi que pour l'aide et les conseils avisés qu'il m'a apportés pour la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Jean Claude MUTIN, directeur de recherche à l'université de Bourgogne, à Monsieur Edouard PLASARI, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, à Monsieur Bernard GUILHOT, directeur de recherche à l'école des Mines de Saint-Etienne, et à Monsieur Stéphane VESSLER, chargé de recherche au CRMC2 à Luminy, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres de mon jury de thèse.

Je remercie également toutes les personnes de l'école des Mines de Saint Etienne qui ont contribué à l'élaboration de ce travail. Qu'elles trouvent dans ces quelques mots toute l'expression de ma gratitude. Je remercie tout particulièrement Monsieur Alain LALLEMAND pour l'aide technique qu'il m'a apporté, Mademoiselle Nathalie BERNE pour la dactylographie d'une partie de ce manuscrit, Messieurs Jean Pierre POYET, Jean Claude MARCHAND, Paul JOUFFREY, Marc DOUMAS et Madame Andrée Aimée FOURNIER TOUCAS pour leur assistance technique, Monsieur Christoph TONTRUP pour m'avoir supporté pendant deux ans.

Toutes mes amitiés aux Bozos de l'équipe de foot du foyer du personnel pour m'avoir accueilli en leur sein.

	page
Introduction	1
<u>Chapitre 1 : Rappels Bibliographiques</u>	5
I) Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité	7
I.1) Notion de turbulence en réacteur agité	7
I.2) Sédimentation et mise en suspension	11
I.2.1) En milieu tranquille	11
I.2.2) En milieu agité	12
I.2.2.1) Introduction	12
I.2.2.2) Vitesse de sédimentation	13
I.2.2.3) Critères de mise en suspension	13
I.2.2.3.1) Choix du critère	13
I.2.2.3.2) Vitesse minimale	14
I.2.3) Conclusion	15
I.3) Profils de concentration en réacteur agité	15
I.3.1) Equation de continuité	15
I.3.2) Coefficient de diffusion turbulent	16
I.3.3) Modélisation du profil de concentration	17
I.3.3.1) Modèle à une dimension	17
I.3.3.2) Modèle à deux dimensions	19
I.3.4) Conclusion	20
II) Propriétés/caractérisation des solutions concentrées	20
II.1) Notations et rappels sur la thermodynamique des solutions	20
II.1.1) Expression de la concentration d'un corps dissous	20
II.1.2) Cas particulier d'un électrolyte	21
II.1.3) La notion d'activité	21
II.1.4) La notion de coefficient d'activité	22

II.2) Le coefficient d'activité	23
II.2.1) Introduction	23
II.2.2) Théorie de Debye Huckel	24
II.2.3) Théorie de Bromley	29
II.2.4) Le modèle de Pitzer-Mayorga	30
II.2.5) Le modèle de Clegg-Pitzer-Simonson	34
II.3) Conductivité	36
II.3.1) Définition et notation	36
II.3.2) Conductivité d'une solution concentrée	37
III) La cristallisation en solution	40
III.1) Introduction	40
III.2) Généralités	41
III.2.1) La force motrice	41
III.2.2) La germination	42
III.2.2.1) Introduction	42
III.2.2.2) La germination primaire	42
III.2.2.3) La germination secondaire	46
III.2.3) La croissance	47
III.2.3.1) Introduction	47
III.2.3.2) Réaction de surface limitante	47
III.2.3.3) Diffusion limitante	48
III.2.4) La dissolution	50
III.2.5) L'agglomération	51
III.2.5.1) Introduction	51
III.2.5.2) Mécanisme de l'agglomération	51
III.2.5.3) Caractéristiques des agglomérats	52
III.2.5.4) Dynamique de l'agglomération	53
III.2.5.5) Expression du noyau d'agglomération	54
III.3) Cristallisation du chlorure d'ammonium	54

<u>Chapitre 2 : Montage et techniques expérimentals</u>	59
I.) Montage expérimental	61
I.1) Le réacteur	61
I.2) L'ensemble de mesure de turbidité	62
I.2.1) Schéma du dispositif de mesure	62
I.2.2) La sonde de turbidité	62
I.3) Mesure de conductivité	64
I.4) Acquisition et traitement des données	65
II.) Caractérisations des produits utilisés	65
II.1) Le chlorure d'ammonium	65
II.1.1) Le solide	65
II.1.2) Le binaire eau/ NH_4Cl	66
II.1.2.1) Solubilité	66
II.1.2.2) Propriétés physiques	67
II.1.2.3) Coefficient d'activité	68
II.1.2.4) Conductivité équivalente	73
II.1.2.5) Propriétés optiques	73
II.1.3) Les ternaires	75
II.1.3.1) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$	75
II.1.3.2) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$	78
II.1.3.3) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{alcool}$	78
II.2.) Les autres solides	80
II.2.1) Introduction	80
II.2.2) Alumines	81
II.2.3) Les billes de verre	82
III.) Les moyens expérimentaux de mesure	84
III.1) La turbidité	84
III.1.1) Définition et calcul	84

III.1.1.1) Principe	84
III.1.1.2) Suspension de sphères monodisperses	85
III.1.1.3) Suspension de sphères polydisperses	86
III.1.1.4) Calcul de la turbidité	86
III.1.1.5) Allure du coefficient d'extinction et spectre de turbidité	86
III.1.2) Mesure expérimentale de la turbidité	
88	
III.2) La conductivité	89
III.2.1) Introduction	89
III.2.2) mesure en solution concentrée	89
III.2.3) Mesure dans une suspension agité	90
III.3) Anémométrie a film chaud	91
III.4) Autres caractérisations expérimentales	91
III.4.1) Granulométrie laser	91
III.4.2) Microscopie optique	92
III.4.3) Microscopie électronique	92
III.4.4) Réfractométrie	92
IV) les protocoles expérimentaux	93
IV.1) Préparations des solutions concentrées de NH_4Cl	93
IV.2) Cristallisation du chlorure d'ammonium	93
IV.3) Prélèvement des échantillons	94
<u>Chapitre 3: Les résultats expérimentaux</u>	95
I.) Caractérisation du réacteur	97
I.1) Caractérisation hydrodynamique du réacteur	97
I.1.1) Introduction	97
I.1.2) Profils axiaux dans le réacteur	97
I.1.3) Profils de concentration	99
I.1.3.1) Résultats expérimentaux	99

I.1.3.2) Comparaison avec les résultats d'autres auteurs	100
I.1.3.3) Vitesse de mise en suspension et d'homogénéisation	100
I.1.3.5) Conclusion	101
I.2) Caractérisation thermique du réacteur	101
I.2.1) Introduction	101
I.2.2) Mesures expérimentales	102
I.2.3) Modélisation	104
I.2.4) Conclusion	106
II.) Mesure de concentration par conductivité	107
II.1) Introduction	107
II.2) Relation conductivité/concentration	108
II.3) Etude de l'effet d'obstruction	110
II.4) Influence de la température	111
II.5) Influence de la dissolution de KCl	112
II.6) Conclusion	112
III.) Comportement du chlorure d'ammonium dans différents milieux liquides	113
III.1) Comportement dans différents milieux liquides non solvants	113
III.2) La dissolution	115
III.2.1) Introduction	115
III.2.2) Influence de la vitesse d'agitation	115
III.2.3) Influence de la granulométrie sur la cinétique de dissolution	119
III.2.4) Influence de la masse dissoute	119
III.2.5) Bilans et conclusion	123
III.3) Création de cristaux par germination	127
III.3.1) Introduction	127

III.3.2) Cristallisation par refroidissement	
III.3.3) Cristallisation par déplacement de solvant	
III.3.4) Cristallisation par ajout de solution d'acide chlorhydrique	1
III.3.5) Cristallisation par ajout de KCl	138
III.3.5.1) Introduction	138
III.3.5.2) Protocole expérimental	138
III.3.5.3) Etude de la dissolution de KCl	138
III.3.5.4) Forme des courbes et exploitation	140
III.3.5.5) Influence de la vitesse d'agitation	144
III.3.5.6) influence de la concentration en NH_4Cl de la solution initiale	150
III.3.5.7) Influence de la masse de KCl dissoute	154
III.3.5.8) Evolution dans le temps	159
III.3.5.9) Influence du pH	159
III.3.5.10) Bilan	162
III.3.6) Conclusion	164

Chapitre 4: Interprétation et modélisation 165

I.) Profils de concentration en solide dans le réacteur	167
I.1) Introduction	167
I.2) Modélisation	167
I.3) Application aux poudres de NH_4Cl	169
II.) Modélisation de la cristallisation par ajout de KCl	170
II.1) Premier modèle	171
II.1.1) Modélisation qualitative	171
II.1.2) Modélisation quantitative	172
II.1.2.1) Analyse critique	172
II.1.2.2) Conclusion et nouvelles pistes d'interprétation	176

II.2) Modélisation définitive	177
II.2.1) Modélisation quantitative de l'évolution de la fraction volumique en cristaux	177
II.2.1.1) Les variables du problème	177
II.2.1.2) La dissolution de KCl	178
II.2.1.3) La cristallisation de NH_4Cl	179
II.2.1.4) Structure des agglomérats	182
II.2.1.5) Bilan	182
II.2.1.6) Résultats	184
II.2.2) Interprétation des courbes de turbidité	186
II.2.2.1) Analyse des résultats	186
II.2.2.2) Comportement optique des agglomérats fractals	189
II.2.2.3) Résultats	190
II.3) Conclusion	191
Conclusion	193
Annexe	199
Bibliographie	203

NOMENCLATURE

Symbole	Description	Unité	Dimension
a	rayon ionique de l'ion central (théorie de DH)	cm	L
a _i	activité du corps i	-	-
A	surface d'échange thermique du réacteur	m ²	L ²
A	constante de Debye-Huckel dans l'équation des coefficients d'activité	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
A'	=A/2,303	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
A _{ext}	surface externe d'échange thermique du réacteur	m ²	L ²
A _{int}	surface interne d'échange thermique du réacteur	m ²	L ²
A _m	surface moyenne d'échange thermique du réacteur	m ²	L ²
A _φ	coefficient de Pitzer (=A/3)	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
A _x	coefficient de Pitzer (= (1000/M ₁) ^{1/2} A _φ)	-	-
A _C	surface du cristal	m ²	L ²
b	coefficient de Pitzer (=1,2) (équation 1.II.67)	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
B	vitesse de germination	m ⁻³ .s ⁻¹	L ⁻³ .T ⁻¹
B _{MX} ⁱ	coefficient du viriel d'ordre 2. modèle de Pitzer (équation 1.II.70)	kg.mol ⁻¹	MN ⁻¹
B _{MX} ⁱ	coefficient du viriel d'ordre 2. modèle de Pitzer-Clegg-Simonson	kg.mol ⁻¹	MN ⁻¹
B ₁	coefficient du terme de relaxation dans la théorie de la conductivité	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
B _{ij}	noyau de fragmentation	s ⁻¹	T ⁻¹
C _i	molarité du corps i	mol.l ⁻¹	NM ⁻³
C _{MX} ⁱ	coefficient du viriel d'ordre 3. modèle de Pitzer (équation 1.II.59)	kg ² .mol ⁻²	M ² N ⁻²
C̄	concentration moyenne locale en particule (moyenne temporelle)	m ⁻³	L ⁻³
C _{av}	concentration moyenne (spatiale) en particule	m ⁻³	L ⁻³
C _{ext}	section efficace d'extinction	m ²	L ²
C _{geom}	section de la particule	m ²	L ²
C _μ	constante de Launder = 0,09 (équation 1.I.7)	-	-
C _p	capacité calorifique massique de la solution	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	L ² T ⁻² Θ ⁻¹
d	densité	kg.m ⁻³	ML ⁻³
d _p	diamètre de particule	m	L
D _a	diamètre du mobile d'agitation	m	L
D _f	dimension fractale	-	-
D _L	coefficient de diffusion (liquide) en milieu turbulent	m ² .s ⁻¹	L ² T ⁻¹
D _S	coefficient de diffusion (solide) en milieu turbulent	m ² .s ⁻¹	L ² T ⁻¹
e	charge de l'électron	C	TA
e _p	épaisseur de la paroi du réacteur	m	L
E(k)	densité d'énergie cinétique	m ³ .s ⁻²	L ³ T ⁻²
f	fonction normée de distribution en nombre	-	-
f ^y	terme d'interaction électrostatique. Modèle de Pitzer (équation 1.II.67)	-	-
f _i	coefficient d'activité de i dans l'échelle des fractions molaire	-	-
F	force extérieure	N	MLT ⁻²
F _i	force électrique agissant sur l'ion i	N	MLT ⁻²
F	Faraday	C	TA
g	accélération de la pesanteur	m.s ⁻²	LT ⁻²
g _i	potentiel chimique du corps i	J.mol ⁻¹	ML ² T ⁻² N ⁻¹

Symbole	Description	Unité	Dimension
G_{ex}	enthalpie libre d'excès de Gibbs	J	ML^2T^{-2}
h	nombre d'hydratation	-	-
h_{ext}	coefficient de transfert thermique convectif externe	$W.m^{-2}.K^{-1}$	$MT^{-3}\Theta^{-1}$
h_{int}	coefficient de transfert thermique convectif interne	$W.m^{-2}.K^{-1}$	$MT^{-3}\Theta^{-1}$
H	hauteur de liquide dans le réacteur	m	L
H_A	hauteur du mobile d'agitation à partir du fond	m	L
I	force ionique (équation 1.II.68)	$mol^{1/2}.kg^{-1/2}$	$N^{1/2}M^{-1/2}$
I	intensité du courant électrique (équation 2.III.9)	A	A
I	intensité du faisceau transmis	A	A
I_o	intensité du faisceau incident	A	A
I_x	force ionique dans l'échelle des fractions molaire	-	-
J_i	flux molaire du corps i	$mol.s^{-1}.m^{-2}$	$NT^{-1}L^{-2}$
J_{ij}	fréquence de collision	s^{-1}	T^{-1}
k	énergie cinétique turbulente par unité de masse	$m^2.s^{-2}$	L^2T^{-2}
k	paramètre de l'équation de transfert à la paroi (équation 3.I.7)	s^{-1}	T^{-1}
k_B	constante de Boltzman	$J.K^{-1}$	$ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$
k_d	constante de transfert par diffusion ($=D/\delta$)	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
k_i	force agissant sur l'ion i	N	MLT^{-2}
k_{sed}	constante cinétique de sédimentation (équation 3.I.1)	s^{-1}	T^{-1}
k_w	constante de Penaz (figure 1.I.2)	-	-
K	longueur inverse de Debye-Huckel	cm^{-1}	L^{-1}
K_{ij}	noyau d'agglomération	$m^3.s^{-1}$	$L^3.T^{-1}$
K_L	coefficient de corrélation temporelle de la vitesse du liquide	-	-
K_S	coefficient de corrélation temporelle de la vitesse du solide	-	-
l_M	longueur de mélange	m	L
L	dimension caractéristique du cristal	m	L
L^*	taille critique de germe (germination)	m	L
L_{opt}	chemin optique	m	L
m	indice de réfraction relatif ($= n_{particule} / n_{milieu}$)	-	-
m_i	molalité du constituant i	$mol.kg^{-1}$	NM^{-1}
m'_i	rapport massique du constituant i (g de i par kg de solvant)	-	-
m_S	masse de solide	kg	M
\bar{M}_i	masse molaire du constituant i	$g.mol^{-1}$	MN^{-1}
n_i	fonction de distribution de l'espèce i	m^{-3}	L^{-3}
n_i	concentration numérique	m^{-3}	L^{-3}
N	vitesse d'agitation (tr/s^{-1})	s^{-1}	T^{-1}
N_{ms}	vitesse minimale de mise en suspension complète	s^{-1}	T^{-1}
N_p	nombre de particule par unité de volume	m^{-3}	L^{-3}
N_{QC}	nombre de débit de circulation	-	-
N_A	constante d'Avogadro	-	-
p	pression	Pa	$ML^{-1}T^{-2}$
p_{mi}	fraction massique du constituant i (g de i par kg de solution)	-	-
q	fonction de mobilité, théorie de l'effet de relaxation (équation 1.II.90)	-	-
Q	chaleur molaire de dissolution dans 2,5 litre d'eau	$J.mol^{-1}$	$ML^2T^{-2}N^{-1}$
Q_{ext}	coefficient d'efficacité d'extinction ($= C_{ext}/C_{geom}$)	-	-
R	rayon d'une particule	m	L
R	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	$ML^2T^{-2}N^{-1}\Theta^{-1}$

Symbole	Description	Unité	Dimension
R	résistance électrique	Ω	$ML^2T^{-3}A^{-2}$
R_a	résistance électrique à la température ambiante (équation 2.III.9)	Ω	$ML^2T^{-3}A^{-2}$
R_i	rayon de la sphère enveloppant un agglomérat de i particules	m	L
R_p	rayon des particules primaires constituant l'agglomérat	m	L
R_N^1	débit de production de germe par germination primaire	$m^{-3}.s^{-1}$	$L^{-3}.T^{-1}$
R_N^2	débit de production de germe par germination secondaire	$m^{-3}.s^{-1}$	$L^{-3}.T^{-1}$
S	constante de Zwietering (équation 1.I.27)	-	-
S	rapport de sursaturation	-	-
S_{pi}	surface projeté sur un plan d'un agglomérat	m^2	L^2
t	temps	s	T
T	température absolue	K	Θ
T_a	force de trainée	N	MLT^{-2}
T_p	température à la paroi du réacteur	K	Θ
T_R	diamètre du réacteur	m	L
u	vitesse du solide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
\bar{u}	moyenne temporelle de la vitesse du solide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
u'	fluctuation temporelle de la vitesse du solide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
u_s	vitesse de sédimentation en milieu agité	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
u_t	vitesse terminale de chute	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
U	coefficient global de transfert thermique à la paroi du réacteur	$W.m^{-2}.K^{-1}$	$MT^{-3}\Theta^{-1}$
U_{IMX}	coefficient d'interaction entre solvant et électrolyte MX	-	-
v	vitesse du fluide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
\bar{v}	moyenne temporelle de la vitesse du fluide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
v'	fluctuation temporelle de la vitesse du fluide	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
v_{agit}	vitesse en bout de pale ($=\pi D_a.N/2$)	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
v_{lam}	vitesse du fluide dans la couche laminaire	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
v_λ	variation de la vitesse du mouvement turbulent sur λ (équation 1.I.12)	$m.s^{-1}$	LT^{-1}
V	volume de suspension	m^3	L^3
V_m	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$	L^3N^{-1}
V_{IMX}	coefficient d'interaction entre solvant et électrolyte MX	-	-
\bar{V}_i	volume molaire du corps i	$m^3.mol^{-1}$	L^3N^{-1}
w'_i	vitesse de l'ion i engendrée par l'effet de relaxation	$cm.s^{-1}$	LT^{-1}
x	fraction molaire	-	-
x_I	$= (1 - \sum x_{neutre})$	-	-
X	intensité de champ électrique	$V.cm^{-2}$	$MLT^{-3}A^{-1}$
y_i	coefficient d'activité de i dans l'échelle des molarités	-	-
Z_i	valence algébrique de l'ion i	-	-
lettres grecques			
α	coefficient de Pitzer et de Clegg-Pitzer-Simonson	-	-
α	taille adimensionnée ($= \pi.d_p / \lambda$)	-	-
α	turbidité / fraction volumique (équation 4.II.25)	m^{-1}	L^{-1}
α_{ij}	efficacité de capture	-	-
β	coefficient du terme de taille d'ion dans la théorie de DH	$cm^{-1}.mol^{-1/2}.kg^{1/2}$	$M^{1/2}L^{-1}N^{-1/2}$
β_{MX}^i	coefficient du viriel d'ordre 2. modèle Pitzer, $i = 0-1$ (équation 1.II.70)	$kg^{i+1}.mol^{-i-1}$	$M^{i+1}N^{-i-1}$
β_{MX}	coefficient d'interaction à courte distance (Guggenheim)	$kg^2.mol^{-2}$	M^2N^{-2}
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	s^{-1}	T^{-1}

Symbole	Description	Unité	Dimension
γ_i	coefficient d'activité de i dans l'échelle des molalités	-	-
Γ_R	capacité calorifique du réacteur et de ses équipements	J.K ⁻¹	ML ² T ⁻² Θ ⁻¹
δ	épaisseur de la couche de diffusion (équation 1.III.28)	m	L
ΔG	variation d'énergie libre de transformation de phase(= $\Delta G_S + \Delta G_V$)	J	ML ² T ⁻²
ΔG_S	énergie nécessaire à la création d'une interface solide-liquide	J	ML ² T ⁻²
ΔG_V	énergie pour le passage état liquide à état solide d'un volume V	J	ML ² T ⁻²
$\Delta \rho$	différence de masse volumique solide-liquide	kg.m ⁻³	ML ⁻³
$\Delta \bar{v}$	variation de la vitesse moyenne sur Λ (équation 1.I.11)	m.s ⁻¹	LT ⁻¹
Δw_i	augmentation de la vitesse de l'ion i par effet d'électrophorèse (équation 1.II.84)	cm.s ⁻¹	LT ⁻¹
ΔX	intensité du champ de relaxation	V.cm ⁻¹	MLT ⁻³ A ⁻¹
ε	puissance dissipée par unité de masse	W.kg ⁻¹	L ² T ⁻³
ε	constante diélectrique	C.m ⁻¹	TAL ⁻¹
ε_V	puissance dissipée par unité de volume	W.m ⁻³	ML ⁻¹ T ⁻³
θ_{MN}	coefficient d'interaction entre cations.	kg.mol ⁻¹	MN ⁻¹
θ	angle de contact	-	-
λ	taille des tourbillons	m	L
λ	longueur d'onde dans le milieu	m	L
λ	conductivité thermique du fluide	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	ML ¹ T ⁻³ Θ ⁻¹
λ_i	conductivité ionique du corps i	mS.cm ² .mol ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻¹ T ³ A ² N ⁻¹
λ_i^0	conductivité ionique équivalente limite	mS.cm ² .mol ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻¹ T ³ A ² N ⁻¹
λ_K	échelle de Kolmogorov de la turbulence (équation 1.I.14)	m	L
λ_0	longueur d'onde dans le vide	m	L
λ_p	conductivité thermique de la paroi	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	ML ¹ T ⁻³ Θ ⁻¹
Λ	conductivité équivalente	mS.cm ² .mol ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻¹ T ³ A ² N ⁻¹
Λ	macro échelle de la turbulence	m	L
Λ_0	conductivité équivalente limite	mS.cm ² .mol ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻¹ T ³ A ² N ⁻¹
μ	potentiel chimique	J.mol ⁻¹	ML ² T ⁻² N ⁻¹
μ	viscosité dynamique newtonienne	Pa.s	ML ⁻¹ T ⁻¹
μ_{ijk}	coefficient d'interaction ionique courte distance entre triplets d'ions	kg ² .mol ⁻²	M ² N ⁻²
μ_t	viscosité dynamique turbulente	Pa.s	ML ⁻¹ T ⁻¹
ν	viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹	L ² T ⁻¹
ν_i	nombre d'ions i libérés par dissociation d'un électrolyte	-	-
ν	nombre d'ions libérés par dissociation d'un électrolyte	-	-
ρ	masse volumique	kg.m ⁻³	ML ⁻³
ρ	résistivité	Ω.cm	ML ³ T ⁻³ A ⁻²
ρ	coefficient du modèle de Clegg-Pitzer-Simonson	kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}	M ^{1/2} N ^{-1/2}
ρ_i	densité de charge de l'ion i	C.m ⁻³	TAL ⁻³
ρ_S	masse volumique du solide	kg.m ⁻³	ML ⁻³
σ	sursaturation relative (=S-1)	-	-
σ	section efficace d'extinction	m ²	L ²
$\bar{\tau}$	tenseur des contraintes de Reynolds	kg.s ⁻² .m ⁻¹	MT ⁻² L ⁻¹
τ	turbidité	cm ⁻¹	L ⁻¹
ϕ	fraction volumique en solide	-	-
Φ_S	facteur de forme surfacique	-	-
Φ_V	facteur de forme volumique	-	-

Symbole	Description	Unité	Dimension
χ	conductivité	mS.cm^{-1}	$\text{M}^{-1}\text{L}^{-3}\text{T}^3\text{A}^2$
ψ	potentiel électrique	V	$\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{A}^{-1}$
Ψ_{MNX}	coefficient d'interaction entre triplets d'ions MNX. Modèle de Pitzer	$\text{kg}^2.\text{mol}^{-2}$	M^2N^{-2}
ω_i	mobilité de l'ion i (théorie conductivité)	$\text{cm.s}^{-1}.\text{dyn}^{-1}$	M^{-1}T
ω'_i	mobilité électrique de l'ion i (théorie conductivité)	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$	$\text{M}^{-1}\text{T}^2\text{A}$
Ω	angle d'acceptance	-	-
Nombres adimensionnels			
Ar	nombre d'Archimède (équation 1.I.20)	-	-
C_x	coefficient de traînée (équation 1.I.22)	-	-
N_e	nombre de Newton ou de puissance	-	-
Nu_{int}	nombre de Nusselt ($= h.L/\lambda$)	-	-
Pe	nombre de Peclet ($= u L / D$)	-	-
Pr	nombre de Prandtl ($= \mu C_p/\lambda$)	-	-
Re	nombre de Reynolds ($= u L / \nu$)	-	-
Re_{pt}	nombre de Reynolds de particule (équation 1.I.21)	-	-
Sc	nombre de Schmidt ($= \nu/D$)	-	-
Sh	nombre de Sherwood ($= k_d.L/D$)	-	-
exposant-indice			
0	dilution infinie		
C	cristal		
\pm	valeur moyenne pour un électrolyte		
1	solvant		
2	soluté		
L	liquide		
M	cation de l'électrolyte MX		
r	coordonnée radiale		
S	solide		
X	anion de l'électrolyte MX		
z	coordonnée axiale		
notations tensorielles		ordre	
$\nabla.v$	divergence	0	
$\nabla.\tau$		1	
∇p	gradient	1	
$\nabla^2.\psi$	laplacien scalaire	0	
Δv	laplacien vectoriel	1	
vv	produit dyadique	2	

Remarque : Du fait du grand nombre de variables utilisées et de la variété des domaines abordés, certains symboles sont susceptibles d'avoir plusieurs significations différentes. Le contexte permettant toujours de trancher, l'auteur a préféré conserver dans ce texte des notations consacrées par l'usage. Lorsque les unités précisées ne sont pas les unités SI, c'est que l'équation correspondante est en unité CGS.

Erratum : Le symbole représentant le litre est L et non l.

INTRODUCTION

Les produits sous forme solide tendent à occuper une place de plus en plus importante dans l'industrie. C'est pourquoi de nombreuses études sont réalisées dans le domaine de la cristallisation dans le but d'identifier les phénomènes mis en jeu. Mais peu d'études ont été réalisées sur le comportement de la phase solide en solution très concentrée.

La cristallisation en milieu agité est une opération très complexe dépendant de nombreux paramètres, la caractéristique la plus importante étant la granulométrie. La plupart des études ont mis en œuvre le prélèvement d'un échantillon issu de la suspension suivi de son analyse granulométrique hors ligne effectuée par différents moyens (diffraction laser, analyse d'image...) hors ligne. Or dans le cas des solutions très concentrées, la prise d'échantillons et le traitement hors ligne sont délicats du fait de la grande sensibilité de ceux-ci aux variations de température ainsi que de la rapidité de la cinétique régissant certains phénomènes de cristallisation. L'utilisation d'un capteur de caractérisation in situ de la distribution granulométrique est donc primordiale. L'instrument utilisé au cours de ce travail est une sonde turbidimétrique multi-longueurs d'onde développée au laboratoire par [Crawley, 1991]. [Saint Raymond, 1995] et [Crawley, 1991] ont montré l'intérêt de ce capteur dans le cadre de l'étude respectivement de la dynamique d'agglomération et de fragmentation.

Ce mémoire est consacré à l'étude de la cristallisation du chlorure d'ammonium qui est connue pour être riche en phénomènes mal compris. La partie expérimentale portera sur la formation et l'évolution de suspensions de cristaux de chlorure d'ammonium dans un réacteur fermé agité. Elles seront suivies par turbidimétrie, conductimétrie électrique et thermométrie. Les données recueillies permettront de déterminer la sursaturation et la fraction volumique en cristaux, ainsi que d'obtenir une information granulométrique, au moins qualitative, en différents instants.

Nous allons exposer dans le premier chapitre l'ensemble des connaissances fondamentales nécessaires à l'identification et à la compréhension des différents phénomènes mis en jeu. Nous commencerons par l'étude de la mise en suspension de particules solides en milieu agité, et par l'importance des profils de concentration en particules dans le réacteur

indispensables pour convertir les grandeurs mesurées localement en grandeurs moyennes. Nous nous intéresserons ensuite aux grandeurs caractéristiques des solutions concentrées en introduisant les modèles de calcul des coefficients d'activité nécessaires à l'évaluation de la sursaturation et ceux de conductivité permettant de relier une valeur expérimentale à la concentration en espèces en solution. Nous terminerons ce chapitre par un bref rappel sur les phénomènes de cristallisation en solution.

Nous décrirons dans le chapitre deux, l'ensemble des caractéristiques des produits et des moyens expérimentaux utilisés, en s'intéressant plus particulièrement à la mesure de la turbidité et à celle de la conductivité des suspensions.

Nous commencerons le chapitre trois par la présentation des résultats expérimentaux relatifs à l'hydrodynamique du réacteur. Ces résultats nous permettront de mettre au point un modèle capable de déterminer les profils axiaux de concentration en particules dans le réacteur. Nous vérifierons ensuite que la modification de conductivité occasionnée par la présence de cristaux respecte la loi dite d'obstruction, permettant ainsi d'accéder à la valeur de la concentration en solution et celle de la fraction volumique en particules. Nous étudierons pour finir le comportement de particules solides de chlorure d'ammonium dans des milieux non solvants. Ces préliminaires seront utilisés lors de l'étude de la dissolution et de la cristallisation des cristaux de chlorure d'ammonium dans des solutions concentrées au voisinage de la saturation. Trois techniques de cristallisation seront mises en œuvre successivement : la cristallisation par refroidissement, par relargage ajout de solvant (drowning out) et par effet d'ions communs (HCl et KCl).

Enfin dans le chapitre quatre, nous tenterons d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus précédemment au moyen de la modélisation de l'évolution temporelle de la turbidité, de la sursaturation et de la fraction volumique en cristaux à partir des modèles proposés dans la littérature.

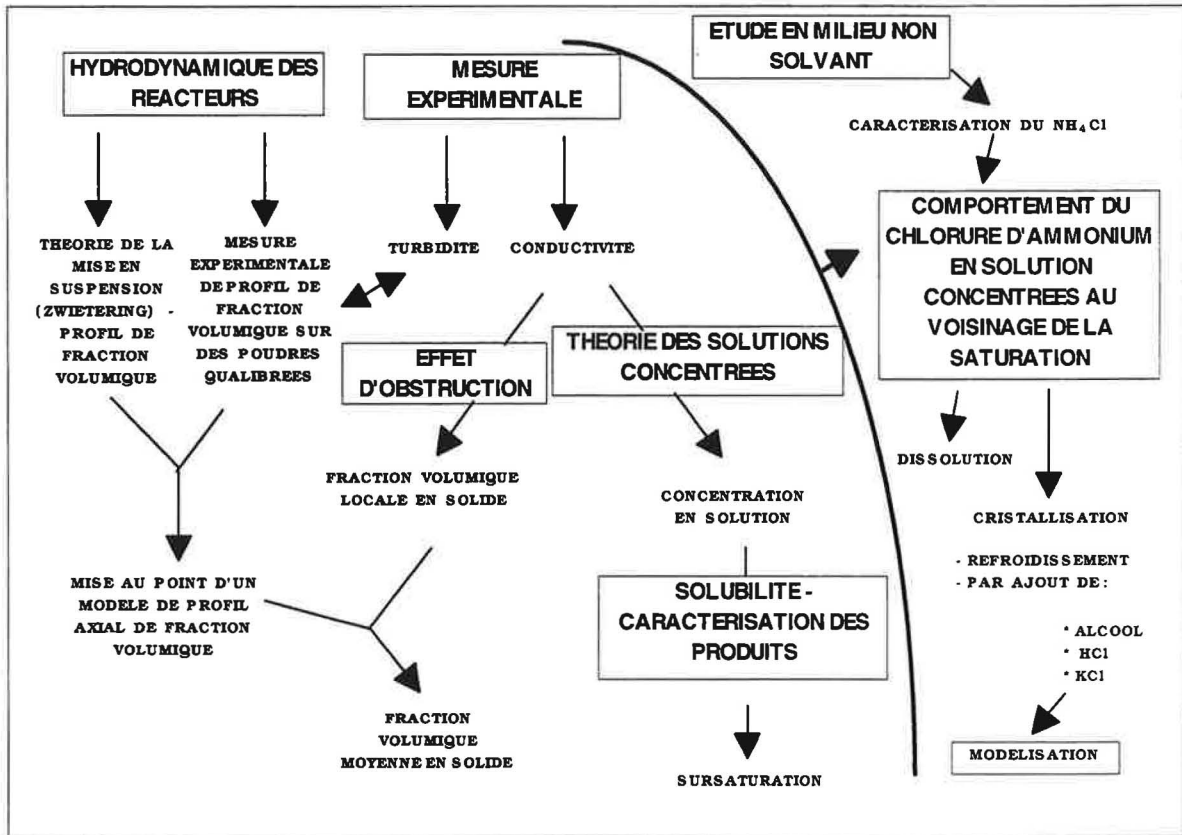


Figure 0 : relation entre les différents points abordés dans ce mémoire

CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité

I.1. Notion de turbulence en réacteur agité

La turbulence est une propriété de l'écoulement et non du fluide lui même. Il n'existe pas de définition de la turbulence en milieu fluide ni de théorie explicative mais de nombreuses théories partielles et incomplètes. Les approches de la turbulence font appel à deux équations fondamentales, l'équation de continuité qui traduit à tout instant la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad (1.I.1)$$

et le bilan de quantité de mouvement qui, pour un fluide Newtonien incompressible, est traduit par l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{v}}}{\partial t} + (\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\nabla}) \bar{\mathbf{v}} \right) = -\bar{\nabla} p + \mu \Delta \bar{\mathbf{v}} + \rho \bar{\mathbf{F}} \quad (1.I.2)$$

Les variables caractéristiques d'un écoulement turbulent (vitesse-pression) varient brutalement sans aucune régularité en fonction du temps en un point donné et de l'espace en un instant donné [Landau et coll., 1989]. Mais des valeurs moyennes pour l'écoulement peuvent être définies. Ainsi la vitesse instantanée $\bar{\mathbf{v}}$ d'un point fluide s'exprime par la somme d'une vitesse moyenne $\bar{\bar{\mathbf{v}}}$ et d'une fluctuation par rapport à cette dernière $\bar{\mathbf{v}}'$.

En prenant la valeur moyenne de l'équation de Navier-Stokes on obtient :

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{\bar{\mathbf{v}}}}{\partial t} + (\bar{\bar{\mathbf{v}}} \cdot \bar{\bar{\nabla}}) \bar{\bar{\mathbf{v}}} \right) = -\bar{\bar{\nabla}} p + \mu \Delta \bar{\bar{\mathbf{v}}} + \bar{\bar{\nabla}} \cdot \underline{\underline{\bar{\tau}}}' + \rho \bar{\bar{\mathbf{F}}} \quad (1.I.3)$$

ou $\underline{\underline{\bar{\tau}}}'$ est le tenseur des contraintes de Reynolds défini par : $\underline{\underline{\bar{\tau}}}' = -\rho \overline{\bar{\mathbf{v}}' \bar{\mathbf{v}}'}$ (1.I.4)

La mise en oeuvre d'hypothèses de plus en plus élaborées sur le comportement du fluide turbulent a conduit au développement de schémas complexes permettant outre le calcul de l'écoulement moyen, la prévision des caractéristiques du champ turbulent. Ce sont les modèles à équations de transport dont le plus répandu est le modèle énergie - dissipation ou

modèle "k-ε". On les appelle aussi modèles à un point. Ces modèles utilisent le concept de viscosité isotrope de la turbulence. Les contraintes de Reynolds sont obtenues par la relation de Boussinesq [Schiestel, 1993] :

$$\bar{\tau}'_{ij} = \frac{-2}{3} \rho k \delta_{ij} + \mu_t \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.1.5)$$

en utilisant l'énergie cinétique turbulente: $k = \frac{1}{2} \sum_j \overline{v'_j v'_j}$ (1.1.6)

et l'expression de Prandtl-Kolmogoroff pour la viscosité turbulente : $\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon}$ (1.1.7)

où ε est la dissipation visqueuse du mouvement turbulent définie par :

$$\varepsilon = \sum_{i,j} \frac{\mu}{\rho} \overline{\left(\frac{\partial v'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v'_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v'_j}{\partial x_j}} \quad (1.1.8)$$

C_μ : constante égale à 0,09 [Launder, 1975]

k et ε dépendent de la position et du temps.

A partir du bilan d'énergie cinétique turbulente, on obtient la première équation de transport :

$$\underbrace{\rho \left(\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} k \right)}_{\text{accumulation + flux convectif}} = \bar{\nabla} \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \bar{\nabla} k \right] - \underbrace{\sum_{i,j} \rho \overline{v'_i v'_j} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j}}_{\text{production + dissipation}} - \rho \varepsilon \quad (1.1.9)$$

La fermeture du système d'équations aux dérivées partielles est réalisée par une seconde équation de transport pour ε :

$$\underbrace{\rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} \varepsilon \right)}_{\text{accumulation + flux convectif}} = \bar{\nabla} \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \bar{\nabla} \varepsilon \right] - \underbrace{C_1 \frac{\varepsilon}{k} \sum_{i,j} \rho \overline{v'_i v'_j} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j}}_{\text{production + dissipation}} - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (1.1.10)$$

avec $\sigma_k = 1$ $\sigma_\varepsilon = 1,22$ $C_1 = 1,44$ $C_2 = 1,92$

La résolution du système d'équations aux dérivées partielles associé aux conditions aux limites et initiales permet de déterminer les champs de vitesse moyenne, pression, énergie cinétique turbulente et dissipation d'énergie turbulente.

Cependant une description phénoménologique de la turbulence est possible ; compatible avec les équations de bilan de matière et de quantité de mouvement, elle est la base des modèles à deux points. [Kolmogorov, 1941] décrit la turbulence comme la superposition de tourbillons de tailles différentes. Une fois la turbulence installée, la dissipation de l'énergie dans l'écoulement turbulent se déroule selon un phénomène de cascade énergétique entre ces tourbillons de tailles différentes [Landau et coll., 1989]. Les tourbillons de grandes tailles contiennent une grande partie de l'énergie cinétique. Les interactions entre ces tourbillons et des courants de fluide plus lents génèrent des tourbillons plus petits qui vont se détruire en libérant leur énergie par dissipation visqueuse. Pour entretenir cet état, il est nécessaire que les plus gros tourbillons soient alimentés en énergie cinétique par une source extérieure : l'agitation en réacteur agité. Si on considère les fréquences caractéristiques liées aux dimensions des tourbillons, un écoulement turbulent peut être décrit par son contenu spectral (figure 1.I.1) qui traduit la contribution énergétique des tourbillons qui le composent [Hinze, 1975].

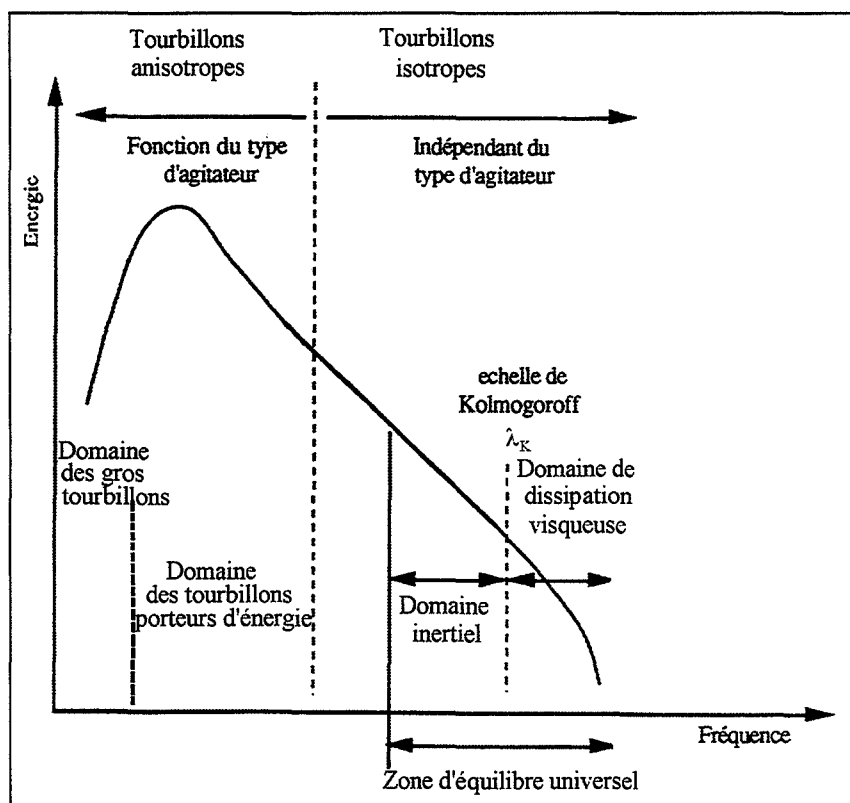


Figure 1.I.1 : spectre d'énergie de turbulence

On distingue ainsi deux échelles de turbulence :

* la macro-échelle Λ : échelle externe de la turbulence représentative de la macroturbulence, elle est directement reliée à la géométrie macroscopique du dispositif d'agitation. Les tourbillons de taille supérieure à Λ ont une vitesse comparable aux variations $\Delta\bar{v}$ subies par la vitesse moyenne sur la longueur Λ [Landau et coll., 1989]. Ils appartiennent au domaine énergétique. Les propriétés des tourbillons de tailles inférieures à Λ sont supposées être indépendantes de l'écoulement moyen. Cela forme la base de la théorie de l'isotropie locale de la turbulence introduite par Kolmogorov en 1941 [Lévich, 1962].

* la micro-échelle ou échelle de Kolmogorov λ_K : en dessous de cette échelle, les tourbillons n'existent plus (domaine dissipatif) ; entre λ et Λ , les tourbillons du domaine inertiel assurent le transfert d'énergie des tourbillons du domaine énergétique au domaine visqueux.

Pour relier entre elles les grandeurs caractéristiques de la turbulence, [Landau et coll., 1989] utilisent une approche phénoménologique basée sur l'analyse dimensionnelle. L'énergie dissipée provient des plus grands tourbillons ; ainsi, elle peut être définie exclusivement à partir des grandeurs les caractérisant : ρ , Λ et $\Delta\bar{v}$. L'analyse dimensionnelle ne permet qu'une

$$\text{seule combinaison : } \varepsilon \propto \frac{(\Delta\bar{v})^3}{\Lambda}. \quad (1.I.11)$$

Par un raisonnement analogue, pour les tourbillons du domaine inertiel, la variation de la vitesse du mouvement turbulent v_λ , sur les distances de l'ordre de λ , n'est fonction que des grandeurs ρ , ε et λ reliées par : $v_\lambda = (\lambda \varepsilon)^{1/3}$. (1.I.12)

L'échelle interne de la turbulence λ_K est définie comme la taille des tourbillons correspondant à un nombre de Reynolds local égal à un (égalité des effets dissipatifs et convectifs).

$$\text{Re}(\lambda_K) = 1 = \frac{\lambda_K v_\lambda}{\nu} \quad (1.I.13)$$

avec l'équation (1.I.12) on obtient :

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (1.I.14)$$

Dans le domaine dissipatif, les grandeurs caractéristiques sont λ , ε et ν d'où l'expression :

$$v_\lambda \propto \lambda \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (1.I.15)$$

En réacteur agité, la puissance dissipée par unité de masse ε (qui est une moyenne sur tout le réacteur) est définie par :

$$\varepsilon = \frac{N_e N^3 D_a^5}{V} \quad (1.I.16)$$

avec N_e le nombre de Newton ou nombre de puissance.

I.2. Sédimentation et mise en suspension

I.2.1. En milieu tranquille

On considère une particule sphérique de masse volumique ρ_s tombant librement dans un fluide immobile de masse volumique ρ . L'équation du mouvement régissant le phénomène s'écrit alors :

$$m_s \frac{du}{dt} = \sum \text{forces} = \underbrace{P_s - P_{Ar} - T_a}_{\text{Poids - Poussée d'Archimède - Trainée}} \quad (1.I.17)$$

$$\frac{\pi d_p^3}{6} \rho_s \frac{du}{dt} = \frac{\pi d_p^3}{6} g (\rho_s - \rho) - C_x \frac{\pi d_p^2}{4} \frac{\rho u^2}{2} \quad (1.I.18)$$

La vitesse terminale de chute d'une particule seule u_t est obtenue pour $\frac{du}{dt} = 0$, elle correspond à la vitesse acquise par la particule en milieu tranquille, lorsque la force de frottement est égale au poids apparent de la particule, ce qui s'exprime par :

$$Re_{pt}^2 C_x = \frac{4}{3} Ar \quad (1.I.19)$$

avec :

$$Ar = \frac{d_p^3 g \Delta \rho}{\nu^2 \rho} \quad (1.I.20)$$

$$Re_{pt} = \frac{u_t d_p}{\nu} \quad (1.I.21)$$

Dans le cas de particules sphériques, les résultats de nombreuses études expérimentales ont permis de lier le coefficient de traînée C_x au nombre de Reynolds par l'expression :

$$C_x = \frac{24}{Re_{pt}} + \frac{4}{\sqrt{Re_{pt}}} + 0,44 \quad (1.I.22)$$

L'introduction de l'expression du coefficient de traînée dans l'équation du mouvement fournit la vitesse terminale de chute sous la forme d'une relation entre le nombre d'Archimède et le nombre de Reynolds (tableau 1.I.1) :

Domaine	Limites	Formules	Approximations
STOKES	$10^{-4} < Re_{pt} < 1$	$Re_{pt} = \frac{Ar}{18} [1 + 0,15 Re_{pt}^{0,687}]^{-1}$ (1.I.23)	$Re_{pt} = \frac{Ar}{18}$ (1.I.24)
VAN ALLEN	$1 < Re_{pt} < 10^3$		$Re_{pt} = 0,153 Ar^{0,714}$
NEWTON	$10^3 < Re_{pt} < 5 \cdot 10^5$	$Re_{pt} = \sqrt{3 Ar}$ (1.I.25)	

Tableau 1.I.1: nombre de Reynolds terminal de chute en fonction du nombre d'Archimède

Les résultats précédents ne sont valables que pour une particule seule dans un fluide au repos.

1.2.2. En milieu agité

1.2.2.1. Introduction

Dans ce chapitre, on parlera essentiellement de la mise en suspension en régime d'agitation turbulent de solides grenus, c'est à dire de particules solides capables de présenter une vitesse de sédimentation mesurable par rapport au fluide porteur.

1.2.2.2. Vitesse de sédimentation

Tous les auteurs concluent que la vitesse en milieu agité u_S peut être de 40 à 70% plus faible que celle en milieu tranquille u_t . [Penaz et coll., 1978] propose la relation : $u_S = k_w u_t$ avec k_w fonction de la vitesse d'agitation :

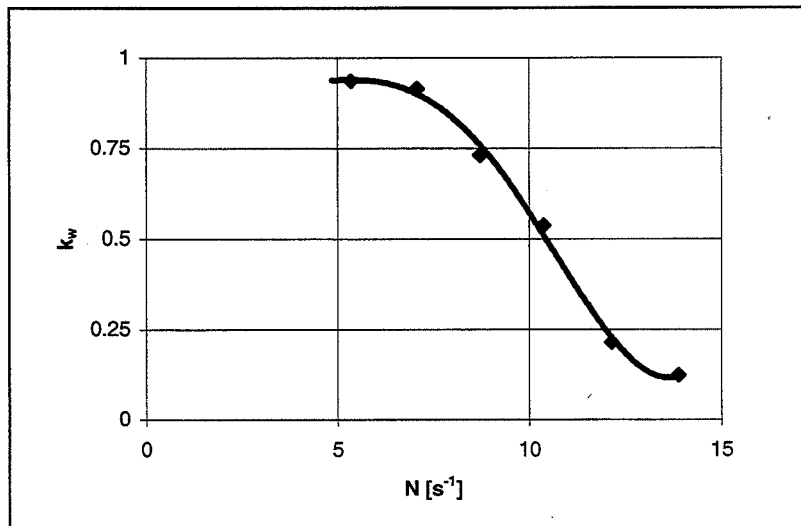


Figure 1.I.2: valeur du coefficient k_w en fonction de la vitesse d'agitation

1.2.2.3. Critères de mise en suspension

1.2.2.3.1) Choix du critère

Dans la littérature, on trouve différents critères de mise en suspension. Le premier critère est celui utilisé par [Zwietering, 1958] : aucune particule ne reste au fond du réacteur plus d'une seconde ; ce critère est aussi appelé critère de suspension complète ; il définit ainsi une vitesse minimale de mise en suspension N_{ms} . Mais en fonction de sa taille, de sa densité, et de la composante ascensionnelle du fluide porteur, la particule s'élève plus au moins haut dans le réacteur. C'est pourquoi [Einenkel et coll., 1977] utilisent comme critère de mise en suspension la condition que la zone de liquide clair (sans particules) soit égale à 1/10 de la hauteur de liquide. Cette condition est appréciée visuellement. [Buurman et coll., 1986] montrent que quelle que soit la vitesse d'agitation, la zone homogène obtenue pour des grosses

particules ne dépasse jamais les 90% de la hauteur en liquide et que l'homogénéité optimale est obtenue pour une vitesse d'agitation $N_{opt} = 1,9 N_{ms}$. Mais les phénomènes mis en jeu dans les deux cas sont différents. Ce sont les tourbillons de même taille (domaine inertiel) que celle des particules (petites particules) qui assurent la mise en suspension, alors que ce sont les tourbillons de grande taille qui assurent la dispersion et l'homogénéisation. On obtient des résultats fortement différents avec ces deux critères surtout pour des tailles de particules inférieures à 300 μm .

1.2.2.3.2) Vitesse minimale de mise en suspension

Il existe quelques théories de mise en suspension (théorie de couche limite : [Molerus et coll., 1987 a-b], [Wichterle, 1988], [Baldi, 1978] ; théorie de sédimentation dans le volume : [Voit et coll., 1985-1986], [Kolar, 1967]) mais la plupart des relations, qui permettent de déterminer la vitesse minimale de mise en suspension, sont des corrélations, totalement empiriques, fondées sur l'analyse dimensionnelle. La grande majorité de ces corrélations est de type [Zwietering, 1958] qui propose:

$$N_{ms} = S \frac{v^{0,1} d_p^{0,2}}{D_a^{0,85}} \left(\frac{\Delta\rho g}{\rho} \right)^{0,45} \left(100 \frac{\rho_s \phi}{\rho(1-\phi)} \right)^{0,13} \quad (1.I.26)$$

S est une constante adimensionnelle pour N_{ms} exprimé en tr/s.

[Raghava Rao, 1988] pour des turbines à 6 pales inclinées à 45° propose :

$$S = \left(2,25 + 3,4 \frac{H_A}{T_R} \right) \left(\frac{D_a}{T_R} \right)^{-0,31} \quad (1.I.27)$$

Les corrélations doivent toujours être utilisées avec prudence, et pour une géométrie similaire à celle du réacteur utilisé par l'auteur.

[Chudacek, 1986] trouve des vitesses de mise en suspension pour des réacteurs à fond plat de 1,3 à 2 fois plus importantes que pour des réacteurs à fonds profilés.

1.2.3. Conclusion

Il existe peu d'études sur la sédimentation en milieu agité. La grandeur importante dans les réacteurs agités est la vitesse minimale de mise en suspension que nous calculerons par la formule de Zwietering (formule 1.I.26). Cette vitesse ne garantit que la mise en suspension de la totalité des particules mais non pas l'homogénéité dans le réacteur, d'où l'intérêt d'introduire la notion de profil de concentration en solide dans le réacteur.

1.3. Profils de concentration en réacteur agité

1.3.1. Equation de continuité

L'équation régissant la distribution de particules est l'équation de continuité de la phase solide :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = 0 \quad (1.I.27)$$

en décomposant ϕ en la somme d'une valeur moyenne et d'une fluctuation et en prenant la moyenne temporelle de l'équation 1.I.27, on obtient :

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\phi} \bar{\mathbf{u}}) + \nabla \cdot (\overline{\phi' \mathbf{u}'}) = 0 \quad (1.I.28)$$

Le flux de particules lié à la turbulence peut être exprimé en introduisant un coefficient de diffusion turbulent D_s pour le solide, soit :

$$\overline{\phi' \mathbf{u}'} = -D_s \nabla \bar{\phi} \quad (1.I.29)$$

L'équation de continuité s'exprime alors par :

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\phi} \bar{\mathbf{u}}) - \nabla \cdot (D_s \nabla \bar{\phi}) = 0 \quad (1.I.30)$$

$$\text{La vitesse moyenne du solide est donnée par } \bar{u} = \bar{v} + \bar{u}_t \quad (1.I.31)$$

avec \bar{v} la vitesse moyenne du liquide et u_t la vitesse terminale de chute.

1.3.2. Coefficient de diffusion turbulent

Aucune donnée sur la diffusivité turbulente en réacteur agité n'existe dans la littérature. [Friedlander, 1957], pour calculer le coefficient de diffusion turbulent du liquide D_L , recommande l'expression :

$$D_L = \overline{v'^2} \int_0^{\infty} K_L(t) dt \quad (1.I.32)$$

où $K_L(t)$ est le coefficient de corrélation temporelle de la vitesse du liquide.

Une expression similaire peut être écrite pour la phase solide :

$$D_s = \overline{u'^2} \int_0^{\infty} K_s(t) dt \quad (1.I.33)$$

Par mesure des fluctuations de vitesse du liquide et du solide, [Schwartzberg et coll., 1968] trouvent avec l'hypothèse de la turbulence isotrope :

$$\frac{(\overline{u'^2})^{1/2}}{(\overline{v'^2})^{1/2}} = 0,95 \quad (1.I.34)$$

en supposant l'égalité des intégrales dans les équations 1.I.32 et 1.I.33 on obtient :

$$D_s = 0,95^2 D_L \quad (1.I.35)$$

La diffusivité turbulente du liquide peut aussi être exprimée au moyen des caractéristiques d'agitation du mobile en faisant intervenir une longueur de mélange l_M : $D_L = (\overline{v'^2})^{1/2} l_M$

[Penaz et coll., 1978] relie la longueur de mélange à la taille des tourbillons Λ : $l_M = 1,5 \Lambda$;

la taille des tourbillons étant donnée par [Cutter, 1966] : $\Lambda = 0,08 \frac{D_a^2}{T_R}$

[Schwartzberg et coll., 1968] trouvent avec l'hypothèse de la turbulence isotrope en réacteur agité :

$$\left(\overline{v'^2}\right)^{1/2} = 0,73 N D_a \quad (1.1.36)$$

La combinaison de ces équations fournit la relation :

$$D_s = 0,09 N \frac{D_a^3}{T_R} \quad (1.1.37)$$

[Kuboi et coll., 1972] par mesure de la composante fluctuante de la vitesse du solide arrivent à l'expression :

$$D_s = 0,05 N \frac{D_a^3}{T_R} \quad (1.1.38)$$

[Davies, 1972] retrouve la même relation en considérant : $\left(\overline{v'^2}\right)^{1/2} \propto (\varepsilon \Lambda)^{1/3}$

avec : $\varepsilon \propto \frac{N^3 D_a^5}{T_R^2 H}$ et $\Lambda \propto D_a$

d'où $D_L \propto \frac{N D_a^3}{(T_R^2 H)^{1/3}}$ (1.1.39)

1.3.3. Modélisation du profil de concentration

1.3.3.1. Modèle à une dimension

La distribution axiale de particules est interprétée par de nombreux auteurs à partir d'un modèle monodimensionnel de sédimentation - dispersion traduit par l'équation de continuité pour la phase solide :

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\phi}\bar{u})}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_s \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial z} \right) = 0 \quad (1.I.40)$$

L'intégration de cette équation en régime stationnaire avec \bar{u} (ou u_s) et D_s constant conduit à :

$$\bar{\phi} u_s + D_s \frac{d\bar{\phi}}{dz} = 0 \quad (1.I.41)$$

avec u_s la vitesse de sédimentation en milieu turbulent donné par : $-\bar{u}_s = \bar{u}_1 + \bar{v}$ (1.I.42)

La résolution conduit à introduire le nombre de Peclet : $Pe = \frac{u_s H}{D_s}$. (1.I.43)

Avec le nombre de Peclet constant, [Ayazi-Shamlou et coll.,1989] obtiennent une loi exponentielle régissant le profil axial de concentration dans le réacteur :

$$\ln(\bar{\phi}) = \frac{-u_s}{D_s} z + cste \quad (1.I.44)$$

Pour expliquer la différence entre les profils de concentration expérimentaux qu'ils obtiennent et cette loi exponentielle, [Baldi et coll., 1987] supposent que le nombre de Peclet n'est pas constant et dépend de la hauteur dans le réacteur .

[Magelli et coll., 1990] utilisent l'équation (1.I.40) et obtiennent pour solution en régime stationnaire et en réacteur batch :

$$\frac{\bar{\phi}(z)}{\phi_{av}} = \frac{F Pe}{1 - \exp(-F Pe)} \exp\left(\frac{-F Pe}{H} z\right) \quad (1.I.45)$$

avec :

$$F = 1 - \frac{\bar{v}}{u_s} \quad (1.I.46)$$

ϕ_{av} : fraction volumique moyenne dans le réacteur

Les profils de concentration expérimentaux et théoriques coïncident avec un nombre de Peclet défini par :

$$Pe = 330 \left(\frac{N D_a}{u_t} \right)^{-1,17} \left(\frac{\epsilon_v d_p^4}{\nu^3} \right)^{-0,095} \quad (1.1.47)$$

1.3.3.2. Modèle à deux dimensions

[Penaz et coll, 1978] déterminent le champ de concentration d'une suspension monodisperse dans un réacteur chicané cylindrique. Leur description est basée sur l'équation de continuité et sur la connaissance de la distribution des vitesses du liquide et de la vitesse terminale de chute du solide.

$$\bar{u}_r \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial r} + \bar{u}_z \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial z} - D_s \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (1.1.48)$$

avec : D_s constant

et pour les conditions limites : en $r=0$ et $r=T_R/2$: $\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial r} = 0$

en $z=0$ et $z=H$: $u_s \bar{\phi} + D_s \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial z} = 0$

En utilisant les coordonnées cylindriques et en négligeant la composante tangentielle, l'équation 1.1.31 devient :

$$\bar{u}_r = \bar{v}_r$$

$$\bar{u}_z = \bar{v}_z - u_t$$

[Fort, 1972] donne :

$$\bar{v}_r = D_a^3 N \left(\frac{H}{2rT_R} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) \quad (1.1.49)$$

$$\bar{v}_z = -D_a^3 N \left(\frac{1}{4r} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right) \quad (1.1.50)$$

avec : F : fonction de courant adimensionnée

I.3.4. Conclusion

La modélisation des profils de concentration en réacteur est soumise à la connaissance des caractéristiques hydrodynamiques du réacteur. La mesure des profils de vitesse est indispensable, ainsi que le calcul des diffusivités turbulentes.

II. Propriétés/caractérisations des solutions concentrées

II.1. Notations et rappels sur la thermodynamique des solutions

II.1.1. Expression de la concentration d'un corps dissous

De façon classique, on définit trois échelles de composition pour un corps dissous :

- la fraction molaire x : en nombre de moles du corps par nombre de moles total :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (1.II.1)$$

- la molalité m : en nombre de moles du corps par kg de solvant,
- la concentration molaire ou molarité C : en nombre de moles du corps par litre de solution.

Dans la littérature, on trouve deux grandeurs supplémentaires surtout utilisées pour définir les solubilités :

- m' : rapport massique,
- p_m : fraction massique.

II.1.2. Cas particulier d'un électrolyte

Considérons un électrolyte MX de molalité m donnant ν_M cations et ν_X anions, soit : $\nu = \nu_M + \nu_X$ ions. Dans toute la suite, on considérera uniquement le cas des électrolytes simples et forts (c'est-à-dire complètement dissociés).

On a alors :

$$m_M = \nu_M m \qquad C_M = \nu_M C \qquad (1.II.2,3)$$

$$m_X = \nu_X m \qquad C_X = \nu_X C \qquad (1.II.4,5)$$

$$x_M = \frac{m_M}{m_M + m_X + \frac{1000}{M_1}} = \nu_M \frac{\left(m + \frac{1000}{M_1}\right)}{\left(\nu m + \frac{1000}{M_1}\right)} x \qquad (1.II.6)$$

Dans les trois échelles, les concentrations ioniques moyennes sont définies par :

$$Z_{\pm} = \left(Z_M^{\nu_M} Z_X^{\nu_X}\right)^{1/\nu} \qquad (1.II.7)$$

avec $Z = x, m, C$

avec les relations entre ces grandeurs :

$$x_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{\nu m + \frac{1000}{M_1}} \qquad (1.II.8)$$

$$C_{\pm} = \frac{m_{\pm} d}{1 + 0,001 m M_2} \qquad (1.II.9)$$

II.1.3. La notion d'activité

L'activité a_i d'une espèce chimique pure ou de l'un des constituants d'une solution se définit à partir du potentiel chimique g_i (enthalpie libre molaire partielle) par la relation :

$$g_i = g_i^* + RT \ln a_i \quad (1.II.10)$$

g_i^* représente le potentiel chimique du composé i tel que $a_i = 1$.

Pour les solutions ioniques, on prendra de façon systématique comme état de référence l'état hypothétique de l'ion infiniment dilué, état dans lequel le coefficient d'activité du soluté vaut 1.

Pour un électrolyte MX , on définit :

$$a_{\text{électrolyte}} = a = a_M^{v_M} a_X^{v_X} \quad (1.II.11)$$

où a_M et a_X sont les activités des ions.

On introduit la notion d'activité moyenne :

$$a_{\pm} = (a_{\text{électrolyte}})^{1/v} \quad (1.II.12)$$

et :

$$g_{\text{électrolyte}} = g^* + vRT \ln (a_{\pm}) \quad (1.II.13)$$

II.1.4. La notion de coefficient d'activité

Le coefficient d'activité traduit l'écart entre l'état réel du corps dissous et un état hypothétique idéal pour lequel :

$$g_i^{\text{id}} = g_i^* + RT \ln x_i \quad (1.II.14)$$

Il peut s'exprimer selon les trois échelles :

➤ dans l'échelle des fractions molaires :

$$f_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{x_{\pm}} \quad (1.II.15)$$

➤ dans l'échelle des molalités :

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} m^0 \quad (1.II.16)$$

avec : $m^0 = 1 \text{ mol/kg}$;

➤ dans l'échelle des molarités :

$$y_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{C_{\pm}} C^0 \quad (1.II.17)$$

avec : $C^0 = 1 \text{ mol/litre}$.

avec : $f_{\pm} \rightarrow 1$ quand $x_{\pm} \rightarrow 0$ (état de référence : dilution infinie)
 $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ quand $m_{\pm} \rightarrow 0$
 $y_{\pm} \rightarrow 1$ quand $C_{\pm} \rightarrow 0$

Les coefficients d'activités moyens étant définis par :

$$f_{\pm} = (f_M^{\nu_M} f_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (1.II.18)$$

II.2. Le coefficient d'activité

II.2.1. Introduction

Pour le calcul du coefficient d'activité, il faut utiliser les théories traitant des interactions ioniques. Cela nécessite la connaissance du potentiel électrique ψ en un point quelconque de la solution. Celui-ci obéit à l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi = \frac{-4\pi}{\epsilon_1} \rho \quad (1.II.19)$$

avec ρ : la densité de charge (en $C.m^{-3}$).

L'ion j est choisi comme centre du système de coordonnées. Si aucune force extérieure ne s'exerce sur les ions, la distribution de charge autour de l'ion central j présente une symétrie sphérique et l'équation 1.II.19 devient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_j(r)}{dr} \right) = \frac{-4\pi}{\epsilon_1} \rho(r) \quad (1.II.20)$$

avec r : distance de l'ion central.

La résolution nécessite la connaissance de la distribution de charge et donc de la fonction de distribution des ions i : $n_i(r)$.

II.2.2. Théorie de Debye-Huckel

Debye-Huckel [Debye et coll., 1923] supposent que cette distribution est donnée par la loi de distribution de Boltzmann :

$$n_i(r) = n_i^0 \exp\left(\frac{-Z_i e \psi_j(r)}{k_B T}\right) \quad (1.II.21)$$

avec n_i^0 pour une distribution homogène.

La densité de charge locale est alors donnée par :

$$\rho_j(r) = \sum_{i=1}^s n_i^0 \exp\left(\frac{-Z_i e \psi_j(r)}{k_B T}\right) Z_i e \quad (1.II.22)$$

En supposant Z_i e $\psi_j \ll k_B T$, un développement au premier ordre est effectué, en tenant compte de l'électroneutralité :

$$\sum_{i=1}^s n_i^0 Z_i e = 0 \quad (1.II.23)$$

le résultat est :

$$\rho_j(r) = - \sum_{i=1}^s n_i^0 Z_i^2 e^2 \frac{\psi_j(r)}{k_B T} \quad (1.II.24)$$

En reportant dans l'équation de Poisson, on obtient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_j(r)}{dr} \right) = K^2 \psi_j(r) \quad (1.II.25)$$

$$\text{avec : } K^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_1 k_B T} \sum_{i=1}^s n_i^0 Z_i^2 \quad (1.II.26)$$

Cette équation, avec les conditions limites :

$$r \rightarrow \infty : \quad \psi_j = 0 \quad \text{et} \quad r = a : \quad \frac{d\psi_j}{dr} = - \frac{e Z_j^2}{\epsilon_1 k_B T}$$

admet pour solution :

$$\psi_j(r) = \frac{Z_j e}{\epsilon_1} \frac{\exp(Ka) \exp(-Kr)}{1 + Ka} \frac{1}{r} \quad (1.II.27)$$

a : rayon moyen d'action de l'ion central ou rayon ionique qui dépend de la nature du soluté.

Un ion j isolé dans un milieu de constante diélectrique ϵ_1 occasionne un champ de potentiel à distance r donné par la relation :

$$\psi_j = \frac{Z_j e}{\epsilon_1 r} \quad (1.II.28)$$

En appliquant le principe de superposition, le potentiel dû aux interactions avec les autres ions est égal à :

$$\psi_j = \frac{Z_j e}{\epsilon_1 r} \left[\frac{\exp(Ka)}{1 + Ka} \exp(-Kr) - 1 \right] \quad (1.II.29)$$

La contribution des interactions ioniques à l'enthalpie libre molaire partielle est donnée par le produit de la charge d'une mole d'ion j par le potentiel en $r = a$:

$$\Delta g_j = \frac{-Z_j^2 e^2 N_A}{2\epsilon_1} \frac{K}{1 + Ka} \quad (1.II.30)$$

Les écarts observés pour des solutions d'électrolytes forts par rapport à la solution idéale sont dus uniquement aux forces électrostatiques entre ions.

D'où :

$$\Delta g_j = g_j - g_j^{\text{id}} = RT \ln(f_j) \quad (1.II.31)$$

Pour un électrolyte fort MX :

$$\ln f_{\pm} = \frac{-e^2}{2\epsilon_1 k_B T} \frac{K}{1 + Ka} \left(\frac{v_M Z_M^2 + v_X Z_X^2}{v_M + v_X} \right) \quad (1.II.32)$$

Or : $v_M Z_M + v_X Z_X = 0$:

$$\ln f_{\pm} = \frac{-|Z_M Z_X| e^2 K}{2\epsilon_1 k_B T (1 + Ka)} \quad (1.II.33)$$

$$\text{avec : } K = \left(\frac{8\pi N_A e^2 d_1}{1000 \epsilon_1 k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{I} \quad (\text{longueur inverse de Debye Huckel}) \quad (1.II.34)$$

(en unité CGS)

Bilan :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \beta a \sqrt{I}} - \ln \left(1 + \frac{M_1}{1000} \sum_{\text{électrolyte}} \nu_r m_r \right) \quad (1.II.35)$$

$$A = \left(\frac{e^2}{\epsilon_1 k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi d_1 N_A}{1000} \right)^{1/2} \quad (1.II.36)$$

$$\beta = \left(\frac{8\pi e^2 N_A d_1}{1000 \epsilon_1 k_B T} \right)^{1/2} \quad (1.II.37)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i \quad (1.II.38)$$

(en unité CGS et I en mol.kg⁻¹)

a : rayon d'action de l'ion central ou rayon ionique dépend de la nature du soluté ([Robinson-Stokes, 1959]).

Du fait des hypothèses formulées pour mettre en place cette expression :

- la densité de charge est une fonction continue de la distance à l'ion central (remplacement d'une population de charges discrètes par une distribution continue),
- ions à grande distance les uns des autres,

celle-ci n'est valable qu'en solution diluée. En pratique, $I < 0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$.

[Guntelberg, 1926] simplifie cette relation en prenant le rayon ionique « a » constant et égal à 3,04 Å, d'où $\beta a \sim 1$, on obtient alors :

$$\ln f_{\pm} = \frac{-A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (1.II.39)$$

[Guggenheim, 1935] modifie l'équation de Guntelberg pour l'appliquer à des mélanges d'électrolytes. Pour cela, il ne se contente pas de tenir compte de tous les ions dans la force ionique, mais il introduit un terme d'interaction entre ions. Pour cela, il suit le principe de [Bronsted, 1922] des interactions spécifiques entre ions en excluant les termes relatifs aux interactions de courte distance entre ions de même signe. Il obtient pour le coefficient d'activité de l'électrolyte MX :

$$\ln f_{\pm} = \frac{-A|Z_M Z_X|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{2v_M}{(v_M + v_X)} \sum_X \beta_{MX} m_X + \frac{2v_X}{(v_M + v_X)} \sum_M \beta_{M'X} m_{M'} \quad (1.II.40)$$

équation qui devient pour un électrolyte 1 : 1 seul :

$$\ln f_{\pm} = \frac{-A|Z_M Z_X| m^{1/2}}{1+m^{1/2}} + 2\beta_{MX} m \quad (1.II.41)$$

[Guggenheim et coll., 1955] trouvent la limite de ce modèle par comparaison à des résultats expérimentaux à : $I \leq 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

[Scatchard et coll., 1970] montrent que β n'est pas constant mais dépend de la concentration. Ils abandonnent le principe de Bronsted des interactions spécifiques et ajoutent à l'expression de Debye-Huckel des coefficients du viriel d'ordre 2 (pour tenir compte des interactions de courte distance entre ions de même signe), 3 et 4. Mais leur expression est compliquée et donc difficile à mettre en œuvre.

II.2.3. Théorie de Bromley

[Bromley, 1973-1974] reprenant les données de [Robinson et coll., 1959] et de [Wu et coll., 1969] détermine par ajustement les coefficients de la relation :

$$\log f_{\pm} = \frac{-A' |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(B_0 - B)I}{(1 + aI)^2} + BI \quad (1.II.42)$$

pour $I < 6 \text{ mol.kg}^{-1}$.

$$\text{avec : } A' = \frac{A}{2,303} \quad (1.II.43)$$

$$a = \frac{1,5}{|Z_M Z_X|} \quad (1.II.44)$$

ρ : dépend de la température et du type d'électrolyte

B : est un paramètre d'interaction ionique qui peut être décomposé selon :

$$B = B^M + B^X + \delta^M \delta^X \quad (1.II.45)$$

B^M , B^X et δ^M , δ^X grandeurs spécifiques d'un ion quel que soit l'électrolyte dans lequel il intervient (grandeurs tabulées pour chaque ion).

A 25°C :

$$\frac{B_0 - B}{|Z_M Z_X|} = 0,06 + 0,6B \quad (1.II.46)$$

Type	3 : 1	4 : 1	1 : 3	1 : 1 ; 2 : 1 1 : 2 ; 2 : 2
ρ	1,4	1,6	1,4	1

Tableau 1.II.1 : valeur du paramètre ρ en fonction du type d'électrolyte.

L'équation devient :

$$\log f_{\pm} = \frac{-0,511|Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6B)|Z_M Z_X| \sqrt{I}}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_M Z_X|} I\right)^2} + BI \quad (1.II.47)$$

Pour les fortes forces ioniques ($I > 6 \text{ mol.kg}^{-1}$), il faut tenir compte de l'association d'ions. [Bromley, 1974] modifie son expression qui devient :

➤ pour les électrolytes 1:1 et 2:2 :

$$\log f_{\pm} = \frac{-A|Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(B_0 - B)I}{(1 + aI)^2} + BI - E\alpha I^{1/2} [1 - \exp(-\alpha I^{1/2})] \quad (1.II.48)$$

avec : $\alpha = 1,2$ pour les électrolytes 1: 1,
 $\alpha = 70$ pour les électrolytes 2: 2 ;

➤ pour les électrolytes dissymétriques :

$$\log f_{\pm} = \frac{-A|Z_M Z_X| I^{1/2}}{1 + \rho I^{1/2}} + \frac{(B_0 - B)I}{(1 + aI)^2} + BI - E \ln(1 + \alpha^2 I) \quad (1.II.49)$$

E étant un coefficient empirique dépendant de la température et du type d'électrolyte.

II.2.4. Le modèle de Pitzer-Mayorga

[Pitzer et coll., 1973a - 1973b] ont conçu un modèle de calcul des coefficients d'activité qui permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques pour des solutions

concentrées. Les propriétés d'une solution d'électrolyte peuvent être exprimées par la somme de plusieurs termes : un terme électrostatique pour les forces électrostatiques à grande distance et une série du viriel où les coefficients du viriel sont fonction de la force ionique I.

En exprimant l'enthalpie libre d'excès de Gibbs pour une solution contenant m_1 kg de solvant et $n_i, n_j \dots$ mole de soluté, on obtient :

$$\frac{G^{cx}}{RT} = m_1 f(I) + \frac{1}{m_1} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{m_1^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (1.II.50)$$

$f(I)$: est une fonction de la force ionique, de la température, de la nature du solvant traduisant l'effet électrostatique de longue distance,

λ_{ij} : traduit les interactions ioniques de courtes distances entre paires d'espèces ioniques i, j ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$),

μ_{ijk} : traduit les interactions ioniques de courtes distances entre triplet d'espèces ioniques i, j, k .

Par dérivation de G^{cx} , on trouve le coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^{cx}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} \quad (1.II.51)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{Z_i^2}{2} f' + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{Z_i^2}{2} \sum_{j,k} \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_{j,k} \mu_{ijk} m_j m_k \quad (1.II.52)$$

$$\text{avec : } f' = \frac{df}{dI} \quad (1.II.53)$$

$$\lambda'_{jk} = \frac{d\lambda_{jk}}{dI} \quad (1.II.54)$$

$$m_i = \frac{n_i}{m_1} \quad (1.II.55)$$

Les termes d'interactions de courte distance peuvent être écrits sous la forme de coefficient du Viriel :

➤ Coefficient d'ordre 2 :

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)(2\gamma_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)(2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (1.II.56)$$

$$B_{MX}^{\phi} = \lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)(\gamma_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (1.II.57)$$

$$\theta_{MN} = \lambda_{MN} - \left(\frac{Z_N}{2Z_M}\right)\lambda_{MN} - \left(\frac{Z_M}{2Z_N}\right)\lambda_{NM} \quad (1.II.58)$$

➤ Coefficient d'ordre 3 :

$$C_{MX}^{\phi} = \frac{3}{(v_M v_X)^{1/2}} (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MMX}) \quad (1.II.59)$$

$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad (1.II.60)$$

$$\Psi_{MNX} = 6\mu_{MNX} - \frac{3Z_N}{Z_M} \mu_{MNX} - \frac{3Z_M}{Z_N} \mu_{NNX} \quad (1.II.61)$$

et avec : $f^{\phi} = \frac{1}{2} f' - \frac{f}{2I}$ (1.II.62)

$$f^{\gamma} = \frac{1}{2} f' \quad (1.II.63)$$

Ces notations permettent de faire la jonction avec l'expression de Bromley qui néglige les coefficients du Viriel d'ordre 3 et les coefficients d'interaction entre ions de même signe. De plus, le coefficient du Viriel d'ordre 2, B est pour lui indépendant de la force ionique.

L'expression devient pour le coefficient d'activité de l'électrolyte MX :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{|Z_M Z_X|}{2} f' + \frac{2v_M}{v} \sum_j \lambda_{M_j} m_j + \frac{2v_X}{v} \sum_j \lambda_{X_j} m_j + \frac{|Z_M Z_X|}{2} \sum_j \sum_k \lambda'_{jk} m_j m_k + \frac{3v_M}{v} \sum_j \sum_k \mu_{M_{jk}} m_j m_k + \frac{3v_X}{v} \sum_j \sum_k \mu_{X_{jk}} m_j m_k \quad (1.II.64)$$

et le coefficient d'activité d'un électrolyte MX seul en solution est donné par :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{|Z_M Z_X|}{2} f' + \frac{m}{v} \left[2v_M v_X (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + v_M^2 (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + v_X^2 (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] + 9v_M v_X \frac{m^2}{v} (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX}) \quad (1.II.65)$$

les termes d'interaction triples pour les ions de mêmes signes μ_{MMM} et μ_{XXX} étant négligeables devant les autres.

En résumé, pour un électrolyte MX seul :

$$\ln \gamma_{\pm} = \underbrace{\left[\frac{|Z_M Z_X|}{2} f^{\gamma} \right]}_{\text{terme d'interaction électrolytique de longue distance}} + m \underbrace{\left(\frac{2v_M v_X}{v} \right)}_{\text{interaction de courte distance entre paires d'ions et ion/solvant}} B_{MX}^{\gamma} + m^2 \underbrace{\frac{2(2v_M v_X)^{3/2}}{v}}_{\text{interaction de courte distance entre triplets d'ions}} c_{MX}^{\gamma} \quad (1.II.66)$$

$$\text{avec : } f^{\gamma} = -A^{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (1.II.67)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (1.II.68)$$

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \pi N_A d_1}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon_1 k_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{unité CGS}) \quad (1.II.69)$$

b : est un paramètre empirique valant 1,2 pour tous les électrolytes (indépendant de la température),

B_{MX}^γ : coefficient du Viriel du second ordre :

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^0 + \frac{2\beta_{MX}^1}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (1.II.70)$$

α : paramètre empirique dépendant du type d'électrolyte, indépendant de la température : $\alpha = 2$ pour les électrolytes 1 : 1 et 2 : 1,

$c_{MX}^\gamma = \left(\frac{3}{2}\right) c_{MX}^\phi$: coefficient de Viriel du 3^{ème} ordre.

β^1 , β^0 et C_{MX}^ϕ ne dépendent que de la nature de l'électrolyte et de la température.

Les expressions pour un mélange de plusieurs électrolytes sont données en annexe.

II.2.5. Le modèle de Clegg-Pitzer-Simonson

Le modèle précédent de coefficient d'activité est un modèle semi-empirique qui comporte un terme principal dit de Debye-Huckel complété par une série du Viriel. Cette dernière prend en compte les interactions de courte distance entre ions et ions - solvant. Dans le modèle de [Pitzer et coll., 1986a-1986b] et [Clegg, 1992a-1992b], la série du viriel est remplacée par une série de Margules, l'enthalpie libre molaire d'excès est alors mise sous la forme :

$$g^{cx} = \underbrace{g^{DH}}_{\substack{\text{terme de Debye-Huckel pour} \\ \text{la contribution électrostatique} \\ \text{de longue distance}}} + \underbrace{g^S}_{\substack{\text{contribution des} \\ \text{interactions de courte distance} \\ \text{(série de Margules)}}} \quad (1.II.71)$$

L'expression du coefficient d'activité pour un électrolyte MX 1 : 1 seul en solution est donnée par la formule :

$$\ln(f_M f_X) = 2 \ln(f_{\pm}) = -2A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{I_x^{1/2}(1 - 2I_x)}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right] + \frac{x_I}{2} B_{MX} [g(\alpha I_x^{1/2}) + \exp(-\alpha I_x^{1/2})(1 - x_I)] + 2x_I^2 [W_{IMX} + 2x_I U_{IMX} + x_I(2 - 3x_I)V_{IMX}] - 2W_{IMX} \quad (1.II.72)$$

et pour le solvant :

$$\ln f_1 = \frac{2A_x I_x^{3/2}}{(1 + \rho I_x^{1/2})} - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) + x_I^2 (W_{IMX} + (x_I - x_I)U_{IMX}) + x_I x_I^2 (2 - 3x_I)V_{IMX} \quad (1.II.73)$$

$$\text{avec : } I_x = \frac{1}{2} \sum_k Z_k^2 x_k \quad (1.II.74)$$

$$g(r) = \frac{2[1 - (1+r)\exp(-r)]}{r^2} \quad (1.II.75)$$

$$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d_1}{M_1} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon_1 k_B T} \right)^{3/2} = \left(\frac{1000}{M_1} \right)^{1/2} A^\circ \quad (1.II.76)$$

$$x_I = 1 - x_1$$

$$\alpha = 13$$

$$\rho = 13$$

$$x_1 = \frac{1000/M_1}{m_M + m_X + 1000/M_1}$$

$$x_M = x_X = \frac{m_M}{m_M + m_X + 1000/M_1}$$

où W_{IMX} , U_{IMX} sont les coefficients des interactions de courte distance.

Les expressions correspondant aux mélanges de deux électrolytes sont données en annexe.

II.3. Conductivité

II.3.1. Définition et notation

Considérons une colonne cylindrique de longueur l et de section constante S , sa résistance est : $R = \rho \frac{l}{S}$ [Ω] ou ρ [$\Omega \cdot m$] est la résistivité, grandeur spécifique d'un conducteur donné. $1/R$ est appelé conductance et $\chi = 1/\rho$ est la conductivité [S/m]. Dans le cas des solutions électrolytiques, une autre grandeur est utilisée : la conductivité équivalente Λ à la concentration C (pour un électrolyte MX fort 1:1) définie par la relation : $\Lambda = \frac{\chi}{C}$. A dilution infinie ($C \rightarrow 0$) ce coefficient est appelé conductivité équivalente limite Λ_0 , il est égal à la somme des conductivités ioniques équivalentes limites caractéristiques de chaque ion :

$$\Lambda_0 = \lambda_M^0 + \lambda_X^0 \quad (\text{loi d'additivité de Kohlrausch}) \quad (1.II.77)$$

Lorsque le courant traverse l'électrolyte, le transport des charges se fait par les anions qui se dirigent vers l'anode et les cations vers la cathode. La vitesse w d'un ion soumis à la seule action du champ électrique X (diffusion et convection négligeables), satisfait à une relation simple de la forme :

$$\underline{w} = \underline{\omega}' \underline{X} \quad (1.II.78)$$

[m.s⁻¹] [m².s⁻¹.volt⁻¹] [volt.m⁻¹]

ou ω' est la mobilité électrique de l'ion définie comme la vitesse de l'ion pour une intensité du champ électrique de 1 volt/m. Une autre définition de la mobilité fait intervenir la force k agissant sur l'ion :

$$\underline{w} = \underline{\omega} \underline{k} \quad (1.II.79)$$

[m.s⁻¹] [m.s⁻¹.N⁻¹] [N]

ou ω est la mobilité définie comme la vitesse limite de l'ion sous une force unité.

Les mobilités sont reliées à la conductivité ionique équivalente λ de l'ion par l'expression :

$$\omega = \frac{\omega'}{|Z|e} = \frac{N_A \lambda}{|Z|F^2} \quad (1.II.80)$$

ou F est le Faraday

II.3.2. Conductivité d'une solution concentrée

Dans la théorie de Debye-Huckel, tout ion est entouré d'une atmosphère ionique de signe opposé. Un tel système présente une symétrie sphérique tant qu'aucune force extérieure n'agit sur l'ion pour le déplacer. Dès qu'un champ électrique est appliqué, l'ion se déplace. Il est alors soumis à deux effets de freinage qui vont limiter sa mobilité :

* le champ électrique appliqué tend à faire mouvoir l'atmosphère ionique dans un sens opposé à celui de l'ion, ce qui provoque une force de résistance équivalente à un accroissement de la viscosité du solvant. Cet effet est appelé effet d'électrophorèse.

Considérons un électrolyte simple MX, en désignant par k_M et k_X les forces agissant sur les ions. Comme la solution est globalement immobile, il est nécessaire que ces forces soient compensées par une force k_1 agissant sur le solvant. En notant n_i^0 les concentrations moyennes, on en déduit :

$$n_1^0 k_1 = -n_M^0 k_M - n_X^0 k_X \quad (1.II.81)$$

Si on se place à la distance r d'un ion j , une coquille de rayon r et d'épaisseur dr est soumise à la force résultante :

$$df = [n_M(r) k_M + n_X(r) k_X + n_1^0 k_1] 4\pi r^2 dr \quad (1.II.82)$$

avec $n_i(r)$ les concentrations locales en cation et anion.

Cette force contraint la coquille à se déplacer selon une vitesse dv donnée par la loi de Stokes :

$$dv = \frac{df}{6\pi\mu r} \quad (1.II.83)$$

ainsi chaque coquille contribue à une diminution de la vitesse de l'ion j par effet d'électrophorèse donnée par intégration sur toutes les coquilles ; en tenant compte des trois expressions précédentes :

$$\Delta w_j = \frac{2}{3\mu_a} \int_a^\infty [(n_M(r) - n_M^0)k_M + (n_X(r) - n_X^0)k_X] r dr \quad (1.II.84)$$

les fonctions de distributions des ions étant données par la loi de Boltzman développée en série.

En introduisant la constante K (longueur inverse de Debye Huckel : expression 1.II.34) et l'expression du potentiel électrique définie par l'expression 1.II.27, on obtient finalement :

$$\Delta w_j = \sum_{p=1}^{\infty} Z_i^p \frac{Z_M^{p-1} k_M - Z_X^{p-1} k_X}{a^p (Z_M - Z_X)} A_p(Ka) \quad (1.II.85)$$

$$\text{avec : } A_p(Ka) = \frac{(-1)^p}{p! 6\pi\mu} \left(\frac{e^2}{\epsilon_1 k_B T} \right)^{p-1} (Ka)^2 \left(\frac{\exp(Ka)}{1 + Ka} \right)^p a^{p-2} \int_a^\infty \frac{\exp(-pKr)}{r^{p-1}} dr \quad (1.II.86)$$

* Le fait que l'atmosphère ionique ne se reforme pas instantanément autour de l'ion en mouvement détruit la symétrie du système, il y a prédominance de charges par effet d'inertie derrière l'ion. Il en résulte une force résistive de nature électrostatique qui tend à s'opposer au mouvement de l'ion. c'est l'effet de relaxation.

Si le champ électrique, dans la direction x , a pour intensité X , le champ de relaxation ΔX agit dans la même direction mais en sens inverse. La force électrique globale agissant sur l'ion j est alors donnée par la relation :

$$F_j = XZ_j e \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) \quad (1.II.87)$$

qui engendre une vitesse relative par rapport au solvant :

$$w'_j = XZ_j e \omega_j^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) = w_j^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) \quad (1.II.88)$$

avec : w_j^0 : la vitesse en dilution infinie.

L'effet de relaxation est donné par [Falkenhagen et coll, 1952] :

$$\frac{\Delta X}{X} = \left(\frac{Z_M Z_X e^2}{3 \epsilon_1 k_B T}\right) \left(\frac{q}{1-q}\right) \left(\frac{K}{(1+Ka)Ka}\right) \left[\exp(Ka[1-\sqrt{q}]) - 1\right] \quad (1.II.89)$$

$$\text{avec : } q = \frac{|Z_M Z_X| (\lambda_M^0 + \lambda_X^0)}{|Z_M + Z_X| (|Z_M| \lambda_M^0 + |Z_X| \lambda_X^0)} \quad (1.II.90)$$

Finalement, la vitesse globale de l'ion j , corrigée des effets d'électrophorèse et de relaxation s'obtient par la relation :

$$w_j = w'_j + \Delta w_j \quad (1.II.91)$$

$$\Delta w_j \text{ est calculé par l'expression 1.II.85 avec : } k_j = (X + \Delta X) Z_j e \quad (1.II.92)$$

En exprimant la mobilité ω_j^0 [$\text{m.s}^{-1}.\text{N}^{-1}$] en fonction de la conductivité ionique équivalente λ_j^0 : $\omega_j^0 = \frac{N_A}{F^2} \frac{\lambda_j^0}{|Z_j|}$, avec les relations : $\frac{w_j}{w_j^0} = \frac{\lambda_j}{\lambda_j^0}$ et $\Lambda = \lambda_M + \lambda_X$, et en ne considérant que le terme du premier ordre pour l'effet d'électrophorèse, on obtient pour la conductivité équivalente :

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{B_1 \sqrt{C}}{1 + Ka} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) \quad (1.II.93)$$

$$\text{avec : } B_1 = \left(\frac{8 \pi e^2 N_A}{1000 \epsilon_1 k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{3 \epsilon_1 k_B T} \right) \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \quad (1.II.94)$$

[Wishaw et coll., 1954] modifient la loi de Falkenhagen en faisant intervenir la viscosité relative de la solution :

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{B_1 \sqrt{C}}{1 + Ka} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) \frac{\mu_1}{\mu} \quad (1.II.95)$$

La conductivité est alors obtenue à partir de la conductivité équivalente par la relation :

$$\chi = \Lambda C \quad (1.II.96)$$

III. La cristallisation en solution

III.1. Introduction

La cristallisation est un processus physique au cours duquel un corps solide organisé se forme à partir d'une phase gazeuse ou liquide. Elle correspond au déplacement vers un état d'équilibre dans les conditions de température, de pression et de concentration auxquelles le système est soumis. L'écart à l'équilibre s'exprime par la sursaturation, celle ci pouvant être provoquée soit physiquement (effet de la température, effet de la pression, évaporation de solvant, relargage par addition de solvant) soit chimiquement (effet d'ion commun, réaction chimique : on parle alors de précipitation ou cristallisation réactive, processus électrochimique...).

L'objet de ce chapitre est de présenter les principales notions de cristallisation en solution utiles à la compréhension de ce travail. Pour une revue plus exhaustive, le lecteur pourra consulter les ouvrages de [Boistelle, 1991] et [Mersmann, 1995].

III.2. Généralités

III.2.1. La force motrice

La formation ou le développement d'une phase cristalline nécessite au préalable la sursaturation du milieu dans lequel se déroule le phénomène. En thermodynamique, le passage d'une mole de substance de l'état 1 (soluté en solution saturée) à l'état 2 (soluté en solution sursaturée) nécessite une force motrice égale à la différence des potentiels chimiques entre ces deux états ([Söhnel et coll., 1977]). Lorsque le cristal est de type ionique A_xB_y tel que : $A_xB_{y(s)} = xA^\alpha + yB^\beta$, la variation du potentiel chimique s'écrit :

$$\Delta\mu = x(\mu_{A1} - \mu_{A2}) + y(\mu_{B1} - \mu_{B2}) \quad (1.III.1)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \left[\left(\frac{a_{A1}}{a_{A2}} \right)^x \left(\frac{a_{B1}}{a_{B2}} \right)^y \right] \quad (1.III.2)$$

La plupart des auteurs définissent le rapport de sursaturation S à partir de la variation du potentiel chimique par la relation [Nielsen, 1984] :

$$\Delta\mu = -vRT \ln(S) \quad (1.III.3)$$

avec $v=x+y$

$$\text{d'où} \quad S = \left[\left(\frac{a_A}{a_{Asat}} \right)^x \left(\frac{a_B}{a_{Bsat}} \right)^y \right]^{1/v} \quad (1.III.4)$$

$$\text{La sursaturation relative } \sigma \text{ est définie par : } \sigma = S - 1 \quad (1.III.5)$$

III.2.2. La germination

III.2.2.1. Introduction

La germination en cristallisation correspond à la naissance de petites particules appelées germes. La germination peut se développer à partir de solutions ne contenant pas de cristaux en suspension, on parle de germination primaire. A l'inverse, la germination secondaire consiste en une formation de germes à partir de cristaux de la même phase préalablement introduits ou déjà formés dans la solution.

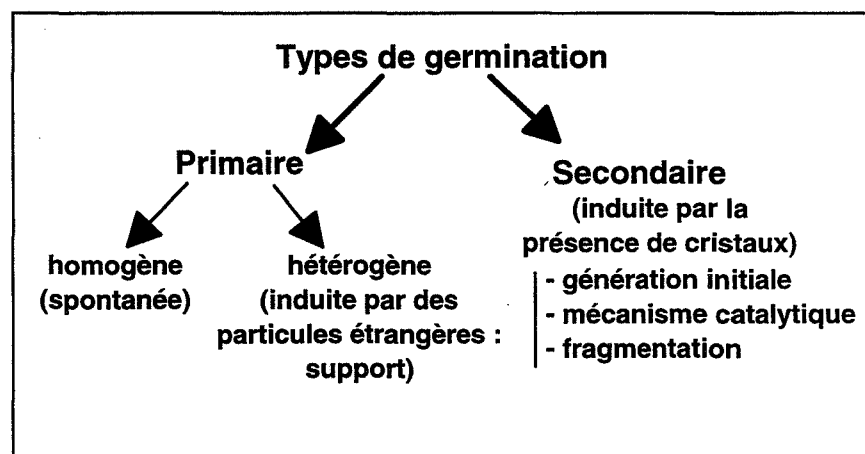


Figure 1.III.1 : Les différents types de germination d'après [Mullin et coll, 1975]

III.2.2.2. La germination primaire

Il existe deux régimes de germination primaire :

- la germination primaire homogène où la création de la phase solide se produit directement à partir de la phase liquide sursaturée.
- la germination primaire hétérogène qui a lieu au contact d'une interface solide constituée par une impureté présente en solution.

III.2.2.2.1) La germination primaire homogène

Le modèle de [Volmer, 1926] constitue la référence de l'interprétation du phénomène de germination primaire homogène. Il traite de la germination de gouttelettes d'eau liquide dans un environnement stagnant sursaturé en vapeur d'eau. Volmer suppose qu'une fluctuation lente de la densité gazeuse engendre un agrégat qui suivant sa taille sera stable ou pas. En cristallisation, [Gibbs, 1928] considère de manière similaire que le travail nécessaire (exprimé en terme d'énergie libre ΔG) pour la formation d'un cristal contenant n moles de molécule de soluté provient de deux contributions :

- l'énergie nécessaire à la création de l'interface :

$$\Delta G_s = \gamma A_c \quad (1.III.6)$$

avec γ : l'énergie libre superficielle par unité de surface

A_c : la surface du cristal donnée par $\phi_s L^2$

(ϕ_s : facteur de forme surfacique et L dimension caractéristique du cristal)

- l'énergie engendrée par le passage de l'état liquide à l'état cristallin d'un volume V_c :

$$\Delta G_v = -n \Delta \mu = -\frac{V_c \rho_c}{M_c} vRT \ln S \quad (1.III.7)$$

avec V_c : le volume du cristal donné par $\phi_v L^3$ (ϕ_v : facteur de forme volumique)

M_c : masse molaire du cristal

ρ_c : masse volumique du cristal

lorsque S est supérieur à un, ΔG présente un maximum pour une taille de germe dit critique L^* (formule 1.III.8), obtenu par annulation de la dérivée dG/dL .

$$L^* = \frac{2\gamma M_c \phi_s}{3\rho_c \phi_v v RT \ln S} \quad (1.III.8)$$

qui correspond à :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{\phi_s L^{*2} \gamma}{3} \quad (1.III.9)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{4\gamma^3 M_c^2 \phi_s^3}{27\rho_c^2 \phi_v^2 (vRT \ln S)^2} \quad (1.III.10)$$

[Volmer et coll, 1926] considèrent que cette barrière de potentiel est comparable à une énergie d'activation et que la vitesse de formation des germes suit une loi d'Arrhénius.

$$R_{N\text{hom}}^1 = A_{\text{hom}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}\right) \quad (1.III.11)$$

ou $R_{N\text{hom}}^1$ est la vitesse de formation de germes par unité de volume.

III.2.2.2.2) La germination primaire hétérogène

Dans la pratique industrielle, la germination primaire a lieu essentiellement par un processus hétérogène du fait de la présence d'impuretés. La barrière de potentiel est alors abaissée d'un facteur ψ .

$$\Delta G_{\text{hét}}^* = \psi \Delta G_{\text{hom}}^* \quad (1.III.12)$$

$$\text{avec : } \psi = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (1.III.13)$$

θ : angle de contact.

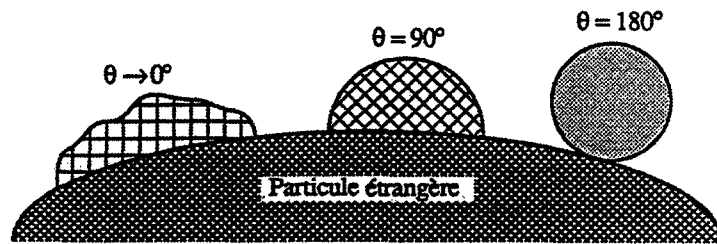


Figure 1.III.2 : Angle de contact d'après [Mersmann et coll., 1988].

La vitesse de production de germes (en nombre de germe par unité de volume et de temps) par germination primaire hétérogène s'exprime alors par :

$$R_{N\text{hé t}}^1 = A_{\text{hé t}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hé t}}^*}{k_B T}\right) \quad (1.III.14)$$

Remarque : L'allure de la vitesse de germination primaire R_N^1 dépend fortement de la sursaturation (figure 1.III.3). Cette figure permet de comprendre la signification de la zone métastable, zone dans laquelle la germination est pratiquement nulle alors que la solution est sursaturée.

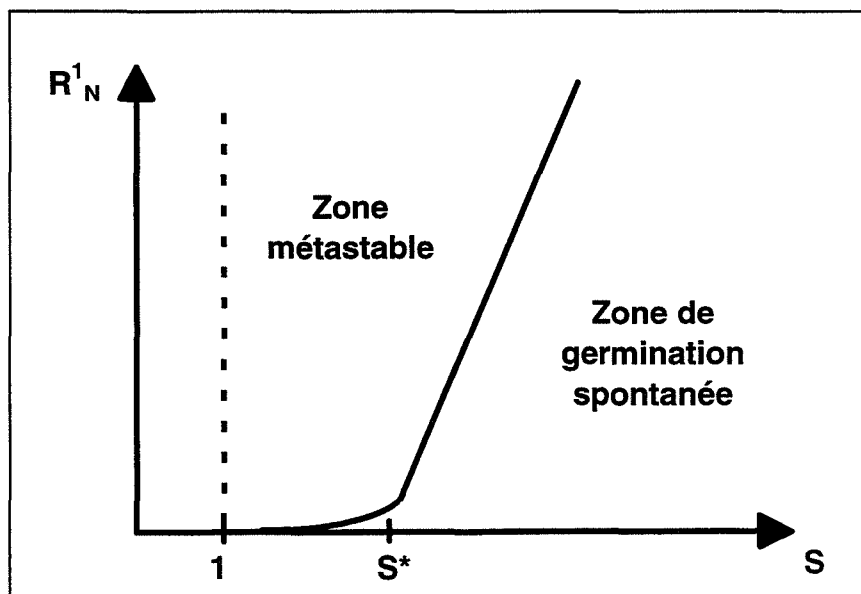


Figure 1.III.3 : Courbe de vitesse de germination en fonction de la sursaturation d'après [Klein et coll., 1993]

III.2.2.3. La germination secondaire

Lorsque des cristaux parents existent dans le cristallisateur, la germination secondaire peut avoir lieu par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes [Garside et coll, 1980] :

- génération initiale ou germination secondaire apparente. De petits fragments sont décollés de la surface du cristal parent et donnent naissance à de nouveaux germes.

- mécanisme catalytique ou germination secondaire vraie. La présence des cristaux de soluté perturbe l'équilibre des embryons présents dans la solution et permet à des agrégats de taille inférieure à la taille de germe critique L^* d'évoluer vers un germe stable. Le mécanisme catalytique, encore mal connu, n'intervient que lorsque les cristaux sont dans une solution saturée ou sursaturée.

- fragmentation ou germination secondaire de contact. De fines particules sont créées par la réduction de taille des cristaux parents suivant divers mécanismes (abrasion, attrition, rupture...) faisant intervenir des forces mécaniques.

Il est difficile d'établir le mécanisme précis qui intervient dans une situation particulière. [Van Der Heijden et coll., 1994] proposent une loi semi-empirique pour décrire la cinétique de germination secondaire :

$$R_N^2 = k \sigma^b M_p^j N^h \quad (1.III.15)$$

où M_p est le moment d'ordre p de la fonction de distribution de taille.

Les valeurs des exposants couramment rencontrées sont regroupées dans le tableau 1.III.1.

	collision cristal-cristal	collision cristal-agitateur
b	0 à 3	
h	2 à 4	[Garside, 1985] : 0 à 8
j	~ 2	1
p	2	2 ou 3

Tableau 1.III.1 : Valeurs des exposants de l'équation 1.III.15 d'après [van Der Heijden et coll., 1994].

III.2.3. La croissance

III.2.3.1. Introduction

Au dessus de la taille critique, un germe évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité impliquant une augmentation de sa taille. La croissance met en jeu un grand nombre de processus qui peuvent être regroupés en trois principaux :

- le transfert de matière de la solution à la surface du cristal
- l'intégration de l'unité de croissance à la surface
- le dégagement de la chaleur produite par la cristallisation

En cristallisation, le transfert thermique étant très rapide, seules les deux premières étapes peuvent être limitantes.

III.2.3.2. Réaction de surface comme étape limitante

La vitesse de croissance est déterminée par la structure de l'interface cristal solution. Lorsqu'une espèce entre en contact avec le cristal, la probabilité de rencontrer un site de croissance (kink) dépend essentiellement de l'état de rugosité de la surface. [Jackson, 1958] et [Temkin, 1964] introduisent un facteur entropique de surface caractérisant l'état de rugosité

de la surface cristalline : $\alpha = \frac{4\varepsilon}{k_B T}$ (1.III.16)

où ε quantifie l'intensité de l'interaction solide-liquide.

Suivant les valeurs de α , on distingue trois mécanismes de croissance :

- pour $\alpha < 3,2$ (surfaces rugueuses)

Les surfaces incorporent directement les unités de croissance. La vitesse de croissance linéaire

est proportionnelle à la sursaturation : $G = \frac{dL}{dt} = k_1 (S - 1)$ (1.III.17)

- pour $3,2 < \alpha < 4$

La surface est encore suffisamment rugueuse pour autoriser la germination bidimensionnelle de surface (mécanisme NaN : Nuclei above Nuclei [Hillig, 1966]). La croissance se fait soit

par croissance des germes bidimensionnels soit par recouvrement de germes soit par les deux simultanément. [Ohara et coll., 1973] donnent la vitesse de croissance :

$$G = A (\ln S)^p \exp\left(\frac{-B}{\ln S}\right) \quad (1.III.18)$$

avec : $p=1/2$ dans le cas d'un mécanisme monogermes

$p=3/2$ dans le cas d'un mécanisme polygermes.

Dans le cas où les deux phénomènes sont simultanés (modèle Birth and Spread: B+S), [Gilmer et coll., 1972] donnent :

$$G = A (S-1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp\left(\frac{-B}{\ln S}\right) \quad (1.III.19)$$

Ce type de mécanisme n'est en général observé que dans le cas de forte sursaturation.

- pour $\alpha > 4$ (surfaces lisses)

La croissance est attribuée à l'existence de dislocations vis ; ce comportement est décrit par le modèle BCF ([Burton et coll, 1951]) ; la vitesse de croissance est donnée par :

$$G = A \frac{S^2}{S-1} \tanh\left(\frac{S-1}{S}\right) \quad (1.III.20)$$

Remarque : tous ces modèles conduisent à des cinétiques pouvant être exprimées en loi puissance par rapport à la sursaturation : $G = k (S-1)^j$. (1.III.21)

III.2.3.2. Diffusion comme étape limitante

Le transport des unités de croissance depuis la solution jusqu'à la surface du cristal s'effectue par diffusion à travers une couche de diffusion (figure 1.III.4) dont l'épaisseur δ est fonction des conditions hydrodynamiques (équation 1.III.28).

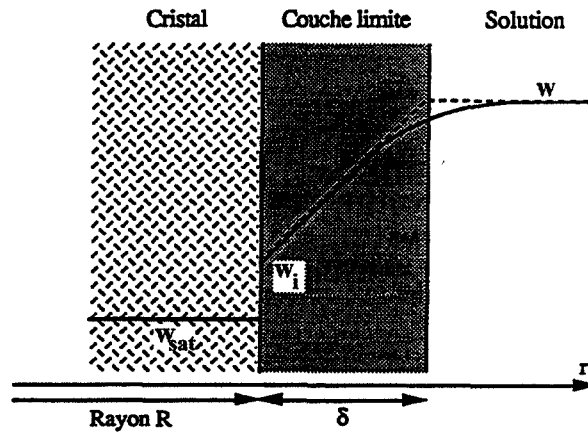


Figure 1.III.4 : Couche limite diffusionnelle

La loi de Fick :
$$\bar{n}_A = w_A (\bar{n}_A + \bar{n}_B) - \rho D_{AB} \nabla w_A \quad (1.III.22)$$

traduit le flux massique du soluté A au sein du binaire soluté A - solvant B. [Garside et coll., 1991]

avec : \bar{n}_i : flux massique du composé i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

w_i : fraction massique

En utilisant la loi de conservation de la matière et l'hypothèse de B stagnant dans la couche de diffusion, on obtient pour une particule sphérique :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\rho D}{1 - w_A} \frac{dw_A}{dr} \right) = 0 \quad (1.III.23)$$

Le flux massique à la surface du cristal est alors :

$$n_A = \frac{\rho D}{R} \left[1 + \frac{R}{\delta} \right] \ln(1 + B) \quad (1.III.24)$$

avec :
$$B = \frac{w_A - w_{A_i}}{1 - w_A}$$

(1.III.25)

La vitesse linéaire de croissance est alors défini par : $G = \frac{n_A}{\rho_s}$ avec ρ_s la masse volumique du cristal. On obtient alors :

$$G = \frac{\rho D}{\rho_s R} \left[1 + \frac{R}{\delta} \right] \ln(1+B) \quad (1.III.26)$$

Dans le cas d'une suspension monodisperse de cristaux en réacteur batch, la vitesse de croissance linéaire est liée a l'évolution de la concentration moyenne selon la loi:

$$\frac{dC}{dt} = -2\pi R^2 \frac{N_p}{V_m} G \quad (1.III.27)$$

avec N_p : nombre de particules par unité de volume

V_m : volume molaire de la phase solide.

L'épaisseur de la couche de diffusion est calculée par l'expression de [Schlichting, 1968] (équation 1.III.28) ou intervient sous la forme d'un coefficient de transfert $k_d (=D/\delta)$ donné par la corrélation de [Herndl, 1982] (équation 1.III.29).

$$\delta = 5,75 \left(\frac{\nu d_p}{N} \right)^{1/2} Sc^{-1/3} \quad (1.III.28)$$

$$Sh = \frac{k_d d_p}{D} = 2 + 0,81 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad (1.III.29)$$

avec :

$$Re_p = \frac{d_p^{4/3} \epsilon^{1/3}}{\nu} \quad (1.III.30)$$

III.2.4. La Dissolution

Le comportement d'un cristal placé en milieu sous-saturé est celui des cristaux de taille inférieure à la taille critique L^* ; il évolue vers un état de plus grande stabilité en réduisant sa taille par dissolution. Les équations régissant le processus de dissolution sont des lois limites classiques de réaction d'interface ou de diffusion (loi puissance par rapport à la

sursaturation). Toutefois, la réaction de surface est rarement limitante car les sites de dissolution sont plus actifs que les sites de croissance [Chernov et coll., 1986].

III.2.5. L'agglomération

III.2.5.1. Introduction

L'agglomération des particules relève d'un mécanisme très complexe qui dépend de nombreux paramètres (agitation, taille des particules primaires, nombre de cristaux...). Ce phénomène détermine souvent en grande partie la taille moyenne des cristaux produits. On distingue deux types d'agglomération [Mersmann, 1995].

- l'agglomération primaire : elle résulte d'une croissance des cristaux sous la forme de dendrites de polycristaux.

- l'agglomération secondaire : elle est la conséquence de collisions dans les suspensions de particules. Nous nous intéresserons uniquement à ce cas par la suite.

III.2.5.2. Mécanisme de l'agglomération secondaire

Le phénomène se décompose en plusieurs étapes.

- choc entre deux cristaux initiaux. La dynamique des fluides gère la nature et la fréquence des collisions selon que le mouvement des particules est brownien ou soumis à un écoulement laminaire ou turbulent. Des interactions dynamiques visqueuses introduisent en outre une résistance au mouvement de deux particules allant au contact (phénomène de drainage du liquide)

- maintien des deux cristaux assuré par des forces de cohésion issues d'un équilibre entre plusieurs forces physico-chimiques :

* force électrostatique attractive de London-Van Der Waals

* force répulsive de double couche électrique

La combinaison de ces deux types d'interactions peut présenter une barrière énergétique que les particules devront vaincre pour s'agglomérer (théorie DLVO).

- évolution possible de l'agglomérat vers une particule unique par formation de ponts cristallins entre les deux particules primaires.

- selon les conditions, fragmentation possible dont le résultat est une taille maximale limite.

Pour plus de détails sur le phénomène d'agglomération, le lecteur pourra consulter [Saint-Raymond, 1995].

III.2.5.3. Caractéristiques des agglomérats

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

- les agglomérats compacts

- les agglomérats ramifiés voire fractals caractérisés par leur dimension fractale.

[Family et coll., 1984]

* Trois processus peuvent expliquer l'existence d'une taille limite d'agglomérats en suspension agitée :

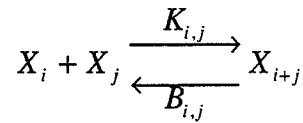
- la sédimentation des agglomérats : la fréquence de collision de ces agglomérats, retirés du milieu, avec d'autres particules ou agglomérats devient alors quasi nulle.

- sélectivité de l'agglomération [David et coll., 1991] traduit par l'agglomération préférentielle des petites particules entre elles (l'efficacité de collision est décroissante avec la taille).

- la rupture des agglomérats sous l'action des contraintes de cisaillement en milieu turbulent. L'échelle de Kolmogorov est souvent considérée comme la taille limite des agglomérats [Davies, 1972]

III.2.5.4. Dynamique de l'agglomération

Pour modéliser l'agglomération d'une suspension de particules solides, il faut s'intéresser à l'écriture cinétique de toutes les étapes du processus d'agglomération. Nous reprenons la théorie développée par [Smoluchowski, 1917] dans le cadre de rencontres biparticulaires. Il s'agit d'un modèle simple composé d'étapes successives, dont chacune peut être représentée par une écriture quasi réactionnelle :



X_i représente un agglomérat de i particules primaires

$K_{i,j}$ est le noyau d'agglomération, $B_{i,j}$ est le noyau de fragmentation, tous deux assimilables à des constantes cinétiques.

On relie la fréquence de collisions J_{ij} entre une entité X_i de référence et les entités X_j de concentration numérique n_j en définissant le noyau d'agglomération $K_{i,j}$ selon :

$$J_{i,j} = K_{i,j} \cdot n_j \quad (1.III.31)$$

En réalisant la sommation de toutes les contributions à la formation ou à la disparition de l'entité X_i , nous obtenons l'équation de bilan de population relative à l'agglomération ou équation de SMOLUCHOWSKI :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-j} n_j n_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{i,k} n_i n_k + \sum_{k=1}^{\infty} B_{i,k} n_{i+k} - \sum_{k=1}^{i-1} B_{k,i-k} n_i \quad (1.III.32)$$

Il ne reste donc plus qu'à exprimer le noyau d'agglomération adapté aux conditions dans lesquelles l'agglomération a lieu.

III.2.5.5. Expression du noyau d'agglomération

[Saffman et coll, 1956] ont étudié les collisions et la coalescence de gouttes liquides en milieu turbulent. Ils utilisent le noyau d'agglomération de Smoluchowski pour l'écoulement laminaire sans cisaillement en prenant l'expression de Taylor du gradient de

vitesse de cisaillement moyen :
$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2\varepsilon}{15\nu} \right)^{1/2} \quad (1.III.33)$$

d'où :
$$K_{i,j} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{2\varepsilon}{15\nu} \right)^{1/2} (R_i + R_j)^3 \quad (1.III.34)$$

Ce modèle n'est applicable que pour des agglomérats plus petits que la taille des plus petits tourbillons, c'est à dire l'échelle de Kolmogorov.

[Van de Ven et coll., 1977] et [Higashitani et coll., 1983] corrigent ce noyau en introduisant l'efficacité de capture qui permet de prendre en compte les interactions hydrodynamiques, électrostatiques et stériques.

$$K_{ij} = \alpha_{ij} K_{ij(\text{Saffman})} \quad (1.III.35)$$

Le calcul du coefficient d'efficacité est donné par [Gruy et coll., 1997].

III.3. Cristallisation du chlorure d'ammonium

La plupart des études réalisées sur la croissance du chlorure d'ammonium ont porté sur la croissance dendritique sans phénomène de convection, les expériences étant réalisées dans de petites cellules composées de deux fines lamelles planes. La cristallisation est provoquée par le refroidissement d'une des deux plaques de la cellule. [Kahlweit, 1970] constate alors que la vitesse de croissance dépend fortement de la sursaturation. Il définit deux domaines de croissance : le domaine de croissance rapide et celui de croissance lente (figure 1.III.5).

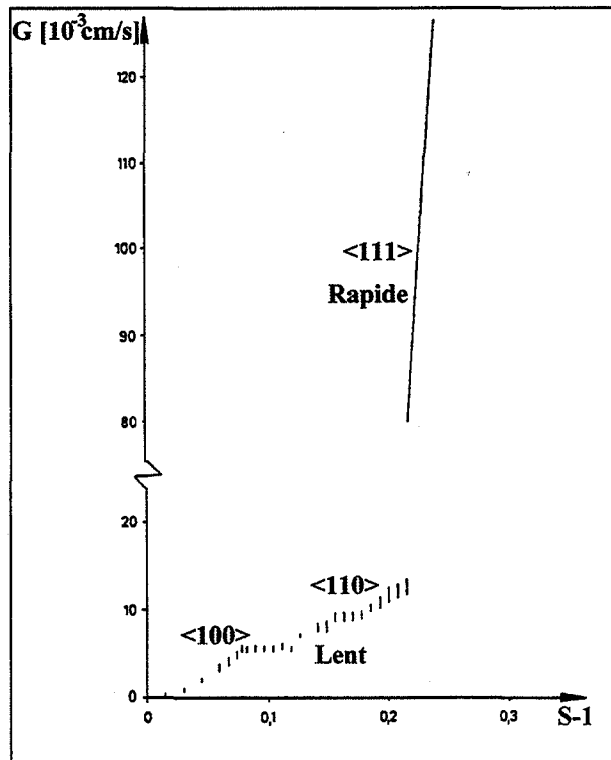


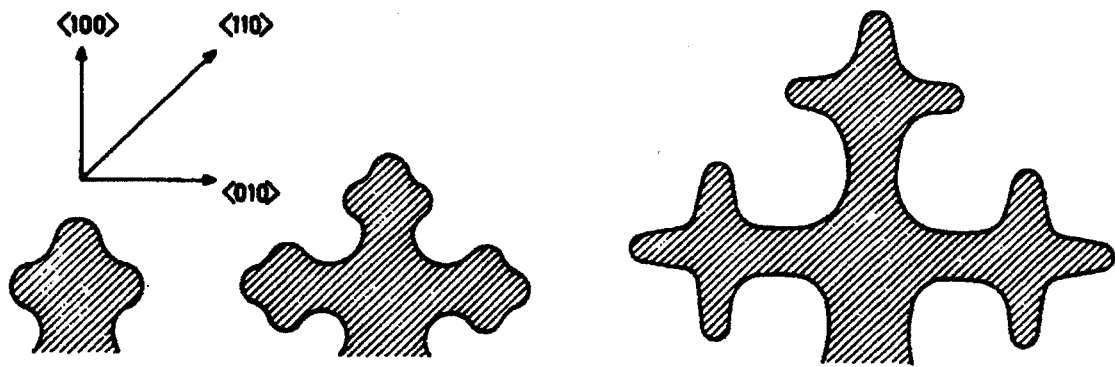
Figure 1.III.5 : Vitesse linéaire de croissance en fonction de la sursaturation d'après [Kahlweit, 1970].

[Chan et coll., 1976-1978] couplent la différence de vitesse à la notion de direction privilégiés de croissance (figure 1.III.5). Ainsi trois domaines de croissance sont définis selon le niveau de sursaturation et la direction de croissance, le chlorure d'ammonium cristallisant dans le système cubique centré :

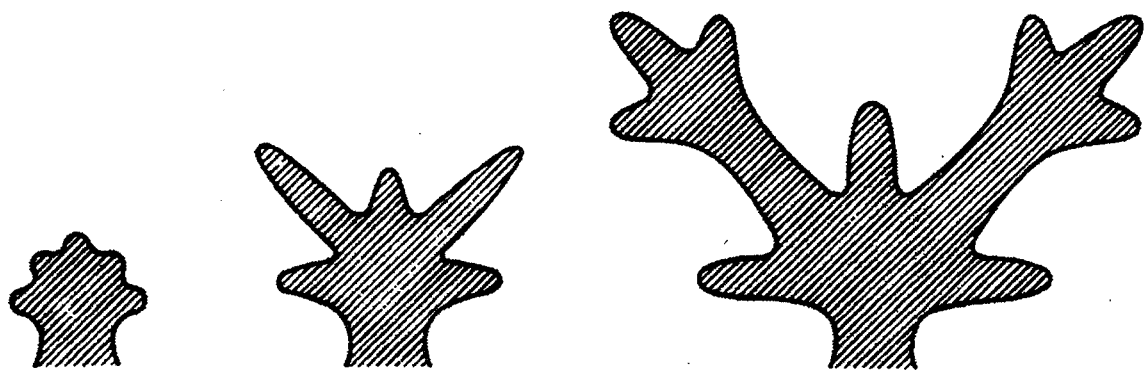
- pour les faibles sursaturations, ($S-1 \ll 0,1$), la vitesse de croissance est en $(S-1)^2$, la croissance est lente et s'effectue dans la direction [100] (figure 1.III.6).

- pour les fortes sursaturations ($S-1 \gg 0,1$), la vitesse de croissance est en $(S-1)$, la croissance est rapide et s'effectue dans la direction [111].

- pour les sursaturations intermédiaires, la croissance est lente et s'effectue principalement dans la direction [110] (figure 1.III.6).



a) croissance dans la direction [100]



b) croissance dans la direction [110].

Figure 1.III.6 : Morphologie suivant la direction de croissance d'après [Chan et coll., 1976].

Selon [Cahn, 1967], deux facteurs peuvent expliquer la croissance anisotrope :

- anisotropie de la tension superficielle (rugosité)
- anisotropie de la constante de vitesse

[Chan et Coll, 1978] montrent que dans le cas de croissance selon les directions [100] et [110] (respectivement [111]), on a à faire à une anisotropie d'énergie libre interfaciale (respectivement à une anisotropie de constante de réaction). Ces deux facteurs sont responsables, dans les premiers instants de la croissance, de déformations de la surface initiale (figure 1.III.6), qui s'amplifient par la suite.

[Masae et coll., 1992] présentent les différentes morphologies que le cristal de chlorure d'ammonium peut prendre. (figure 1.III.7). La morphologie dépend fortement de la sursaturation initiale et est donc régie par des vitesses de croissance différentes.

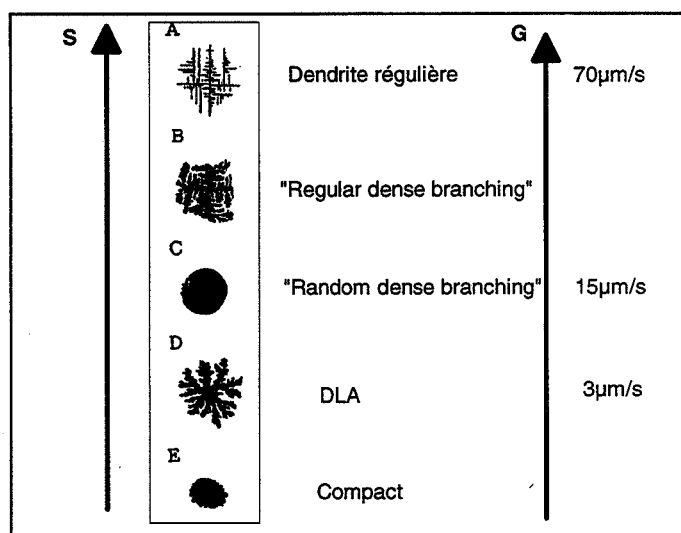


Figure 1.III.7 : Morphologie du chlorure d'ammonium d'après [Masae et coll., 1992]

Ces différentes morphologies sont gouvernées par des types de croissance différents qui permettent d'établir la classification suivante :

- La croissance est de type dendritique régulière (A). Pour décrire ce type de croissance, deux modèles existent :

* le modèle géométrique (GM) de [Kessler et coll., 1985] dans lequel la dynamique interfaciale est déterminée uniquement par la courbure du cristal sans tenir compte directement du champ de diffusion à l'extérieur du cristal.

* le modèle de couche limite (BLM) développé par [Ben Jacob, 1984] qui est un modèle de solidification dendritique incluant l'anisotropie du cristal.

- La croissance est de type DBM (dense-branching morphology) subdivisé en croissance régulière (B) et croissance aléatoire (C).

- La croissance selon le modèle d'agrégation par diffusion limitée ou modèle DLA (diffusion limited aggregation). Ce modèle mis au point par [Witten et coll., 1981] est basé sur la diffusion aléatoire de particules (identique au mouvement Brownien) puis adhésion entre elles pour former un cluster. Ce type de croissance est rencontré lorsque l'anisotropie cristalline est faible. La croissance suivant le modèle DLA n'a jamais été observée expérimentalement dans le cas du chlorure d'ammonium hormis pour la croissance en deux dimensions entre deux plaques parallèles dont une à une surface rugueuse [Haruo et coll., 1986]. La croissance est alors caractérisée par une dimension caractéristique appelée dimension fractale [Haruo et coll., 1988].

- La croissance selon le modèle d'[Eden, 1961] aboutissant à la formation d'un compact (E). Contrairement aux autres types de croissance, celui-ci est contrôlé par une réaction d'interface. Ce modèle de croissance cellulaire construit des amas selon un réseau par collage de particules sur un amas existant.

[Haruo et coll., 1988] évoquent aussi un modèle analytique de croissance d'interface [Kadar et coll., 1986] pour expliquer le comportement d'une solution aqueuse sous saturée de chlorure d'ammonium au repos dans un bécher. Le cristal croît le long de la paroi du bécher sous la forme d'un film mince de surface rugueuse. Le cristal obtenu est polycristallin et se développe par capillarité de la solution de chlorure d'ammonium à travers les joints de grains.

Conclusion : Il existe peu d'études sur la croissance en solution du chlorure d'ammonium. Les études expérimentales ont été réalisées dans des systèmes au repos souvent à deux dimensions, aucun travail ne concerne la cristallisation en trois dimensions en milieu non tranquille.

CHAPITRE 2

MONTAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Montage expérimental

I.1. Le réacteur

L'étude a été réalisée dans un réacteur de trois litres (figure 2.I.1) en verre, cylindrique, à fond profilé. La hauteur du liquide (volume de 2,5 litres) sera toujours prise égale au diamètre intérieur du réacteur (150 mm). Celui-ci est équipé d'une double enveloppe permettant une thermorégulation par circulation d'eau à partir d'un bain thermorégulé Lauda RC6.

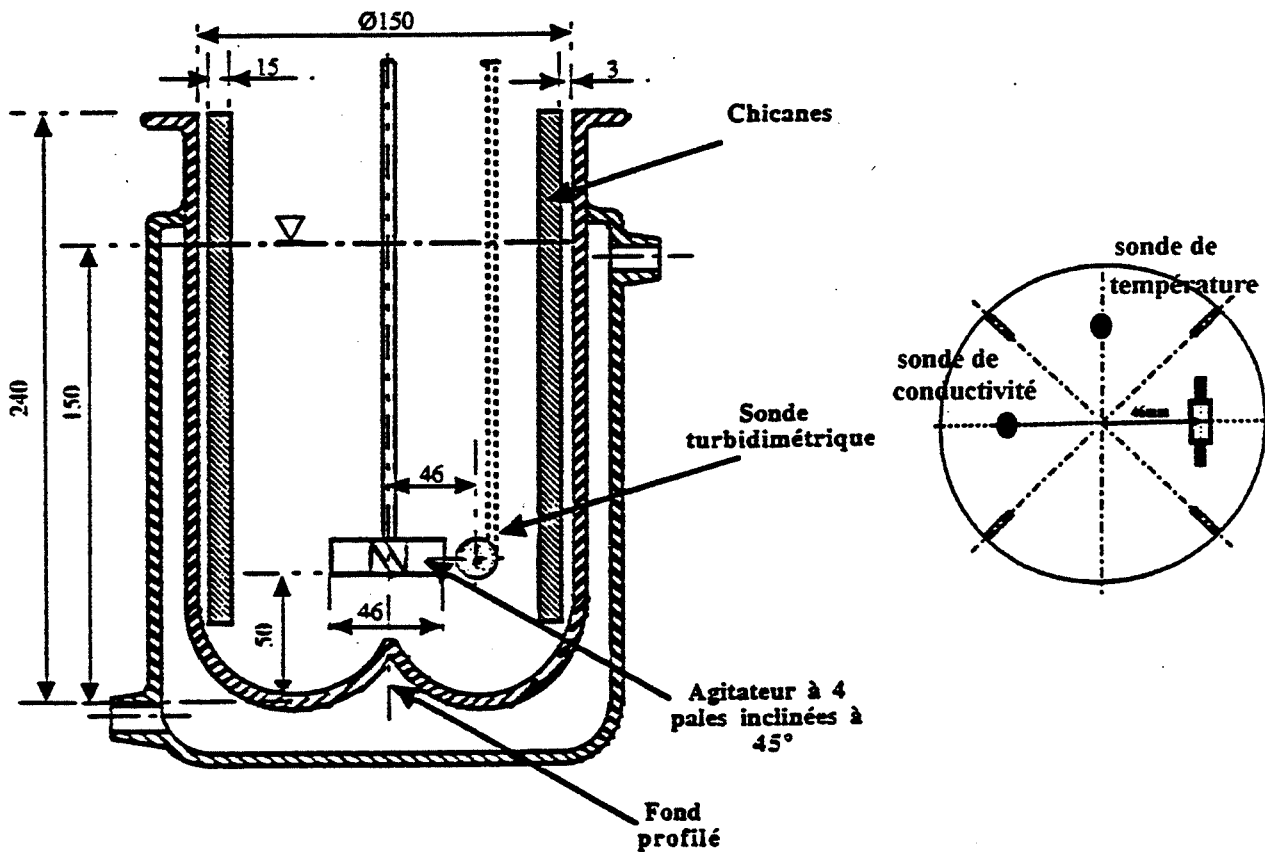


Figure 2.I.1 : Schéma du réacteur.

L'agitation est assurée par un moteur Heidolph RZR 2051 qui entraîne une turbine à quatre pales inclinées à 45° . La gamme de vitesse accessible est comprise entre 0 et 2000 tr/min et est contrôlée par affichage numérique.

Le diamètre de l'agitateur est de 46 mm et il est placé à 50 mm du fond de la cuve. Pour assurer l'homogénéisation de l'écoulement et éviter la formation de vortex, le réacteur est équipé de quatre chicanes disposées à 90° et de longueur égale à 15 mm. Celles-ci sont montées sur le couvercle en dural du réacteur.

La sonde turbidimétrique est placée entre deux chicanes à un rayon de 46 mm. Elle est située dans le plan défini par le mobile d'agitation. Elle est soudée à une tige permettant un positionnement en hauteur réglable. Les sondes de température et de conductimétrie sont situées à la même position axiale et radiale que la sonde turbidimétrique mais décalées de 90°.

Pour la préparation des solutions de chlorure d'ammonium, un second réacteur de 3 litres est utilisé. Il possède une double enveloppe permettant, grâce à un bain thermostaté Lauda RM6, la régulation de la température. Son fond est plat, l'agitation est assurée par une hélice marine en acier inoxydable de diamètre 60 mm.

I.2. L'ensemble de mesures de turbidité

I.2.1. Schéma du dispositif de mesure

La figure 2.I.2 représente le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de turbidité. Ce dispositif a été mis au point au laboratoire par [Crawley, 1994].

La lumière fournie par une lampe polychromatique Hamamatsu est guidée vers la sonde turbidimétrique par une fibre optique (Radiall) en silice de diamètre de cœur 600 μm . Une seconde fibre optique récupère la lumière après son passage dans la suspension et la guide vers un spectrophotomètre. La lumière est dispersée dans le spectrophotomètre à l'aide d'un réseau holographique de marque Jobin-Yvon. Les intensités des composantes spectrales sont mesurées à l'aide d'une barrette linéaire de 256 photodiodes (Hamamatsu) dans le domaine de longueur d'onde 190-800 nm. Les mesures effectuées par une photodiode sur la barrette résultent de l'intégration de l'intensité de la lumière pendant plusieurs millisecondes et sur une gamme de longueur d'onde d'environ 2,4 nm. Le temps de mesure d'un spectre

entier est inférieur à 10 ms ; ceci permet de faire une moyenne de plusieurs spectres par mesure de turbidité.

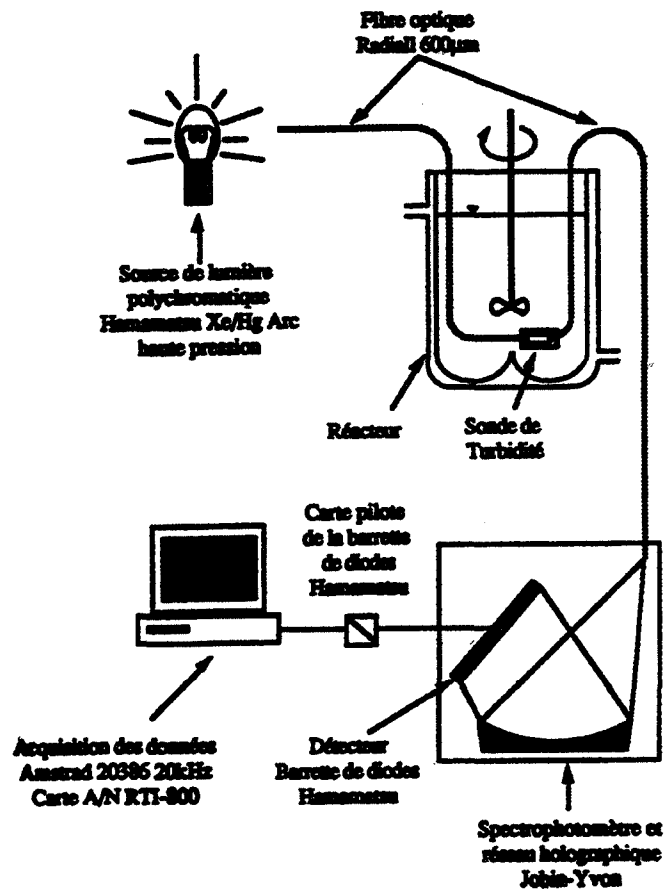


Figure 2.I.2 : Dispositif expérimental de mesure de la turbidité.

1.2.2. La sonde de turbidité

La sonde de turbidité est composée de trois parties (figure 2.I.3).

- Deux connecteurs SMA pour visser les fibres optiques sur les tubes en acier inoxydable ; un joint en silicone entre les connecteurs et les tubes assure l'étanchéité.
- Deux lentilles, plan convexe de focale 10 mm en silice (Melles Griot QILP 147) collées avec de l'araldite sur les embouts des tubes, assurent un faisceau collimaté dans la fenêtre de mesure.

- La fenêtre de mesure de 100 mm^2 et de trajet optique 10 mm . Une tige soudée sur la fenêtre permet de régler la hauteur de la sonde dans le réacteur.

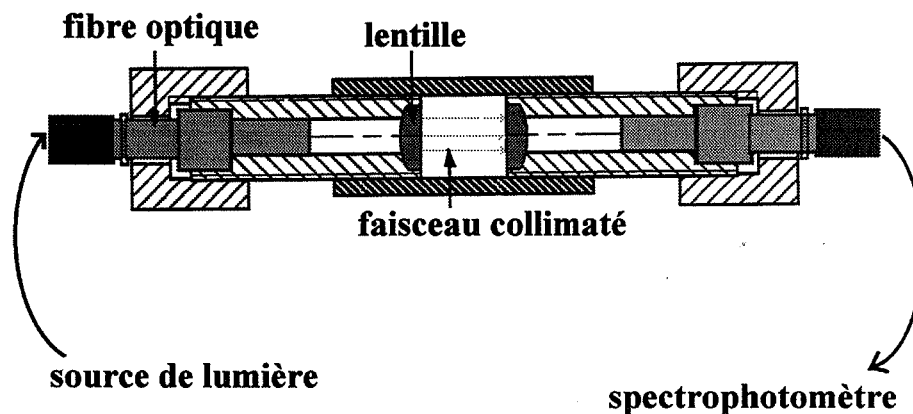


Figure 2.I.3 : Sonde turbidimétrique in situ à faisceau collimaté.

I.3. Mesure de la conductivité

Les mesures de conductivité (de 0 à 500 mS/cm) sont réalisées avec un conductimètre à lecture numérique type CD 810 de la société Tacussel électronique. Une sortie analogique permet l'acquisition du signal par ordinateur.

La cellule de mesure, constituée d'un corps en verre portant deux plaques de platine platiné est de type CM 05/G. Pour des mesures de conductivité dans des suspensions, la forme de la cellule est très importante (figure 2.I.4). L'absence de pont horizontal entre les deux plaques de platine est indispensable pour éviter le dépôt de solide sur celui-ci, lequel perturberait la mesure de conductivité.

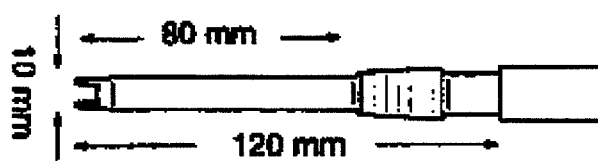


Figure 2.I.4 : Forme de la cellule de conductivité.

I.4. Acquisition et traitement des données

L'acquisition des données (température, conductivité et spectre d'intensité lumineuse) est effectuée par une carte d'Analog Devices RTI-800 placée dans un micro-ordinateur Amstrad 20386/20 MHz. Un logiciel écrit en Turbo Pascal 7.0 fonctionnant sous MS DOS assure l'acquisition et le traitement des signaux.

Les fichiers de données sont sauvegardés en binaire puis traités par un second logiciel pour obtenir des fichiers ASCII lisibles par les tableurs.

II. Caractérisation des produits utilisés

II.1. Le chlorure d'ammonium

II.1.1. Le solide

Le chlorure d'ammonium provient de la société MERCK qui garantit une pureté de 99,8 %. Sa structure cristalline est cubique centré. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau 2.II.1.

Masse molaire	53,49 g.mol ⁻¹
Densité	1,532 à 4°C
	1,5256 à 20°C
	1,527 à 25°C

Tableau 2.II.1 : Masse molaire et densité du chlorure d'ammonium.

Pour le calcul de la turbidité, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. [Washburn, 1930] propose la loi :

$$n_{20^{\circ}\text{C}} = 1,6428 + 109 \cdot 10^{-6} (\lambda - 589,3) \quad (2.II.1)$$

λ en nm

II.1.2. Le binaire H₂O/NH₄Cl

II.1.2.1. Solubilité

Le tableau 2.II.2 donne la solubilité de chlorure d'ammonium dans l'eau en fonction de la température dans trois échelles [Pascal, 1956].

Température [°C]	m _{sat} [g/kg eau]	p _{m_{sat}} [g/kg solution]	m _{sat} [mol/kg eau]
-15	245,3	197	4,58
0	297	229	5,55
10	333	249,7	6,22
15	351,9	260,3	6,58
20	372,8	271,1	6,97
25	394,7	283	7,38
30	414	292,8	7,74
40	458	314,2	8,56
50	504	335	9,42
60	552	355,6	10,32
70	602	375,8	11,25
80	656	396,1	12,26
90	713	416,2	13,33
100	773	435,9	14,45

Tableau 2.II.2 : Solubilité de NH₄Cl dans l'eau en fonction de la température.

Ces valeurs de solubilité en fonction de la température sont conformes (figure 2.II.1) à la loi proposée par [Kahlweit, 1970] :

$$m_{\text{sat}} = b \cdot \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right) \quad (2.II.2)$$

avec : b = 10600 g/kg eau.

T en K.

θ = 981 K.

m_{sat} en g/kg eau

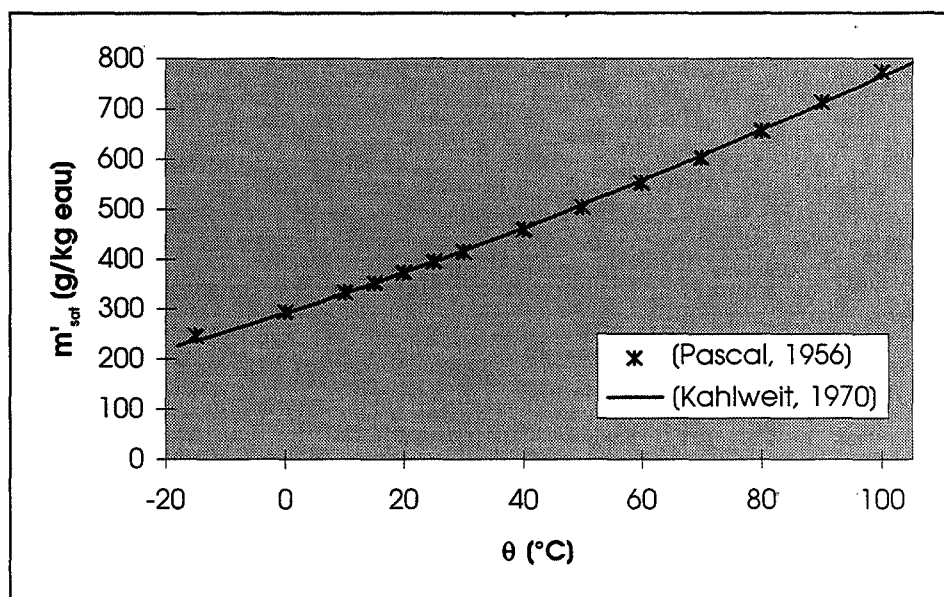


Figure 2.II.1 : Solubilité en fonction de la température.

II.1.2.2. Propriétés physiques

La connaissance de la densité des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium en fonction de la concentration est nécessaire pour le passage de la molalité à la molarité. [Schiff, 1896] propose la loi :

$$d_4^{20^\circ\text{C}} = 1 + 143,9 \cdot 10^{-4} m - 294,7 \cdot 10^{-6} m^2 - 361,2 \cdot 10^{-7} m^3 \quad (2.II.3)$$

$$d_4^{25^\circ\text{C}} = 1 + 126,2 \cdot 10^{-4} m - 412,9 \cdot 10^{-8} m^2 - 289,4 \cdot 10^{-10} m^3 \quad (2.II.4)$$

avec : d en kg/l et m en mol/kg eau

Pour le calcul des coefficients d'activité et des conductivités équivalentes, les lois de viscosité en fonction de la concentration et de la température (figure 2.II.2) sont indispensables . A partir des données tabulées par [Washburn, 1930], on obtient :

$$\frac{\mu}{\mu_1}(20^\circ\text{C}) = -152,9 \cdot 10^{-6} m^3 + 466,6 \cdot 10^{-5} m^2 - 233,9 \cdot 10^{-4} m + 1 \quad (2.II.5)$$

$$\frac{\mu}{\mu_1}(25^\circ\text{C}) = -169,7 \cdot 10^{-6} m^3 + 423,8 \cdot 10^{-5} m^2 - 136,4 \cdot 10^{-4} m + 1 \quad (2.II.6)$$

avec m en mol/kg eau.

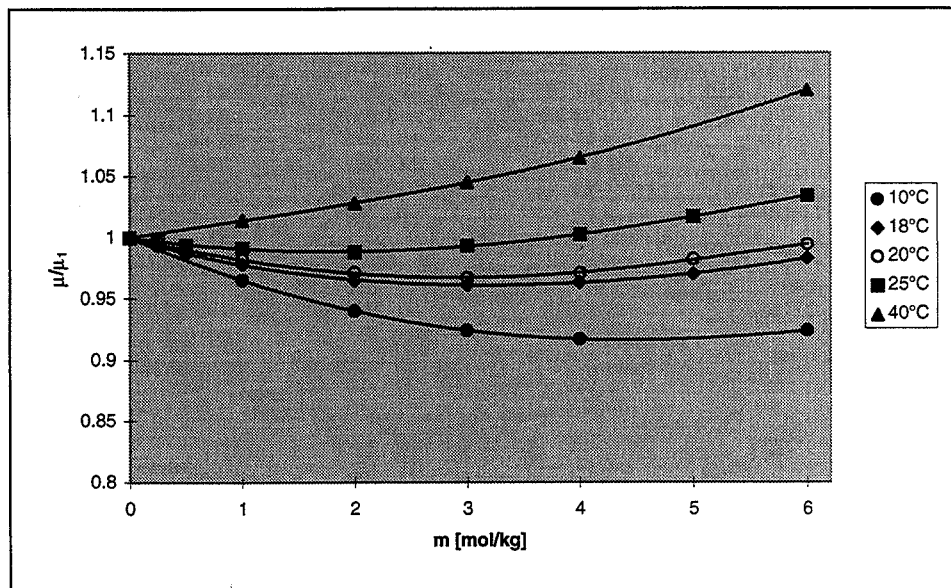


Figure 2.II.2 : Viscosité des solutions de chlorure d'ammonium en fonction de la température.

II.1.2.3. Coefficient d'activité

On trouve de nombreuses expressions dans la littérature pour le calcul du coefficient d'activité d'un électrolyte fort, mais très peu sont applicables dans le domaine des solutions très concentrées ($C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{sat}}(20^\circ\text{C}) = 5,45 \text{ mol/l}$). Dans le but de choisir un modèle applicable aux solutions proches de la saturation, on compare les valeurs expérimentales de coefficient d'activité de NH_4Cl à 25°C recensées dans la littérature ([Robinson, 1959], [Staveley et

coll., 1995], [Scatchard et coll., 1932]) avec différents modèles (chapitre 1.II.1.5), dans le but de pouvoir ensuite l'appliquer à 20°C.

☛ Modèle de Debye-Huckel :

équation 1.II.41 avec pour le rayon ionique : $a_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 3,75 \text{ \AA}$

[Robinson et coll., 1959]

☛ Modèle de Bromley (équation 1.II.48) :

A 25°C :

$$\log f_{\pm} = \frac{-0,511\sqrt{m}}{1+\sqrt{m}} + \frac{m(0,06+0,6B)}{(1+1,5m)^2} + Bm \quad (1.II.48)$$

avec :

	B^{\pm}	δ^{\pm}
NH_4^+	-0,042	-0,02
Cl^-	0,0643	-0,067

Tableau 2.II.3 : Valeurs des coefficients du modèle de Bromley

soit $B_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,02364 \text{ kg.mol}^{-1}$.

☛ Modèle de Pitzer-Mayorga :

On applique les relations 1.II.73 à 1.II.77.

[Thissen et coll., 1990] donnent l'évolution des coefficients $\beta_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0$, $\beta_{\text{NH}_4\text{Cl}}^1$ et $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0$ en fonction de la température et de la pression selon une loi du type :

$$f(T) = q_1 + q_2 \ln T + q_3 T + q_4 T^2 + \frac{q_5}{T-227} + \frac{q_6}{638-T} + (P - P_r) \left(q_7 + q_8 \ln T + q_9 T + q_{10} T^2 + \frac{q_{11}}{648-T} \right) \quad (2.II.7)$$

valable dans l'intervalle [0 ; 250°C] et jusqu'à 35 MPa.
avec T en K, P en MPa, Pr = 7 MPa.

Les valeurs des coefficients de l'équation 2.II.7 sont présentées dans le tableau 2.II.4.

	$10^3 q_1$	$10 q_2$	$10^6 q_3$	$10^7 q_4$	$10^2 q_5$	$10 q_6$	$10^2 q_7$	$10^2 q_8$	$10^5 q_9$	$10^8 q_{10}$	$10^2 q_{11}$
β^0	-929,689	2,20237	-1033,06	5,49192	-91,5057	0	4,88766	-1,09552	5,61713	-3,62817	1,93572
β^1	673,399	-1,42555	1093,95	0	0	0	0	0	0	0	0
C^ϕ	-2,79772	0	-7,41476	0	9,09242	2,12227	0	0	0	0	0

Tableau 2.II.4 : Valeurs des coefficients pour le calcul des paramètres du modèle de Pitzer pour NH₄Cl.

[Wyman et coll., 1938] donnent l'évolution de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température :

$$\varepsilon_1 = 78,54 - 4,579 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 11,9 \cdot 10^{-6} (T - 298,15)^2 + 28 \cdot 10^{-9} (T - 298,15)^3 \quad (2.II.8)$$

T en K, ε_1 en C.m⁻¹.

Avec les formules 2.II.7 et 2.II.8 et les valeurs des coefficients du tableau 2.II.4, on peut calculer les valeurs des paramètres du modèle de Pitzer pour NH₄Cl (tableau 2.II.5).

	ϵ_1	A^0	β^0	β^1	C^ϕ
25°C	78,54	0,3903	0,0528	0,1873	$-3,1239 \cdot 10^{-3}$
20°C	88,56	0,4002	0,0516	0,1843	$-2,9988 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.II.5 : Valeurs des paramètres du modèle de Pitzer pour le chlorure d'ammonium.

• Modèle de Clegg-Pitzer-Simonson :

On applique les équations 1.II.79 à 1.II.83. et :

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \ln(f_{\pm}) - \ln(1 + 0,002 m M_1) \quad (2.II.9)$$

[Avelino et coll., 1996] expriment les variations des coefficients $B_{\text{NH}_4\text{Cl}}$; $W_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$, $U_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$ et $V_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$ en fonction de la température sous la forme de l'équation 2.II.10 :

$$f(T) = q_1 + q_2(T - T_R) + q_3(T^2 - T_R^2) + q_4\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right) \quad (2.II.10)$$

avec : $T_R = 298,15 \text{ K}$, T en K.

Les valeurs des coefficients de l'équation 2.II.10, pour le chlorure d'ammonium, sont exprimées dans la tableau 2.II.6

	$B_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$W_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$	$U_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$	$V_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$
q_1	6,84989	1,59123	7,62645	-4,99312
$10^2 q_2$	$1,59995 \cdot 10^{-3}$	11,3909	35,4302	-46,9613
$10^4 q_3$	0,223562	-1,32000	-4,47590	5,39621
q_4	-3766,83	-0,892475	0,231678	-8798,44

Tableau 2.II.6 : Valeurs des coefficients pour le calcul des paramètres du modèle de Clegg-Pitzer-Simonson pour NH_4Cl .

On obtient pour les différents paramètres :

	A_x	$B_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$W_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$	$U_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$	$V_{1\text{NH}_4\text{Cl}}$
25°C	2,9130	6,8499	1,5912	7,6264	-4,9931
20°C	2,9865	6,5682	1,4119	7,1782	-4,7438

Tableau 2.II.7 : Valeurs des paramètres du modèle de Clegg pour NH_4Cl .

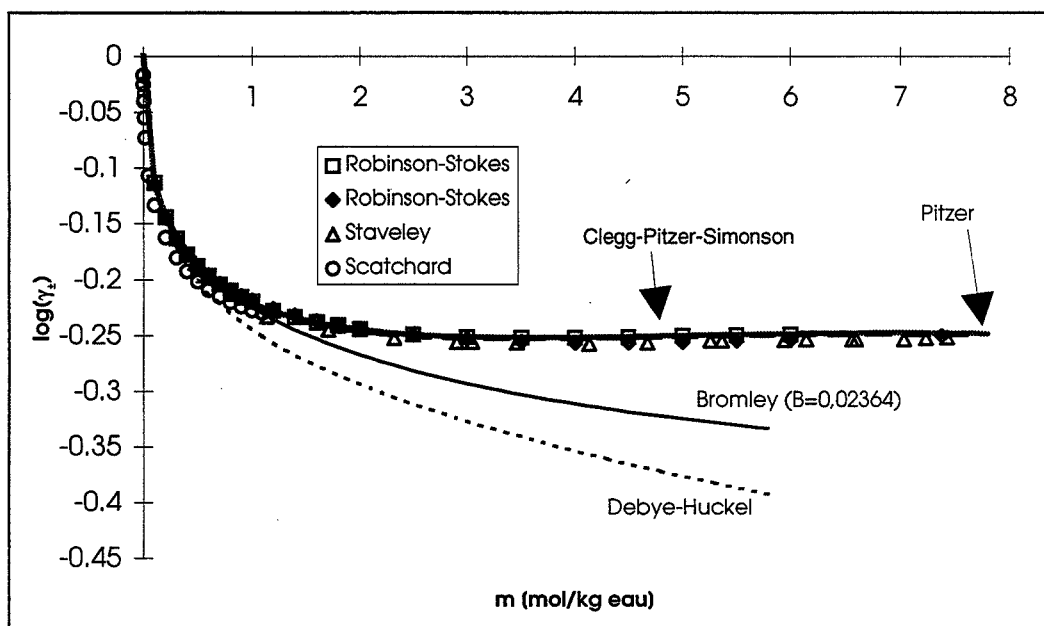


Figure 2.II.3 : Comparaison des coefficients d'activité expérimentaux et théoriques à 25°C pour NH_4Cl .

La figure 2.II.3 représente le coefficient d'activité du chlorure d'ammonium, en fonction de la molalité, obtenu à partir des différents modèles développés précédemment et ceux obtenus expérimentalement (littérature). On constate que seuls les modèles de Pitzer et Clegg-Pitzer-Simonson sont en accord avec les valeurs des coefficients d'activité à 25°C recensées dans la littérature. Connaissant l'évolution des paramètres de ces deux modèles avec la température, on peut donc calculer les coefficients d'activités pour 20°C (figure 2.II.4) et pour les températures utilisées lors des cristallisations par refroidissement.

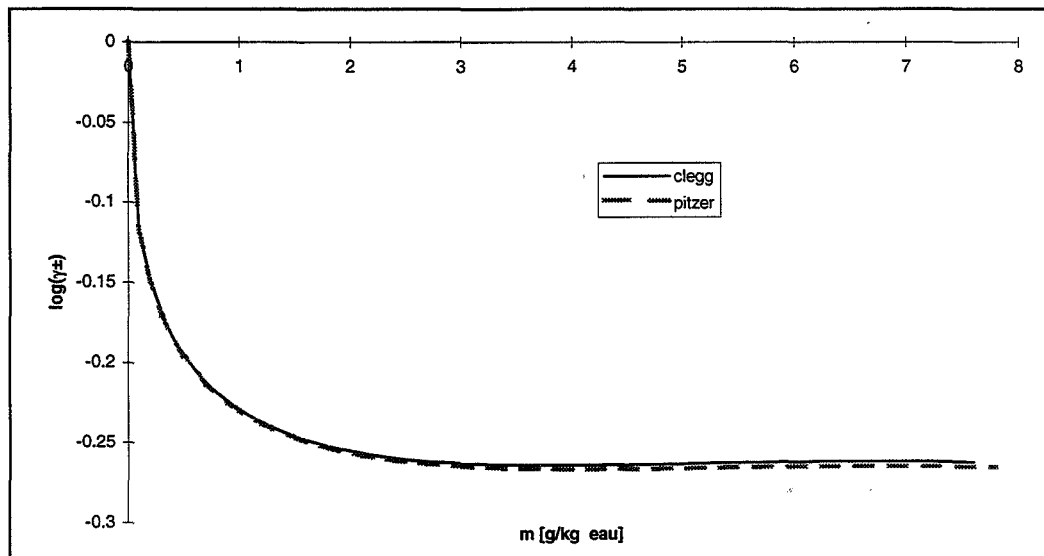


Figure 2.II.4 : Coefficients d'activité de NH_4Cl à 20°C calculés par les modèles de Pitzer et Clegg-Pitzer-Simonson.

II.1.2.4. Conductivité équivalente

[Wishaw et coll., 1954] utilisent, pour corrélérer leurs résultats expérimentaux, le modèle (relation 1.II.102) de conductivité équivalente avec un rayon ionique $a = 4,35 \cdot 10^{-8}$ cm.

II.1.2.5. Propriétés optiques

Pour pouvoir calculer le coefficient d'extinction dans la théorie de la turbidité, on a besoin des indices de réfraction de la solution de chlorure d'ammonium en fonction de la longueur d'onde. Des mesures ont été effectuées à cinq longueurs d'onde :

- $\lambda = 404,7$ nm (lampe mercure + filtre)
- $\lambda = 546,1$ nm (lampe mercure + filtre, $\lambda > 560$)
- $\lambda = 589$ nm (lampe au sodium)
- $\lambda = 632,8$ nm (laser)
- $\lambda = 670$ nm (diode laser).

par une solution saturée de NH_4Cl à 20°C , avec un réfractomètre d'Abbe.

Le résultat obtenu par $\lambda = 589 \text{ nm}$ ($n = 1,3848$) est confirmé par la valeur fournie par la relation de [Raz et coll., 1989] ($n = 1,3847$) donnant l'indice de réfraction en fonction de la concentration et de la température pour $\lambda = 589 \text{ nm}$:

$$n = 1,3325 - 0,00013 (\theta - 25) + 0,19 \cdot 10^{-3} p_m \quad (2.II.11)$$

θ : $^\circ\text{C}$

p_m : g/kg solution

Les mesures effectuées sont bien représentées (figure 2.II.6) par une loi de type Cauchy :

$$n^{20^\circ\text{C}}(\lambda_0) = 1,38373 + \frac{375,33}{\lambda_0^2} \quad (2.II.12)$$

λ_0 en nm.

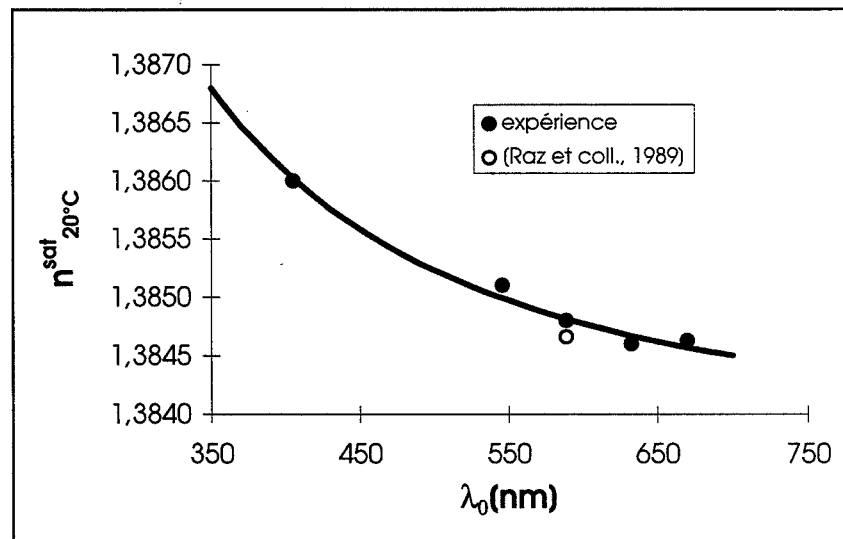


Figure 2.II.6 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour une solution saturée de NH_4Cl à 20°C .

II.1.3. Les ternaires

II.1.3.1. H₂O/NH₄Cl/KCl

Ce ternaire est présent lorsqu'on provoque la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout d'une masse connue de chlorure de potassium dans des solutions de chlorure d'ammonium proches de la saturation à 20°C. Le chlorure de potassium utilisé est fourni par la société Merck qui garantit une pureté de 99,5 %. Quelques propriétés physiques du chlorure de potassium et d'ammonium sont données dans le tableau 2.II.9.

A 20°C	Masse molaire [kg/kmol]	Densité [kg/l]	Solubilité	
			[g/kg eau]	[mol /l]
KCl	74,55	1,989	340	3,996
NH ₄ Cl	53,49	1,527	372,8	5,454

Tableau 2.II.9 : Propriétés physiques à 20°C du chlorure de potassium et d'ammonium.

Pour le calcul des coefficients d'activité du chlorure de potassium et des mélanges H₂O-NH₄Cl-KCl, on utilise le modèle de Glegg-Pitzer-Simonson (formule en annexe) en utilisant pour le calcul des coefficients d'interaction, l'expression :

$$f = q_1 + q_2(T - 298,15) + q_3(T^2 - 298,15^2) + q_4\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right) \quad (2.II.13)$$

Les coefficients q_i sont regroupés dans le tableau 2.II.10 pour le binaire KCl/H₂O et dans le tableau 2.II.11 pour les coefficients permettant le calcul des paramètres d'interactions d'ordre supérieur à deux.

KCl/H ₂ O	B _{KCl}	W _{1,KCl}	U _{1,KCl}	V _{1,KCl}
q ₁	7,88180	-3,74588	-3,59937	0,954528
10 ² q ₂	1,16881.10 ⁻³	3,86174	9,63108	-32,5206
10 ⁴ q ₃	1,82885	0,272631	0,656121	1,89802
q ₄	-143,430	-0,183340	0,468600	-12994

Tableau 2.II.10 : Valeurs des coefficients pour le calcul des paramètres du modèle de Clegg-Pitzer-Simonson pour KCl/H₂O.

KCl/NH ₄ Cl	W _{1,NH₄,K,Cl}	U _{NH₄,K}	Q _{1,NH₄,K,Cl}
q ₁	8,46774	-0,75698	-5,25404
q ₂	31,2662	0,42468	-21,8849
10 ³ q ₃	-53,0302	-0,77250	37,0030

Tableau 2.II.11 : Valeurs des coefficients pour le calcul des paramètres d'interaction d'ordre supérieur à 2 (modèle de Clegg-Pitzer-Simonson) pour le ternaire KCl/NH₄Cl/H₂O.

L'évolution du coefficient d'activité, obtenu par le modèle de Clegg-Pitzer-Simonson pour NH₄Cl, KCl, et des mélanges NH₄Cl-KCl avec des molalités en KCl de 0,1 ; 0,2 et 0,5 mol/kg, en fonction de la molalité en espèce majoritaire sont montrées sur la figure 2.II.7.

[Dolique et coll.,1947] ont tracé (figure 2.II.8) les courbes de solubilité dans l'eau à 20°C du chlorure d'ammonium en présence de de chlorure de potassium ainsi que les courbes de densité correspondantes. La courbe de solubilité ne présente que deux branches correspondant chacune au dépôt d'un sel pur unique. Elle ne montre la présence d'aucun sel double, ni de sel mixte. On peut noter la présence d'un point anguleux correspondant au point "deux sels" de coordonnées : pour KCl 15,3g dans 100g d'eau, pour NH₄Cl 31.9g dans 100g d'eau.

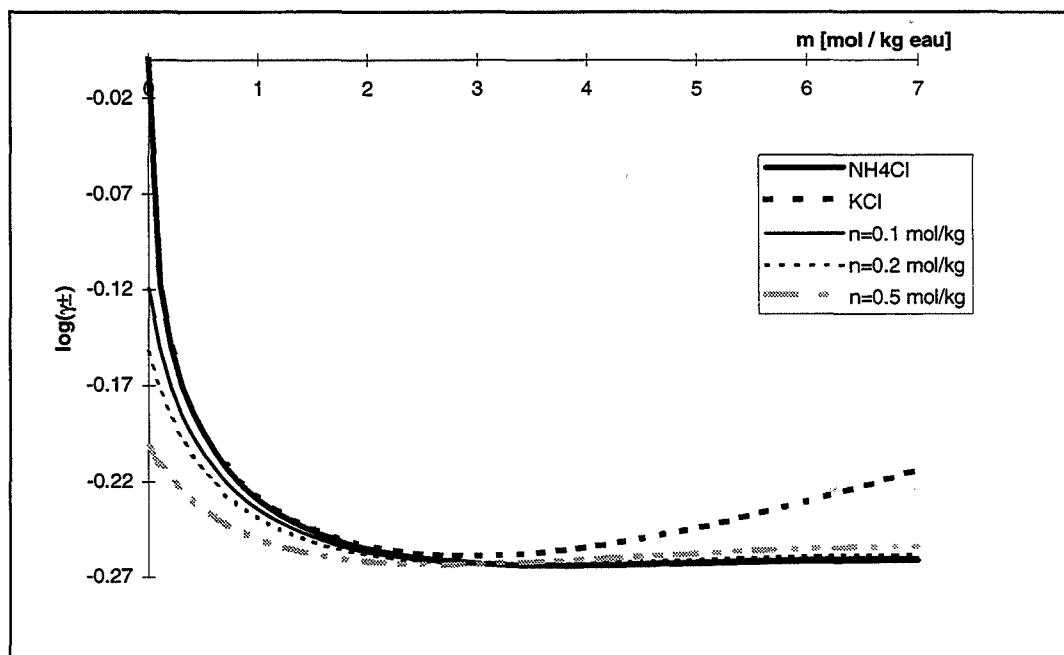


Figure 2.II.7 : Coefficient d'activité à 20°C de l'espèce majoritaire dans un mélange $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ en fonction de la molalité m en espèce majoritaire (NH_4Cl ou KCl).

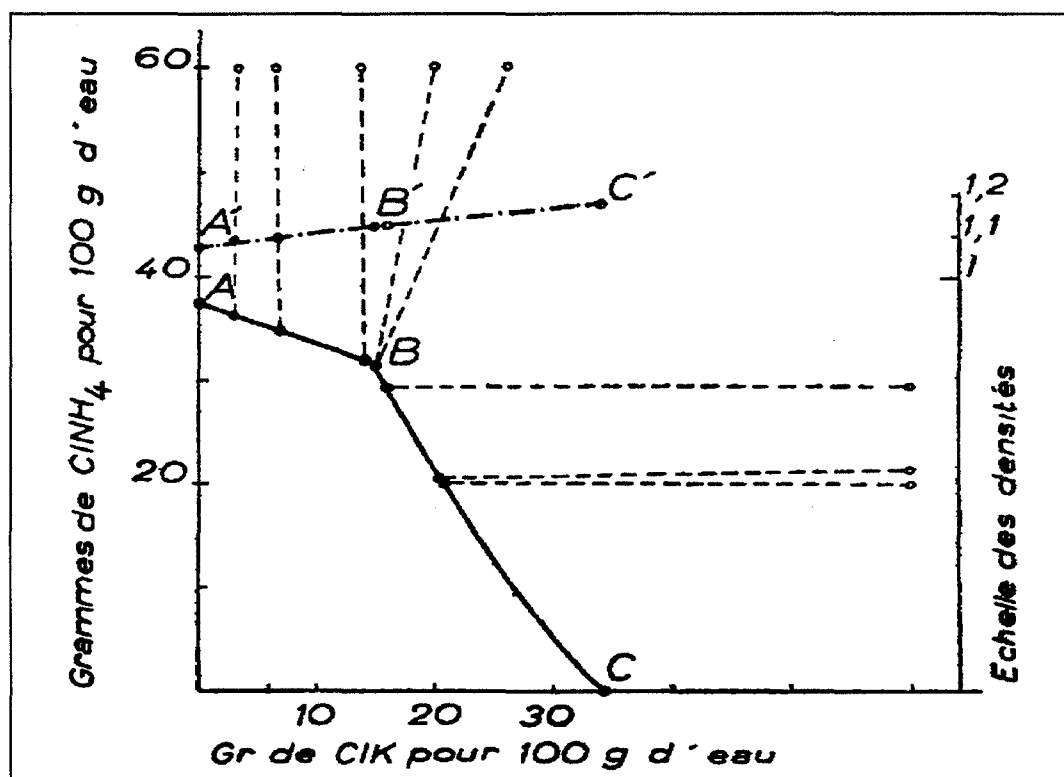


Figure 2.II.8 : Solubilité et densité des mélanges $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ à 20°C d'après [Dolique et coll.,1947].

II.1.3.2. $H_2O/NH_4Cl/HCl$

Ce ternaire est présent lorsqu'on provoque la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout de volumes connus de solution acide chlorhydrique 10 N dans des solutions concentrées de NH_4Cl au voisinage de la saturation.

La cristallisation du chlorure d'ammonium est le résultat de l'effet d'ion commun. Cela se traduit par une diminution de la solubilité (figure 2.II.9) du chlorure d'ammonium dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

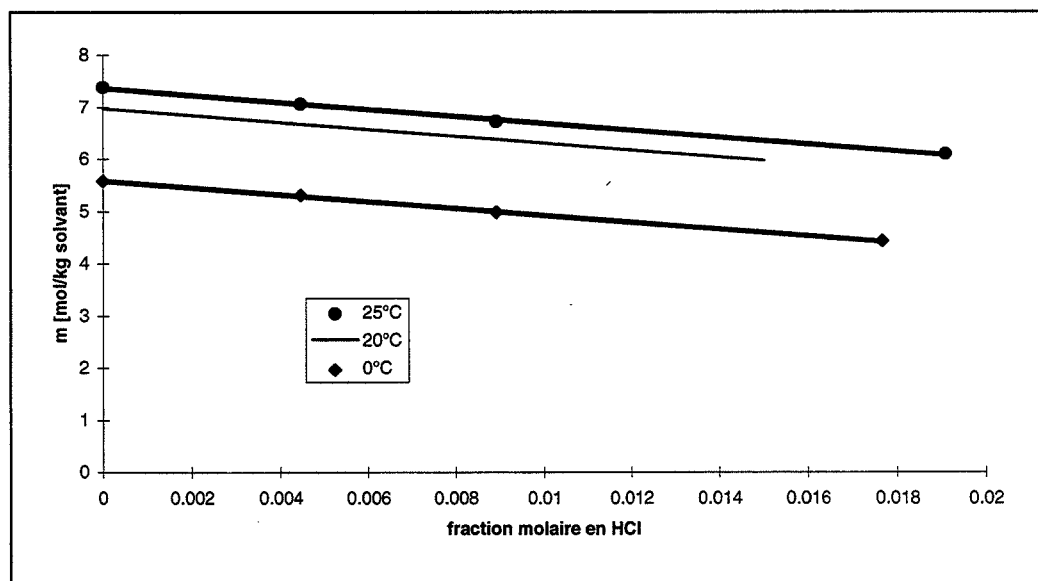


Figure 2.II.9 : Solubilité de NH_4Cl dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

A partir des données de solubilité tabulées à 0°C et 25°C et du point à 20°C pour une fraction molaire en HCl nulle, on extrapole celles correspondant à la température de 20°C.

II.1.3.3. $H_2O/alcool/NH_4Cl$

On provoque la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout de volumes connus d'alcool éthylique anhydre (Carlo Erba) dans des solutions concentrées de chlorure

d'ammonium. La cristallisation est due à l'abaissement de la solubilité du NH_4Cl dans le solvant eau-éthanol (figure 2.II.10).

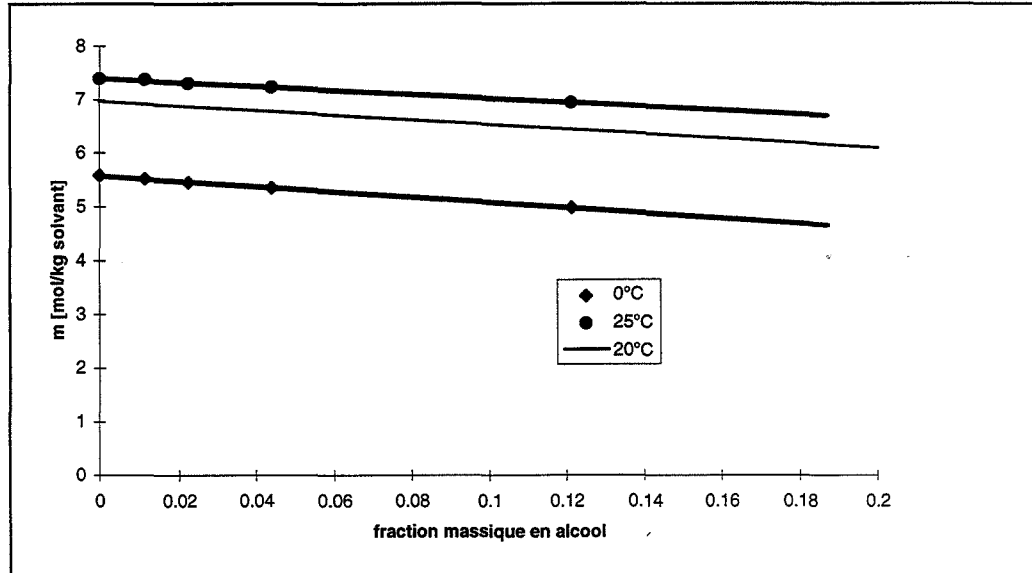


Figure 2.II.10 : Solubilité du chlorure d'ammonium dans un mélange eau-éthanol.

Les données de solubilité à 20°C sont extrapolées à partir de celles recensées dans la littérature à 0 et 25°C et le point à 20°C correspondant à fraction massique en alcool nulle. Devant le manque de données concernant ce ternaire et étant données les quantités d'alcool mises en jeu (fraction massique en alcool : $x_m < 0,05$), le coefficient d'activité sera estimé à partir des expressions de Pitzer (formule 1.II.73) ou Clegg-Pitzer-Simonson (formule 1.II.79) en considérant comme solvant le mélange eau-éthanol.

Il suffit alors de connaître en fonction de la fraction massique en éthanol x_m , la constante diélectrique, la densité et la "masse molaire" équivalente du solvant considéré. A partir des données de la littérature ([Washburn, 1930]), on obtient à 20°C :

$$\epsilon = 13,65x_m^2 - 66,25x_m + 78,67 \quad (2.II.14)$$

ϵ en C.m^{-1} .

$$d_{20^\circ\text{C}} = -1,77 \cdot 10^{-1} x_m + 9,98 \cdot 10^{-1} \quad (2.II.15)$$

$$M_{\text{mélange}} = \left[\frac{1}{M_{\text{eau}}} + x_m \left(\frac{1}{M_{\text{éthanol}}} - \frac{1}{M_{\text{eau}}} \right) \right]^{-1} \quad (2.II.16)$$

Ces paramètres sont utilisés dans le modèle de coefficient d'activité de Clegg-Pitzer-Simonson pour NH_4Cl (figure 2.II.11).

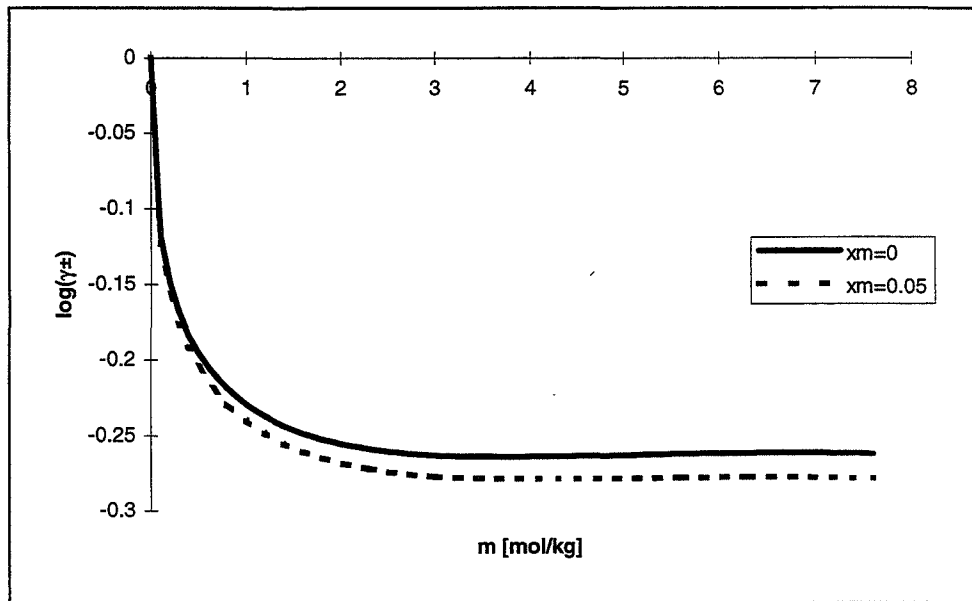


Figure 2.II.11 : Coefficient d'activité de NH_4Cl dans un mélange eau-éthanol en fonction de la fraction massique en éthanol (modèle de Clegg-Pitzer-Simonson).

II.2. Les autres solides

II.2.1. Introduction

Pour réaliser des études complémentaires concernant notamment l'hydrodynamique des suspensions et l'effet d'obstruction au niveau des mesures de conductivité, nous avons utilisé des poudres calibrées d'alumine α , produites par la société Presi ainsi que des billes de verre.

II.2.2. Alumines

Ces poudres d'alumine présentent l'avantage d'avoir une répartition granulométrique relativement étroite. Le tableau 2.II.12 rassemble les données sur ces poudres, diamètre annoncé par le fabricant et paramètres calculés à partir des distributions granulométriques, en volume et en nombre mesurées par granulométrie laser.

Alumine	Diamètre moyen en volume [μm]	Ecart type en volume [μm]	Diamètre moyen en nombre [μm]	Ecart type en nombre [μm]
Presi 1 μm	1,603	9,22	0,200	0,143
Presi 3 μm	4,229	2,04	1,967	1,02
Presi 9 μm	7,422	2,84	4,545	1,89
Presi 20 μm	15,69	5,79	9,361	4,38
Presi 40 μm	44,22	16,7	9,417	10,3

Tableau 2.II.12 : Caractéristiques granulométriques des poudres d'alumine

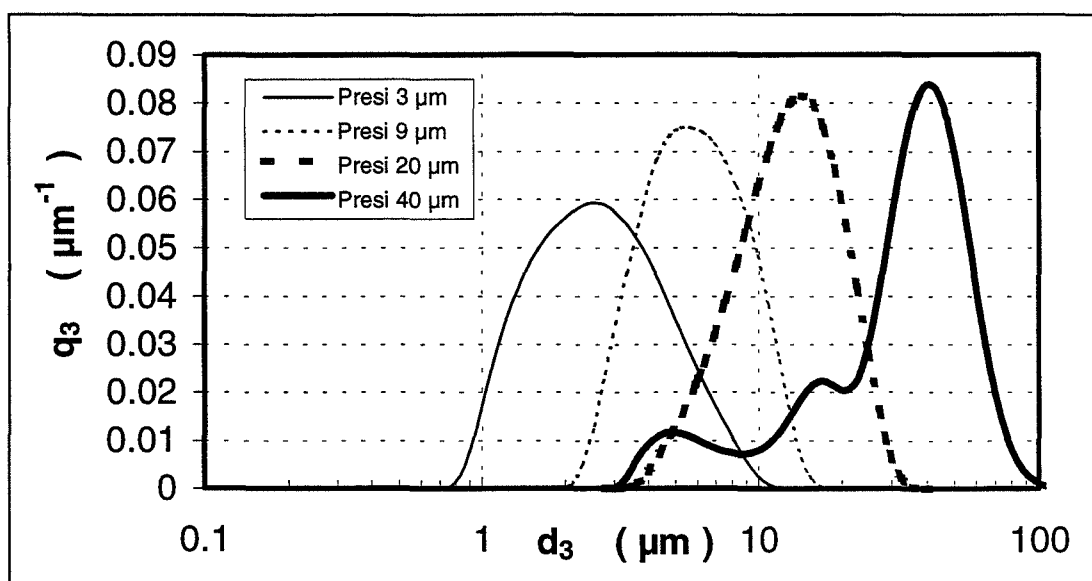


Figure 2.II.12 : Distribution granulométrique en volume des alumines Presi.

Les figures 2.II.12 et 2.II.13 montrent les répartitions granulométriques en volume et en nombre, mesurées par granulomètre laser, des poudres d'alumine Presi.

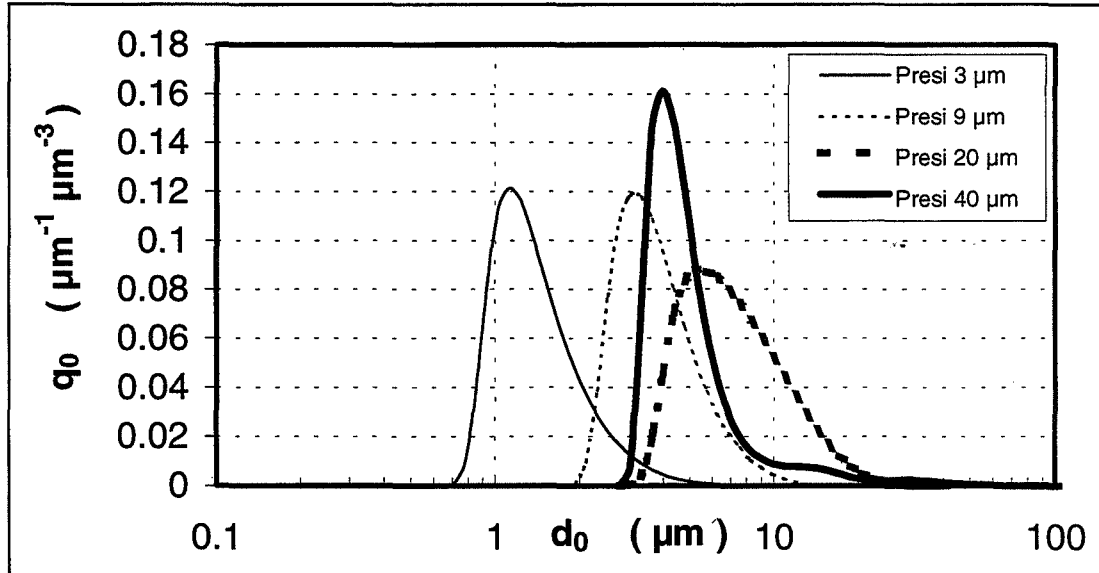


Figure 2.II.13 : Distribution granulométrique en nombre des alumines Presi.

L'indice de réfraction de l'alumine α en fonction de la longueur d'onde a été mesuré entre 200 et 1000 nm par [Gervais et coll., 1974]. Ces données sont représentées par une formule de Cauchy :

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,7513 + \frac{5686,7}{\lambda_0^2} \quad (2.II.17)$$

(λ_0 en nm).

La densité est de 3,94.

II.2.3. Les billes de verre

Des billes de verre commerciales de diamètre compris entre 125 et 250 μm ont été tamisées entre 200 et 250 μm pour assurer une distribution granulométrique étroite. L'analyse

des billes tamisées au granulomètre laser a fourni la figure 2.II.14 et les caractéristiques suivantes (tableau 2.II.13) :

	Diamètre moyen en volume [μm]	Ecart type en volume [μm]
Billes de verre (200-250 μm)	234	16,9

Tableau 2.II.13 : Caractéristiques granulométriques des billes de verre.

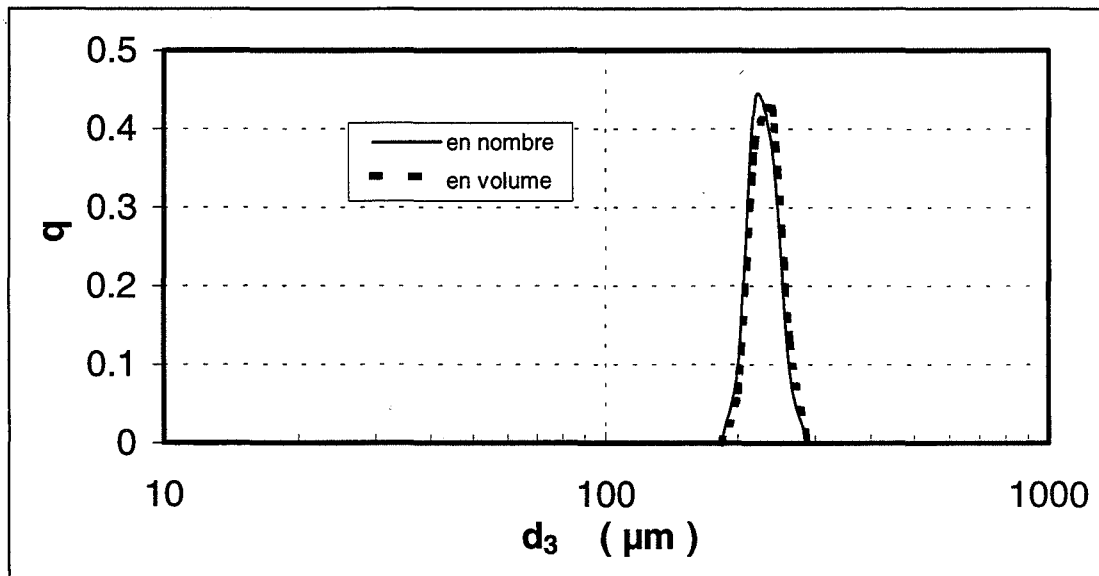


Figure 2.II.14 : Distribution granulométrique des billes de verre.

[Philipp, 1985] donne l'indice de réfraction du verre en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 900 nm. Les résultats sont représentés sur la figure 2.II.15.

La densité, mesurée par pycnométrie à hélium, est de 2,68.

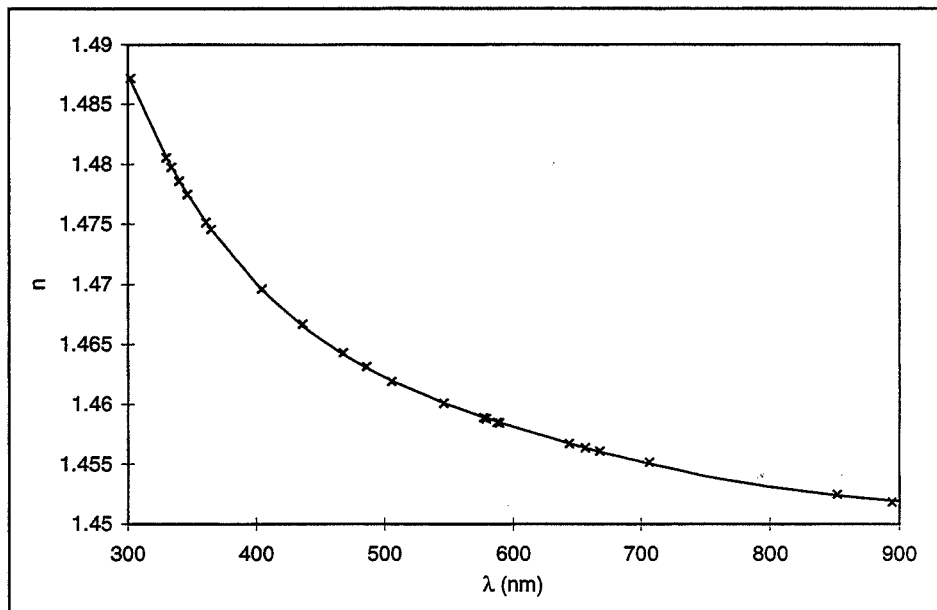


Figure 2.II.15 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les billes de verre.

III. Les moyens expérimentaux de mesure

III.1. La turbidité

III.1.1. Définition et calcul

III.1.1.1. Principe

Les propriétés optiques d'un milieu dépendent essentiellement de son indice de réfraction n . Si le milieu n'est pas homogène (présence de particules ...), son indice de réfraction ne sera pas uniforme ; de ce fait, la lumière traversant ce milieu sera déviée. On parle alors de diffusion. Cela se traduit par une extinction partielle du faisceau incident. La turbidité τ est la grandeur caractérisant la diffusion de la lumière par une suspension. Elle est accessible par la mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau incident suite à la présence de particules dans le milieu liquide (équation 2.III.1).

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) \quad (2.III.1)$$

$I_0(\lambda_0)$ est l'intensité du faisceau lumineux incident à la longueur d'onde λ_0 et $I(\lambda_0)$ l'intensité du faisceau transmis après un chemin optique de longueur L_{opt} .

III.1.1.2. Suspension constituée de sphères monodisperses

Pour une suspension homogène de particules toutes de même taille, l'atténuation de la lumière à la longueur d'onde λ_0 à l'abscisse x est donnée par la formule 2.III.2.

$$-\frac{dI(\lambda_0)}{dx} = N_p C_{\text{ext}} I(\lambda_0) \quad (2.III.2)$$

où N_p est le nombre de particules par unité de volume de suspension et C_{ext} la section efficace d'extinction d'une particule, laquelle dépend de la longueur d'onde dans le milieu ($\lambda = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0)}$), de la taille de la particule et de l'indice de réfraction relatif m défini comme le rapport de l'indice de réfraction de la particule n_p à celui du milieu n .

L'intégration le long d'un chemin optique L_{opt} dans un milieu uniforme conduit à :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) = N_p C_{\text{ext}} \quad (2.III.3)$$

La turbidité est donc considérée comme une pseudo-absorbance et peut être exprimée selon une loi de Beer-Lambert. La réduction des variables par utilisation de nombres adimensionnés conduit à introduire le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} comme le rapport de la section efficace d'extinction C_{ext} à l'aire de la section transversale de la particule $C_{\text{géom}}$ (égale à $\frac{\pi d_p^2}{4}$ pour une sphère) ainsi qu'une taille adimensionnée α égale à $\frac{\pi d_p}{\lambda}$.

La turbidité d'une suspension homogène de N_p sphères (par unité de volume) toutes de diamètre d_p , est alors donnée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\alpha, m) \quad (2.III.4)$$

III.1.1.3. Suspension constituée de sphères de tailles différentes

Pour une suspension de N_p particules (par unité de volume), de fonction de distribution normée en nombre $f(d_p)$, la turbidité est obtenue par sommation des contributions de l'ensemble des classes de taille de particules [Kerker, 1969] :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi N_p}{4} \int_0^{\infty} d_p^2 Q_{\text{ext}}(\alpha, m) f(d_p) dd_p \quad (2.III.5)$$

III.1.1.4. Calcul de la turbidité

Pour pouvoir relier la turbidité expérimentale obtenue par mesure de l'intensité des faisceaux incidents et transmis, à la distribution de taille des particules, il est nécessaire de connaître l'expression de la section efficace d'extinction en fonction de α et de m . Ceci est possible en utilisant la théorie de la diffusion de la lumière par une particule sphérique [Mie, 1908].

Un logiciel développé au laboratoire [Crawley, 1994] permet de calculer C_{ext} pour tout couple de valeurs de α et de m .

III.1.1.5. Allure du coefficient d'extinction-spectre de turbidité

La figure 2.III.1 présente le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} en fonction du diamètre pour le système NH_4Cl /solution saturée à 20°C de chlorure d'ammonium.

Le caractère oscillatoire de la courbe est très visible. Toutefois, la courbe présente un maximum principal très net. Pour une longueur d'onde donnée, il existe donc une taille de particule pour laquelle la turbidité mesurée sera beaucoup plus forte. Ainsi, compte tenu de

l'existence de ces maxima principaux, la forme du spectre turbidimétrique d'une suspension monodisperse est caractéristique de la taille des particules à condition d'être dans le domaine de sensibilité. La figure 2.III.2 illustre ce propos en présentant les spectres calculés de turbidité de suspension monodisperse de NH_4Cl dans une solution saturée de NH_4Cl à 20°C pour différents diamètres.

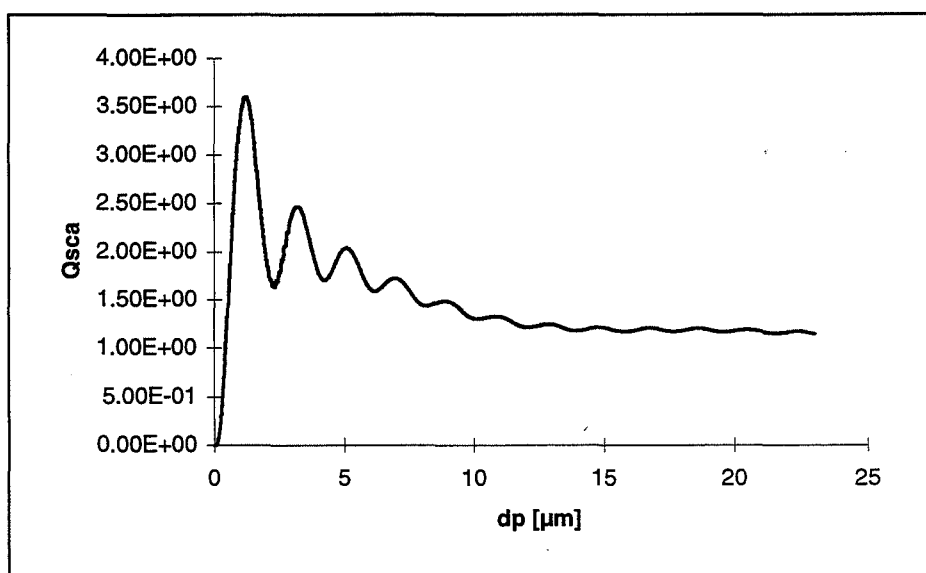


Figure 2.III.1 : Coefficient d'efficacité d'extinction en fonction du diamètre pour le système NH_4Cl /solution saturée à 20°C de NH_4Cl . $\lambda=500\text{nm}$.

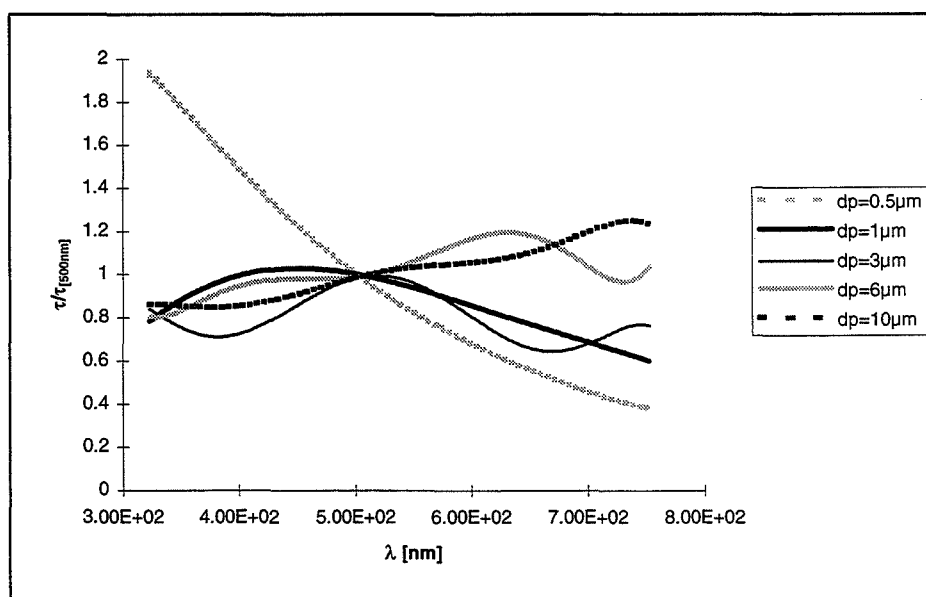


Figure 2.III.2 : Spectres calculés de turbidité de suspension monodisperse de NH_4Cl dans des solutions saturées à 20°C de NH_4Cl pour différents diamètres.

On constate que pour les petits diamètres, le spectre présente une forme à pente négative alors que pour les grosses particules, la pente est positive.

III.1.2. Mesure expérimentale de la turbidité

Le capteur turbidimétrique utilisé n'étant pas de taille nulle, il récupère donc non seulement la lumière transmise directement mais aussi la lumière diffusée dans toutes les directions comprises dans un cône d'angle au sommet 2Ω ; Ω étant appelé l'angle d'acceptance. Ce phénomène est appelé diffusion vers l'avant. L'utilisation d'un capteur avec deux lentilles, produisant un faisceau collimaté, permet de minimiser la dépendance de Ω vis-à-vis de la position de la particule [Deepack et coll., 1978a]. Pour des valeurs de Ω inférieures à 5° [Deepack et coll., 1978b] ($1,5^\circ$ sur notre capteur), l'erreur engendrée par un angle d'acceptance non nul est prise en compte dans le calcul du coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} en utilisant l'approximation de Walstra [Melik et coll., 1983].

Dans ce qui précède, seuls les effets de diffusion simple (un faisceau diffusé deux fois ne doit pas être récupéré par le capteur) ont été considérés. Le phénomène de diffusion multiple apparaît lorsque les particules reçoivent de la lumière qui a déjà été diffusée par une autre particule. Il n'est négligeable que pour des suspensions très diluées. [Melik et coll, 1983] proposent de la supposer négligeable lorsque la fraction volumique est inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$. Dans le calcul de la turbidité, il faut aussi tenir compte de la diffusion secondaire provoquée par l'illumination par la lumière incidente des objets situés à l'extérieur du volume de la suspension (réflexions sur les parois du réacteur ...). Ceci est pris en compte en retranchant à I_0 et au signal mesuré pendant l'expérience, le signal I_{obs} mesuré par le détecteur lorsque la source lumineuse est éteinte et que seul le milieu liquide est présent dans le réacteur. Cette mesure de courant d'obscurité permet de prendre en compte toute lumière parasite ainsi que le bruit provenant de l'électronique (acquisition).

La turbidité de la suspension est alors calculée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0) - I_{\text{obs}}(\lambda_0)}{I(\lambda_0) - I_{\text{obs}}(\lambda_0)} \right) \quad (2.III.6)$$

III.2. La conductivité

II.2.1. Introduction

La conductance électrique est la mesure de l'aptitude d'un corps de géométrie définie à conduire le courant électrique. La conductance d'une solution, contenue dans une cellule parallélépipédique, est directement proportionnelle à la surface A_{cell} de sa section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l_{cell} . Elle est donnée par la relation 2.III.7.

$$\underset{\text{(S)}}{\underline{G}} = \chi \frac{A_{\text{cell}}}{l_{\text{cell}}} = \underset{\text{(S.cm}^{-1}\text{)}}{\chi} \underbrace{k_{\text{cell}}}_{\text{(cm)}} \quad (2.III.7)$$

Connaissant la constante de la cellule k_{cell} , il est possible de calculer la conductivité χ d'une solution en mesurant sa conductance G . On détermine la valeur de la constante de la cellule en mesurant la conductance d'un électrolyte étalon de conductivité χ connue (solution de chlorure de potassium 10^{-1} M à 20°C : $\chi_e = 11,67 \text{ mS.cm}^{-1}$).

II.2.2. Mesure en solution concentrée

Pour éviter une polarisation des électrodes et une électrolyse qui entraînerait une variation de la conductance, il est indispensable d'effectuer les mesures en courant alternatif. Le choix de la fréquence de mesure dépend de la conductivité à mesurer. Les solutions saturées de chlorure d'ammonium à 20°C présentent une conductivité de l'ordre de 400 mS.cm^{-1} ; de ce fait, une fréquence égale à 16 kHz sera employée pour effectuer les mesures.

L'étalonnage par des solutions de chlorure de potassium 10^{-1} M est réalisé à la fréquence de 1 kHz . Par précaution, il est contrôlé par la mesure de la conductivité d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $4,363 \text{ mol/l}$ à 18°C ($\chi = 349 \text{ mS.cm}^{-1}$) avec la fréquence de 16 kHz .

II.2.3. Mesure dans une suspension agitée

Lors de mesures dans des suspensions agitées, il a été constaté que la valeur de conductivité mesurée est influencée par les conditions hydrodynamiques au voisinage de la sonde, ainsi que par la présence de particules en suspension qui modifie les lignes de courant. Ce phénomène d'obstruction a été constaté par [Fricke, 1924] pour des mesures de conductivité dans le sang (obstruction des globules par rapport au plasma).

L'étude de l'obstruction a été réalisée en considérant que les particules en suspension sont des sphères rigides dans un milieu continu et en faisant l'analogie avec un milieu continu de constante diélectrique ϵ_0 dans lequel on introduit des particules sphériques de constante diélectrique ϵ_1 . Ce problème a été traité par [Rayleigh, 1882] puis par [Bruggeman, 1935] et [Bottcher, 1945]. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau 2.III.1 :

	Constante diélectrique	Conductivité	
Milieu continu	ϵ_0	χ_0	
Particule sphérique	ϵ_1	$\chi_1 = 0$	
Fraction volumique	ϕ	ϕ	$\phi \rightarrow 0$
[Rayleigh, 1882]	$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \phi \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0}$	$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\phi}{2}}$	$= 1 - 1,5 \phi$
[Bruggeman, 1935]	$\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 - \epsilon_0} = (1 - \phi) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0}$	$\frac{\chi}{\chi_0} = (1 - \phi)^{3/2}$	$= 1 - 1,5 \phi$
[Bottcher, 1945]	$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{3\epsilon} = \phi \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon}$	$\frac{\chi}{\chi_0} = 1 - 1,5\phi \quad (2.III.8)$	

Tableau 2.III.1 : Analogie entre la théorie de la constante diélectrique et de la conductivité d'une suspension.

III.3. Anémométrie à film chaud

Les mesures du champ de vitesse du fluide ont été réalisées à l'aide d'un anémomètre "Dantec Streamline 90N10 Frame" équipé d'une sonde monofilament 55R34. Le principe de ces appareils est de chauffer, par effet Joule, un élément dont la résistance dépend de la température. Cet élément, placé dans un écoulement de fluide, est refroidi par convection ; sa température, donc sa résistance, est alors liée en premier lieu à la vitesse du fluide, mais aussi à sa température et aux caractéristiques physiques du fluide régissant le transfert thermique entre l'élément et le milieu environnant. Les mesures dans les liquides (souvent conducteurs) nécessitent que l'élément chauffant soit isolé électriquement et soit relativement peu chauffé (10 à 20°C au dessus de la température du fluide) pour éviter l'apparition de bulles. Ainsi, la sonde utilisée est une sonde à film de nickel recouverte d'une couche de quartz de 2 µm.

Le transfert est régi par la loi de King :

$$\frac{RI^2}{R - R_a} = A + B\sqrt{v} \quad (2.III.9)$$

- où : R : résistance du film, R_a : résistance à la température ambiante
I : intensité du courant passant dans le film
v : composante normale au film de la vitesse du fluide
A, B : constantes liées aux caractéristiques physiques du film et du fluide.

La mesure du courant maintenant la résistance du film constante et donc sa température permet de calculer la vitesse du fluide. Mais la connaissance de A et B nécessite un étalonnage préalable avec le même fluide.

III.4. Autres caractérisations expérimentales

III.4.1. Granulométrie laser

Les mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre Coulter LS130 qui est capable de mesurer des diamètres de particules compris entre 0,1 et 900 µm grâce à un double principe :

- Les particules de diamètres compris entre 0,1 et 6 μm environ diffusent la lumière blanche d'une lampe halogène, polarisée à trois longueurs d'onde : 450-600 et 900 nm. La lumière diffusée est recueillie sur cinq détecteurs centrés autour d'un angle moyen de 90° . La conversion entre l'intensité mesurée et la distribution granulométrique est issue de la théorie de Mie de diffusion de la lumière. Ce système est nommé PIDS (Polarisation Intensity Differential Scattering).
- Les particules de diamètres compris entre 4 et 900 μm diffractent la lumière monochromatique (750 nm) d'un faisceau laser. La théorie de Fraunhofer permet de traduire l'intensité de la lumière diffractée en une courbe granulométrique.

III.4.2. Microscopie optique

Des observations sur des échantillons prélevés dans la suspension, filtrés et séchés ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Zeiss-Axioscope fonctionnant en transmission et équipé de quatre objectifs de grossissement : x 5, x 10, x 20 et x 50. Il est ainsi possible d'observer des objets de taille supérieure à 5 μm .

III.4.3. Microscopie électronique

Pour caractériser la granulométrie et la forme des particules de chlorure d'ammonium, nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Jeol JSM-840 Scanning Microscope.

III.4.4. Réfractométrie

Les mesures d'indice de réfraction des solutions de chlorure d'ammonium ont été réalisées à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe de marque Carl-Zeiss. Un circuit de refroidissement par eau permet de contrôler la température des échantillons lors des mesures. Celles-ci peuvent être effectuées à plusieurs longueurs d'onde par adaptation de la source lumineuse. La précision sur les mesures est garantie à deux unités sur la quatrième décimale.

IV. Les protocoles expérimentaux

IV.1. Préparation des solutions concentrées de chlorure d'ammonium

Notre objectif est de préparer des solutions aqueuses concentrées de chlorure d'ammonium proches de la saturation à 20°C (372,8 g/litre d'eau) sans particules en suspension. L'étude préalable de la dissolution (chapitre 3.III.2) a permis de mettre en place un protocole de préparation en trois étapes :

* Dissolution du chlorure d'ammonium dans 2 litres d'eau milliQ à 30°C dans le réservoir de préparation. La solution obtenue est maintenue sous agitation à 30°C (pour éviter la présence de fines particules) et sous débit d'argon pendant 1 h 30 min.

* Transfert de 2,5 litres de solution dans le réacteur d'essai thermorégulé à 20°C en utilisant une pompe péristaltique (15min).

* Diminution de la température à 20°C sous débit d'argon dans le réacteur d'essai (1h 30 min) sous contrôle turbidimétrique pour détecter l'éventuelle apparition de fines particules. La solution obtenue est limpide et de concentration désirée. Le reste de l'expérience est réalisé sous débit d'argon.

IV.2. Cristallisation du chlorure d'ammonium

La cristallisation du chlorure d'ammonium est provoquée soit par refroidissement soit par ajout :

- d'éthanol
- de solution concentrée d'acide chlorhydrique
- de chlorure de potassium solide préalablement broyé

Les ajouts de liquide sont effectués au moyen d'un tube cylindrique de diamètre 4 mm et d'un piston dans le plan de l'agitateur ($z = 5\text{cm}$). L'ajout de différentes masses de

chlorure de potassium est réalisé par gravité au niveau de la surface du liquide. Dans les deux cas, le temps caractéristique de l'ajout est inférieur à une demi-seconde.

IV.3. Prélèvement des échantillons

Des échantillons de suspensions, de volume 60 ml, sont prélevés dans le plan de l'agitateur au moyen d'un tube cylindrique de diamètre 4 mm. Ils sont ensuite filtrés sur Büchner, lavés à l'acétone puis séchés. La poudre ainsi récupérée est pesée avant d'être analysée par microscopie optique ou électronique à balayage.

CHAPITRE 3

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. Caractérisation du réacteur

I.1. Caractérisation hydrodynamique

I.1.1. Introduction

L'hydrodynamique des systèmes solide-liquide en réacteur est complexe. La vitesse minimale de mise en suspension ne garantit pas l'homogénéité de la suspension. Or, les deux techniques de mesure expérimentales utilisées : la turbidité et la conductivité sont sensibles à la concentration locale en particules. Il est donc nécessaire de déterminer cette grandeur en fonction de la vitesse d'agitation et de la relier à la concentration moyenne en particules dans le réacteur.

I.1.2. Profils axiaux dans le réacteur

L'application du modèle unidirectionnel de profil de concentration (équation 1.I.40) nécessite la connaissance du profil axial de vitesse axiale du fluide. La mesure de celui-ci a été réalisée par anémométrie à film chaud. Cette composante de vitesse est mesurée successivement pour trois vitesses d'agitation (400-700 et 1600 tr/min) sur l'axe vertical situé radialement à 46 mm dans le plan situé entre deux chicanes (localisation des sondes turbidimétrique et conductimétrique). Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 3.I.1. A partir de ces mesures de vitesse, on peut calculer les coefficients d'autocorrélation temporelle et en déduire (relation 1.I.33) le profil axial du coefficient de dispersion (figure 3.I.2)

I.1.3. Profils de concentration

I.1.3.1. Résultats expérimentaux

Les profils de concentration à différentes vitesses d'agitation (figure 3.I.3) sont tracés à partir des mesures de turbidité pour deux poudres : les alumines Presi 40 μm et des billes de verre dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.I.1.

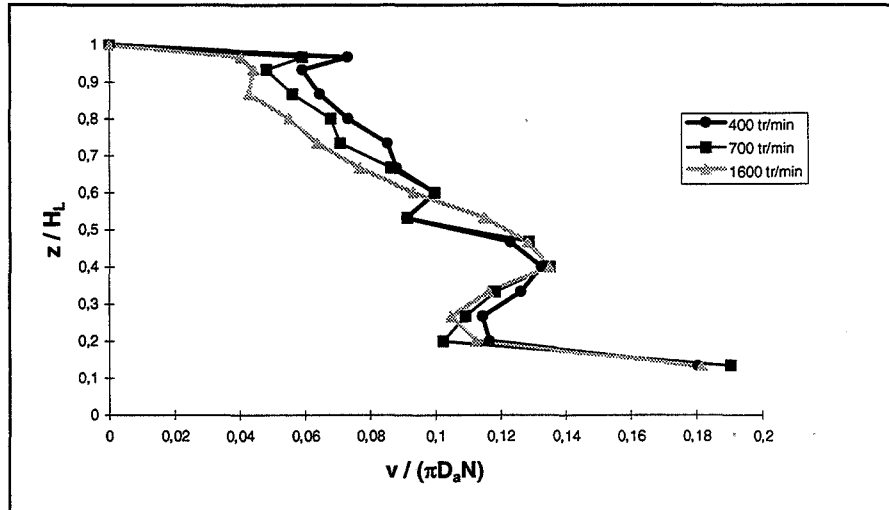


Figure 3.I.1: Profils axiaux des vitesses moyennes axiales $r/R = 0,6$.

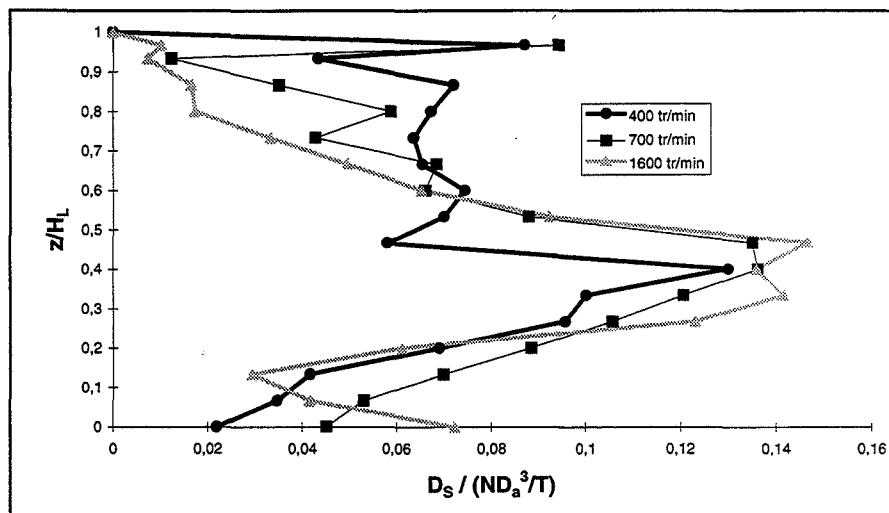
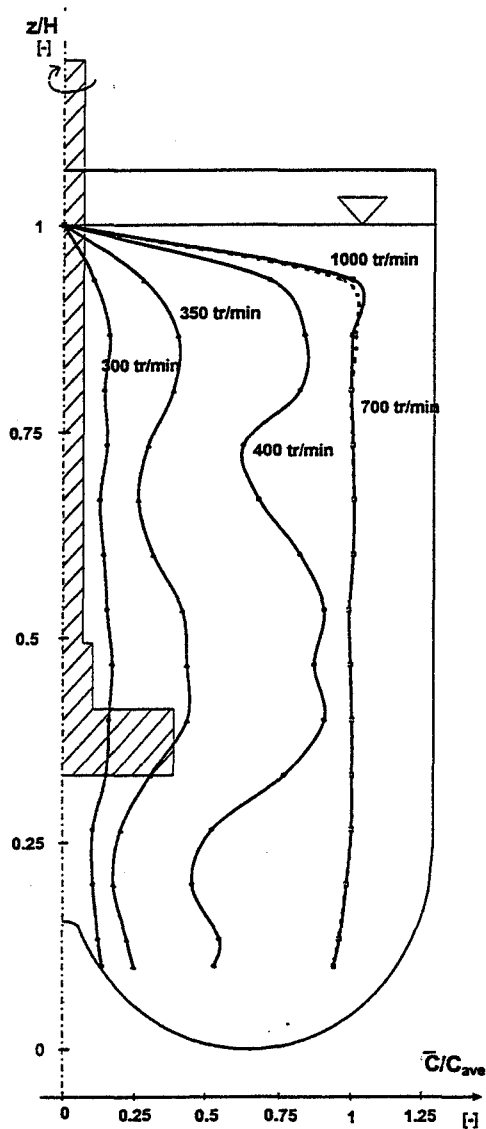


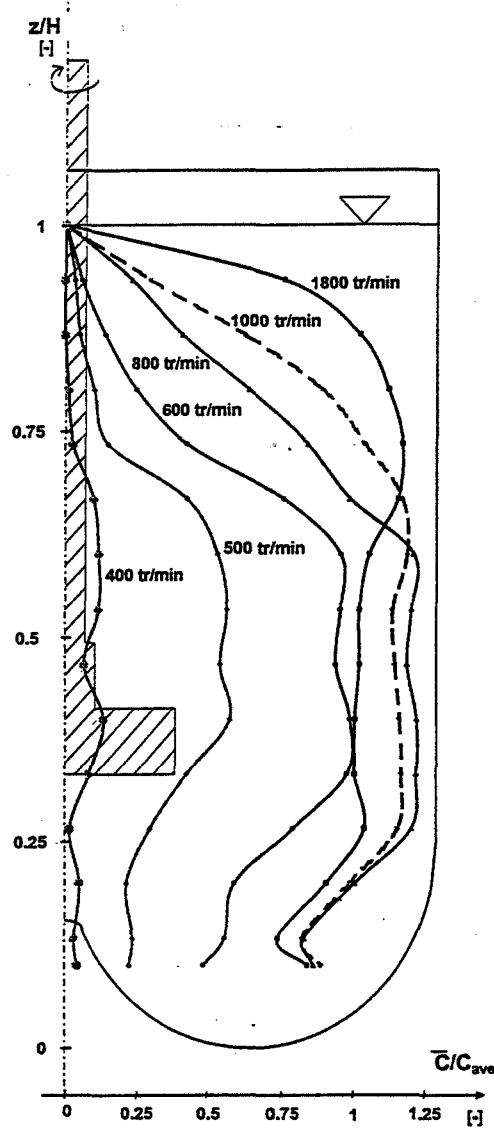
Figure 3.I.2: Profil axial du coefficient de dispersion

	Billes de verre	Presi 40 μ m
densité [kg/m ³]	2680	3980
d _p [μ m]	234	44
fraction volumique	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
vitesse terminale de chute [m/s]	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
vitesse de Zwietering [tr/min]	770	540

Tableau 3.I.1: Caractéristiques physiques des poudres d'alumine et billes de verre



a) billes de verre



b) alumine Presi 40µm

Figure 3.I.3: Profils axiaux de concentration adimensionnés à la position radiale $r/R = 0,6$

On constate que la distribution de particules obtenue pour les billes de verre dans le réacteur n'est pas homogène quelle que soit la vitesse d'agitation. Par contre, pour les poudres Presi 40 µm de vitesse terminale de chute 18 fois plus faible que pour les billes de verre, un profil plat (caractéristique d'une suspension homogène) est obtenu dès la vitesse d'agitation de 700 tr/min.

1.1.3.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs

Les profils obtenus pour les billes de verre sont similaires (figure 3.I.4) à ceux obtenus dans des conditions expérimentales identiques par [MacTaggart, 1993] à partir de l'effet d'obstruction sur des mesures de conductivité pour des fractions volumiques 20 fois plus importantes.

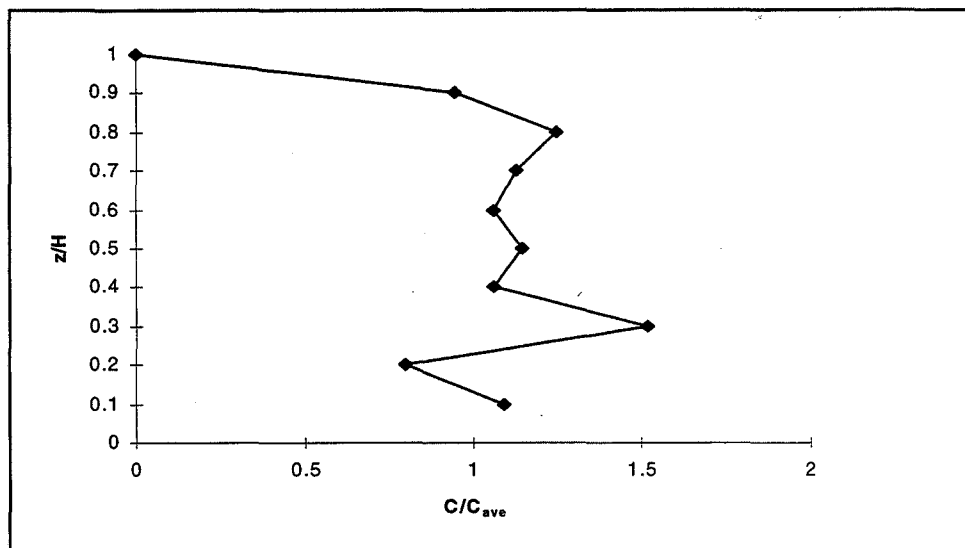
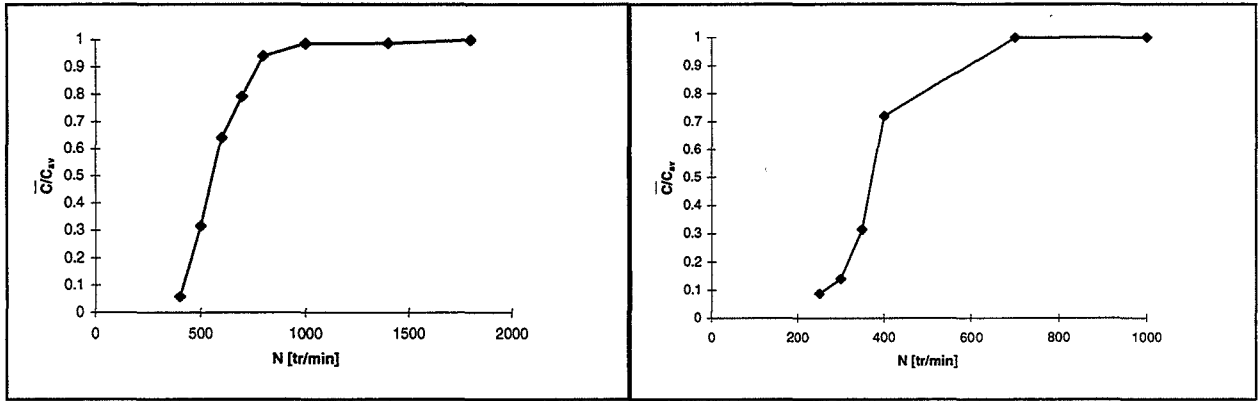


Figure 3.I.4: Profils de concentration à la position radiale $r/R=0,6$ obtenus par [Mac Taggart, 1993] pour des billes de verre de diamètre $255 \mu\text{m}$. avec $\phi = 0,1$, $N=545\text{tr/min}$. $D/T=1/3$.

1.1.3.3. Vitesse de mise en suspension et d'homogénéisation

Les figures 3.I.5-3.I.6, représentant le rapport de la concentration moyenne en particules mises en suspension sur la concentration moyenne en particules dans le réacteur en fonction de la vitesse d'agitation, montrent que même si la suspension homogène pour les billes de verre n'est pas obtenue, la suspension complète est néanmoins assurée. Le tableau 3.I.3 regroupe les vitesses minimales de mise en suspension calculées par le modèle de Zwietering (formule 1.I.26) et celles trouvées expérimentalement. On constate un bon accord entre les deux valeurs. Par la suite, nous appliquerons l'expression de Zwietering afin de toujours travailler au dessus de la vitesse minimale de mise en suspension.



3.I.5) alumine Presi 40 µm

3.I.6) billes de verre

Figure : Concentration en particules mises en suspension en fonction de la vitesse d'agitation.

Origine	N_{ms} [tr/min] Presi 40 µm	N_{ms} [tr/min] Billes de verre	Equation
Zwietering	540	770	1.I 26
expérimentale	600	800	-

Tableau 3.I.3: Vitesse minimale de mise en suspension

1.1.4. Conclusion

Les résultats obtenus permettent de relier les concentrations en particules mesurées localement par turbidité et conductivité (effet d'obstruction) aux grandeurs moyennes dans le réacteur.

1.2. Caractérisation thermique du réacteur

1.2.1. Introduction

Après l'étude hydrodynamique du réacteur, il convient d'en réaliser une caractérisation thermique du fait que les réactions mises en jeu par la suite (dissolution,

crystallisation) ne sont pas athermiques. Pour cela, il est nécessaire de déterminer les deux paramètres caractéristiques du réacteur :

- Γ_R : la capacité calorifique du réacteur et de ses équipements internes,
- U : le coefficient global de transfert de chaleur à la paroi.

1.2.2. Mesures expérimentales

L'étude est réalisée par l'analyse de la réponse du réacteur à une variation brutale en température, celle-ci étant imposée par la dissolution (rapide par rapport au temps de remontée à 20°C de la solution par simple transfert à la paroi) d'une masse connue de chlorure de potassium dans 2,5 litres d'eau Milli Q initialement à 20°C. La chute de température due à la dissolution permet le calcul du coefficient Γ_R et la remontée en température sert ensuite au calcul du coefficient U en fonction de la vitesse d'agitation.

Le coefficient Γ_R est trouvé par l'expression 3.I.4 : la chaleur apportée par la dissolution est intégralement consommée pour l'échauffement du réacteur et de son contenu.

$$\Delta T (\Gamma_R + V\rho C_p) = Q \frac{m}{M} \quad (3.I.4)$$

avec : C_p : capacité calorifique massique de la solution

ΔT : chute de température due à la dissolution du KCl

m : masse de KCl dissoute

Q : chaleur molaire de dissolution dans 2,5 litres (18,52 kJ/mol KCl).

La chute de température mesurée lors de la dissolution de KCl est proportionnelle à la masse de chlorure de potassium dissoute (figure 3.I.10), ce coefficient de proportionnalité $0,0232 \cdot 10^{-3}$ couplé à la formule 3.I.4, permet de calculer le coefficient Γ_R : 271 J/K.

Pour calculer le coefficient de transfert global U , on effectue un bilan thermique appliqué à un réacteur à double enveloppe :

$$UA(T_p - T) = (V\rho C_p + \Gamma_R) \frac{dT}{dt} \quad (3.I.5)$$

Soit :

$$\frac{T - T_p}{T_d - T_p} = \exp[k(t - t_0)] \quad (3.I.6)$$

$$\text{avec : } k = \frac{UA}{V\rho C_p + \Gamma_R} \quad (3.I.7)$$

A : surface d'échange

T_p : température de bain thermostaté (20°C)

T_d : température après dissolution de KCl.

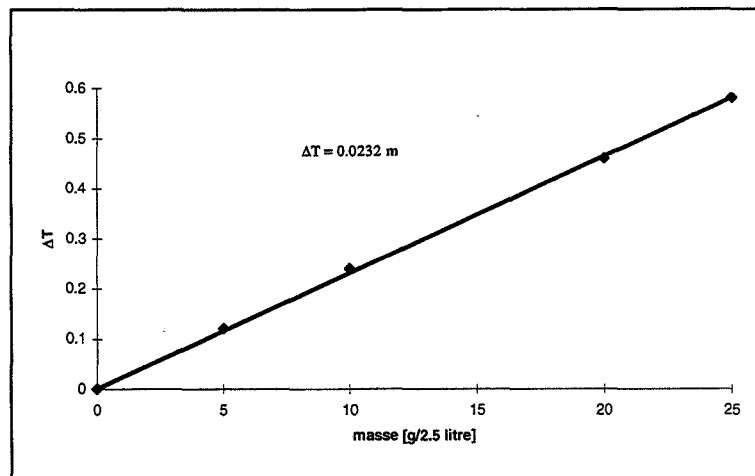


Figure 3.I.10 : Chute de température lors de la dissolution d'une masse m de KCl dans 2,5 litres d'eau.

L'étude de la réponse thermique du système lors de la dissolution montre que la masse de KCl dissoute n'a pas d'influence sur le coefficient de transfert U, contrairement à la vitesse d'agitation (figure 3.I.11) qui favorise légèrement le transfert et permet d'augmenter faiblement la vitesse de rééquilibrage thermique du réacteur.

Ainsi, on peut calculer les paramètres thermiques du réacteur (tableau 3.I.5).

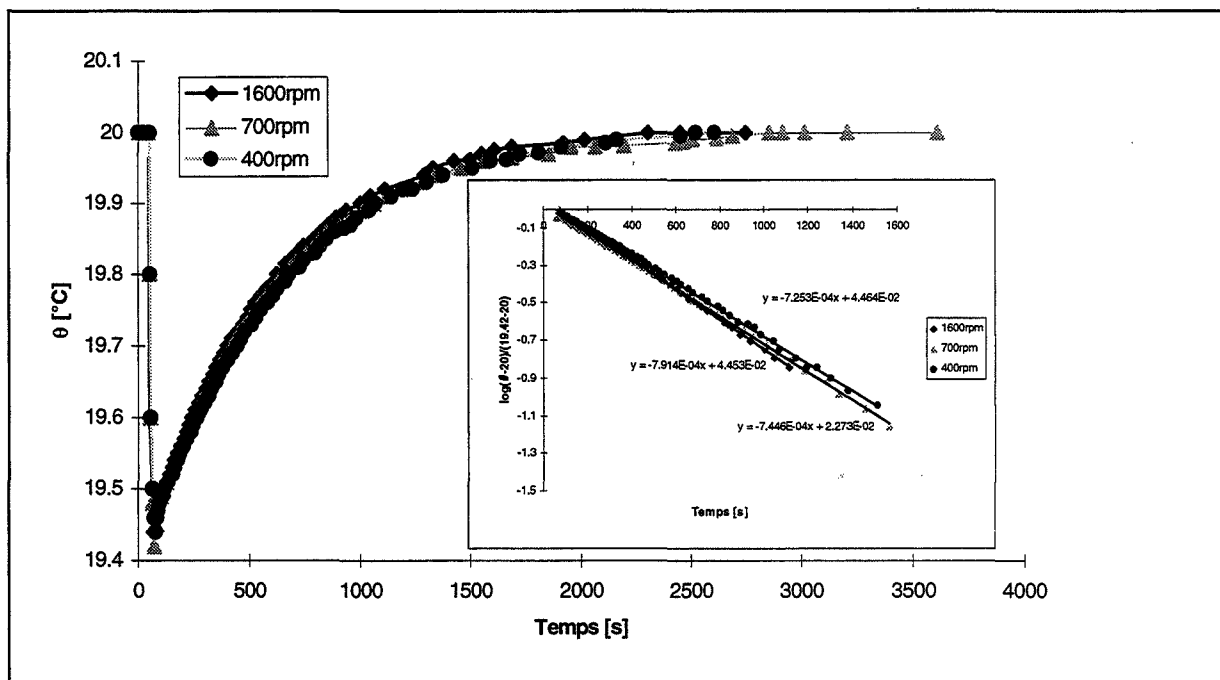


Figure 3.I.11 : Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de transfert à la paroi.

N [tr/min]	k [s ⁻¹]	U [W.m ⁻² .K ⁻¹]
400	16,67.10 ⁻⁴	202,1
700	17,02.10 ⁻⁴	206,3
1600	18,9.10 ⁻⁴	220,5

Tableau 3.I.5 : Coefficients de transfert global en fonction de la vitesse d'agitation.

1.2.3. Modélisation

Pour traduire l'influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert global U, on calcule ce dernier à partir de la relation d'additivité des résistances à la paroi (équation 3.I.8) et de la corrélation de Froment et Bischoff (équation 3.I.9) ; les expériences décrites au chapitre précédent servant à ajuster les paramètres de la corrélation.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{e_p}{\lambda_p} \frac{A_{int}}{A_m} + \frac{1}{h_{ext}} \frac{A_{int}}{A_{ext}} = \frac{1}{h_{int}} + b \quad (3.I.8)$$

Le transfert par convection au niveau de la paroi intérieure du réacteur (coefficient h_{int}) peut être estimé par la corrélation de Froment et Bischoff :

$$Nu_{int} = a Re^{0,65} P_r^{0,33} \left(\frac{H_A}{D_a} \right)^{0,4} \left(\frac{H_L}{D_a} \right)^{-0,56} \quad (3.I.9)$$

avec :

$$Re = \frac{\rho N D_a^2}{\mu} \quad P_r = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad Nu_{int} = \frac{h_{int} T_R}{\lambda}$$

N en s^{-1} .

avec les caractéristiques à 20°C (tableau 3.I.6) et la géométrie du réacteur (tableau 3.I.7) on obtient l'équation 3.I.10.

μ [Pa.s ⁻¹]	C_p [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	ρ [kg.m ⁻³]	P_r [-]
$1,0026.10^{-3}$	4,182	$599,6.10^{-3}$	998,3	6,99

Tableau 3.I.6 : Grandeurs physiques à 20°C.

[]	H_A	H_L	D_a
cm	5	15	4,5

Tableau 3.I.7 : Caractéristiques géométriques du réacteur.

$$Nu_{int} = 142.a.N^{0,65} \quad (3.I.10)$$

d'où :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{567,4.a.N^{0,65}} + b \quad (3.I.11)$$

En traçant $1/U$ en fonction de $N^{0,65}$, on obtient :

$$a = 0,74$$

$$b = 4,310^{-3}$$

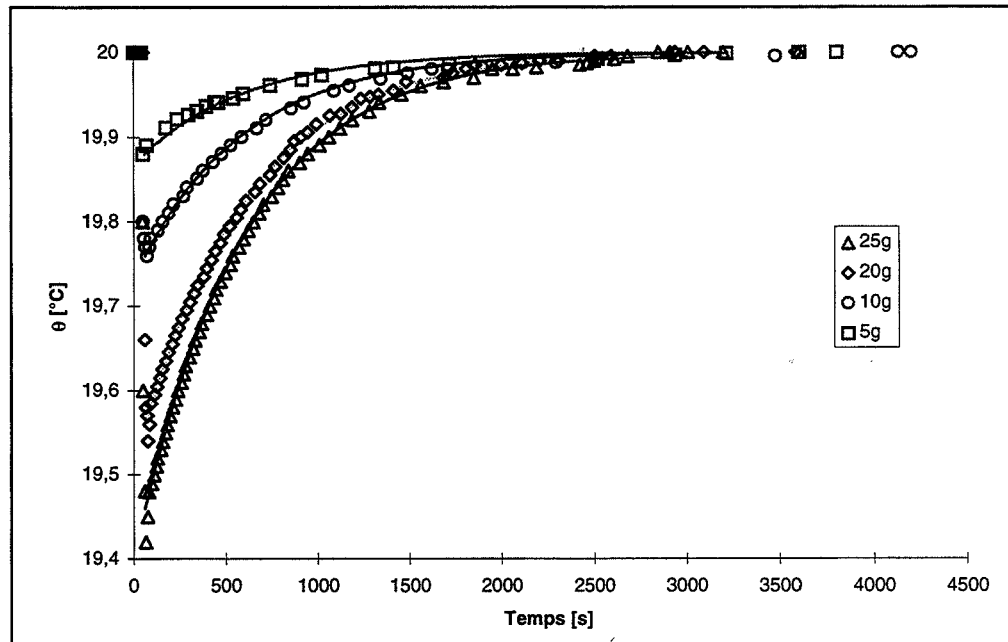


Figure 3.I.12 : Comparaison des courbes de remontée en température prédites (trait continu) et mesurées (points) pour différentes masse de KCl dissoute dans 2,5 litres d'eau initialement à 20°C.

En utilisant le modèle de transfert à la paroi (équation 3.I.5) avec pour le calcul du coefficient global de transfert U l'équation 3.I.11, on constate (figure 3.I.12) que l'on obtient une bonne représentation des courbes de remontée en température.

1.2.4. Conclusion

La loi de transfert thermique à la paroi s'écrit :

$$\frac{T - T_p}{T_d - T_p} = \exp \left[\frac{UA}{V\rho C_p + \Gamma_R} (t - t_0) \right] \quad (3.I.12)$$

avec :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + 4,3 \cdot 10^{-3} \quad (3.I.13)$$

$$\text{Nu}_{\text{int}} = 0,74 \text{Re}^{0,65} \text{Pr}^{0,33} \left(\frac{H_A}{D_a} \right)^{0,4} \left(\frac{H_L}{D_a} \right)^{-0,56} \quad (3.I.14)$$

Le modèle de transfert à la paroi décrit ci dessus (relation 3.I.12 à 3.I.14), en utilisant les valeurs des paramètres physiques regroupées dans le tableau 3.I.8., permettra de traduire, lors de la dissolution du chlorure de potassium dans des solutions concentrées de chlorure d'ammonium, la remontée en température due aux transferts à la paroi.

C_p [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	ρ [kg.m ⁻³]	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	μ [Pa.s]	Pr [-]	Re [-]	U [W.m ⁻² .K ⁻¹]
3,135	1074	599.10 ⁻³	1.10 ⁻³	5,234	57996	217,6

Tableau 3.I.8 : Grandeurs physiques caractérisant les solutions saturées de chlorure d'ammonium à 20°C, N = 1600 tr/min.

II. Mesure de concentration par conductivité

II.1. Introduction

L'étude expérimentale de la relation entre concentration et conductivité a été réalisée dans un réacteur de volume 310 ml, géométriquement identique au réacteur décrit sur le schéma 2.I.1, agité à 700 tr/min.

Dans un premier temps, on a mesuré la conductivité en fonction de la concentration en NH₄Cl dissous pour quatre températures (15, 20, 25, 30°C) et vérifié la répétabilité des mesures ainsi que l'accord entre les solubilités expérimentales et celles tabulées.

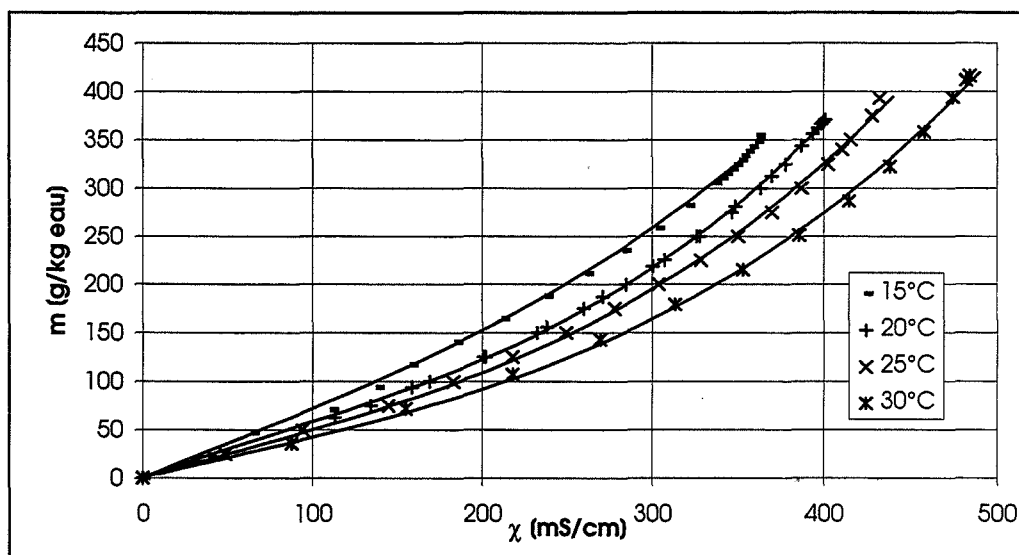


Figure 3.II.1 : Courbes de conductivité en fonction de la molalité en chlorure d'ammonium pour les températures 15, 20, 25 et 30°C.

II.2. Relation entre conductivité et concentration

La conductivité χ peut être calculée par l'expression : $\chi = \Lambda.C$ en appliquant la relation 1.II.95 pour le calcul de la conductivité équivalente Λ . Un ajustement des conductivités mesurées en fonction de la concentration fournit la valeur 3,6 Å pour le rayon ionique a .

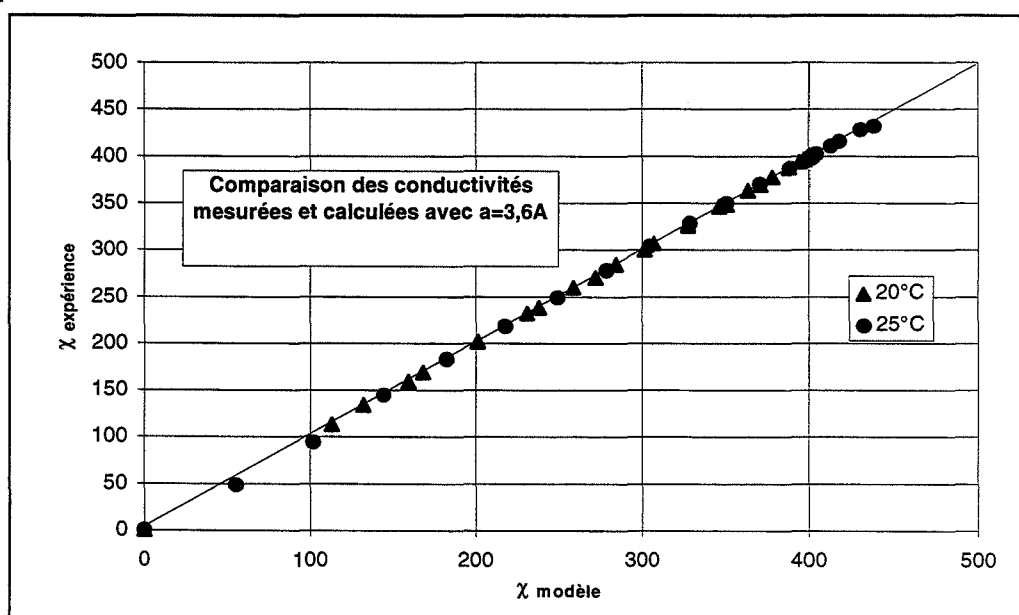


Figure 3.II.2 : Comparaison entre les conductivités mesurées et celles calculées par la formule de Wishaw (1.II.95) avec $a = 3,6 \text{ Å}$.

Wishaw trouve un diamètre ionique de 4,35 Å pour l'ajustement de ses résultats expérimentaux à 25°C. Mais la valeur de 3,6 Å obtenue est plus proche de la valeur de 3,75 Å proposée par [Robinson et coll., 1959] pour le calcul du coefficient d'activité.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sous agitation (700 tr/min). Or, comme le montre la figure 3.II.3 représentant la différence de conductivité mesurée sans agitation et avec agitation pour différentes concentrations en chlorure d'ammonium, la vitesse d'agitation a une influence non négligeable sur la valeur de la conductivité mesurée. La différence observée est une fonction croissante de la concentration. Or, on constate par calcul que la différence entre le modèle de Wishaw (formule 1.II.95) pour $a = 4,35 \text{ \AA}$ et à $3,6 \text{ \AA}$ augmente avec la concentration. Si on trace (figure 3.II.4), en fonction de la molalité en chlorure d'ammonium, la différence entre la conductivité calculée par le modèle de Wishaw pour $a = 4,35 \text{ \AA}$ et pour $a = 3,6 \text{ \AA}$ et qu'on la compare à la différence entre la conductivité mesurée expérimentalement sans agitation et avec agitation ($N > 250 \text{ tr/min}$), on constate que la différence entre le rayon ionique proposé par Wishaw ($a = 4,35 \text{ \AA}$) et celui correspondant à nos mesures ($a = 3,6 \text{ \AA}$), pour le calcul de la conductivité, est explicable par le fait que nos mesures ont été effectuées sous agitation.

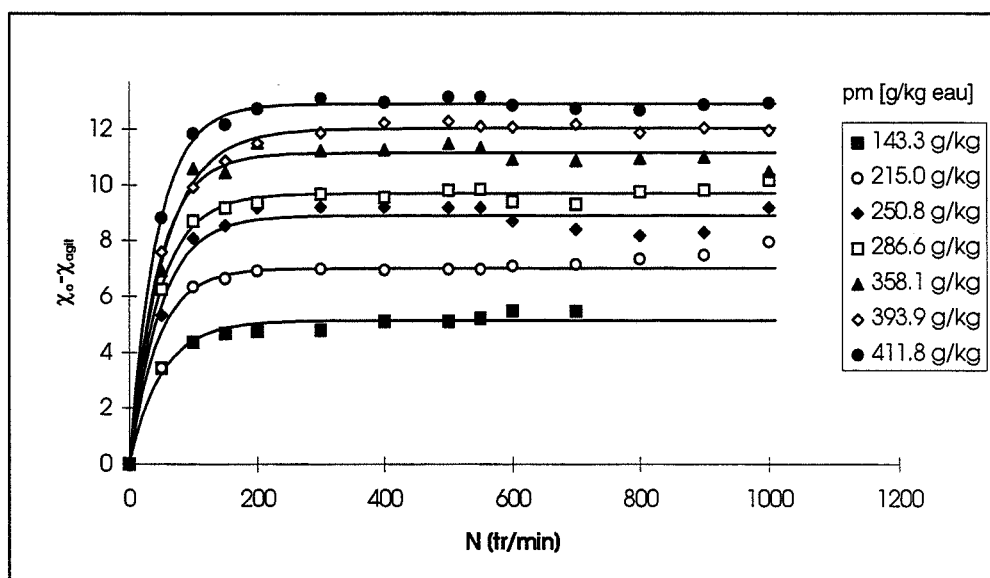


Figure 3.II.3 : Etude de l'influence de la vitesse d'agitation sur les mesures de conductivité pour différentes concentrations en chlorure d'ammonium.

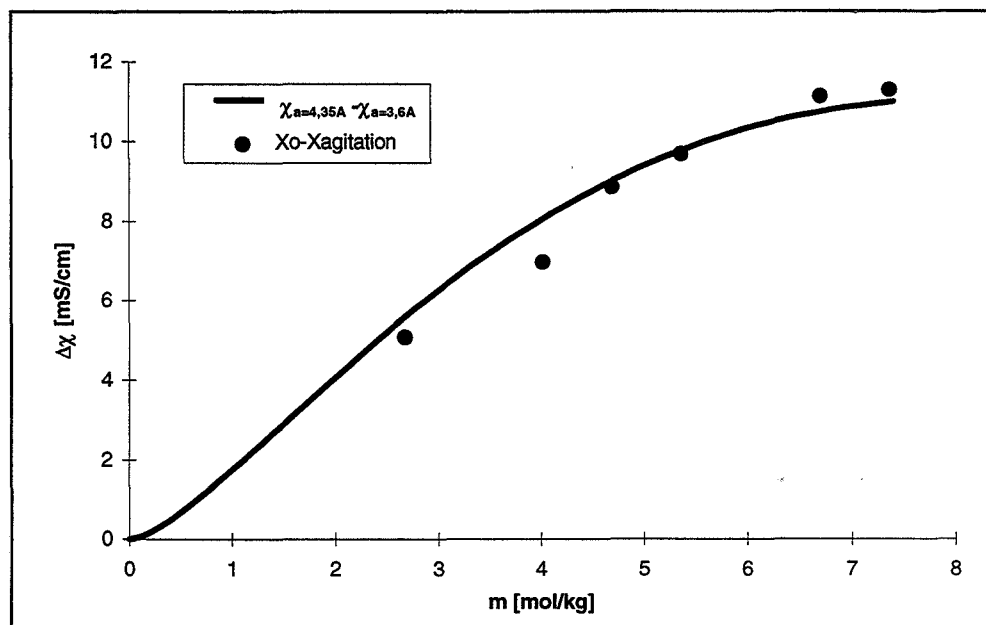


Figure 3.II.4 : Comparaison de la différence de conductivité théorique entre le modèle $\chi_{a=4,35 \text{ \AA}}$ et $\chi_{a=3,6 \text{ \AA}}$ et la différence de conductivité avec et sans agitation.

Dans la suite, les mesures de conductivité sont réalisées sous agitation ($N \geq 400$ tr/min) assurant ainsi un écart de conductivité dû à l'agitation constant pour une concentration donnée. Le passage conductivité - concentration sera effectué par l'expression de Wishaw (1.II.95) avec $a = 3,6 \text{ \AA}$, tenant ainsi compte de l'agitation.

II.3. Etude de l'effet d'obstruction

Pour étudier ce phénomène, il est nécessaire d'introduire dans le réacteur des fractions volumiques connues de solide insoluble (pour ne pas modifier la conductivité par apport ou disparition de porteurs de charge).

Le choix s'est porté sur des billes de verre préalablement lavées à l'alcool puis séchées et sur de la poudre d'alumine Presi 40 μm . Le solide est injecté dans des solutions de chlorure d'ammonium pour assurer une valeur de conductivité initiale non nulle.

Si on trace le rapport de la différence de conductivité avec et sans particules sur la conductivité sans particules $(\chi - \chi_0)/\chi_0$ en fonction de la fraction volumique en solide

introduite dans le réacteur (figure 3.II.5), on constate l'obtention d'une loi linéaire, dont le coefficient directeur est égal à -1,5, valeur fournie par la théorie de l'effet d'obstruction (relation 2.III.8).

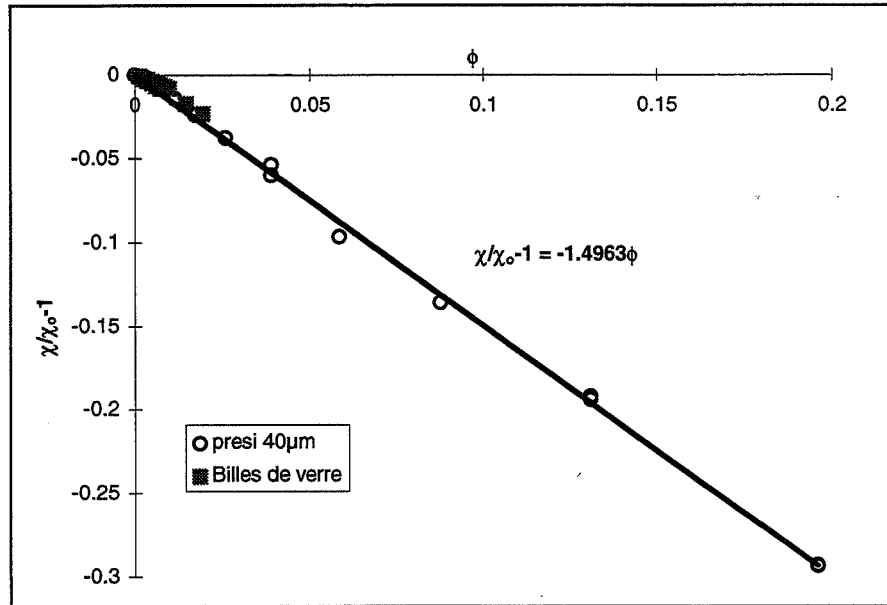


Figure 3.II.5 : Vérification expérimentale de la loi d'effet d'obstruction sur la conductivité.

II.4. Influence de la température

Des expériences ont été réalisées, à plusieurs concentrations au voisinage de la concentration de saturation en chlorure d'ammonium à 20°C, pour étudier l'influence de la température sur la conductivité. Dans la gamme de concentration considérée [360 à 380 g / kg eau], pour des températures comprises entre 15 et 25°C, la conductivité pour une concentration donnée évolue linéairement avec la température selon la loi 3.II.1.

$$\chi - \chi_{20^\circ\text{C}} = 4,832(\theta - 20) \quad (3.II.1)$$

avec θ en °C.

χ en mS.cm⁻¹.

II.5. Influence de la dissolution de KCl sur la conductivité

Dans les expériences décrites au chapitre 3.III, la cristallisation du chlorure d'ammonium est provoquée par la dissolution de chlorure de potassium solide dans des solutions concentrées de NH_4Cl . La concentration de la solution est suivie par conductivité, il est donc nécessaire de connaître l'influence de l'apport d'ions K^+ et Cl^- sur cette grandeur et de pouvoir en déduire la concentration en chlorure d'ammonium. Les expériences ont donc consisté à dissoudre des quantités connues de KCl dans des solutions sursaturées de NH_4Cl et d'étudier la conductivité finale ainsi obtenue. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.II.6. La conductivité équivalente ionique des ions NH_4^+ et K^+ étant identique entre 15 et 25°C ainsi que le rayon ionique ($a_{\text{KCl}} = 3,63 \text{ \AA}$), on calculera la conductivité de la solution de NH_4Cl et KCl par la formule de Wishaw (équation 1.II.95) avec comme concentration totale, la somme des concentrations en NH_4Cl et KCl. On constate sur la figure 3.II.6 que cette approximation traduit de façon correcte les résultats obtenus expérimentalement.

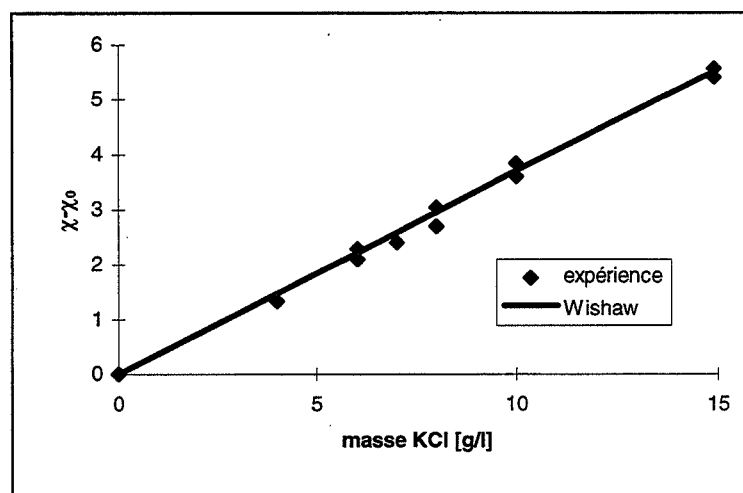


Figure 3.II.6 : Comparaison de la conductivité mesurée lors de la dissolution de KCl à celle calculée par le modèle de Wishaw (équation 1.II.95)

II.6. Conclusion

L'étude expérimentale de la conductivité a montré l'influence de l'agitation et de la présence de particules solides sur les mesures de conductivité. L'effet de ces deux paramètres a pu être quantifié : il sera pris en compte par la suite grâce à l'équation de Wishaw (1.II.95)

avec un rayon ionique de 3,6 Å pour tenir compte de l'agitation et par l'équation 2.II.8 pour tenir compte de l'effet d'obstruction.

III. Comportement du chlorure d'ammonium dans différents milieux liquides

III.1. Comportement dans différents milieux liquides non solvant

Nous avons étudié le comportement d'une poudre tamisée [50-80 µm] de chlorure d'ammonium dans trois milieux liquide : l'acétone, le toluène et le n-heptane, dans lesquels le chlorure d'ammonium n'est pas soluble. Le but de cette étude est l'évaluation des capacités de la poudre de NH₄Cl à subir l'agrégation.

L'évolution temporelle de la distribution granulométrique est suivie par turbidimétrie sauf dans le cas de l'acétone pour laquelle l'observation est simplement visuelle, car ce solvant attaque les joints se situant entre les lentilles et le corps de la sonde turbidimétrique, ainsi que les gaines des fibres optiques. On constate que la formation d'agrégats est très lente dans le toluène et l'acétone (visuellement, on remarque une chute de la turbidité de la suspension dans la partie haute du réacteur explicable par l'incapacité du système d'agitation de maintenir en suspension de grosses particules). Ces deux solvants seront donc utilisés pour réaliser les analyses granulométriques des poudres de NH₄Cl par diffraction laser.

Dans le n-heptane, l'agrégation à la même vitesse d'agitation (350 tr/min) et pour la même masse de poudre (3 g/litre de liquide) est beaucoup plus rapide que dans le toluène (figure 3.III.1). La vitesse d'agrégation dépend fortement de la masse de poudre injectée à vitesse d'agitation constante (350 tr/min). Si on trace l'inverse de la turbidité τ en fonction du temps (figure 3.III.2) pour deux valeurs de la masse initiale, on trouve deux droites parallèles. Cela prouve que la dynamique d'agrégation obéit à la loi 3.III.1.

$$\frac{dN_p}{dt} \propto N_p^2 \quad (3.III.1)$$

avec $\tau \propto N_p$

τ : la turbidité

N_p : le nombre de particules par unité de volume de suspension.

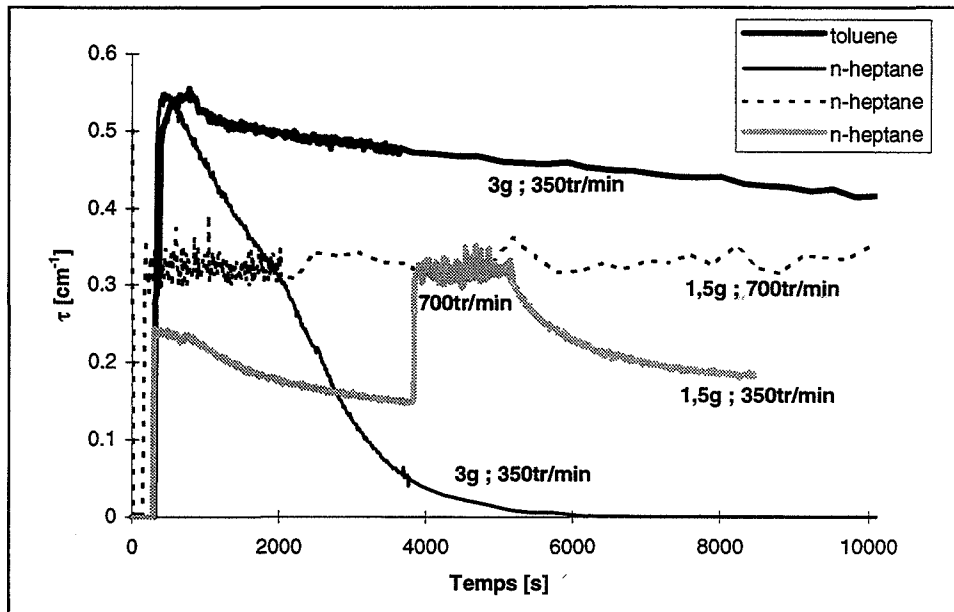


Figure 3.III.1 : Etude de l'agrégation de poudre tamisée [50-80 μm] de chlorure d'ammonium dans le toluène et le n-heptane.

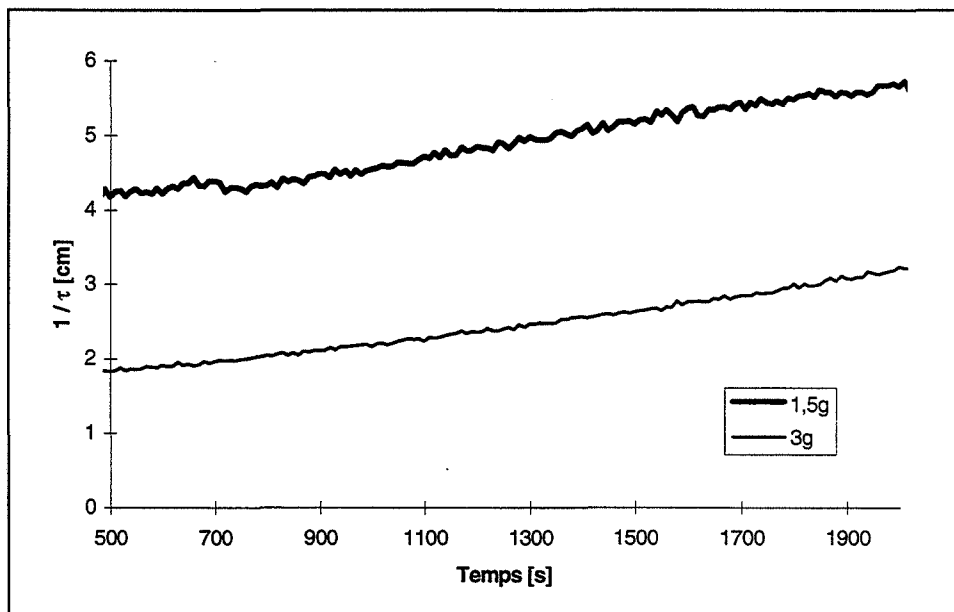


Figure 3.III.2 : Vérification de la loi $\frac{dN_p}{dt} \propto N_p^2$ (avec $\tau \propto N_p$) pour des masses initiales de à 1,5 g et 3 g par litre de n-heptane.

Le phénomène d'agrégation dépend aussi de la vitesse d'agitation à masse de poudre constante (1,5 g par litre de liquide). La vitesse d'agrégation non négligeable à 350 tr/min semble nulle à la vitesse d'agitation de 700 tr/min. La réversibilité du phénomène d'agrégation est observable lors du passage de 350 à 700 tr/min, ce qui traduit la fragilité des agrégats formés dans un solvant non aqueux.

III.2. La dissolution

III.2.1. Introduction

L'étude expérimentale, présentée ci-après, porte sur la cinétique de dissolution de chlorure d'ammonium dans des solutions sous-saturées de chlorure d'ammonium en réacteur agité, thermorégulé à 20°C. Toutes les expériences sont menées sur des quantités de solide inférieures à celle nécessaire pour obtenir la saturation ; par conséquent, dans tous les cas la dissolution est totale. L'influence de trois paramètres a été étudiée : la vitesse d'agitation, la granulométrie des échantillons (obtenus par tamisage) et la masse initiale de produit.

III.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

L'étape fixant la vitesse de dissolution étant le plus souvent la diffusion du soluté, les conditions hydrodynamiques sont importantes [Nienow, 1969].

On se placera à une vitesse d'agitation telle que les cristaux soient en suspension, quelle que soit leur taille. En appliquant le critère de Zwietering-Raghava Rao (équations 1.II.26 et 1.II.27), on obtient une vitesse d'agitation inférieure à 350 tr/min pour des particules de diamètre 300 μm . La vitesse d'agitation minimale utilisée par la suite sera de 350 tr/min.

Des échantillons de masse 3,75 g et 5 g de NH_4Cl par litre de solution et de granulométrie constante ([50-80 μm]) sont dissous (injection de la poudre à $t = 900$ s) dans le réacteur à différentes vitesses d'agitation. L'évolution est suivie par conductimétrie et turbidimétrie. Quatre concentrations initiales en NH_4Cl ont été considérées : 186,4-335,5-343 et 365,3 g/kg eau, les saturations correspondantes sont regroupées dans le tableau 3.III.1.

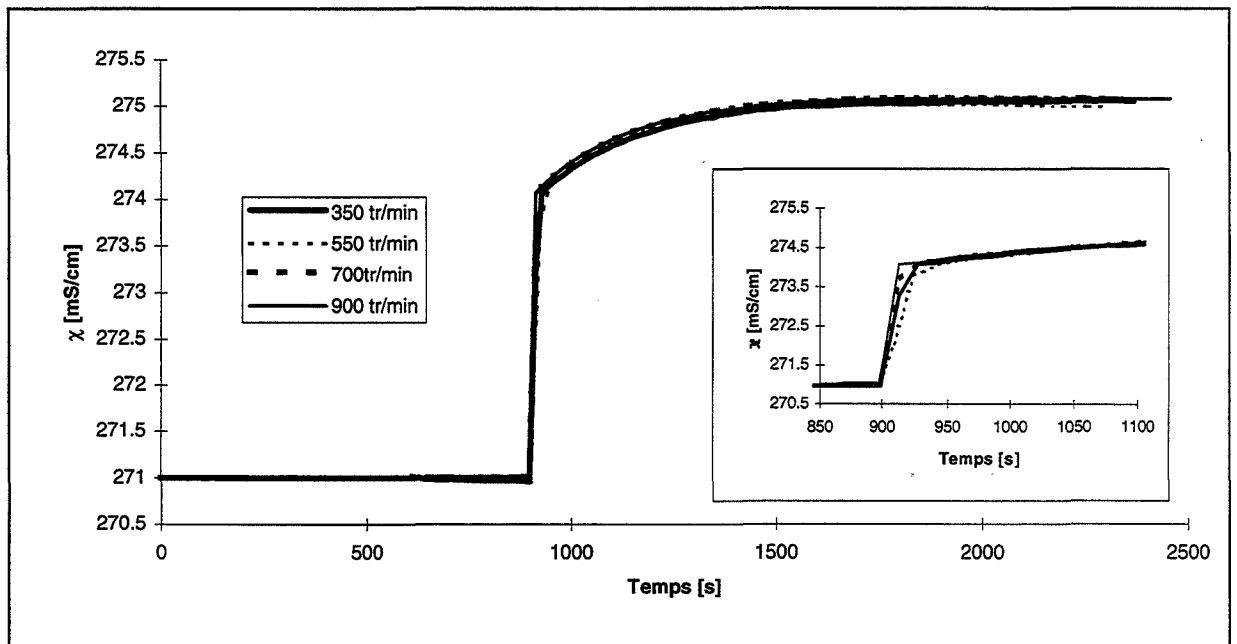


Figure 3.III.3 : Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de dissolution d'un échantillon [50-80 μm] de masse 3,75 g par litre de solution de NH_4Cl de concentration initiale 186,4 g/kg eau.

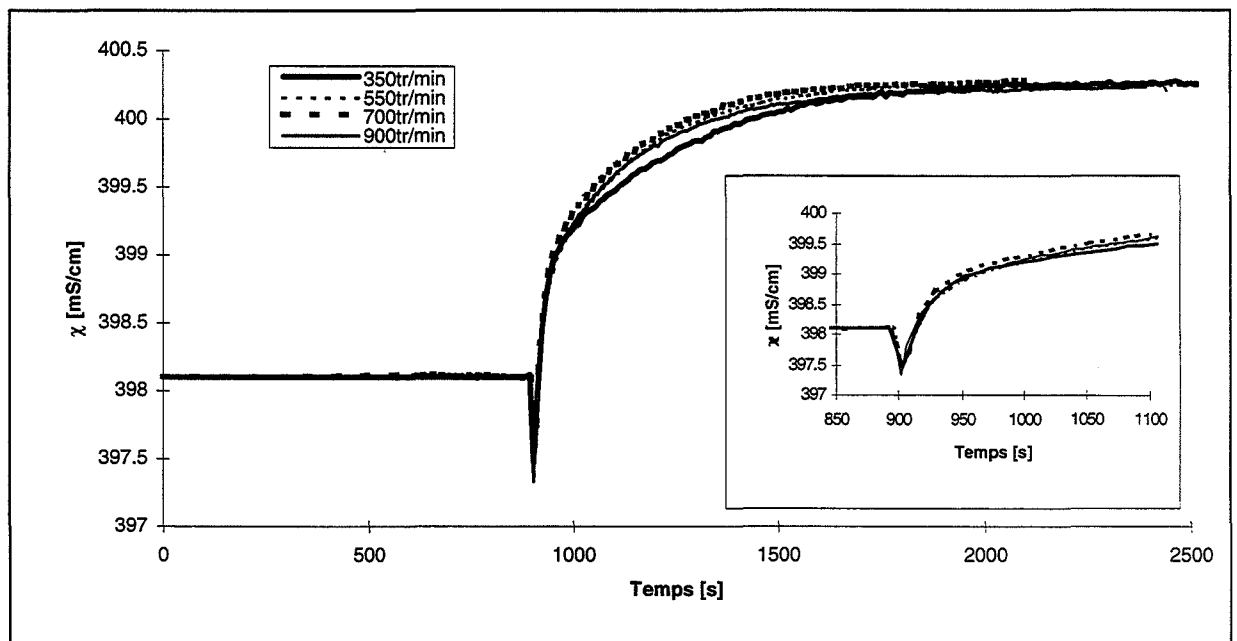


Figure 3.III.4 :Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de dissolution d'un échantillon [50-80 μm] de masse 3,75 g par litre de solution de NH_4Cl de concentration initiale 365,3 g/kg eau.

	186,4 g/kg eau	335,5 g/kg eau	343,0 g/kg eau	365,3 g/kg eau
0 g / litre	0,5029	0,9002	0,9201	0,9797
3,75 g / litre	0,5161	0,9129	0,9329	0,9928
5 g / litre	0,5205	0,9170	0,9372	0,9970

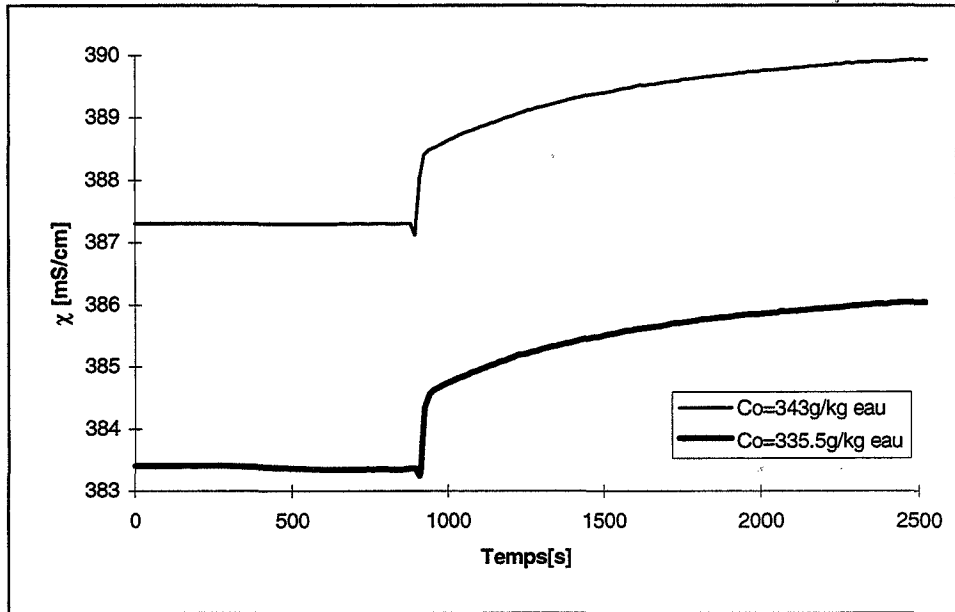
Tableau 3.III.1 : Rapport de sursaturation S en fonction de la concentration initiale et de la masse dissoute

On constate que la dissolution pour la concentration initiale de 186,4 g NH_4Cl /kg eau (figure 3.III.3) est très rapide (25 s) et que la cinétique de dissolution est très peu influencée par la vitesse d'agitation.

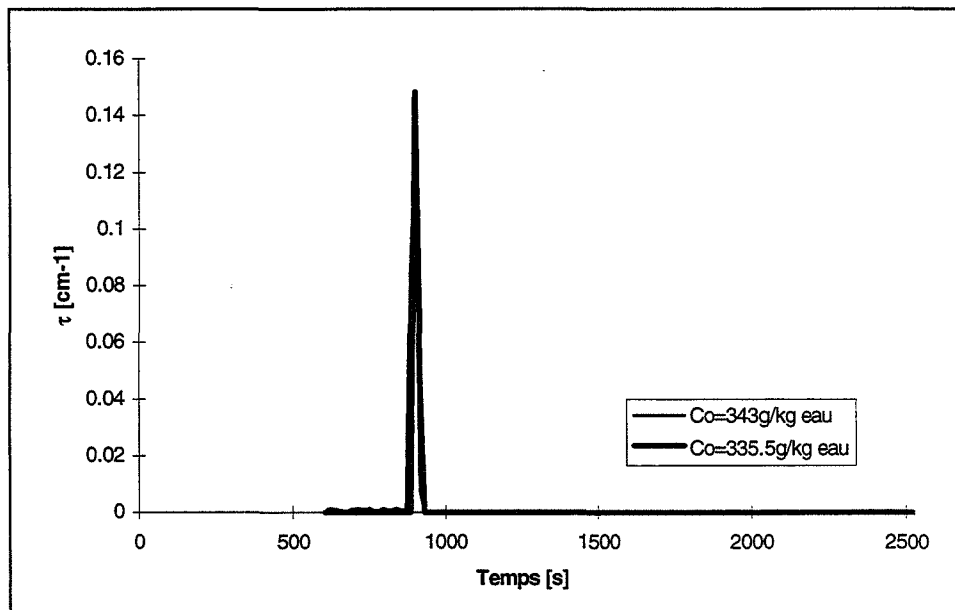
La comparaison des courbes de conductivité et de turbidité (figure 3.III.5 a et b), pour les expériences réalisées à la concentration initiale de 335,5 g et 343 g par kg d'eau, montre que la dissolution est très rapide (pic de turbidité correspondant au brusque saut de conductivité, l'effet d'obstruction au moment de l'introduction de la poudre de NH_4Cl est à peine visible) et que la lente remontée du signal de conductivité ne traduit pas la dissolution mais le rééquilibrage thermique de la solution, la dissolution de NH_4Cl étant endothermique.

Pour la concentration initiale de 365,3 g NH_4Cl /kg eau, la dissolution est plus lente et dépend fortement de la vitesse d'agitation (figure 3.III.4 et 3.III.6) : pour 350 tr/min, il faut attendre 10000 s pour voir disparaître tous les cristaux. Le signal de turbidité présente une forme caractéristique décomposable en quatre étapes :

- * le pic de turbidité correspondant à l'ajout de la poudre de NH_4Cl ($t = 900$ s) ;
- * la brusque décroissance due à la chute du nombre de particules causée par la dissolution des fines ;
- * puis, la dissolution augmente le nombre de petites particules résiduelles qui, ayant un coefficient d'efficacité de diffusion de lumière plus grand que les grosses particules, sont responsables de la remontée du signal de turbidité ;
- * la quatrième étape est la fin de la dissolution caractérisée par une lente décroissance du signal de turbidité jusqu'à la valeur zéro.



a : Courbes de conductivité.



b : Courbes de turbidité.

Figure 3.III.5 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dissolution de 5 g NH_4Cl [50-80 μm] par litre de solution de chlorure d'ammonium. $N = 550$ tr/min.

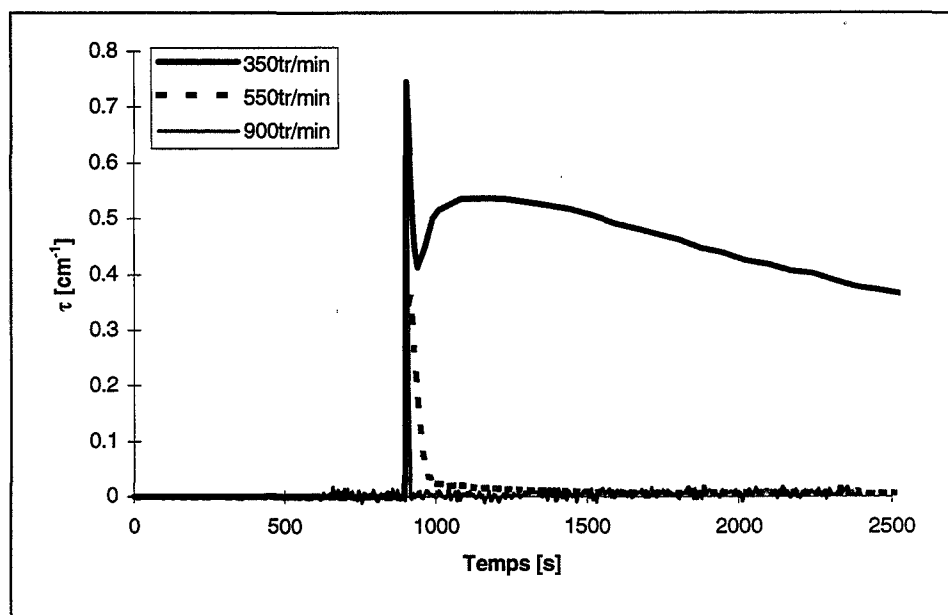


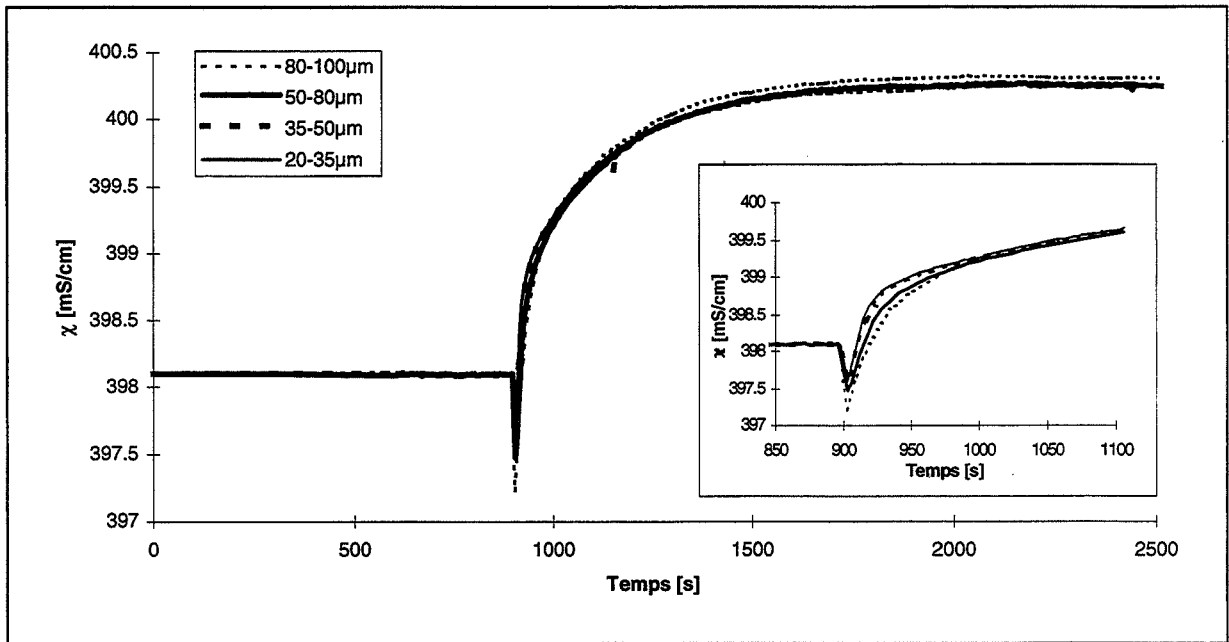
Figure 3.III.6 : Forme des courbes de turbidité lors de la dissolution de 3,75 g NH_4Cl [50-80 μm] par litre de solution de NH_4Cl de concentration initiale 365,3 g/kg.

III.2.3. Influence de la granulométrie sur la cinétique de dissolution

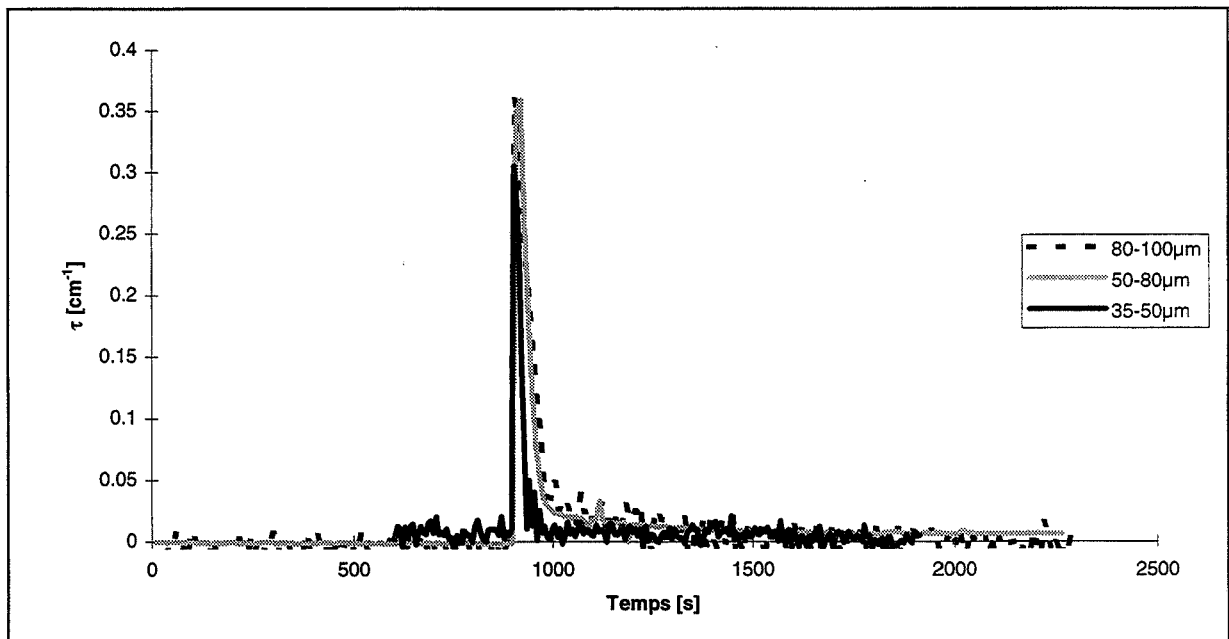
Des échantillons de masse 3,75 g par litre de solution de NH_4Cl , de concentration 365,3 g/kg eau, de granulométrie [80-100 μm], [50-80 μm], [35-50 μm] et [20-35 μm] ont été utilisés. On constate sur les courbes de conductivité et de turbidité (figure 3.III.7) que la cinétique de dissolution est plus lente lorsque la taille des cristaux augmente.

III.2.4. Influence de la masse dissoute

Des échantillons de granulométrie donnée [50-80 μm], de masses connues et différentes sont dissous dans des solutions de NH_4Cl de concentration 365,3 g/kg eau. La saturation correspondante est donnée dans le tableau 3.III.2.

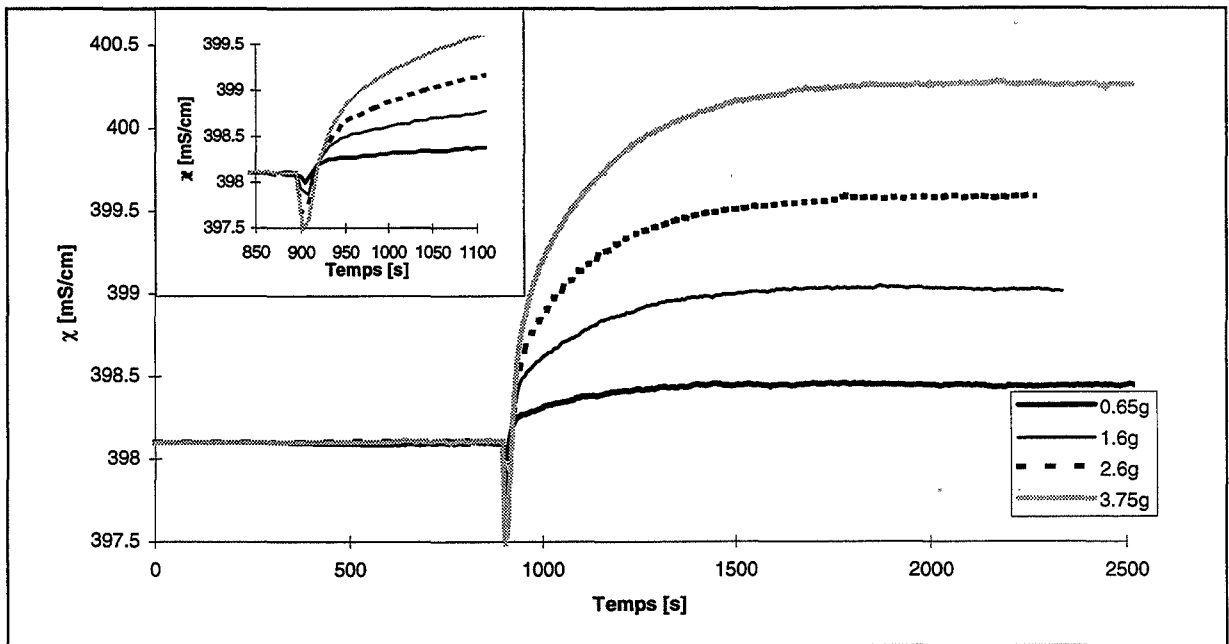


a : Conductivité.

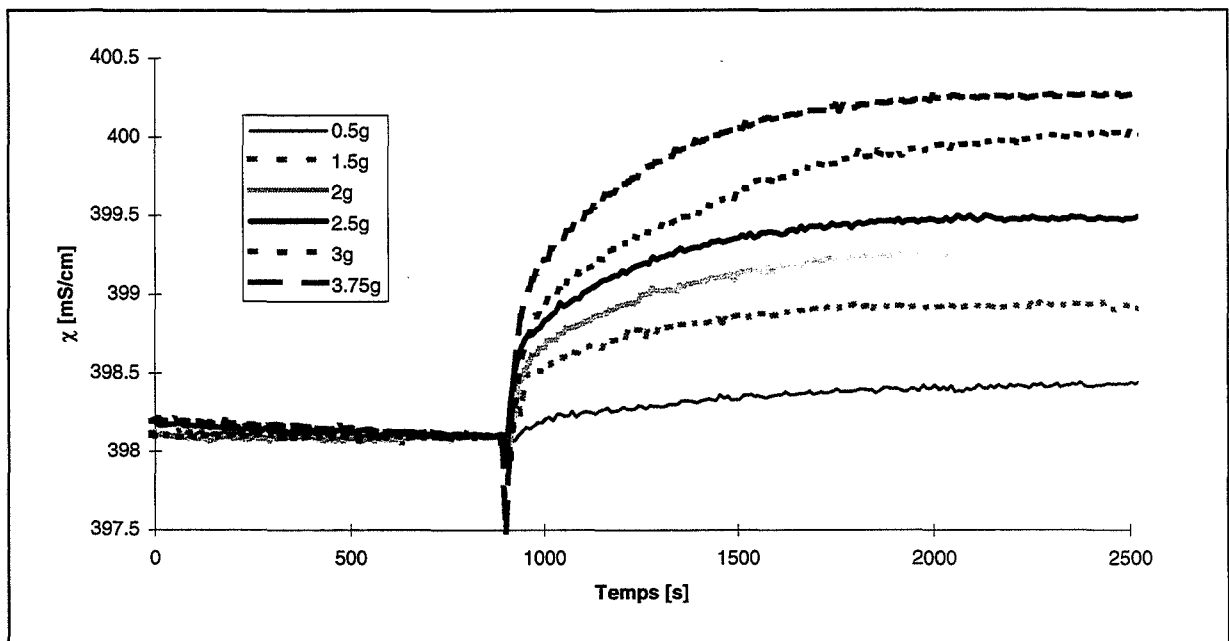


b : Turbidité.

Figure 3.III.7 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de dissolution d'un échantillon de masse 3,75 g par litre de solution de NH_4Cl de concentration 365,3 g/kg eau. $N = 550$ tr/min.



a : N = 550 tr/min.



b : N = 350 tr/min.

Figure 3.III.8 : Influence de la masse dissoute sur la cinétique de dissolution d'un échantillon [50-80 μm] par litre de solution de NH_4Cl de concentration 365,3 g/kg eau.

m [g/l]	0	0,5	0,65	1,5	1,6	2	2,5	2,6	3	3,75
S	0,9797	0,9816	0,9822	0,9851	0,9854	0,9868	0,9885	0,9888	0,9902	0,9928

Tableau 3.III.2 : Rapport de sursaturation S en fonction de la masse dissoute dans un litre de solution de NH₄Cl de concentration initiale 365,3 g/kg.

L'étude a été réalisée à deux vitesses d'agitation 550 et 350 tr/min. On constate (figure 3.III.8) que la dissolution pour la vitesse d'agitation de 550 tr/min est très rapide (25 s). On constate sur les courbes de turbidité pour 350 tr/min (figure 3.III.9) une transition pour la masse de 2 g de NH₄Cl dissous par litre de solution ; la durée de dissolution passant de 25 à plusieurs milliers de secondes. Ce comportement n'est pas visible au niveau de la conductivité (figure 3.III.8), les deux expériences à 2 g donnant une évolution de la conductivité en fonction du temps similaire et les courbes de conductivité obtenues pour des masses supérieures à 2 g ne présentent aucun retard.

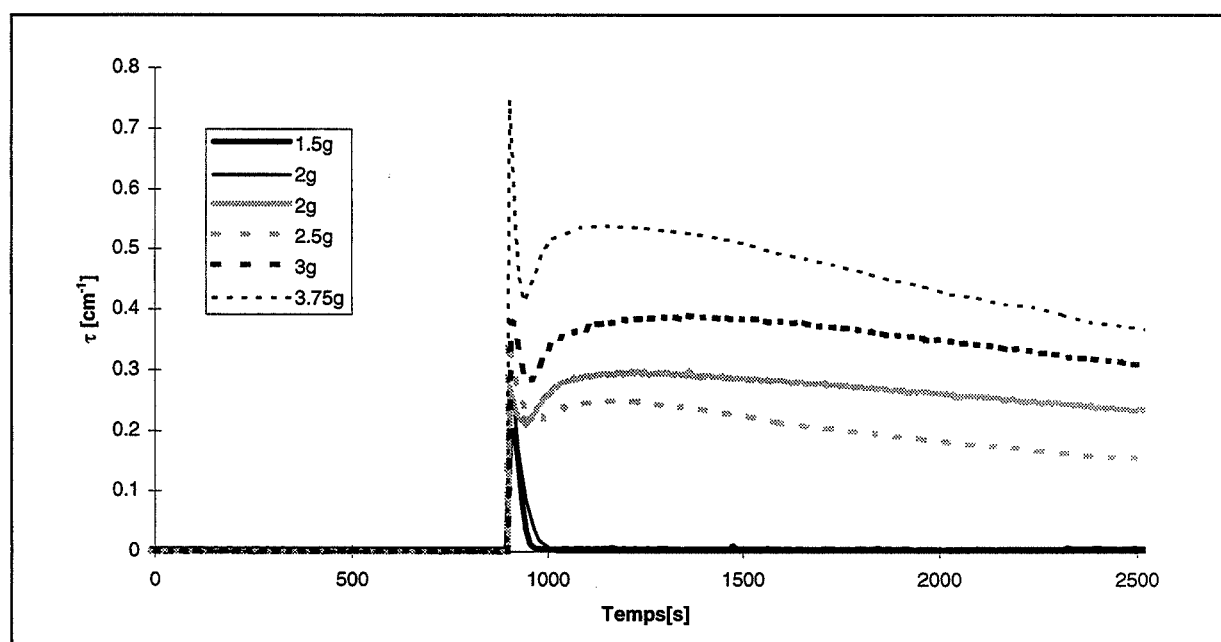


Figure 3.III.9 : Influence de la masse dissoute sur la cinétique de dissolution d'un échantillon [50-80 µm] par litre de solution de NH₄Cl de concentration 365,3 g/kg eau. N = 350 tr/min.

III.2.5. Bilans et conclusion

On retrouve les résultats classique concernant la dissolution gouvernée par la diffusion :

Vitesse de dissolution	Influence de la concentration initiale	Influence de la taille des cristaux	Influence de la vitesse d'agitation
↘	C_0 ↗	d_p ↗	N ↘

Tableau 3.III.3 : Comportement de la vitesse de dissolution selon celui des paramètres expérimentaux.

Si on adopte comme loi de dissolution celle indiquée par la théorie de [Nernst, 1904] :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta} (C_{\text{sat}} - C) \quad (3.III.2)$$

avec : S : surface de l'échantillon ($S_0 = S$ ($t=900s$ temps d'injection de la poudre))

V : volume de la solution

D : coefficient de diffusion

δ : épaisseur de la couche de diffusion

alors :

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=900s} = \frac{DS_0}{V\delta} (C_{\text{sat}} - C_0) \quad (3.III.3)$$

Dans le cadre de cette loi, la dérivée temporelle initiale de la concentration et donc de la conductivité, doit être proportionnelle à la surface initiale. Les cristaux étant non poreux et de forme presque sphérique, on peut donc calculer la surface initiale en fonction de la masse considérée pour les quatre granulométries utilisées.

L'analyse granulométrique a été réalisée par diffraction laser en utilisant deux milieux liquides : l'acétone et le toluène. Les distributions granulométriques obtenues sont présentées sur la figure 3.III.10. Ces distributions permettent de calculer les paramètres granulométriques suivants :

Poudre	Diamètre moyen [μm]	Ecart type [μm]	S/m (équation 3.III.4) [m^2/g]
[80-100 μm]	105,9	30	$3,28 \cdot 10^{-2}$
[50-80 μm]	67,3	21,1	$5,03 \cdot 10^{-2}$
[35-50 μm]	52,4	19	$6,14 \cdot 10^{-2}$
[20-35 μm]	45,5	17,9	$6,85 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.III.4 : Paramètres granulométriques des poudres NH_4Cl tamisées et Surfaces spécifiques des poudres tamisées de chlorure d'ammonium calculées à partir de la distribution granulométrique.

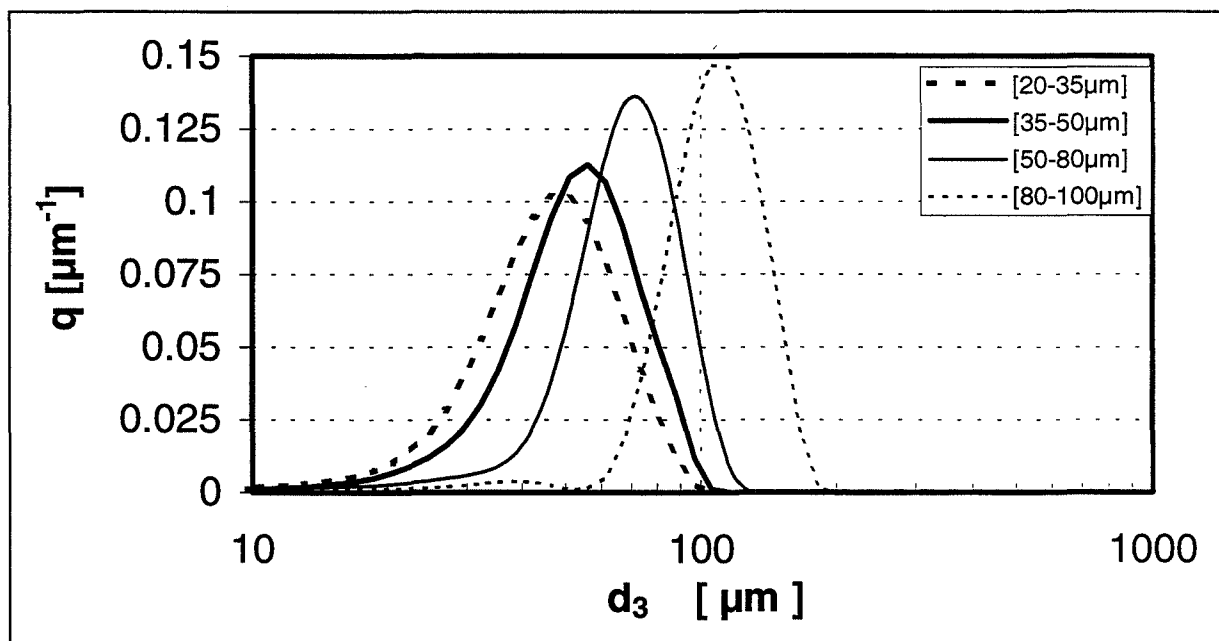


Figure 3.III.10 : Distribution granulométrique en volume des poudres de chlorure d'ammonium tamisées (fluide : acétone).

Les surfaces sont calculées par l'expression 3.III.4 et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.III.4.

$$\frac{S}{m} = \frac{6 \sum_i q_{3i} D_i^2}{\rho \sum_i q_{3i} D_i^3} \quad (3.III.4)$$

Si on trace la valeur $\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=900s}$ pour les expériences de dissolution réalisées à 350 tr/min et 550 tr/min avec de la poudre tamisée à [50-80 μm], on constate que les résultats obtenus (figure 3.III.11) sont conformes à la théorie : les pentes initiales des courbes représentant les cinétiques de dissolution sont proportionnelles aux masses des échantillons pour la granulométrie [50-80 μm]. Mais les expériences réalisées à 550tr/min, en changeant la surface de la poudre (non plus en jouant sur la masse de poudre mais sur la granulométrie de celle-ci), ne donnent pas le résultat escompté car les calculs de surface effectués à partir des distributions granulométriques des poudres tamisées sont erronés. Ceux-ci supposent que les particules sont compactes et sphériques, or les distributions granulométriques obtenues et la visualisation au microscope optique montrent la prédisposition à l'agrégation de la poudre de chlorure d'ammonium à sec.

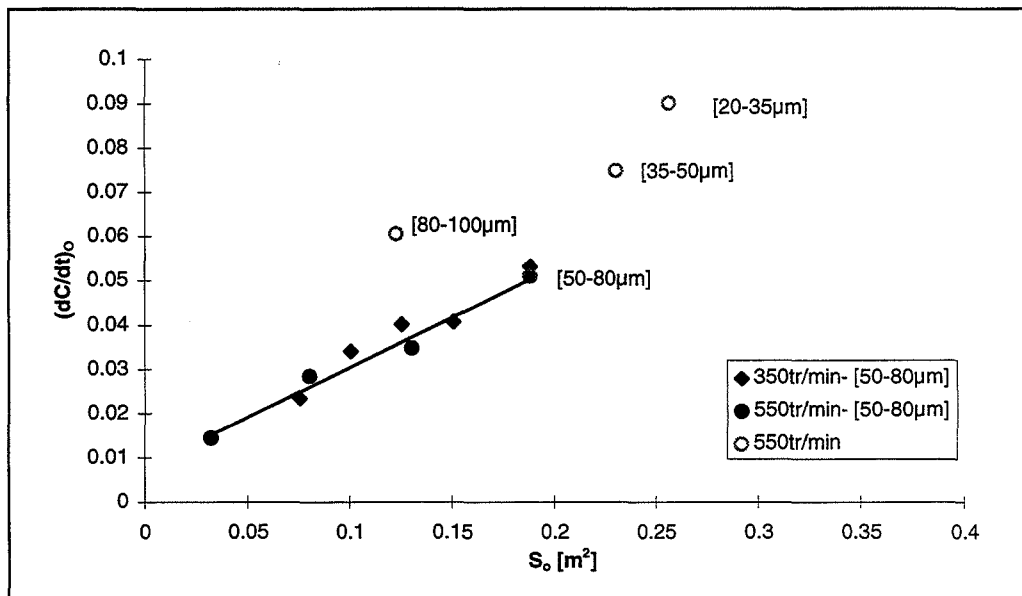


Figure 3.III.11 : $\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=900s}$ en fonction de la surface calculée de la poudre à dissoudre.

Remarque :

Le modèle de conductivité de Wishaw (formule 1.II.95) permet de retrouver les conductivités obtenues sur les paliers (figure 3.III.12), après dissolution complète de la poudre de NH_4Cl injectée et le retour à 20°C .

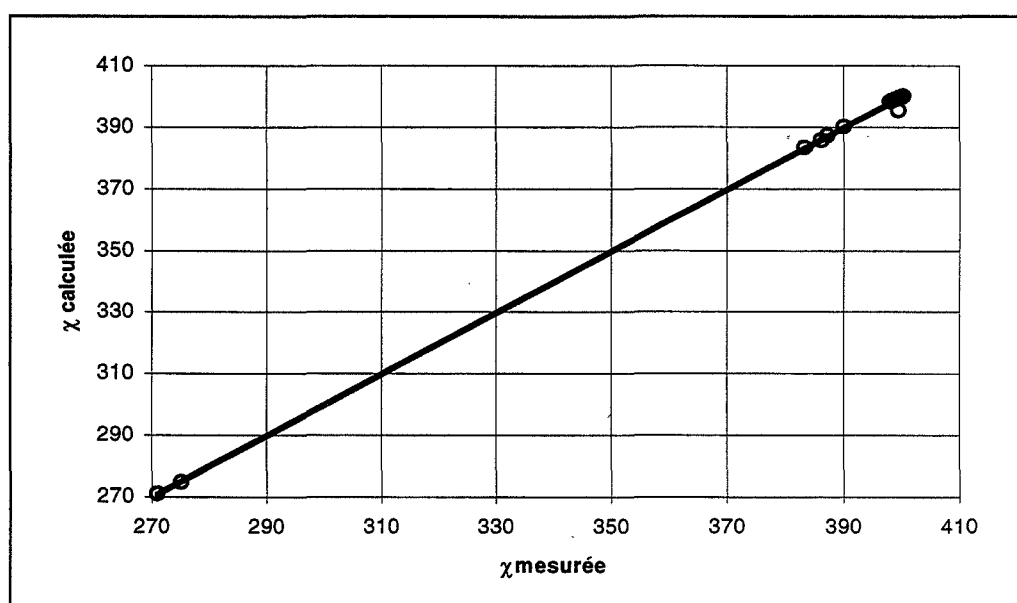


Figure 3.III.12 : Comparaison des conductivités mesurées et calculées (Wishaw) après dissolution totale de la poudre injectée.

Les résultats présentés jusqu'ici ne tiennent compte que des mesures de conductivité. cependant on constate sur la figure 3.III.9 qu'aux faibles vitesses d'agitation (350 tr/min) l'allure des courbes de turbidité traduisant la dissolution dépend fortement de la masse de NH_4Cl introduite : la durée d'obtention d'une turbidité nulle (caractérisant la fin de la dissolution) passant de quelques dizaines à plusieurs milliers de secondes. Ce comportement temporel n'étant pas observé sur les courbes de conductivité, la quantité de matière restant sous forme de cristaux ne peut donc être que très faible.

La chute de turbidité suivie d'une remontée avant une nouvelle diminution (figure 3.III.9) laisse supposer que les cristaux intervenant doivent avoir une taille inférieure à $1\ \mu\text{m}$ (figure 2.III.1 et 2.III.2). La figure 4.II.2 montre qu'une turbidité de $0,5\ \text{cm}^{-1}$ pour des

particules de 1 μm correspond à une concentration massique en particules de 0,02 g/l soit une différence de conductivité (Wishaw équation 1.II.95) de 0,01 mS/cm. La faiblesse de cette valeur peut expliquer le fait qu'on ne la détecte pas au niveau de la conductivité.

Il est cependant possible que, pour les faibles vitesses d'agitation, de petits cristaux de chlorure d'ammonium viennent obstruer les lentilles de la sonde de turbidité conduisant à des valeurs de turbidité non nulles.

III.3. Création de cristaux par germination

III.3.1. Introduction

La germination désigne généralement le processus au cours duquel une phase solide ordonnée se forme à partir d'une phase désordonnée. En cristallisation, elle correspond à la naissance de petites particules appelées germes. Pour cela une condition nécessaire est l'établissement d'une sursaturation ; la solution, pour se ramener à la solubilité qui représente l'équilibre thermodynamique, aura tendance à libérer l'excédent de soluté sous forme de solide. Nous avons étudié plusieurs techniques d'établissement de la sursaturation et de cristallisation :

- cristallisation par refroidissement,
- cristallisation par effet de solvant : alcool,
- cristallisation par effet d'ion commun : apport d'ion chlorure sous forme de KCl ou HCl.

III.3.2. Cristallisation par refroidissement

Cette technique est en théorie très facile, mais sa mise en oeuvre pratique pose de nombreux problèmes : c'est le mode de refroidissement de la solution qui va imposer les conditions de la cristallisation. Cela nécessite donc un dispositif de contrôle de température

fiable, précis et rapide. Contrôle précis car comme nous l'avons montré au paragraphe 2.II.1.2.1, la solubilité dépend fortement de la température. Or, le dispositif utilisé au laboratoire (bain thermorégulé Lauda RC6) ne peut garantir une décroissance de température précise et rapide.

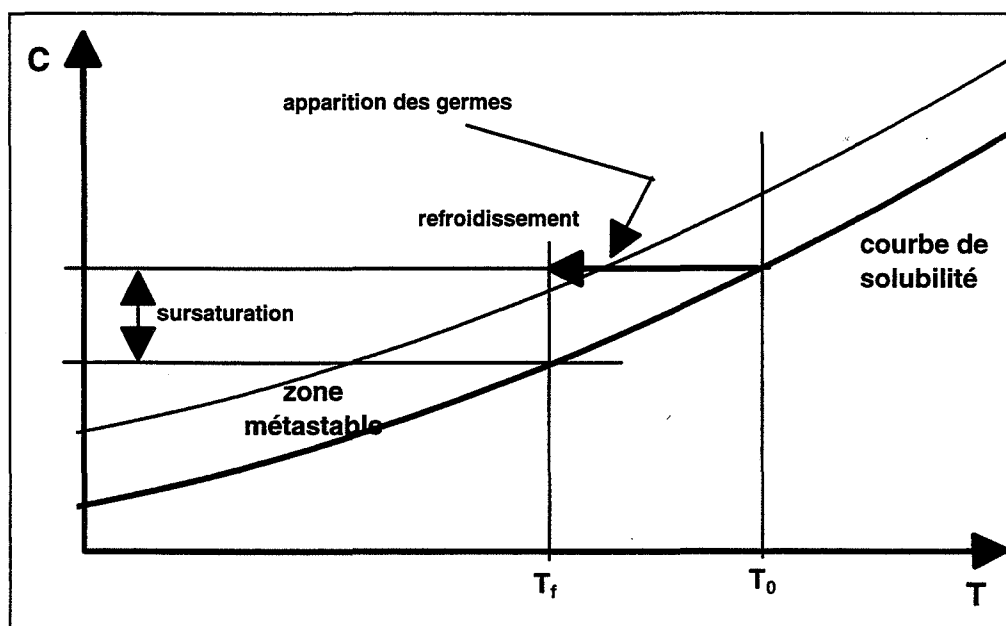


Figure 3.III.13 : Courbe de solubilité.

Nous avons réalisé trois expériences : une avec une concentration initiale en NH_4Cl de 372,8 g/l d'eau (soit la saturation à 20°C) et deux avec une concentration initiale de 377,8 g/l d'eau (test de répétabilité), la solution étant agitée à 700 tr/min. La décroissance de température a été imposée par le bain thermorégulé par abaissement de la consigne de 0,2°C en 0,2°C à partir de 20°C, jusqu'à la température de 19°C puis par abaissement successif de 0,1°C. Dans le cas des solutions à concentration initiale de 377,8 g/l eau, la cristallisation a eu lieu pendant le passage de 20 à 19,8°C ; pour la solution à 372,8 g/l eau, lors du passage de 18,9 à 18,8°C. Les résultats de turbidité et de conductivité obtenus sont montrés sur la figure 3.III.14.

Lors des premiers instants, les mesures de conductivité traduisent la décroissance de la température, puis lors de la cristallisation, est observée une baisse de conductivité due au

transfert de matière liquide solide ainsi qu'à l'effet d'obstruction du à la présence des particules.

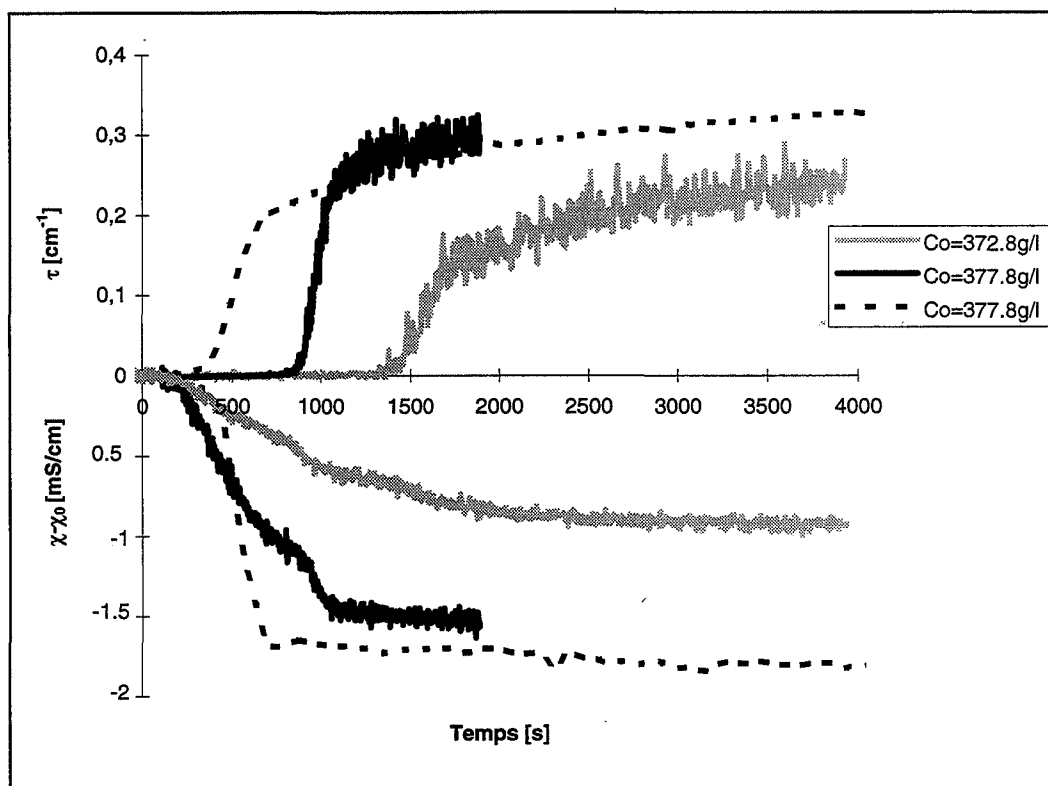


Figure 3.III.14 :Crystallisation par refroidissement. Influence de la concentration initiale.

Les résultats sont résumés sur le tableau 3.III.5.

C_{initiale} [g/l eau]	θ_0 [°C]	θ_{cristal} [°C]	S
372,8	18,9	~ 18,8	1,0127
377,8	20	~ 19,9	1,0129

Tableau 3.III.5 : Caractéristiques de la cristallisation par refroidissement.

On constate sur la figure 3.III.14 que les réponses en température (caractérisées par la conductivité) du bain thermorégulé, dans le cas des concentrations initiales $C_0 = 377,8$ g/l, ne sont pas répétables. Des temps de latence différents sont observés mais les signaux de conductibilité et de turbidité finaux sont identiques.

La loi de solubilité du chlorure d'ammonium en fonction de la température (équation 2.II.2) permet de calculer la sursaturation lors de la cristallisation (tableau 3.III.5). On constate que celle-ci est pratiquement identique pour les deux expériences et qu'elle ne dépend pas de la sursaturation initiale mais est imposée par la température à laquelle a lieu la cristallisation. Cette technique, ainsi utilisée, ne permet donc pas l'étude de l'influence de la sursaturation initiale.

Nous remarquons de plus que la cristallisation, une fois amorcée, est très rapide. Les spectres de turbidité (figure 3.III.15) montrent que très rapidement les cristaux formés ont une taille importante (spectres de turbidité plats, absence de spectres à pentes négatives). Ceci est confirmé par les photographies au MEB (figure 3.III.16) sur lesquelles on observe des agglomérats constitués de petits cristaux de quelques micromètres (3 à 5 μm).

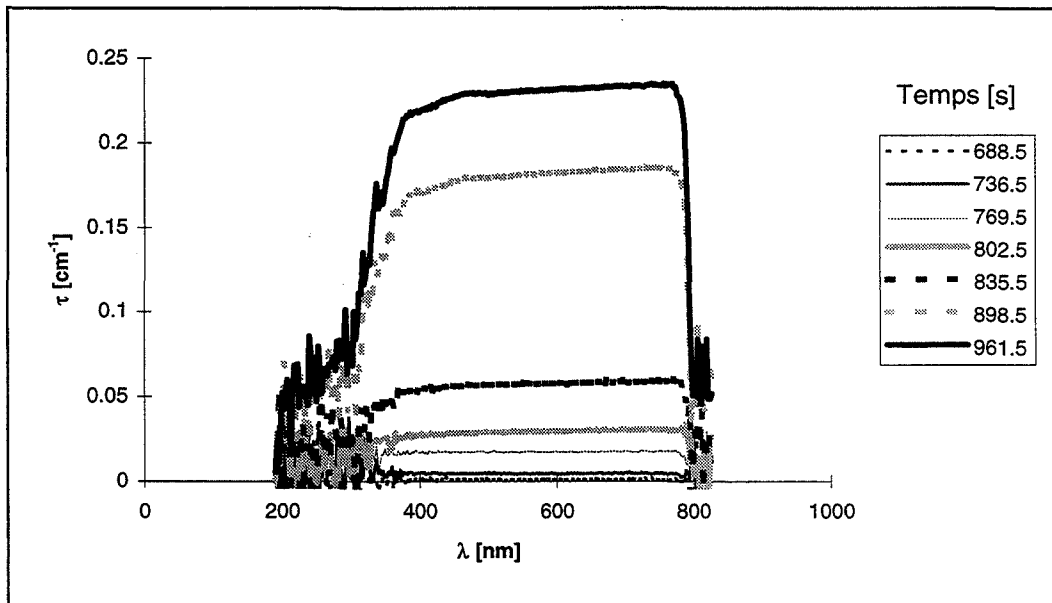


Figure 3.III.15 : Spectres de turbidité en fonction du temps. $C_0 = 377,8 \text{ g/l}$.

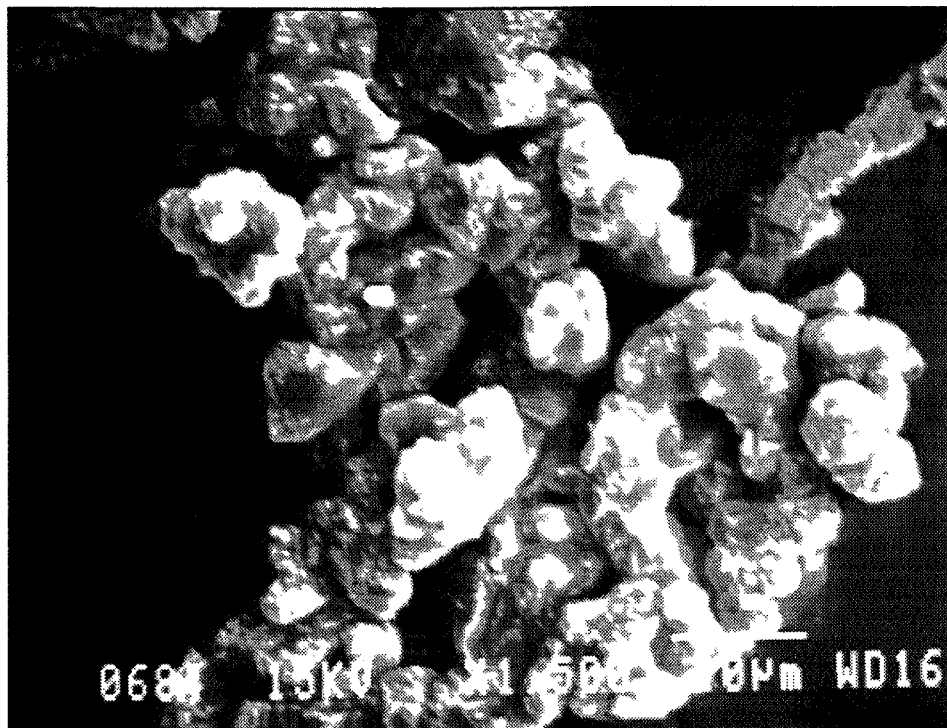


Figure 3.III.16 : Photographie par microscopie électronique à balayage grossissement (x1500), de la poudre de NH_4Cl obtenue par refroidissement.

III.3.3. Cristallisation par déplacement de solvant

On utilise ici la propriété de moindre solubilité du chlorure d'ammonium dans un mélange de deux solvants : eau + éthanol, pour engendrer la cristallisation par ajout d'alcool à une solution saturée à 20°C de chlorure d'ammonium. L'avantage de cette technique par rapport à la cristallisation est le contrôle de la sursaturation, lors de l'apparition des cristaux, du fait de l'introduction rapide de petite quantité d'alcool. La figure 3.III.17 montre les résultats obtenus pour quatre expériences réalisées à 700 tr/min lors de l'injection (à $t=500$ s) de 20 ml et 40 ml d'éthanol anhydre par litre de solution saturée à 20°C de chlorure d'ammonium et de 40 ml par litre de solution sursaturée : $C_0 = 374,8$ g/kg eau. Les saturations correspondantes sont données dans le tableau 3.III.6.

S	$C_0=372,8 \text{ g /kg}$	$C_0=374,8 \text{ g /kg}$
v=20 ml/l solution	1,0125	/
v=40 ml/l solution	1,0246	1,0299

Tableau 3.III.6 : Rapport de sursaturation S en fonction de l'ajout d'éthanol et de la concentration initiale.

On constate que l'injection d'alcool est immédiatement suivie de la cristallisation de NH_4Cl . Les spectres de turbidité comme dans le cas de la cristallisation par refroidissement n'indiquent pas la présence de petites particules isolées, résultats confirmés par les photographies au MEB (figure 3.III.18), qui montrent la formation d'agglomérats à partir de grains primaires de quelques micromètres.

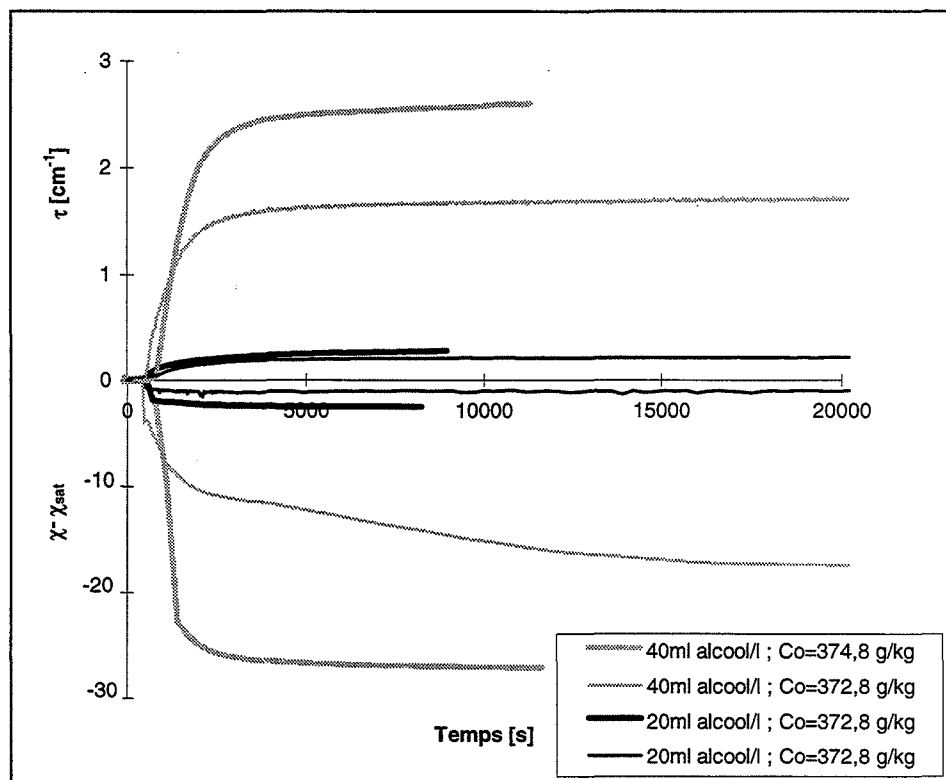


Figure 3.III.17 : Cristallisation par ajout d'éthanol. Courbes de conductivité et de turbidité en fonction du temps.

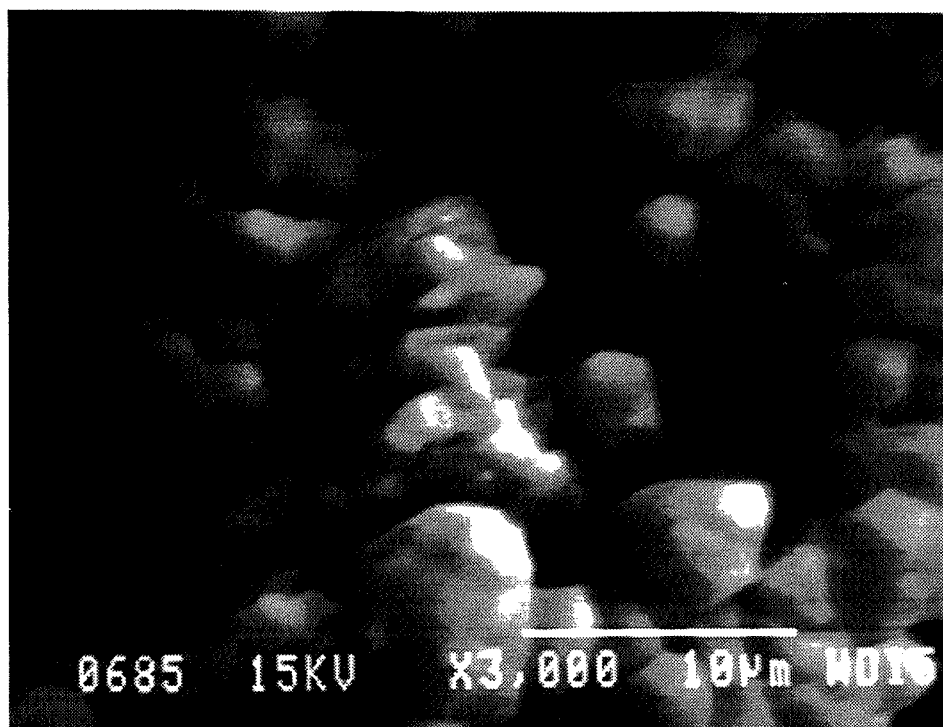


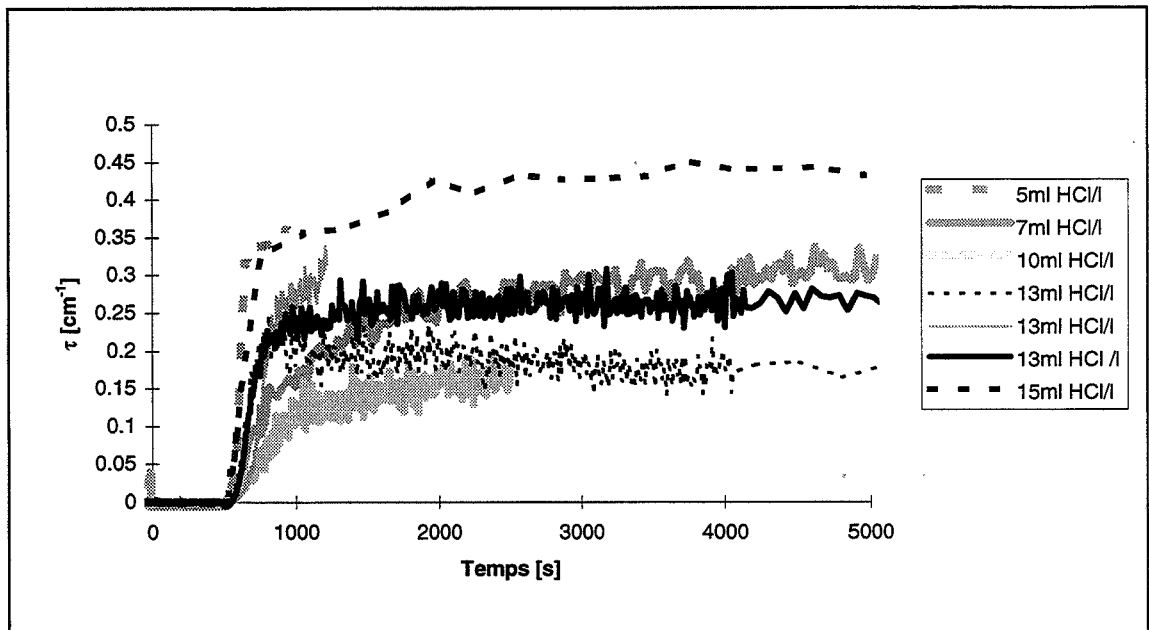
Figure 3.III.18 : Photographie, par microscopie électronique à balayage grossissement (x3000), de la poudre de NH_4Cl obtenue par ajout d'éthanol.

Remarque : Cette technique de cristallisation présente deux inconvénients, l'un au niveau de la répétabilité des mesures comme le montre le graphe ci-dessus, l'autre d'ordre technologique : les gaines de protection en plastique des fibres se détériorent lentement au contact de l'alcool.

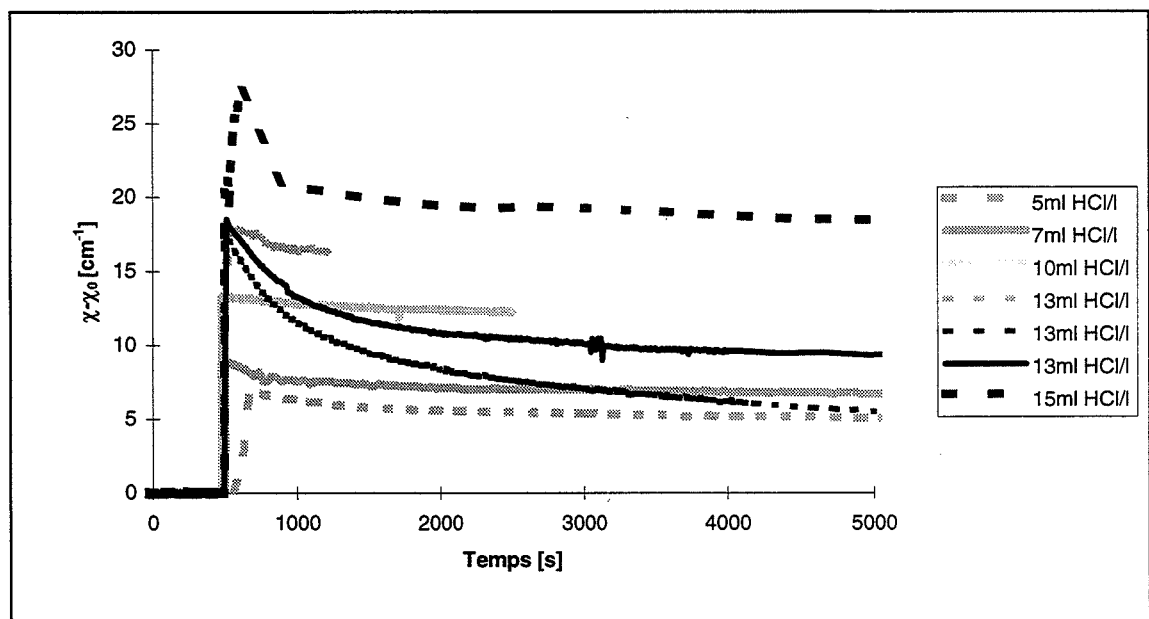
III.3.4. Cristallisation par ajout de solution d'acide chlorhydrique

Une autre technique de cristallisation consiste à provoquer la cristallisation par ajout d'un composé comportant un ion commun. Le chlorure d'hydrogène est le candidat le plus simple. Les figures 3.III.19 a et b montrent les courbes de turbidité et de conductivité pour l'ajout (à $t=500$ s) de 5 ; 7 ; 10 ; 13 ou 15 ml d'acide chlorhydrique 10 N par litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl . La vitesse d'agitation est de 700 tr/min.

La cristallisation de NH_4Cl suit immédiatement l'ajout de HCl comme dans le cas de l'alcool.



a : Courbes de turbidité.



b : Courbes de conductivité.

Figure 3.III.19 : Cristallisation par ajout d'acide chlorhydrique. Influence de la quantité d'HCl apportée.

On constate sur les graphes représentant la conductivité en fonction du temps (figure 3.III.19) que l'introduction de l'acide chlorhydrique s'accompagne d'une hausse de conductivité du fait de l'apport en solution d'ions H_3O^+ et Cl^- mais aussi de l'augmentation de température due à la réaction exothermique du mélange HCl et solution aqueuse de chlorure

d'ammonium et du début de la cristallisation de NH_4Cl . Ce pic est suivi d'une décroissance d'abord induite par la cristallisation du chlorure d'ammonium (visible sur la courbe de turbidité : figure 3.III.19) dont l'effet thermique est masqué par le transfert de matière (NH_4^+ , Cl^-) du liquide vers le solide ainsi que par l'effet d'obstruction résultant de la présence de solide, sans oublier l'effet de rééquilibrage thermique par transfert thermique aux parois du réacteur. Le palier de conductivité obtenu, le rééquilibrage thermique à la température de 20°C ayant été réalisé, résulte donc de la superposition de trois phénomènes :

- la présence d'ion H_3O^+ , apportés par HCl ,
- le transfert liquide-solide correspondant à la cristallisation de NH_4Cl ,
- l'effet d'obstruction,

Aucune tendance distincte de l'influence du volume d'acide chlorhydrique ajouté sur l'évolution de la turbidité et de la conductivité n'apparaît. Seul le saut de conductivité (figure 3.III.20) lors de l'ajout de HCl est cohérent avec la quantité d'acide ajouté et est répétable pour les trois expériences mettant en jeu l'introduction de 13 ml d'acide.

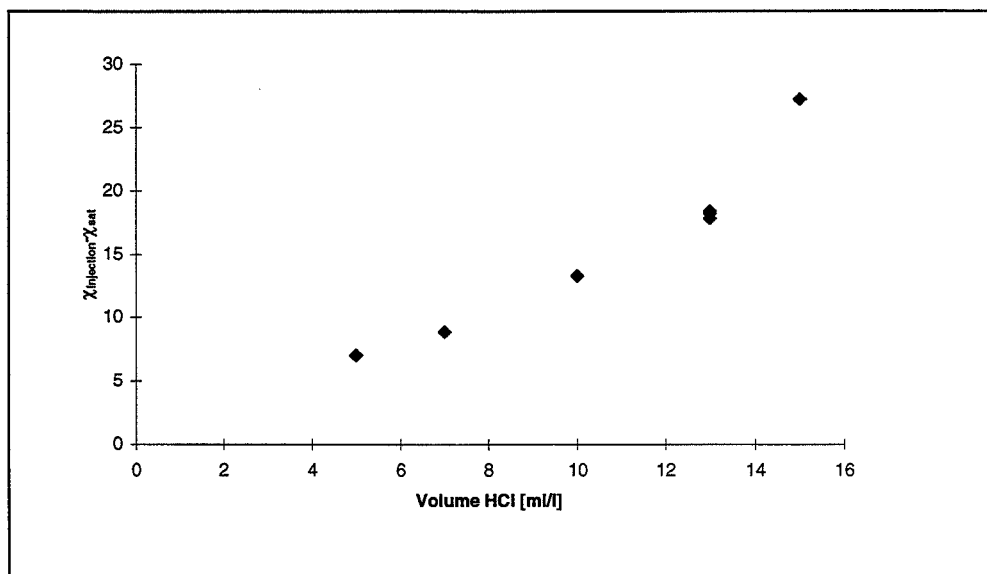


Figure 3.III.20 : Saut de conductivité lors de l'ajout de volume connu d'acide chlorhydrique.

La non répétabilité des mesures dans le cas d'ajouts d'alcool et de solution d'acide chlorhydrique peut être expliquée par la procédure d'introduction des ajouts de liquide dans le réacteur même si ceux-ci semblent réalisés de façon identique, à la même position. En précipitation, il est connu que la méthode et la localisation de l'introduction des réactifs ont une importance cruciale ...

De plus, l'ajout d'acide chlorhydrique concentré (10 N) favorise la corrosion des parties métalliques de la sonde de turbidité, phénomène constaté au niveau des spectres de turbidité (figure 3.III.21). Cela est confirmé par analyse de solution par I.C.P., où la présence de cuivre, fer, nickel et chrome est détectée.

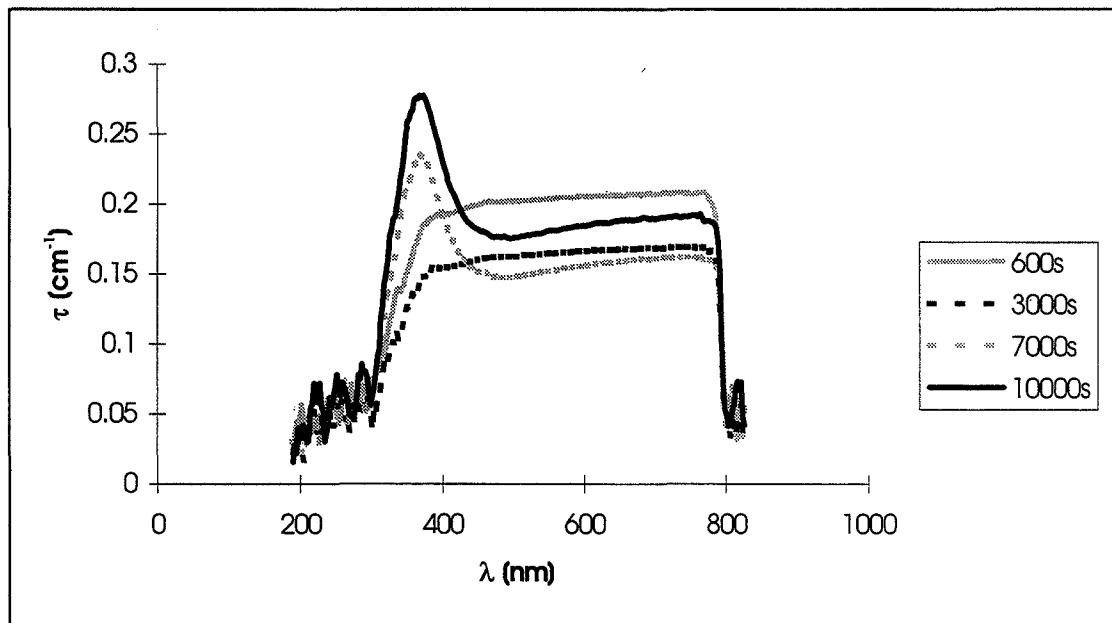
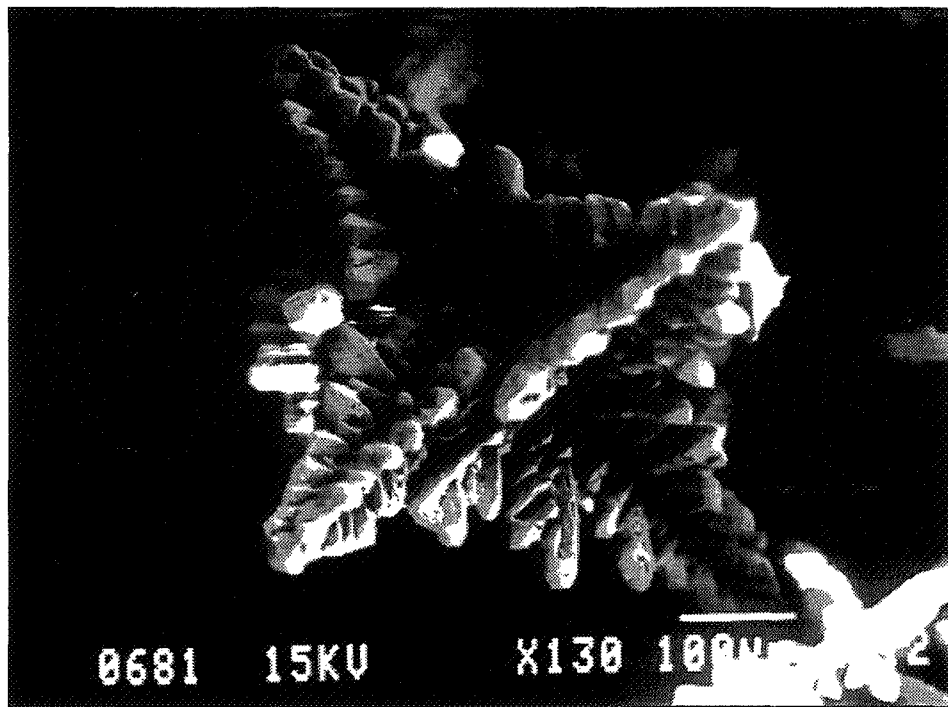
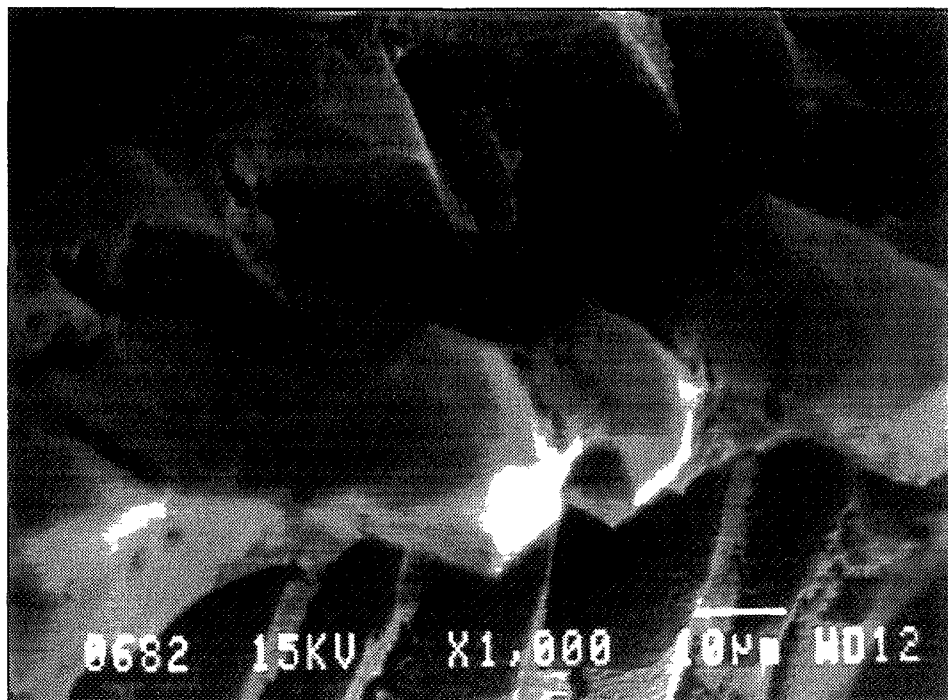


Figure 3.III.21 : Spectres de turbidité traduisant la présence d'impuretés due à l'attaque corrosive de la sonde.

Les spectres de turbidité obtenus lors des différentes expériences ne traduisent pas, comme lors de la cristallisation par refroidissement et ajout d'alcool, la présence de petites particules. De plus, les photographies au MEB (figure 3.III.22) montrent une morphologie cristalline différente qui correspond non plus à une agglomération de cristaux, mais à une croissance dendritique.



a : grossissement (x 130).



b : grossissement (x 1000).

Figure 3.III.22 : Photographies, par microscopie électronique à balayage, de la poudre de NH_4Cl obtenue par ajout d'acide chlorhydrique.

III.3.5. Cristallisation par ajout de KCl

III.3.5.1. Introduction

La dernière technique de cristallisation mise en oeuvre est l'apport extérieur d'ion Cl⁻ par dissolution de petites masses de chlorure de potassium. Cette technique de cristallisation par ion commun présente l'avantage de ne pas introduire d'effet de dilution comme dans le cas de l'acide chlorhydrique. On s'affranchit de plus de l'ajout de liquide qui, comme on l'a supposé au paragraphe précédent, est source d'irrépétabilité.

III.3.5.2. Protocole expérimental

Dans un volume de 2,5 litres de solution de chlorure d'ammonium de concentration initiale C_0 et à la température initiale de 20°C, on injecte (à $t = 60s$) une masse connue de chlorure de potassium préalablement broyé et tamisé ($d_p < 50\mu m$). On suit alors l'évolution en fonction du temps de la température, de la conductivité et de la turbidité. Quatre prélèvements de 55 ml sont effectués dans le réacteur (dans le plan du mobile d'agitation) aux temps : 2 min, 35 min, 1 h 35 min et 15 h 30 min après l'injection de la poudre de KCl. Ces échantillons sont ensuite filtrés, pesés et analysés au microscope électronique à balayage. A partir de ces prélèvements, la fraction volumique en solide dans la suspension est calculée. En fin d'expérience, l'agitation est arrêtée, permettant ainsi l'obtention d'informations sur la taille des particules à partir des courbes de sédimentation. La totalité de la suspension est ensuite filtrée, le volume de liquide et la masse de poudre sont alors mesurés permettant le calcul de la fraction volumique en solide.

III.3.5.3. Etude de la dissolution de KCl

Le but de cette étude est d'avoir des informations sur la dissolution du chlorure de potassium dans une solution concentrée de NH_4Cl . Pour cela, seront utilisées soit des solutions saturées en NH_4Cl pour des masses ajoutées de KCl inférieures à 6 g par litre de solution (pour lesquelles la cristallisation de NH_4Cl ne se produit pas), soit des solutions sous-

saturées (360 ou 365 g NH_4Cl /kg eau) pour des masses de KCl injectées supérieures à 6 g par litre de solution.

Les courbes de conductivité et de turbidité dans les 40 secondes suivant l'introduction de KCl (figure 3.III.25) montrent que la dissolution de KCl est très rapide.

Si on trace la diminution de conductivité par effet d'obstruction lors de l'introduction du KCl en fonction de la fraction volumique en KCl ajouté (figure 3.III.23), on constate que, pour toutes les expériences réalisées, l'effet d'obstruction est nettement inférieur à celui prédit par la théorie de l'obstruction, ce qui traduit lors de la mesure de conductivité une fraction volumique en KCl en suspension déjà plus faible que celle introduite. La turbidité mesurée juste après l'ajout de KCl dans les solutions concentrées de NH_4Cl est de même plus faible que celle obtenue avec de l'éthanol dans lequel KCl est insoluble (figure 3.III.24).

Ces constatations prouvent la rapidité de la dissolution du chlorure de potassium dans des solutions concentrées de chlorure d'ammonium.

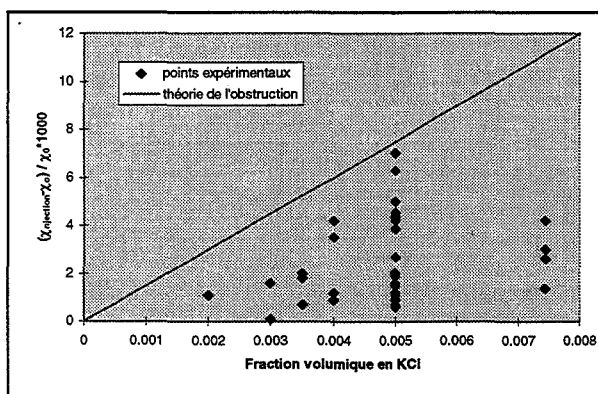


Figure 3.III.23 : Effet d'obstruction en fonction de la fraction volumique lors de l'injection de différentes masses de KCl.

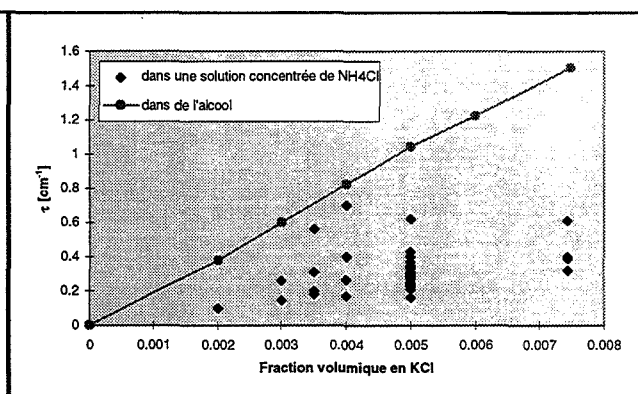


Figure 3.III.24 : Comparaison de la turbidité obtenue lors de l'ajout de KCl dans de l'éthanol (sans dissolution) et dans des solutions concentrées de NH_4Cl (avec dissolution).

Les résultats expérimentaux obtenus, de dissolution du chlorure de potassium sans cristallisation de NH_4Cl , sont explicables par la loi de [Simon, 1981] : réaction de surface d'ordre un de constante $k_R = 2.10^{-5}$ m/s (formule 1.III.17) en fixant comme paramètre le diamètre moyen initial des particules.

III.3.5.4. Forme des courbes et exploitation

Pour la totalité des expériences effectuées, les courbes de température, les courbes de turbidité et les courbes de conductivité (tracé en échelle $1000 \frac{\chi - \chi_{\text{sat}}}{\chi_{\text{sat}}}$ grandeur proportionnelle à la fraction volumique dans la théorie de l'obstruction (équation 2.III.8)) ont une forme décrite sur les figures 3.III.25, 3.III.26 et 3.III.27.

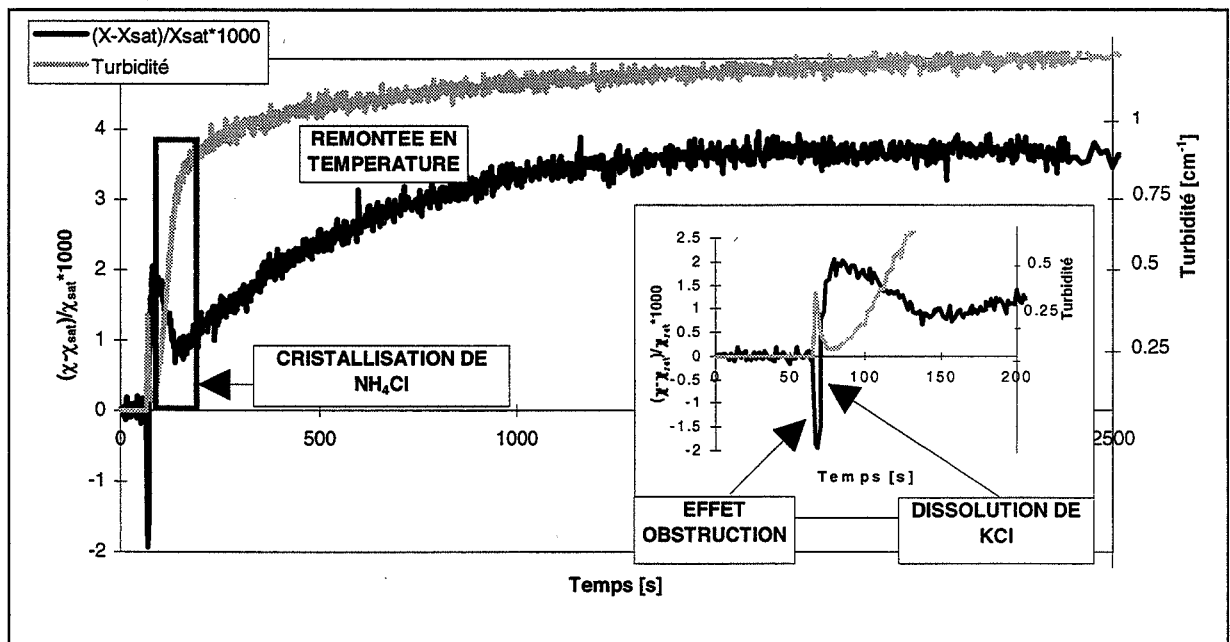


Figure 3.III.25 : Forme des courbes de conductivité et de turbidité lors de la cristallisation de NH₄Cl par ajout de KCl.

Dans les instants qui suivent l'injection de la poudre de chlorure de potassium, on observe un pic de turbidité et une chute de la conductivité (effet d'obstruction dû à la présence de particules solides). Puis immédiatement après, une remontée brusque de la conductivité accompagnée de la décroissance de la turbidité. Cette étape correspond à la dissolution du chlorure de potassium (visible par une brusque décroissance de la température). Cette étape est suivie par celle de cristallisation de NH₄Cl qui se traduit par l'augmentation du signal de turbidité et de température et la chute du signal de conductivité. Celle-ci est le résultat de trois phénomènes :

- le transfert de matière liquide/solide,
- l'effet d'obstruction dû à la présence de particules solides qui diminue la valeur de conductivité,
- l'exothermicité de la réaction de cristallisation visible sur la courbe de température : la remontée en température est plus rapide lorsqu'il y a cristallisation de NH_4Cl . (figure 3.III.26).

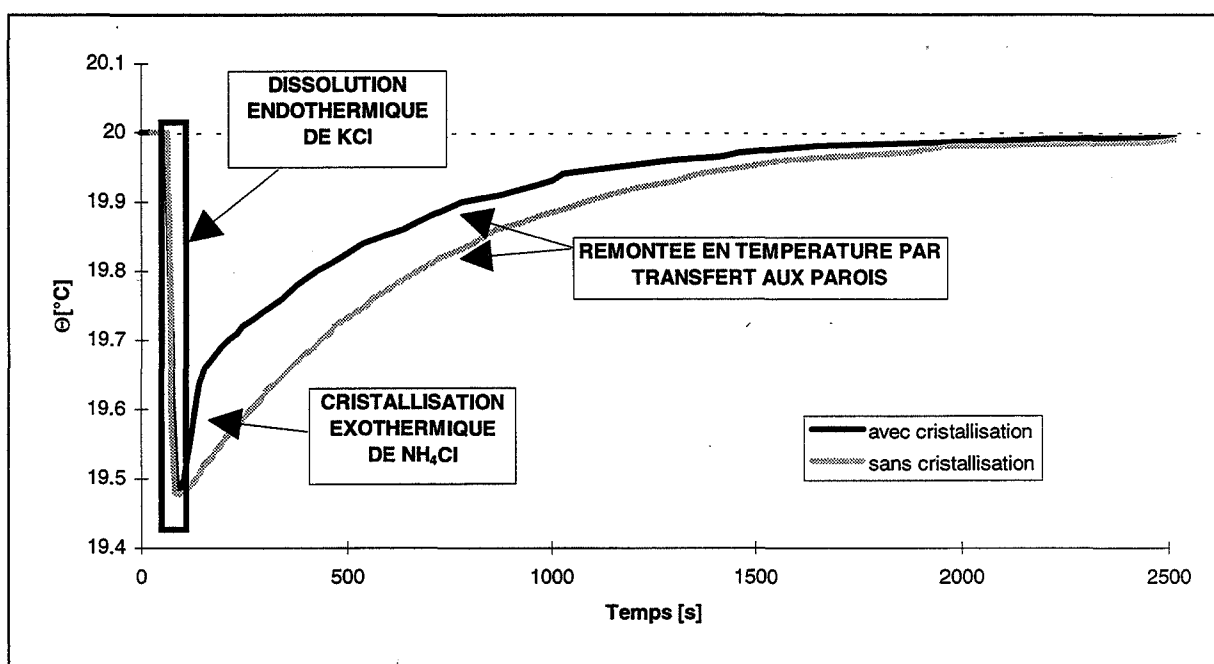


Figure 3.III.26 : Evolution de la température après la dissolution de KCl dans une solution saturée de NH_4Cl (avec cristallisation) et dans une solution sous-saturée (sans cristallisation).

La quantité de chaleur consommée par la dissolution du chlorure de potassium est supérieure à celle apportée par la cristallisation du chlorure d'ammonium. Ainsi, cette première phase se termine par la remontée en température de la solution (jusqu'à la température initiale de 20°C) par transfert thermique à la paroi. La cinétique de transfert à la paroi est visible par comparaison des courbes de conductivité et de température.

Après avoir atteint une température égale à 20°C, la suspension continue d'évoluer (figure 3.III.27) ; on constate une légère augmentation de la turbidité accompagnée d'une décroissance de la conductivité. La température dans ce domaine reste constante et égale à 20°C.

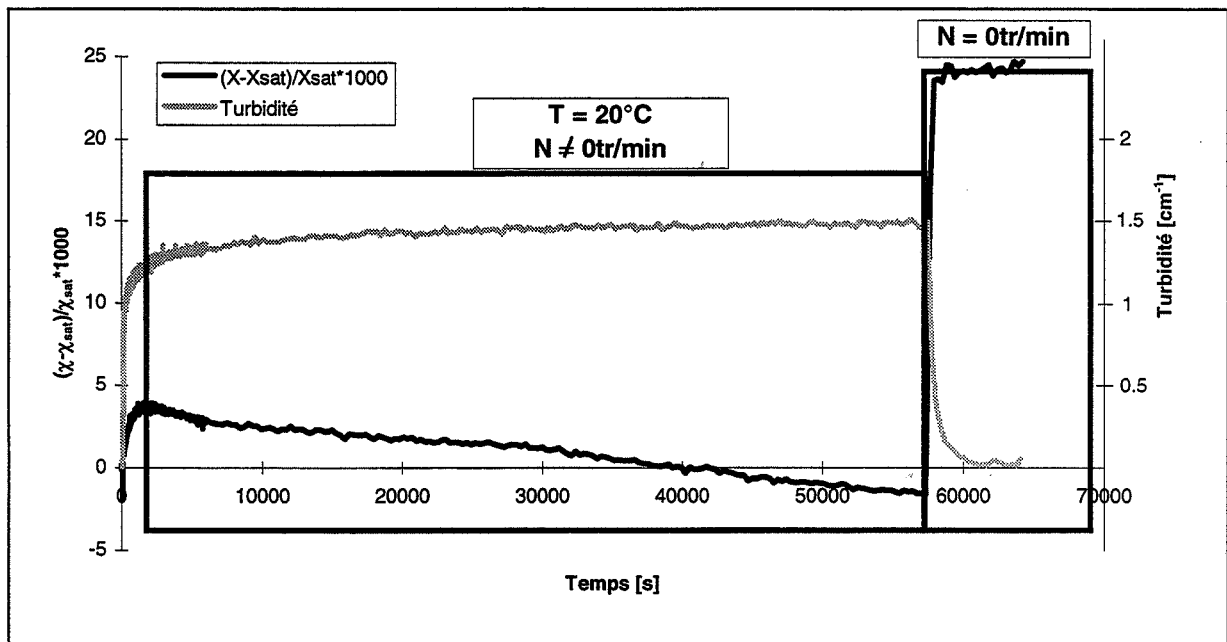


Figure 3.III.27 : Forme des courbes de conductivité et de turbidité en fonction du temps.

Les courbes de conductivité obtenues, résultent de la superposition de trois phénomènes :

- effet de température (dans les premiers instants)
- présence des ions NH_4^+ , Cl^- , K^+
- effet d'obstruction par NH_4Cl et KCl .

Il faut donc en tenir compte pour traduire les résultats de conductivité en concentration en solution de NH_4Cl et sa fraction volumique en cristaux.

A partir des courbes de conductivité et de température, on calcule, à l'aide de l'expression 3.II.1, la conductivité ramenée à la température de 20°C . Après avoir éliminé l'effet de température, on va considérer l'effet de la dissolution de KCl . Pour cela on détermine l'évolution de la concentration en chlorure de potassium dans la solution (et donc de la fraction volumique en KCl) par un modèle de réaction de surface du premier ordre. Le diamètre moyen initial est estimé à partir de la pente initiale des courbes de conductivité car dans les premiers instants, seule la dissolution de KCl a lieu. On constate sur la figure 3.III.28 que la cristallisation de NH_4Cl débute avant la fin de la dissolution de KCl , il va donc falloir coupler les deux phénomènes.

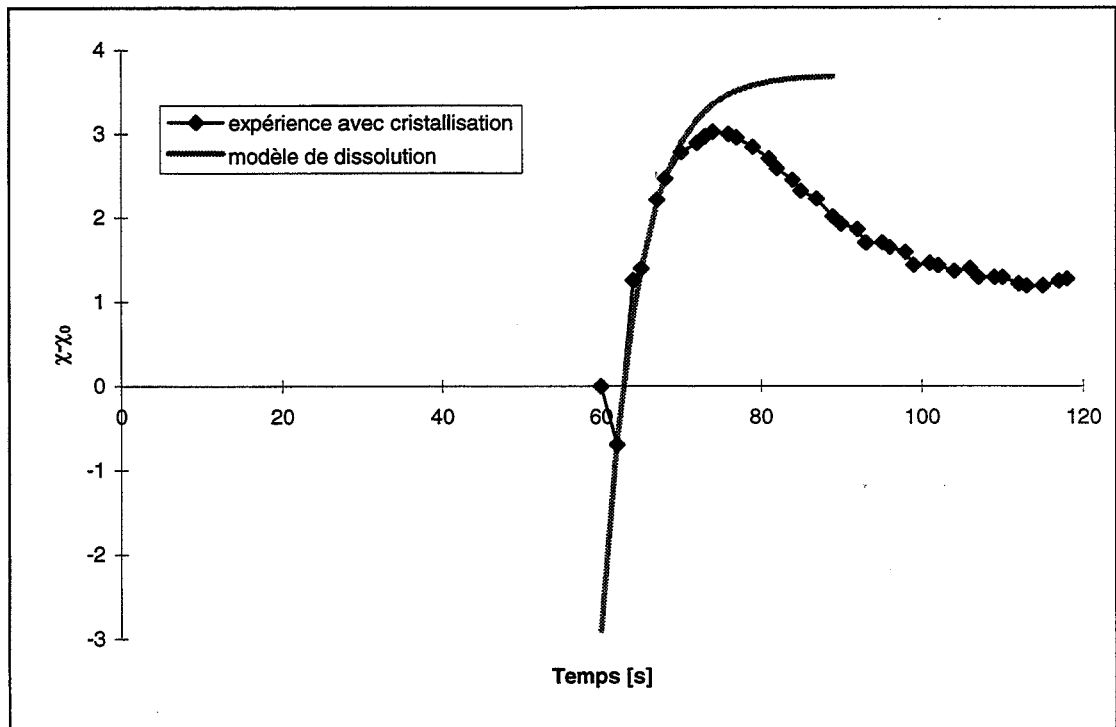


Figure 3.III.28 : Conductivité pour la dissolution de 10g de KCl dans un litre de solution de concentration initiale en NH_4Cl de 374,3g/kg eau. Comparaison de courbe expérimentale et de dissolution sans cristallisation.

Les équations régissant le système sont alors les suivantes (pour plus de détails voir le chapitre 4.II.2):

* La dissolution de KCl est supposée indépendante de la cristallisation de NH_4Cl ; le modèle énoncé précédemment sera conservé.

* On calcule la conductivité à l'aide de l'expression de Wishaw (équation 1.II.95) en prenant comme concentration la concentration totale c'est à dire la somme de la concentration en NH_4Cl et en KCl (voir chapitre 3.II.5) soit :

$$C(t) = C_0^{\text{NH}_4\text{Cl}} + C_{\text{dissolution}}^{\text{KCl}}(t) - C_{\text{cristallisation}}^{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) \quad (3.III.5)$$

* Pour obtenir la conductivité mesurée expérimentalement, il faut corriger la conductivité calculée par la relation de Wishaw en tenant compte de l'effet d'obstruction.

Pour cela, on calcule la fraction volumique en chlorure d'ammonium cristallisé à partir de la concentration en NH_4Cl :

$$\phi^{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) = \frac{C_{\text{cristalli}}^{\text{NH}_4\text{Cl}} M}{\rho^{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (3.III.6)$$

et on en déduit la conductivité :

$$\begin{aligned} \chi(t) &= \chi_{\text{wishaw}}(C(t)) (1 - 1,5\phi^{\text{KCl}}(t) - 1,5\phi^{\text{NH}_4\text{Cl}}(t)) \\ &= \chi(t, \phi^{\text{NH}_4\text{Cl}}(t)) \end{aligned} \quad (3.III.7)$$

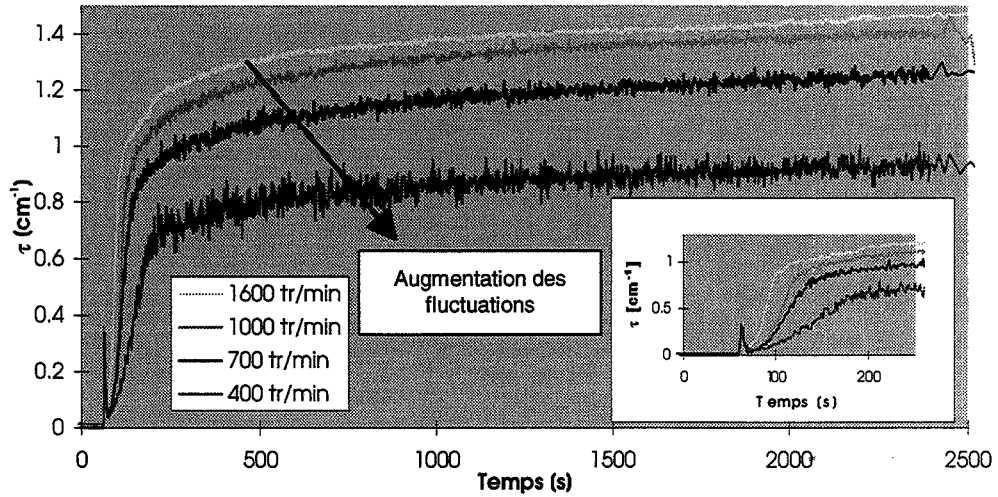
On obtient donc une équation implicite en $\phi^{\text{NH}_4\text{Cl}}$ permettant à partir des courbes de conductivité expérimentales ramenées à 20°C de calculer l'évolution de la fraction volumique en NH_4Cl en fonction du temps.

Connaissant la concentration en KCl et celle en NH_4Cl dans la solution au cours du temps, on peut de même calculer l'évolution temporelle de la sursaturation (équation 1.III.4).

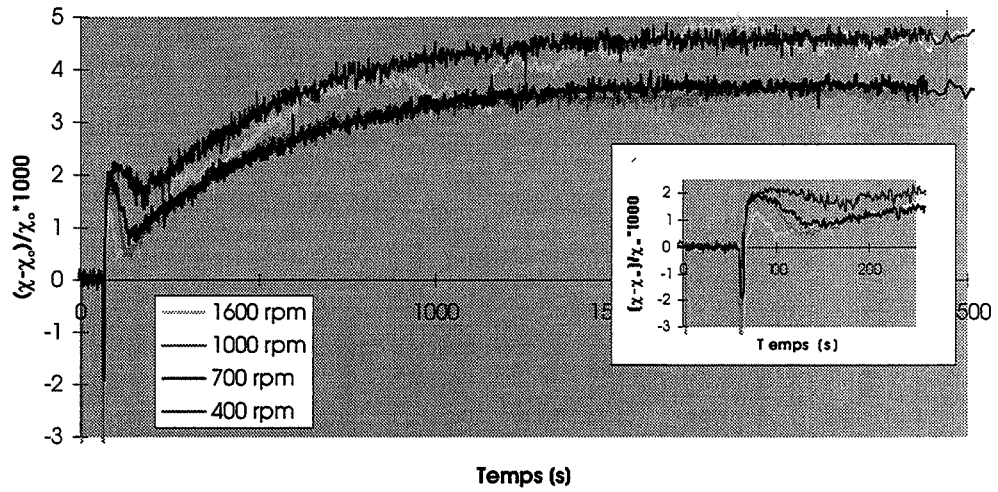
On va étudier maintenant l'influence de différents paramètres : vitesse d'agitation, masse de KCl injectée, concentration initiale de la solution de chlorure d'ammonium, pH de la solution initiale, sur la cristallisation à travers les mesures de température, conductivité et turbidité.

III.3.5.5. Influence de la vitesse d'agitation

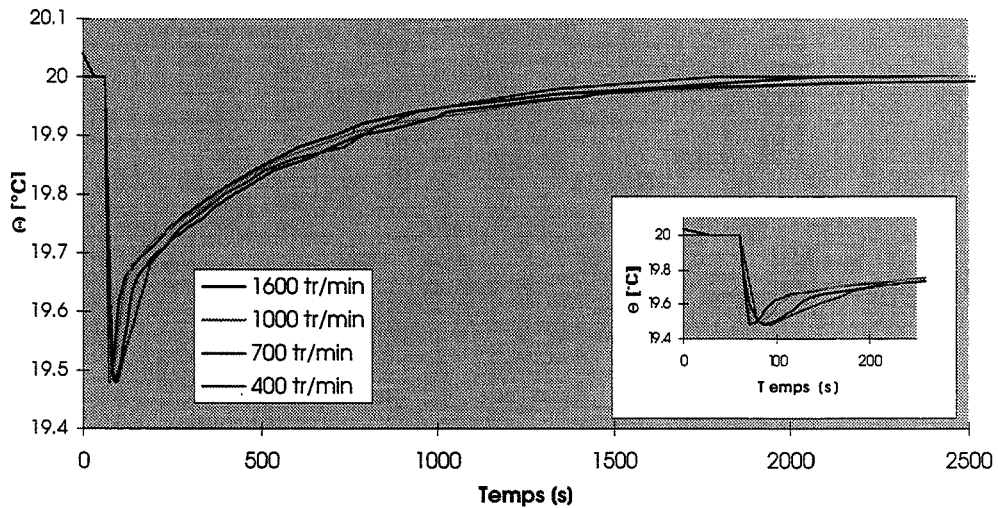
Les expériences sont réalisées par ajout de 25 g de chlorure de potassium dans 2,5 litres de solution saturée à 20°C de chlorure d'ammonium, soit une sursaturation après ajout de $S = 1,0179$. Quatre vitesses d'agitation ont été étudiées : 400, 700, 1000 et 1600 tr/min, les vitesses inférieures à 300 tr/min ne permettant pas de maintenir en suspension les cristaux formés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.III.29.



a : Courbes de turbidité.



b : Courbes de conductivité.



c : Courbes de température

Figure 3.III.29 : Influence de la vitesse d'agitation sur la cristallisation de NH_4Cl provoquée par dissolution de 10 g de KCl par litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl . $S = 1,0179$.

Le niveau de turbidité obtenu est une fonction croissante de la vitesse d'agitation. On constate que les fluctuations du signal de turbidité ont une amplitude qui augmente lorsque la vitesse d'agitation décroît. Or, l'amplitude des fluctuations dépend du diamètre d'extinction des particules [Wessely, 1996], plus le diamètre d'extinction est important (grosses particules), plus l'amplitude des fluctuations est forte. On peut donc supposer que la taille des cristaux formés est d'autant plus importante que la vitesse d'agitation est faible. Trois observations complémentaires viennent confirmer cette hypothèse :

➤ Sur les courbes de dynamique de sédimentation (figure 3.III.30), on observe que la vitesse de sédimentation est supérieure pour les cristaux obtenus sous faibles vitesses d'agitation (gros cristaux) que pour ceux obtenus sous vitesses d'agitation plus élevées.

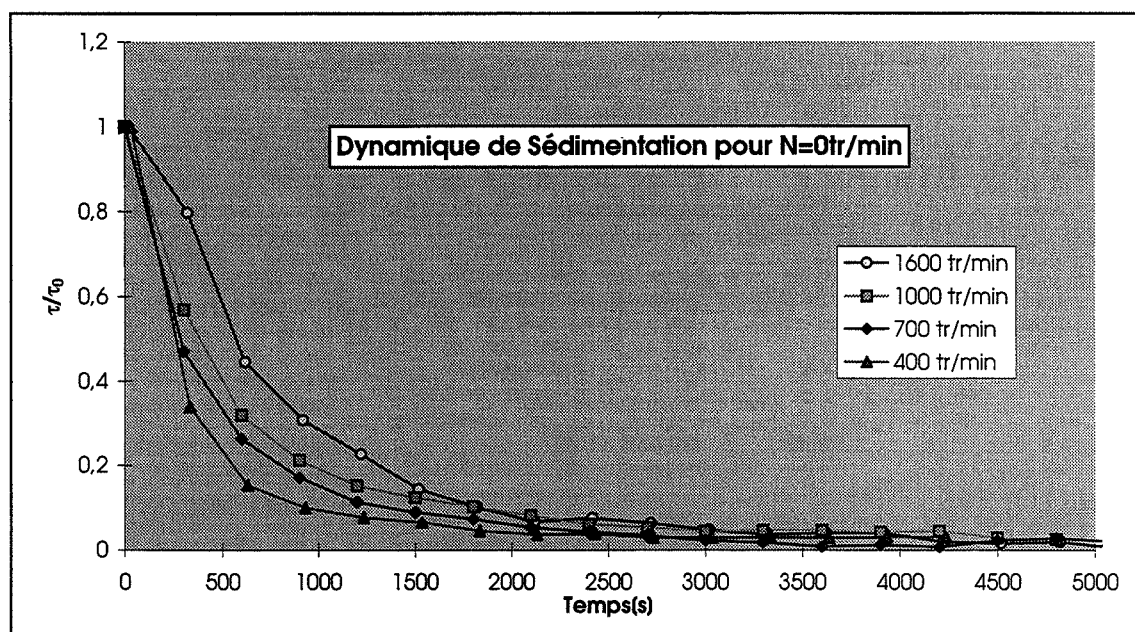


Figure 3.III.30 : Courbes de dynamique de sédimentation des cristaux obtenus sous différentes vitesses d'agitation.

➤ L'analyse au MEB des échantillons prélevés (figure 3.III.31), montre une évolution de taille de cristaux inversement proportionnelle à l'évolution de la vitesse d'agitation. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.III.8.

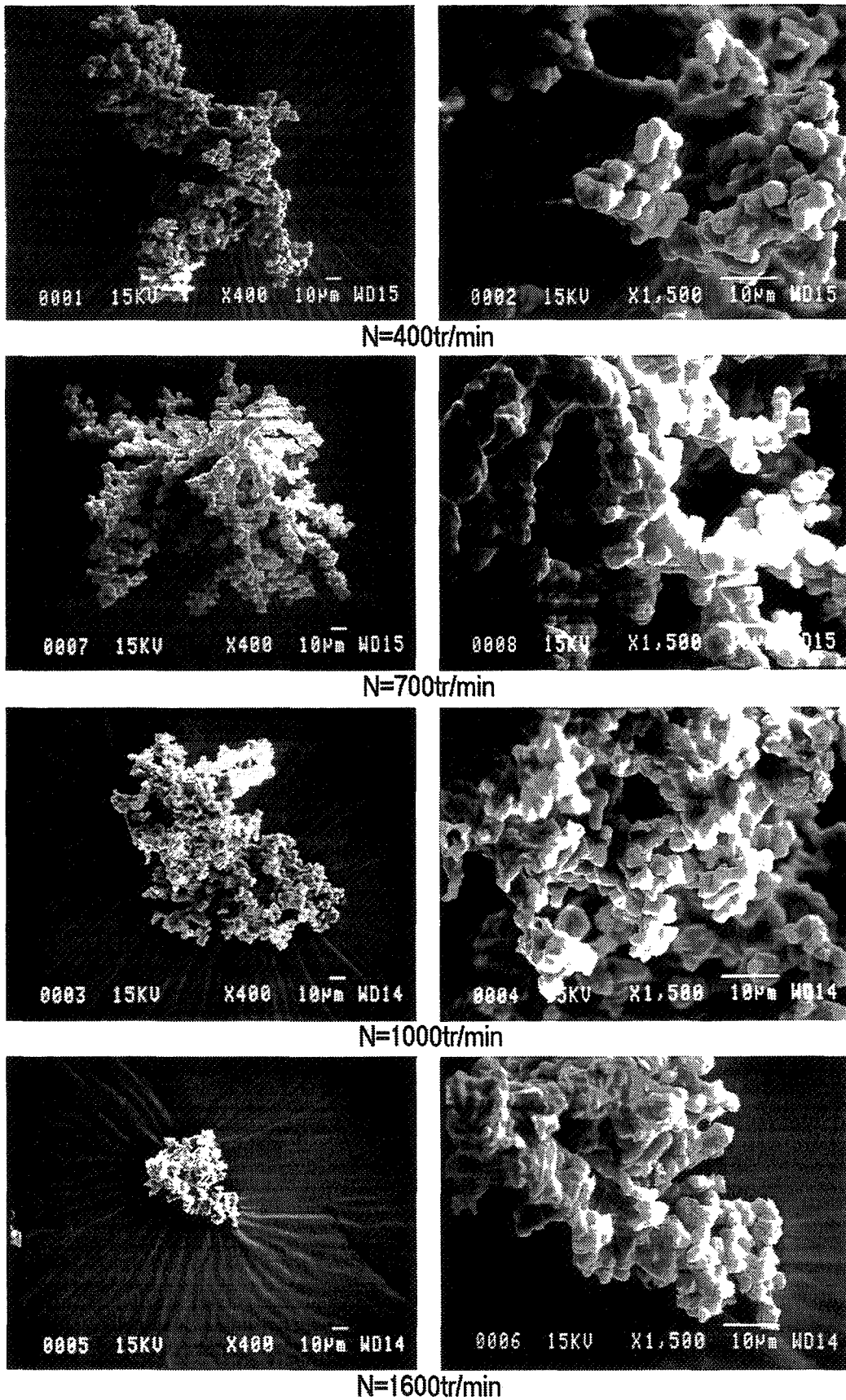


Figure 3.III.31 : Photographies par microscopie électronique à balayage. Influence de la vitesse d'agitation sur la taille des cristaux de NH_4Cl .

Vitesse [tr/min]	Taille au MEB [μm]
1600	~ 70
1000	~ 130
700	~ 150
400	~ 200

Tableau 3.III.8 : taille moyenne des cristaux, obtenue par microscopie électronique à balayage en fonction de la vitesse d'agitation.

Les photographies montrent que les cristaux sont des agglomérats de petits grains (3 à 5 μm) ; la taille de ces derniers est indépendante de la vitesse d'agitation. La différence de taille en fonction de la vitesse d'agitation résulte de la morphologie des agglomérats (on constate sur la figure 3.III.31 que l'augmentation de la taille se traduit par une diminution de la compacité des agglomérats : ramification) et du nombre de particules primaires le constituant. L'augmentation de la vitesse d'agitation limite le degré de ramification des agglomérats d'où une diminution de leur taille et du nombre de particules primaires.

↳ Dans le tableau 3.III.9, est indiquée la fraction volumique en solide dans les échantillons de suspensions prélevés au cours du temps et en fin de manipulation. Celle-ci correspond à celle calculée à partir des courbes de conductivité par effet d'obstruction (figure 3.III.32).

N [tr/min]	2 min	35 min	1 h 35	15 h 30	Filtration
1600	$1,37.10^{-3}$	$1,46.10^{-3}$	$1,59.10^{-3}$	$1,63.10^{-3}$	$1,73.10^{-3}$
1000	$1,40.10^{-3}$	/	/	/	$2,77.10^{-3}$
700	$1,49.10^{-3}$	$1,76.10^{-3}$	$1,54.10^{-3}$	$1,69.10^{-3}$	$1,99.10^{-3}$
400	$1,68.10^{-3}$	$1,73.10^{-3}$	$1,73.10^{-3}$	$2,09.10^{-3}$	$1,40.10^{-3}$

Tableau 3.III.9 : Fraction volumique en cristaux dans les échantillons prélevés et en fin d'expérience.

On constate que la fraction volumique en cristaux de NH_4Cl formés est sensiblement identique quelle que soit la vitesse d'agitation (pour la vitesse de 400 tr/min, la fraction volumique locale mesurée n'est pas égale à la fraction volumique moyenne car la suspension n'est pas homogène dans le réacteur (figure 4.I.2), il convient de la corriger d'un facteur multiplicatif de 1,25). Ce résultat est confirmé par le fait que le niveau final de conductivité est le même pour les quatre vitesses d'agitation. De même, la remontée en température dans les instants suivant la dissolution du chlorure de potassium est semblable pour les quatre vitesses d'agitation. Etant due à l'exothermicité de la cristallisation de NH_4Cl , ce phénomène traduit la cristallisation d'une masse identique de NH_4Cl .

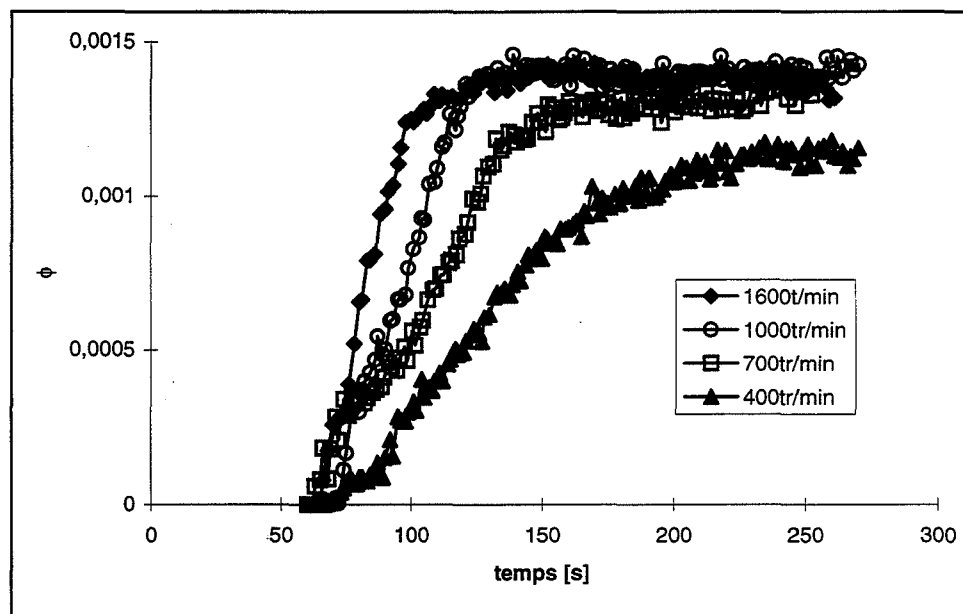


Figure 3.III.32 : Fraction volumique en cristaux de chlorure d'ammonium

La diminution de la vitesse d'agitation s'accompagne de l'augmentation de la taille des agglomérats. Vu que la fraction volumique en solide est constante, la diminution de la turbidité est donc due à un nombre d'agglomérats plus faible.

Remarque : On avait observé que la cristallisation du chlorure d'ammonium n'avait lieu que pour des masses de chlorure de potassium dissoutes par litre de solution saturée de NH_4Cl à 20°C supérieures à 6 g. Sur la figure 3.III.33, le palier de sursaturation obtenu : $S = 1,0108$ correspond à la sursaturation obtenue par dissolution de 6 g de KCl par litre de solution saturée de NH_4Cl à 20°C . Ce phénomène sera retrouvé par la suite.

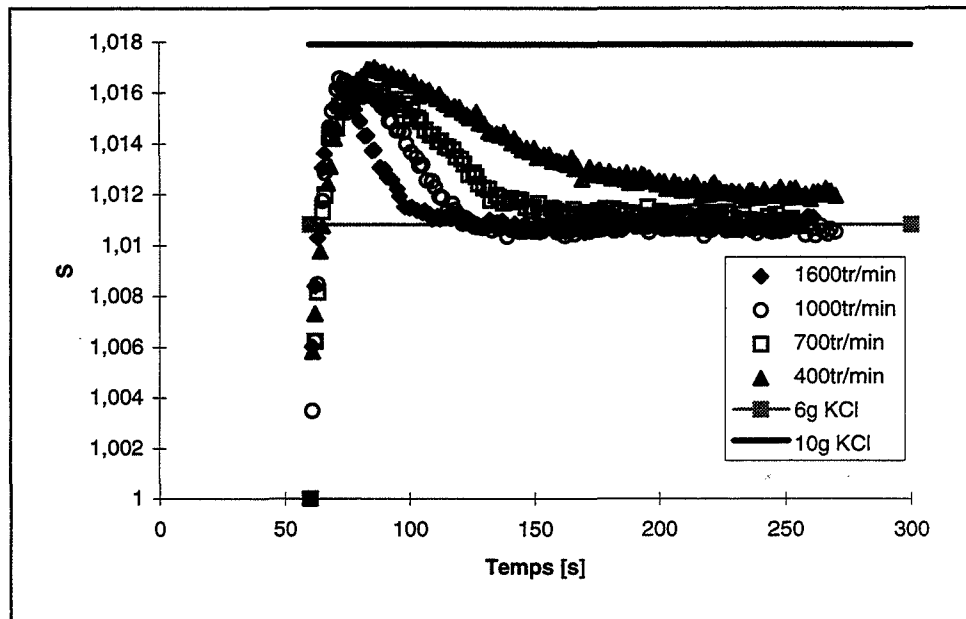


Figure 3.III.33 : Rapport de sursaturation lors de la cristallisation de NH_4Cl en fonction de la vitesse d'agitation.

III.3.5.6. Influence de la concentration en NH_4Cl de la solution initiale

L'étude est réalisée en provoquant la cristallisation du chlorure d'ammonium par dissolution de 25 g de chlorure de potassium dans 2,5 litres de solution de NH_4Cl . La solution de NH_4Cl est agitée à 700 tr/min et maintenue à 20°C. Quatre concentrations sont étudiées : 371,3 ; 372,8 (saturée) ; 374,3 et 375,8 g de NH_4Cl par litre d'eau. Les saturations correspondantes sont indiquées dans le tableau 3.III.10.

	$C_0=371,3 \text{ g /kg}$	$C_0=372,8 \text{ g /kg}$	$C_0=374,3 \text{ g /kg}$	$C_0=375,8 \text{ g /kg}$
$m_{\text{KCl}} = 0 \text{ g /litre}$	0,9960	1	1,0040	1,0080
$m_{\text{KCl}} = 10 \text{ g /litre}$	1,0138	1,0179	1,0219	1,0259

Tableau 3.III.10 : Rapport de sursaturation en fonction de la concentration initiale et de la masse de KCl ajoutée.

La figure 3.III.35.a montre que la turbidité est une fonction croissante de la concentration initiale de la solution. Les courbes de dynamique de sédimentation (figure 3.III.34) montrent que les cristaux formés sont de taille semblable pour les quatre concentrations initiales puisque que les vitesses de sédimentation sont identiques. Cela est confirmé par l'analyse au MEB des cristaux provenant des échantillons de suspension prélevés.

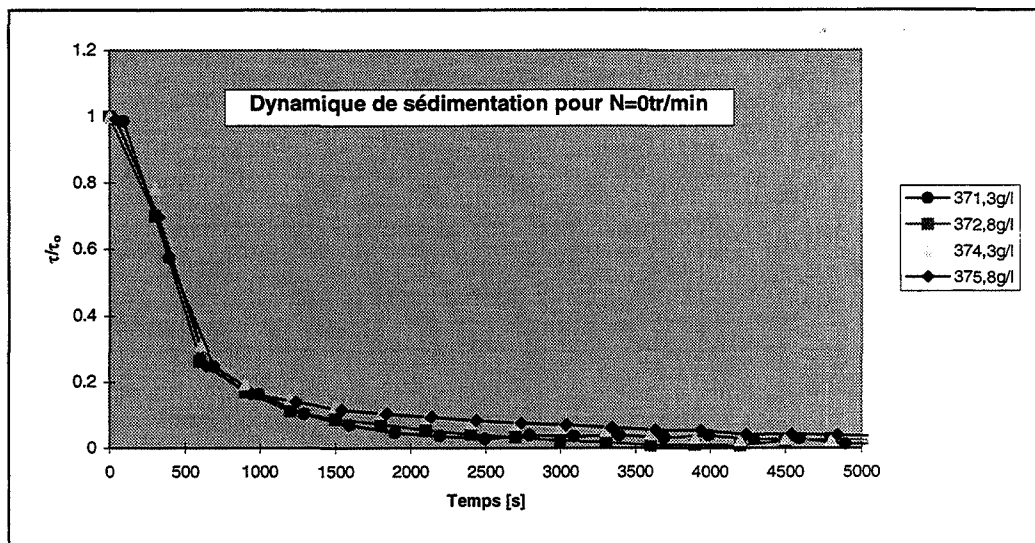
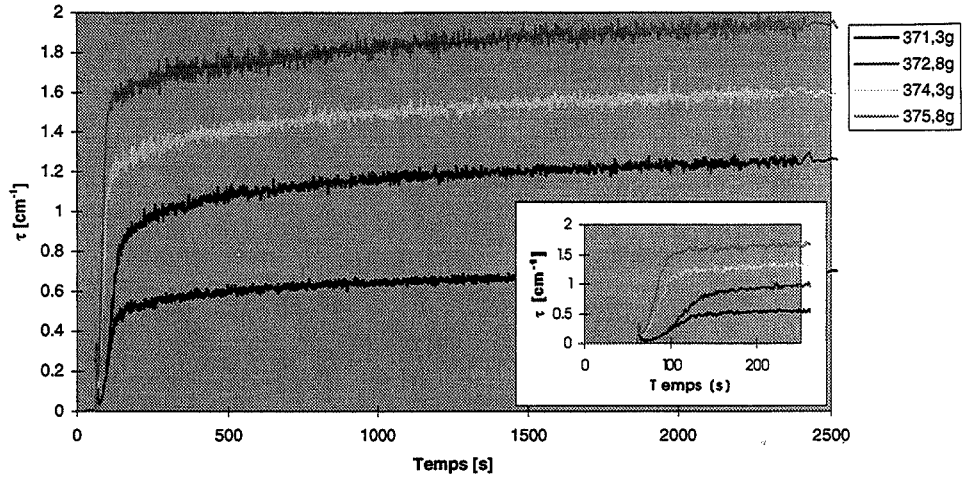
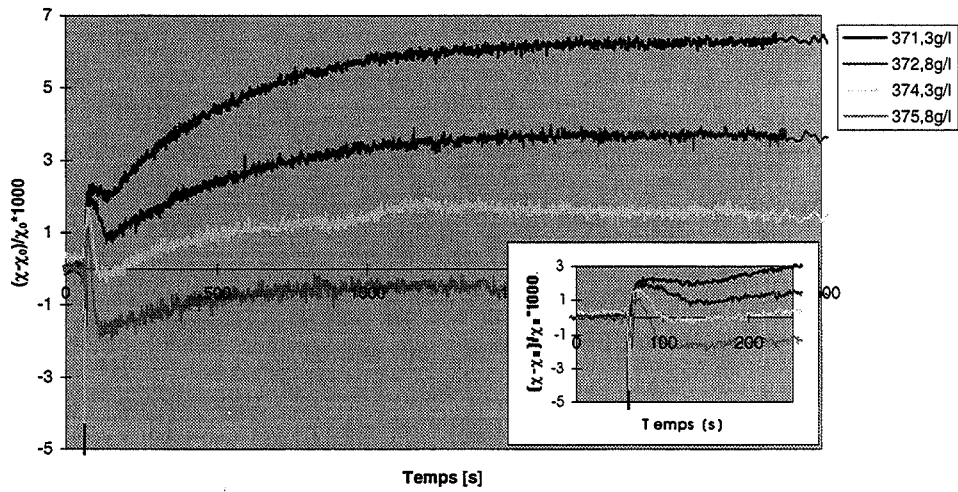


Figure 3.III.34 : Influence de la concentration initiale sur la dynamique de sédimentation.

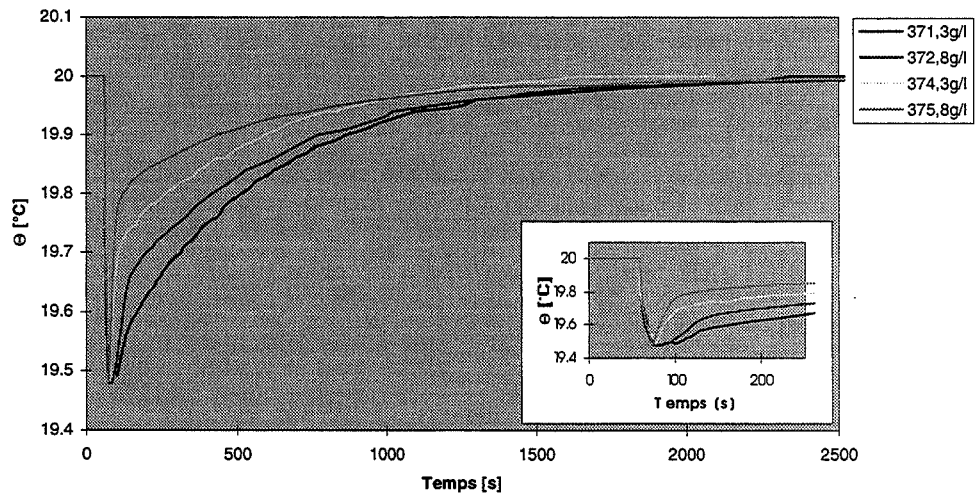
Alors que dans le cas de l'influence de la vitesse d'agitation, la différence de valeur de la turbidité était due à un effet de nombre d'agglomérats (à fraction volumique donnée, le nombre d'agglomérats est d'autant plus faible que leur taille est plus grande) ; ici, elle résulte d'une différence de quantité de cristaux primaires formés. La fraction volumique en solide mesurée dans les échantillons prélevés (tableau 3.III.11, figure 3.III.36) est une fonction croissante de la concentration initiale des solutions de chlorure d'ammonium. Cette différence de quantité de NH_4Cl cristallisé est aussi visible par l'inégalité des valeurs des paliers de conductivité ainsi que par le gain de température plus important lorsque la quantité de NH_4Cl formé est plus grande, c'est-à-dire lorsque la concentration initiale est la plus élevée.



a : Courbes de turbidité.



b : Courbes de conductivité.



c : Courbes de température.

Figure 3.III.35 : Influence de la concentration initiale lors de la cristallisation de NH_4Cl par dissolution de 10 g de KCl par litre de solution de NH_4Cl . $N = 700 \text{ tr/min}$.

C_0 [g/kg _{eau}]	2 min	35 min	1 h 35	15 h 30	Filtration
371,9	$0,83 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$	
372,8	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$
374,3	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
375,8	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.III.11 : Fraction volumique en cristaux dans les échantillons et en fin de manipulation.

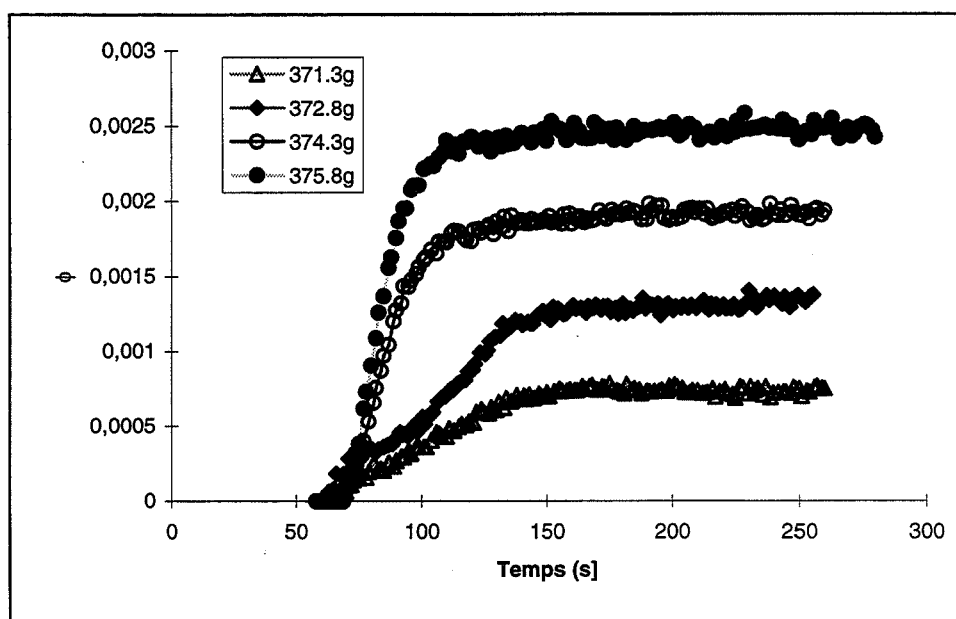


Figure 3.III.36 : Fraction volumique en cristaux de NH_4Cl en fonction de la concentration initiale de la solution de chlorure d'ammonium.

Ainsi la diminution du niveau de conductivité avec la concentration initiale, couplée à l'augmentation du niveau de turbidité, est explicable par l'augmentation du transfert liquide-solide de NH_4Cl et de l'effet d'obstruction, l'effet exothermique de la cristallisation de NH_4Cl n'étant pas suffisant pour masquer ces deux effets.

La figure 3.III.37 montre l'évolution de la sursaturation au cours de la dissolution de KCl et de la cristallisation de NH_4Cl . On retrouve l'évolution vers un palier correspondant à la sursaturation obtenue pour 6g de KCl dissous, ainsi que le commencement de la cristallisation

du NH_4Cl pendant la phase de dissolution du KCl (les niveaux de sursaturation correspondant à la dissolution totale de KCl sans cristallisation n'étant pas atteint : figure 3.III.37).

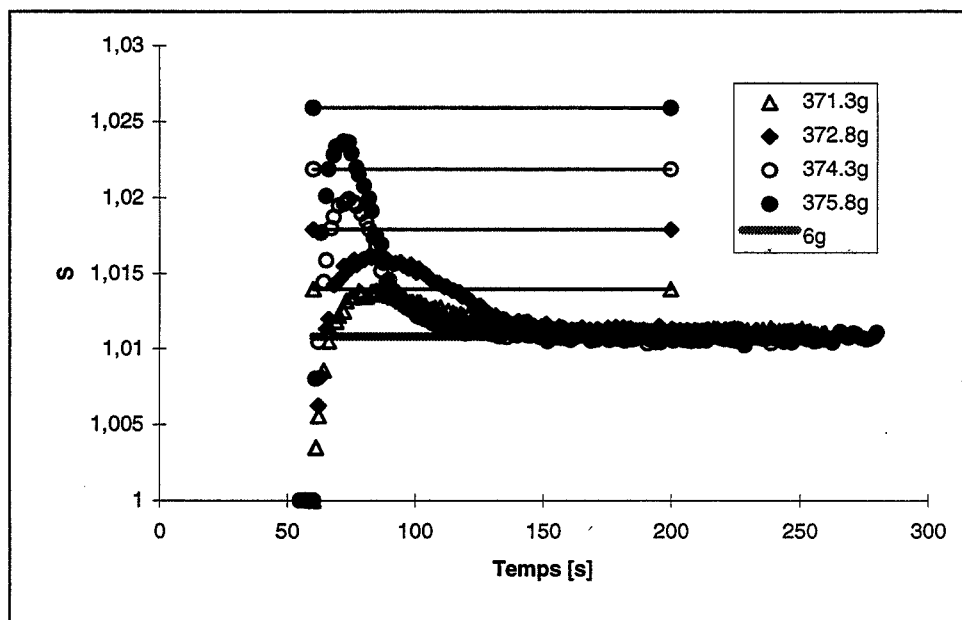


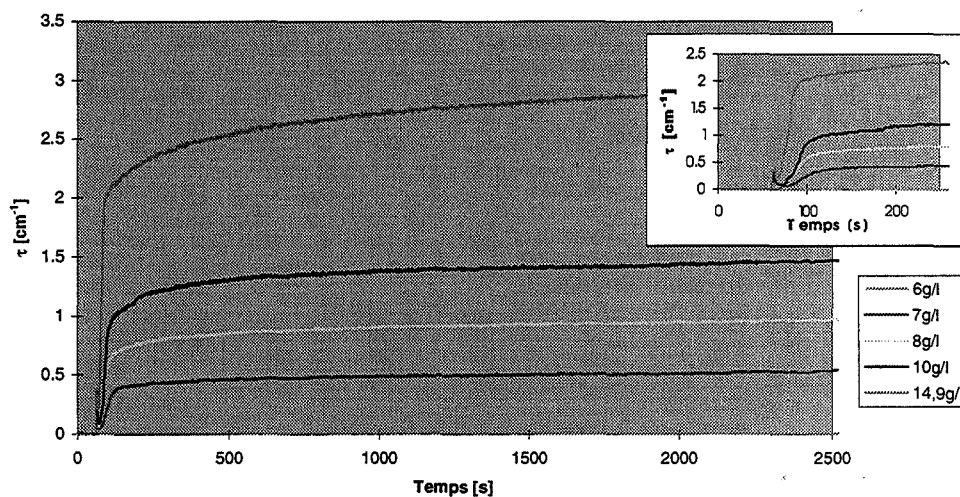
Figure 3.III.37 : Rapport de sursaturation en fonction de la concentration initiale de la solution de chlorure d'ammonium.

III.3.5.7. Influence de la masse de chlorure de potassium dissoute

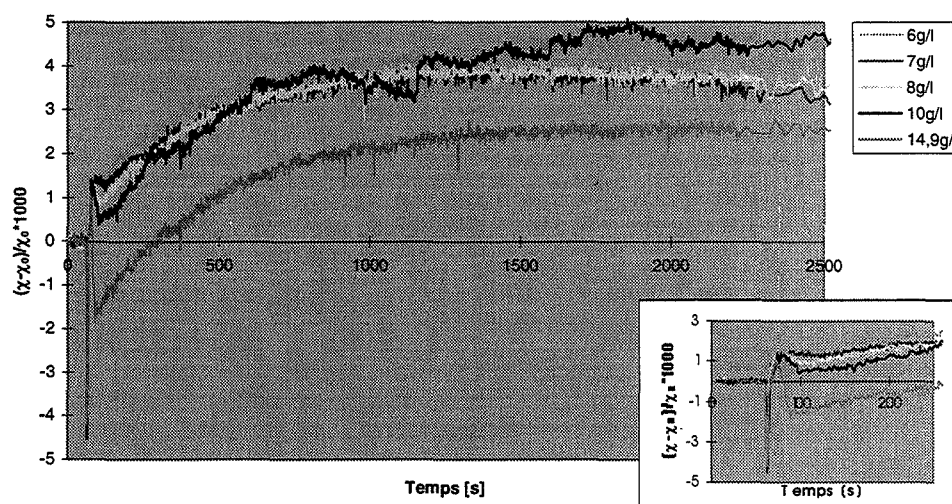
On a étudié, pour deux vitesses d'agitation (1600 et 700 tr/min), l'influence de la dissolution de cinq masses : 6, 7, 8, 10 et 14,9 g de chlorure de potassium par litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl . Les saturations obtenues sont présentées dans le tableau 3.III.12.

masse KCl [g]	6	7	8	10	14,9
S	1,0108	1,0125	1,0143	1,0179	1,0268

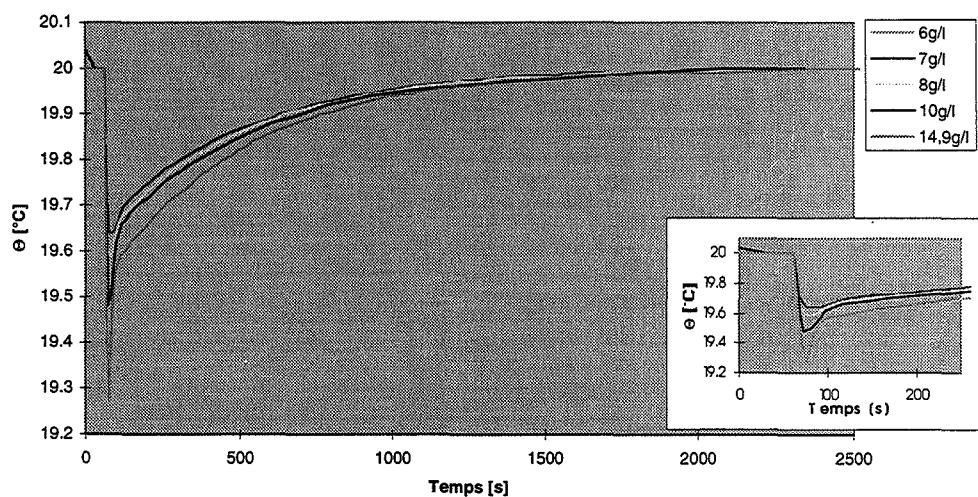
Tableau 3.III.12 : Rapport de sursaturation obtenue lors de la dissolution de différentes quantités de KCl dans un litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl .



a : Courbes de turbidité.

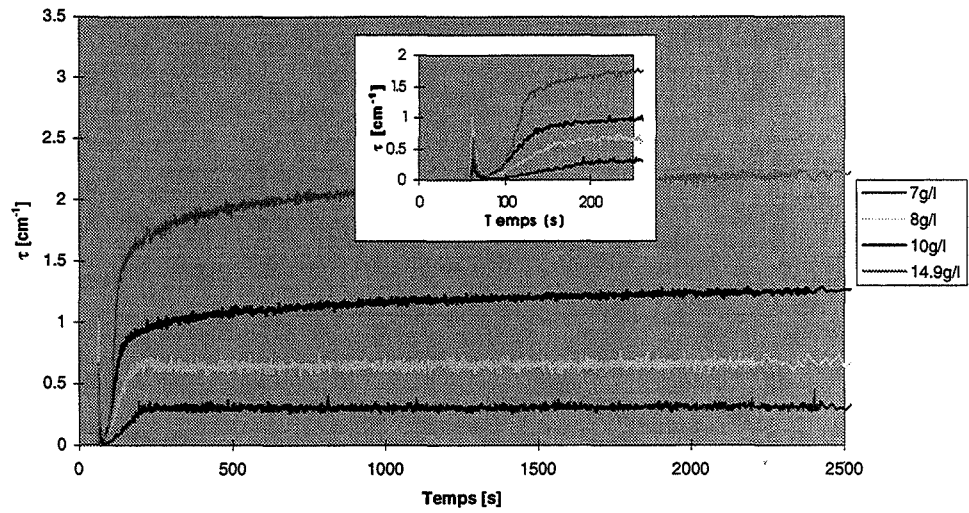


b : Courbes de conductivité.

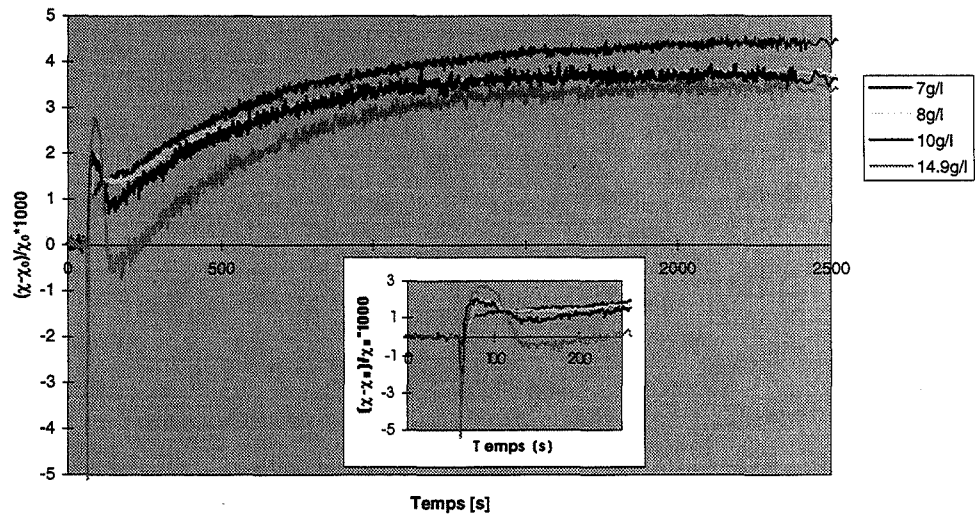


c : Courbes de température.

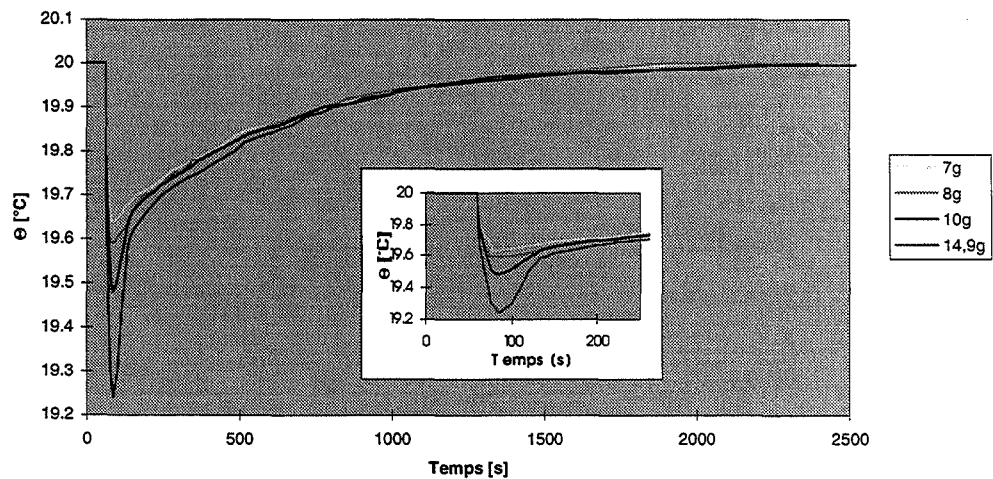
Figure 3.III.38 : Influence de la masse de KCl dissous lors de la cristallisation de NH_4Cl par dissolution de KCl dans une solution saturée à 20°C de NH_4Cl agitée à 1600 tr/min.



a : Courbes de turbidité.



b : Courbes de conductivité.



c : Courbes de température.

Figure 3.III.39 : Influence de la masse de KCl dissous lors de la cristallisation de NH_4Cl par dissolution de KCl dans une solution saturée à 20°C de NH_4Cl agitée à 700 tr/min.

Les tendances dans les deux cas sont les mêmes. La valeur du signal de turbidité augmente avec la masse de KCl introduite ; pour une masse de KCl dissous constante, on retrouve le résultat de l'influence de la vitesse d'agitation : turbidité plus importante pour des vitesses d'agitation plus fortes. La comparaison des courbes de conductivité montrent que les niveaux des paliers sont indépendants de la vitesse d'agitation, mais dépendent de la masse de KCl dissoute, bien que l'écart entre les niveaux de conductivité soit moins marqué que dans le cas de l'étude de l'influence de la concentration initiale, du fait que les effets de transfert liquide-solide et d'obstruction sont contrecarrés par l'apport de porteurs de charge (ions K^+ et Cl^-) qui augmente la conductivité d'une façon croissante avec la masse de KCl dissoute.

m_{KCl} [g/litre]	2 min	35 min	1 h 35	15 h 30	Filtration
7	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,61 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$	$0,54 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
8	$0,81 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$
10	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$
14,9	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.III.13 : fraction volumique en cristaux dans les échantillons et en fin de manipulation pour $N = 1600$ tr/min

m_{KCl} [g/litre]	2 min	35 min	1 h 35	15 h 30	Filtration
7	$0,55 \cdot 10^{-3}$	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-3}$
8	$0,90 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
10	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$
14,9	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$	/

Tableau 3.III.14 : fraction volumique en cristaux dans les échantillons et en fin de manipulation pour $N = 700$ tr/min

A partir des courbes de conductivité et de température, on trace les courbes de fraction volumique et de sursaturation (figure 3.III.40).

On constate sur les courbes de dynamique de sédimentation que la taille des cristaux obtenus pour une vitesse d'agitation donnée est indépendante de la masse de chlorure de potassium ayant provoqué la cristallisation de NH_4Cl . L'analyse des échantillons au MEB confirme que la masse dissoute de KCl n'a pas d'influence significative sur la taille des cristaux. Cette remarque, couplée avec l'analyse des courbes de température qui montre une remontée en température (effet de cristallisation du NH_4Cl) croissante avec la masse de KCl dissoute, permet d'expliquer la croissance de la turbidité avec la masse dissoute en KCl par l'augmentation du nombre de cristaux de NH_4Cl formés.

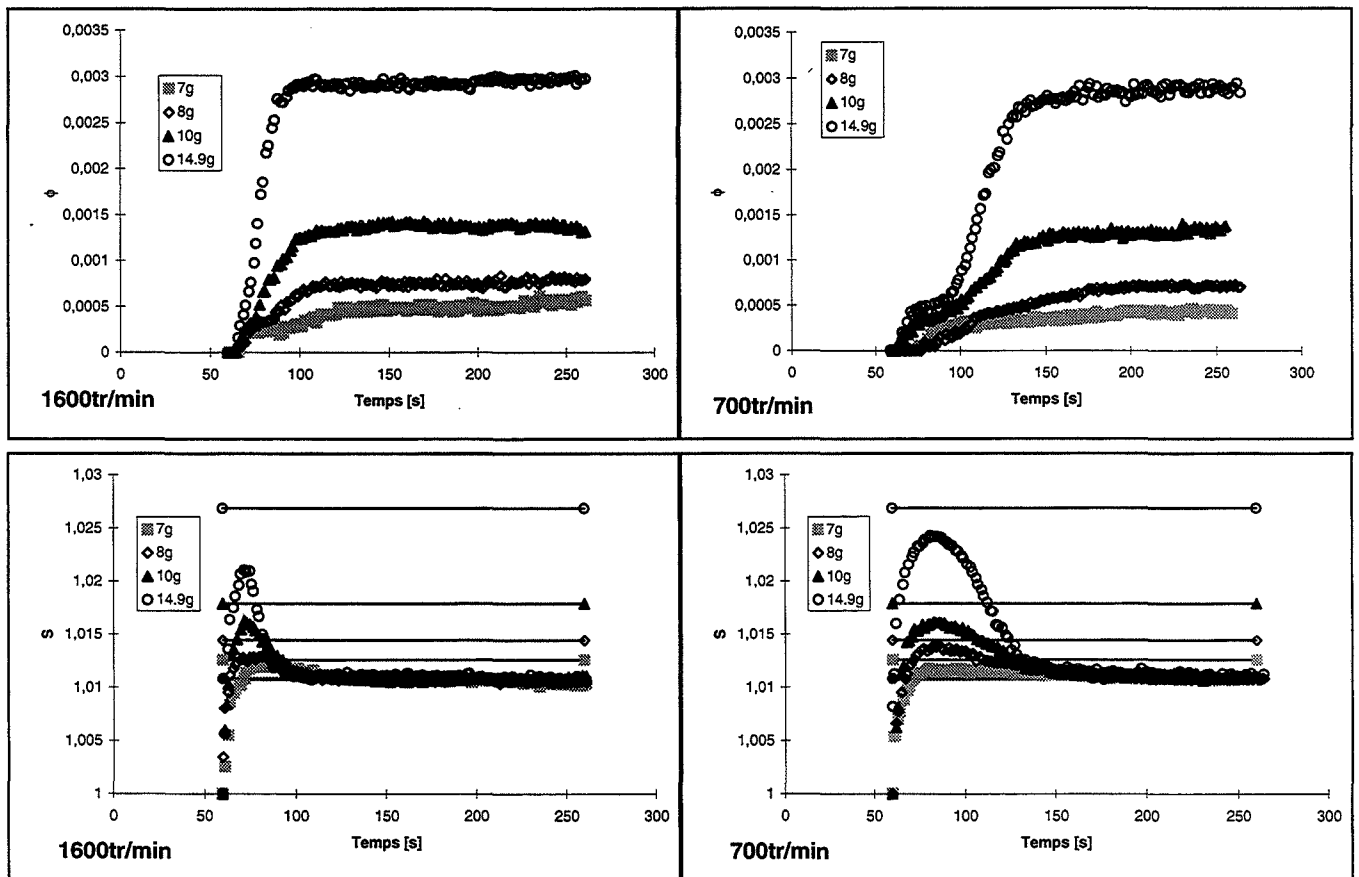


Figure 3.III.40 : Fraction volumique et rapport de sursaturation en fonction de la masse de KCl dissoute.

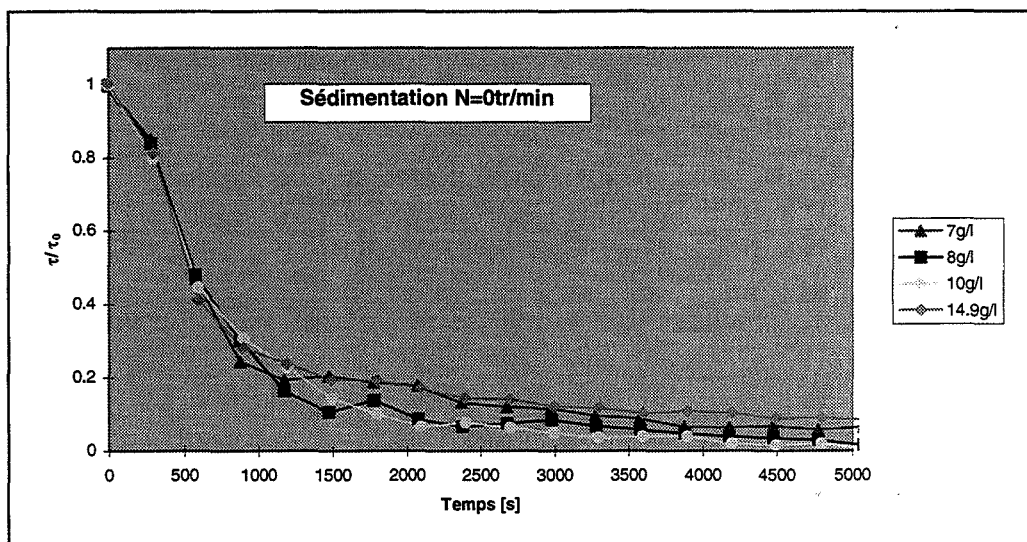


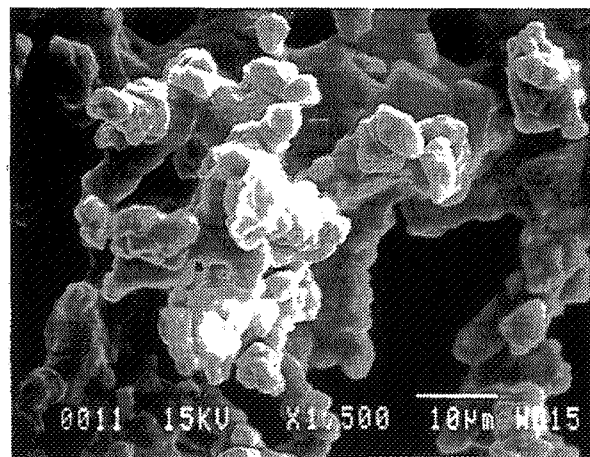
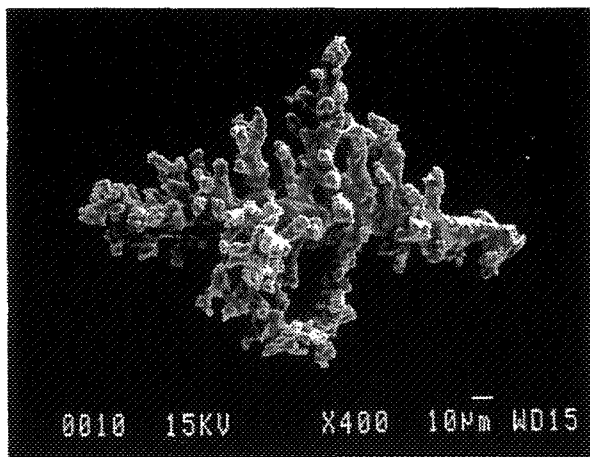
Figure 3.III.41 : Courbes de dynamique de sédimentation. Cristallisation de NH_4Cl par dissolution de KCl dans une solution saturée à 20°C agitée à 1600 tr/min.

III.3.5.8. Evolution dans le temps

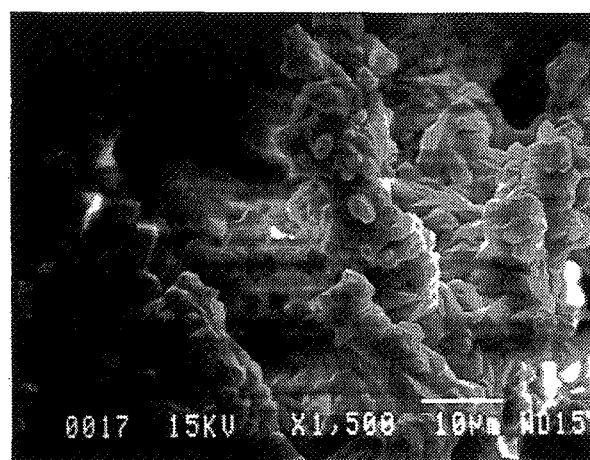
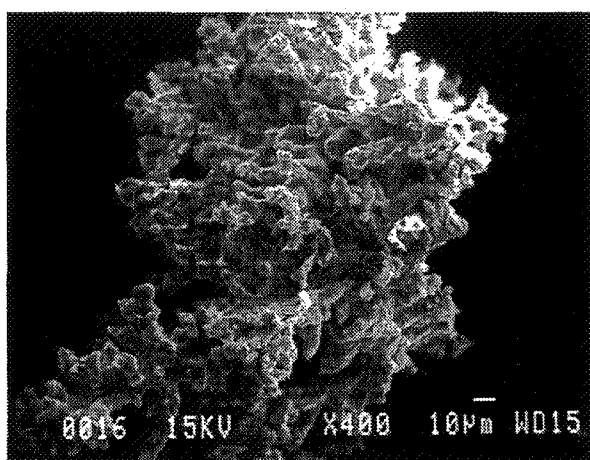
Le suivi de l'évolution temporelle de la morphologie au MEB (figure 3.III.42) montre que les cristaux se densifient au cours du temps par formation de ponts de matière entre les particules primaires constituant l'agglomérat. La formation de ces ponts de matière est jointe à une faible augmentation de la turbidité (figure 3.III.27) et à une lente décroissance de la conductivité (figure 3.III.27) et de la sursaturation.

III.3.5.9. Influence du pH

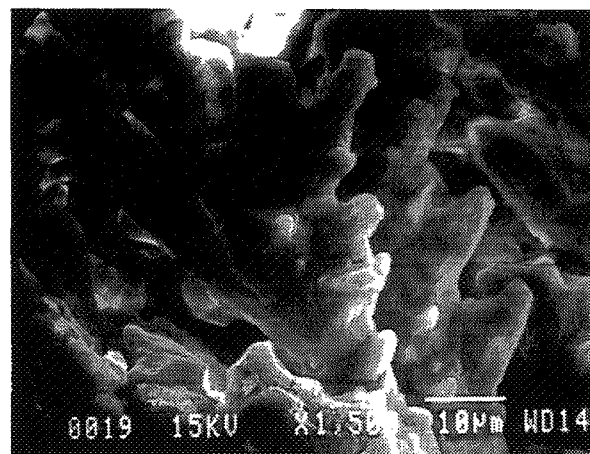
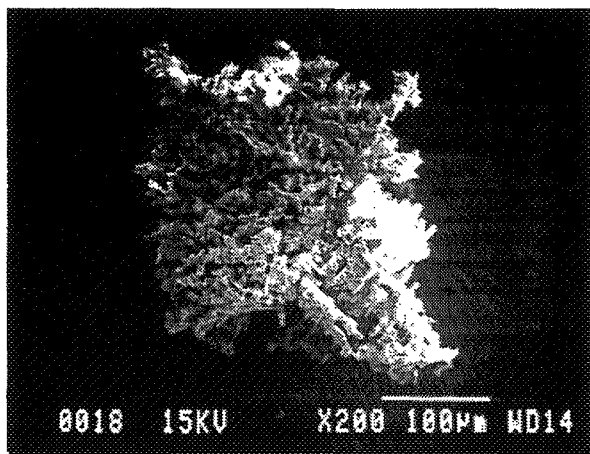
Les photographies au MEB lors de la cristallisation par ajout de KCl montrent que les cristaux formés sont des agglomérats. Dans le but de modifier les charges de surface et de ralentir la cinétique d'agglomération, des expériences ont été réalisées dans toute la gamme de pH. Le pH est fixé soit par ajout d'une solution d'acide nitrique, soit par dissolution de pastilles d'hydroxyde de potassium.



$t=2\text{min}$



$t=35\text{min}$



$t=1\text{h}35\text{min}$

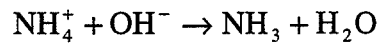
Figure 3.III.42 : Photographies par microscopie électronique à balayage de cristaux de NH_4Cl . Cristallisation par ajout de 10 g de KCl par litre de solution de NH_4Cl de concentration initiale : 375,8 g/l. $N = 700 \text{ tr/min}$.

Les résultats présentés ont été obtenus par l'ajout de 10 g de KCl par litre de solution saturée à 20°C pour une vitesse d'agitation de 700 tr/min.

On observe pour des valeurs de pH inférieures à celles de la solution saturée (pH = 4,3) aucune modification :

- ni pour les évolutions de conductivité et de turbidité,
- ni au niveau morphologique des cristaux (analyse au MEB).

Pour des valeurs de pH supérieures à celle de la solution saturée, les mesures sont faussées du fait de la réaction :



mise en évidence expérimentalement par l'apparition très rapide d'une odeur d'ammoniac. Les solutions sont alors instables et on constate une dérive du pH au cours du temps vers les domaines acides ; cela se traduit par une baisse de la concentration initiale en chlorure d'ammonium expliquant la diminution de la valeur de la turbidité obtenue en fonction du pH lors de l'introduction d'une quantité constante de KCl (figure 3.III.43).

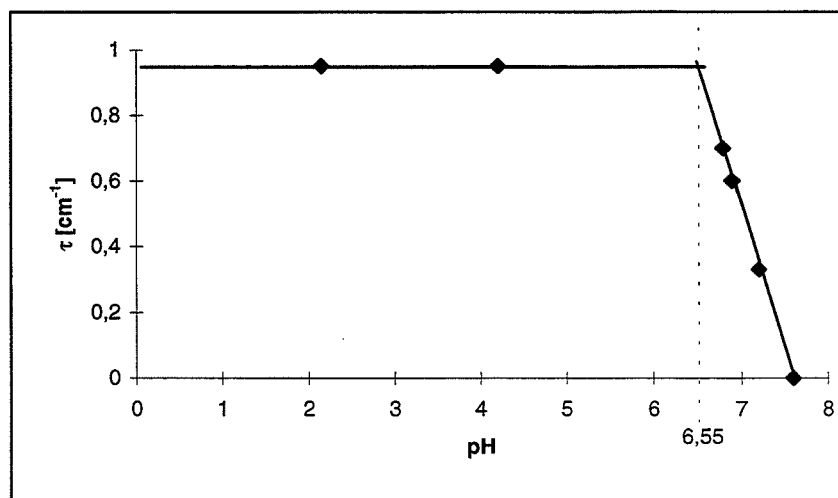


Figure 3.III.43 : Influence du pH sur la cristallisation de NH_4Cl par ajout de 10 g de KCl par litre de solution initialement saturée à 20°C en NH_4Cl .

III.3.5.10. Bilan

La zone de métastabilité pour la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout de chlorure de potassium se situe en dessous de la sursaturation $S_f = 1,0108$ quelle que soit la vitesse d'agitation. Lors de la dissolution de KCl, même si celle-ci est rapide, des cristaux de NH_4Cl apparaissent dès qu'est franchie cette limite de sursaturation. Ainsi, la cristallisation du NH_4Cl ne peut pas être temporellement découplée de la dissolution du KCl. Quelles que soient la vitesse d'agitation et la sursaturation initiale imposée, on tend rapidement vers un palier de sursaturation $S_f = 1,0108$ qui correspond à la dissolution de 6 g de KCl par litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl . Cette sursaturation critique pourrait être explicable par un phénomène d'inhibition dû à la présence dans la solution des ions K^+ . Les lois en $(S-S_f)$ obtenues par la suite sont classiques lorsqu'on est en présence d'impuretés. A ce niveau de l'expérience, on observe des agglomérats constitués de grains primaires de 5 μm et dont la taille, dépendant de l'agitation, est corrélée à l'échelle de Kolmogorov ($d_p \sim N^{-3/4}$) : figure 3.III.44. Puis, la décroissance de la saturation se poursuit très lentement. Cette étape correspond à la formation de ponts de matière au niveau des agglomérats (densification du cristal).

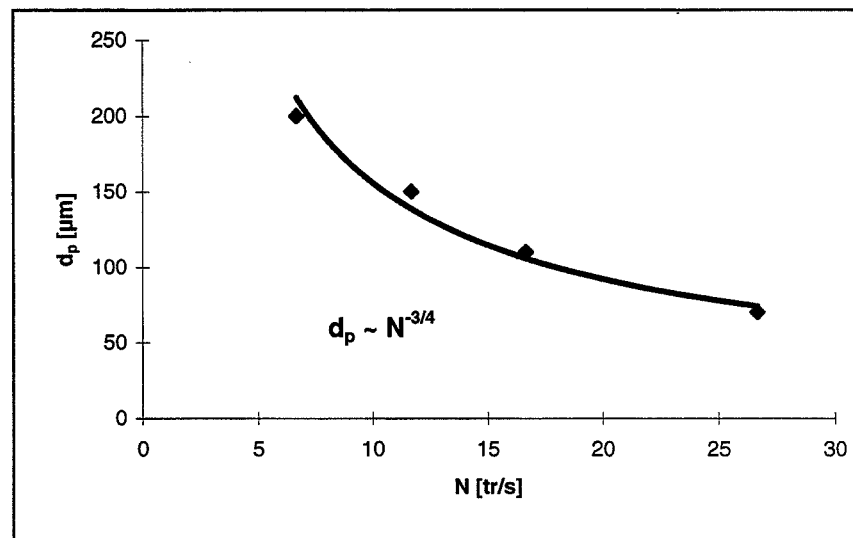


Figure 3.III.44 : Influence de la vitesse d'agitation sur la taille des agglomérats.

Grâce à l'analyse des prélèvements par spectrophotométrie à absorption atomique, on a pu mettre en évidence l'absence de potassium dans les cristaux formés.

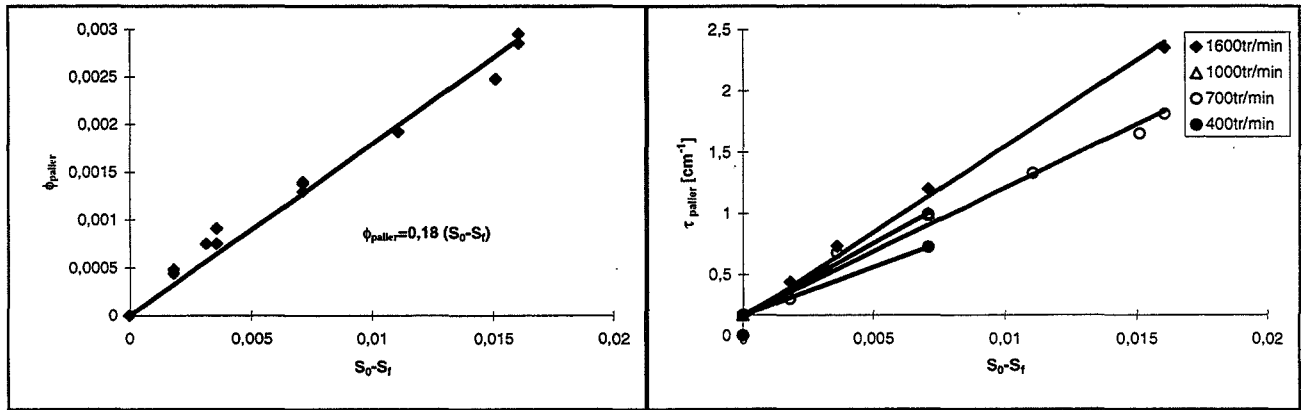


Figure 3.III.45 : Influence de la sursaturation initiale sur la turbidité et la fraction volumique au palier.

La turbidité et la fraction volumique (figure 3.III.45) au niveau du palier ($t = 200s$) sont proportionnelles à la sursaturation initiale S_0 corrigée de la sursaturation S_f . Le coefficient de proportionnalité entre la fraction volumique en cristaux et $(S_0 - S_f)$ est indépendant de la vitesse d'agitation, mais, ce n'est pas le cas pour celui reliant la turbidité à $(S_0 - S_f)$. On retrouve ici l'influence de la vitesse d'agitation sur la tailles des agglomérats et le fait que la fraction volumique finale en cristaux ne dépend que de la sursaturation initiale. La turbidité au palier est proportionnelle à la fraction volumique en cristaux pour une vitesse d'agitation donnée (figure 3.III.46).

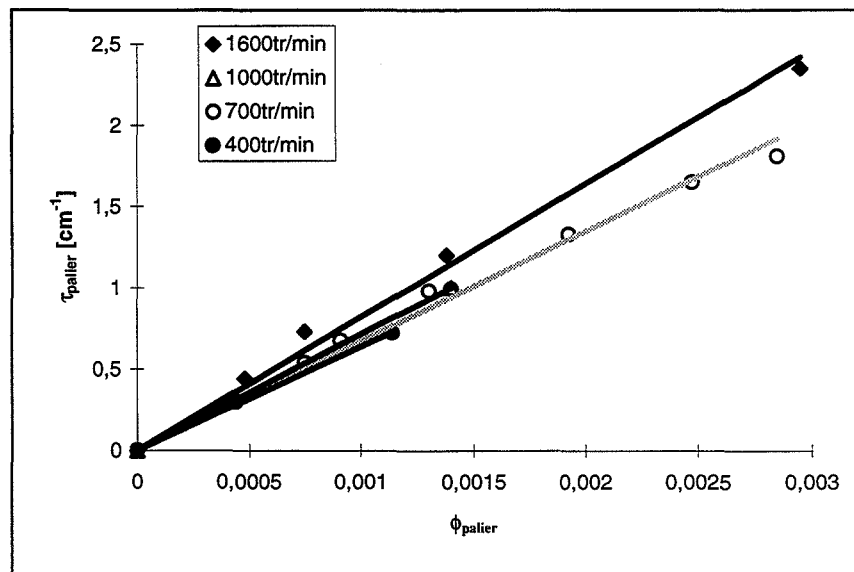


Figure 3.III.46 : Turbidité en fonction de la fraction volumique au palier. Influence de la vitesse d'agitation.

On constate de plus sur les figures 3.III.29 et 3.III.32, l'influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution temporelle de la turbidité et de la fraction volumique.

III.3.6. Conclusion

Quel que soit le protocole expérimental utilisé pour provoquer la cristallisation du chlorure d'ammonium, à aucun moment, les spectres de turbidité n'ont montré la présence de petites particules seules en suspension. Les prélèvements effectués au cours des expériences montrent la formation d'agglomérats à trois dimensions dont les particules primaires sont plus ou moins cimentées. L'agglomération n'est pas issue du prélèvement car les courbes de dynamiques de sédimentation (figure 3.III.30) présentent des temps caractéristiques compatibles avec les tailles de particules observées au MEB (tableau 3.III.8). La morphologie des agglomérats dépend uniquement de la vitesse d'agitation sauf dans le cas de la cristallisation provoquée par ajout de quantité importante de solution concentrée d'acide chlorhydrique. Les cristaux alors formés ont une structure dendritique prononcée (figure 3.III.22) non observée dans les autres expériences même lors de la cristallisation à pH acide. L'explication réside non pas dans le protocole expérimental mais dans l'introduction d'impuretés (ion Cu^{2+}) dans la suspension par attaque corrosive de la sonde de turbidité. [Raz et coll., 1991] ont montré que l'ajout de CuSO_4 changeait le mode de croissance du chlorure d'ammonium avec pour résultat des morphologies dendritiques en 3D plus régulières et périodiques.

Dans le chapitre 4, seuls les résultats de cristallisation de NH_4Cl après ajout de KCl vont être interprétés dans le cadre d'un modèle. Du fait de leur faible répétabilité, les autres essais de cristallisation ne seront pas commentés.

CHAPITRE 4
INTERPRETATION
ET
MODELISATION

I. Profils de concentration en solide dans le réacteur

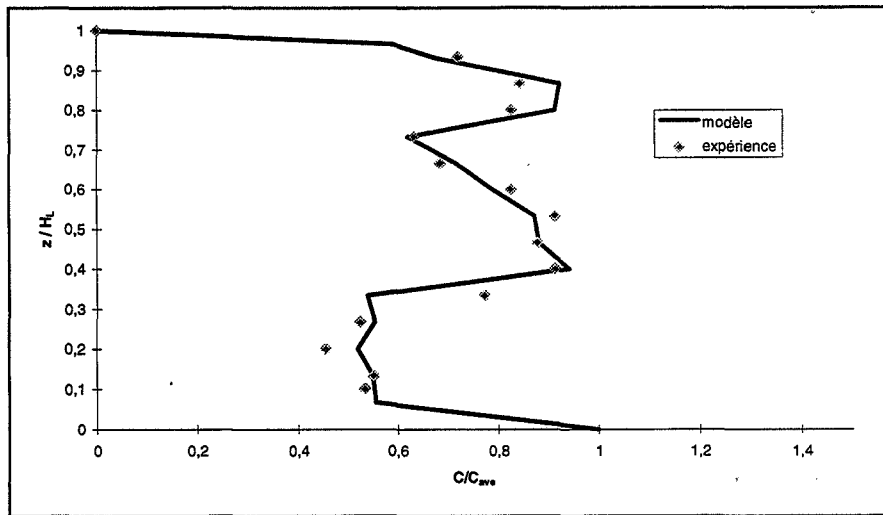
I.1.Introduction

Les modèles de cristallisation font intervenir la sursaturation de la solution et la fraction volumique en cristaux. Dans notre étude expérimentale, ces deux grandeurs sont déterminées localement. Si on peut considérer que la sursaturation est la même dans tout le réacteur, par contre la distribution du solide n'est pas homogène. Nous nous proposons d'établir la relation entre la concentration en cristaux déterminée localement et la concentration moyenne dans le réacteur. La détermination des profils de concentration en particules est nécessaire. Pour cela, on va interpréter les résultats obtenus expérimentalement pour des poudres d'alumine et des billes de verre par un modèle de dispersion axiale, ensuite on appliquera ce modèle aux poudres de chlorure d'ammonium obtenues expérimentalement lors de la cristallisation par ajout de chlorure de potassium.

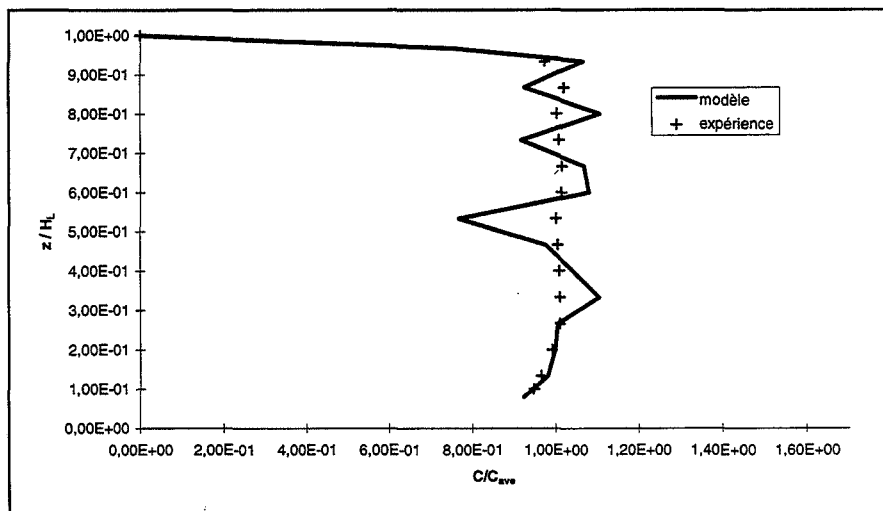
I.2. Modélisation

Le modèle utilisé (formule 1.I.40) pour déterminer les profils de concentration particulière est un modèle unidirectionnel qui prend en compte les variations de la vitesse moyenne axiale en fonction de la hauteur dans le réacteur ainsi que les variations du coefficient de dispersion D_s . Le seul paramètre intervenant alors, est la vitesse terminale de chute des particules considérées. A partir de la mesure des profils axiaux de vitesse instantanée axiale, la vitesse moyenne (figure 3.I.1) et le coefficient de dispersion sont évalués (formule 1.I.33) pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation et différentes hauteurs dans le réacteur (figure 3.I.2). Les profils de concentration alors calculés traduisent bien les résultats expérimentaux obtenus pour les billes de verre et les poudres d'alumine Presi 40 μm (figure 4.I.1).

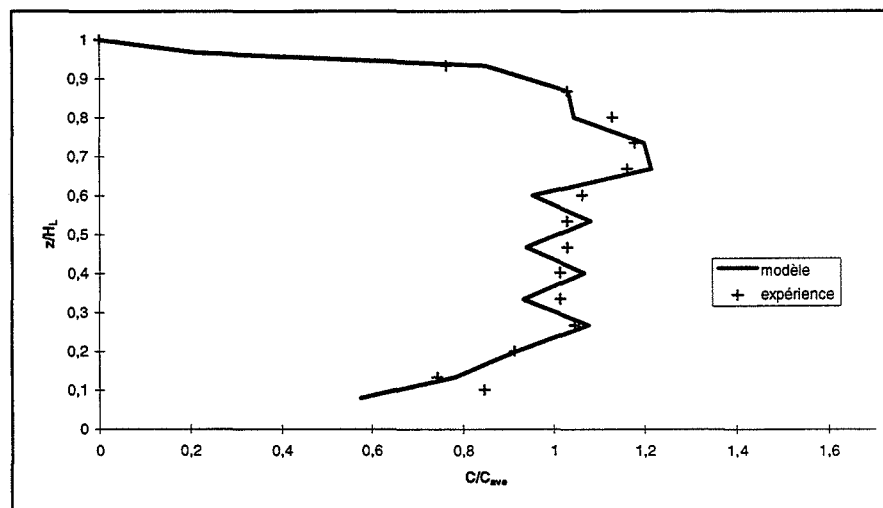
Remarque : Les fluctuations observées au niveau des résultats fournis par le modèle de profil de concentration (figure 4.I.1) proviennent de l'irrégularité des profils de vitesse et du coefficient de dispersion. Ces irrégularités sont exacerbées par la faiblesse du nombre de points de mesure lorsque l'on passe au modèle de profil de concentration.



a) Presi 40 μm , $N = 400$ tr/min.



b) Presi 40 μm , $N = 700$ tr/min.



c) Bille de verre, $N = 1600$ tr/min.

Figure 4.I.1: Comparaison des profils de concentration expérimentaux et ceux obtenus par le modèle unidirectionnel.

I.3. Application aux poudres de chlorure d'ammonium

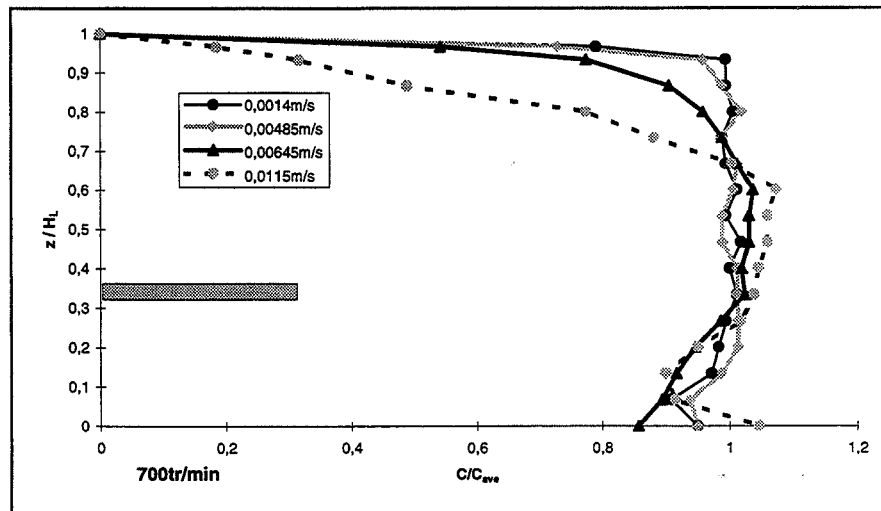
Le modèle validé ci dessus est appliqué aux cristaux de chlorure d'ammonium. Lors de la cristallisation du chlorure d'ammonium, les agglomérats formés ont une taille qui dépend de la vitesse d'agitation. Dans le tableau 4.I.1 sont regroupés les différents diamètres obtenus et les vitesses terminales de chute correspondantes calculées par la loi de Stokes.

N [tr/min]	Diamètre moyen [μm]	Vitesse terminale de chute [m/s]
1600	70	0,0014
1000	130	0,00485
700	150	0,00645
400	200	0,0115

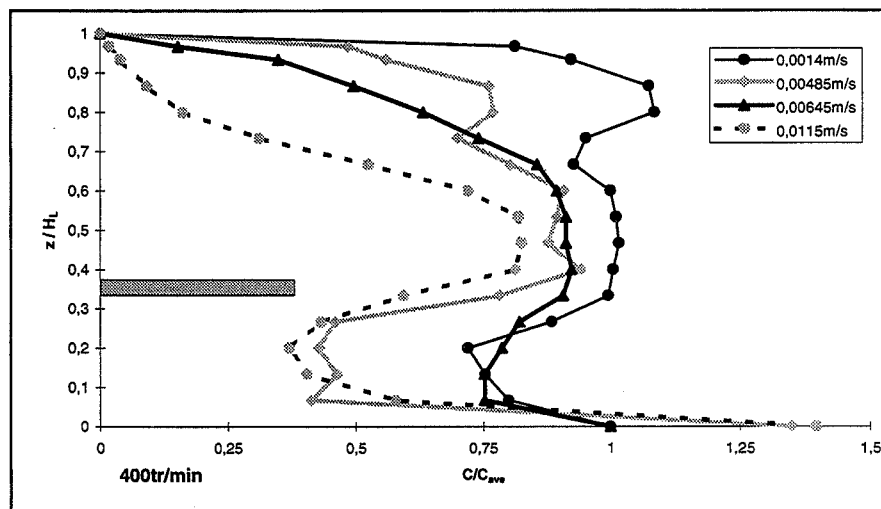
Tableau 4.I.1: Vitesse terminale de chute par la formule de Stokes pour des poudres de chlorure d'ammonium de différents diamètres.

Les profils de vitesse d'écoulement du fluide ont été établis pour trois valeurs de la vitesse d'agitation (figure 3.I.1), dans chaque cas, la distribution axiale en particules solides a pu être déterminée par le modèle unidirectionnel. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 4.I.2, pour des vitesses d'agitation supérieures à 700 tr/min, le profil de concentration est quasiment plat.

On constate que dans le plan de l'agitateur (ou sont effectuées les mesures de conductivité et de turbidité) pour des vitesses d'agitation supérieures à 700 tr/min, la concentration locale en particules est égale à la concentration moyenne dans le réacteur quel que soit le diamètre ($d_p < 200\mu\text{m}$). Pour des vitesses d'agitation plus faibles (400 tr/min) la mise en suspension n'est pas totale pour tous les diamètres considérés. Il faudra donc en tenir compte dans les mesures effectuées à 400 tr/min.



a) $N = 700\text{tr/min}$



b) $N = 400\text{tr/min}$

Figure 4.I.2: Profils de concentration lissés, obtenus par le modèle unidirectionnel pour différentes vitesses d'agitation pour différentes vitesses terminales de chute.

II. Modélisation de la cristallisation par ajout de KCl

Dans un premier temps, nous allons envisager de manière qualitative un premier modèle qui semble découler naturellement des observations expérimentales. Ce modèle sera critiqué à la lumière d'une modélisation quantitative. Dans un deuxième temps, nous présenterons et exploiterons le modèle définitif que nous sommes amenés à retenir sur la base de cette étude.

II.1.Premier modèle

II.1.1. Modélisation qualitative

Dans le chapitre précédent, on a vu que lors de l'ajout de KCl, la cristallisation de NH_4Cl débute avant la dissolution totale de celui-ci (figure 3.III.31). Le résultat de la cristallisation est la formation d'agglomérats constitués de particules primaires de taille $5\mu\text{m}$ quelles que soient la vitesse d'agitation et la sursaturation initiale. Si on considère un mécanisme faisant intervenir la croissance et l'agglomération, la croissance ne peut que précéder l'agglomération, car l'agglomération de grains de toutes tailles conduirait à des objets plus complexes que ceux observés. La taille des agglomérats dépend de la vitesse d'agitation, traduisant une compétition entre fragmentation et agglomération.

A partir de ces remarques et dans le cadre d'un modèle de croissance puis agglomération, une courbe caractéristique de turbidité en fonction du temps peut être décrite de façon classique par un mécanisme en cinq étapes (figure 4.II.1).

- étape I : dissolution du chlorure de potassium

- étape II : fin de la dissolution du chlorure de potassium accompagnée de la cristallisation du chlorure d'ammonium. La germination est rapide et conduit à une population monodisperse de germes.

- étape III : croissance des germes jusqu'à la formation d'une population monodisperse de grains de $5\mu\text{m}$.

- étape IV : agglomération et croissance. Le temps caractéristique d'agglomération est inversement proportionnel à la fraction volumique en solide, l'agglomération ne sera donc efficace qu'à de fortes fractions volumiques, donc après la phase de croissance. ([Zeichner et coll., 1977])

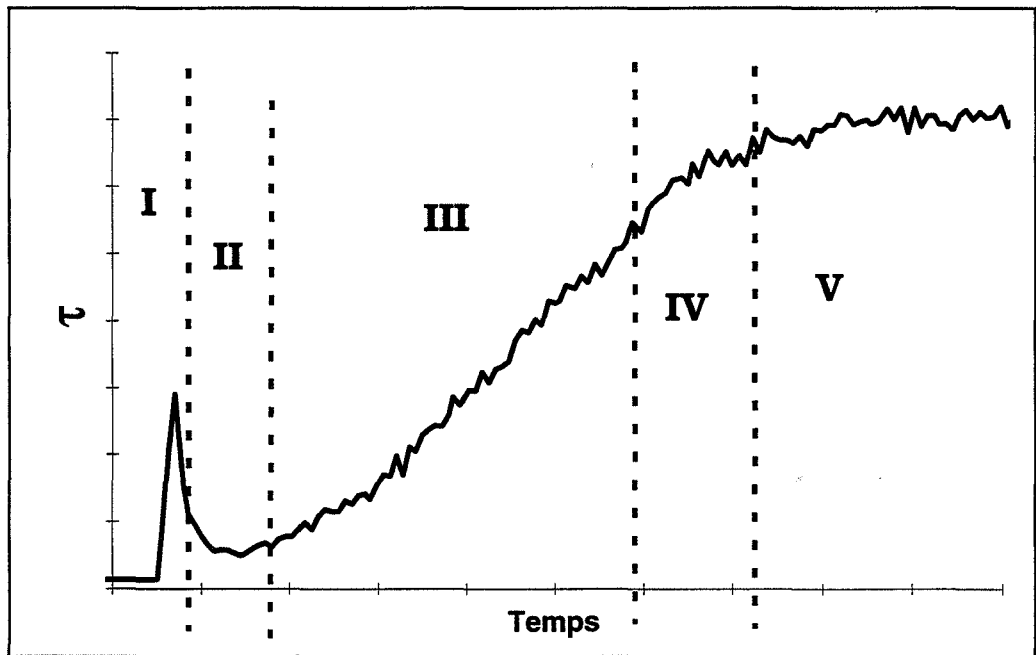


Figure 4.II.1 : Analyse qualitative des courbes de turbidité.

- ✎ étape V : agglomération + fragmentation. La compétition des deux phénomènes permet d'expliquer que la taille des agglomérats, dépendant de la vitesse d'agitation, est arrêtée à l'échelle de Kolmogorov (figure 3.III.44).

Les résultats expérimentaux obtenus vont permettre de faire une analyse quantitative critique de ce mécanisme.

II.1.2. Modélisation quantitative

II.1.2.1. Analyse critique

Le mécanisme proposé ci dessus se décompose en une phase de germination très rapide, puis d'une phase de croissance suivie d'une compétition agglomération - fragmentation. Les résultats expérimentaux (chapitre 3) conduisent à l'analyse suivante pour les différentes phase de la cristallisation :

↘ La phase de germination

Le mécanisme proposé suppose une germination instantanée créant une population monodisperse de germes. La sursaturation dans la zone III étant sensiblement la même que dans la zone II, il n'y a aucune raison pour que la germination ne se poursuive pas dans la zone III. De plus, les spectres de turbidité enregistrés au cours du temps ne présentent jamais la forme caractéristique d'une population de petits cristaux ($d_p < 1\mu\text{m}$) (figure 2.III.2).

Considérons simultanément les courbes de turbidité et celles de fraction volumique (résultats obtenus à partir des mesures de conductivité) : on constate, à partir de la figure 4.II.2 représentant la fraction volumique en fonction de la turbidité pour différentes particules monodisperses de diamètre d_p , que les valeurs de fraction volumique ne sont pas compatibles (figure 3.III.32) avec celles de turbidité (figure 3.III.29) si les particules ont un diamètre supposé inférieur à $5\mu\text{m}$. (tableau 4.II.1).

$t=100s$ $N=1000 \text{ tr/min}$	turbidité [cm^{-1}]	fraction volumique
mesurée à partir des figures 3.III.29 et 32	0,5	0,001
calculée (figure 4.II.2)	0,5	$\phi < 0,0001$

Tableau 4.II.1 : Comparaison fraction volumique/turbidité mesurées et calculées dans le cas de particules de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$.

La figure 4.II.2 et les remarques précédentes permettent de conclure que à la fin de la zone II (dissolution complète du chlorure de potassium), les particules présentes en suspension ont un diamètre déjà supérieur à $50\mu\text{m}$. Celles ci ne peuvent être que des agglomérats de particules primaires de $5\mu\text{m}$ seuls visibles sur les photographies au MEB. Dans cette zone, la croissance et l'agglomération sont donc déjà effectives.

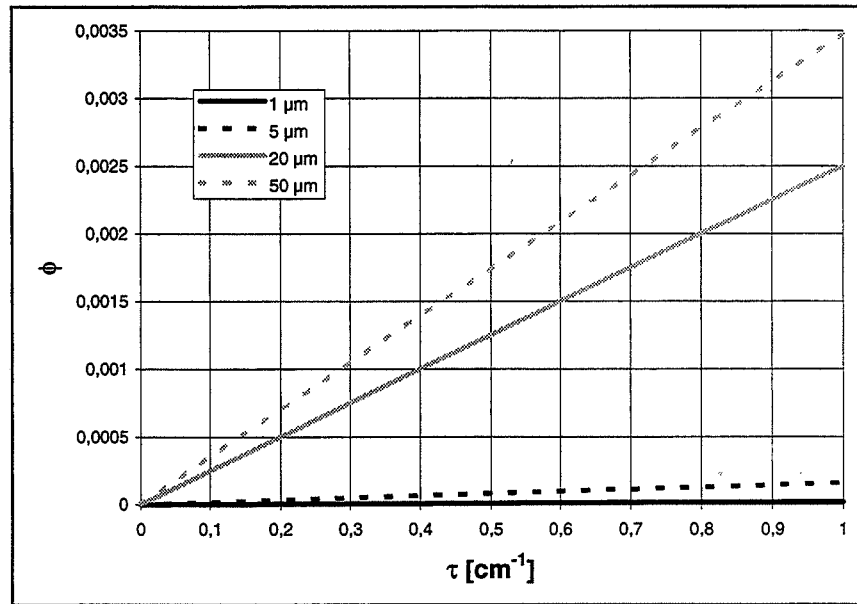


Figure 4.II.2 : Fraction volumique calculée ($\phi = \pi d_p^3/6 N_p$) pour une suspension monodisperse en fonction de la turbidité : $\tau = \pi/4 N_p Q_{sca} d_p^2$.

↘ La phase de croissance

Le mécanisme proposé suppose que la croissance de l'état de germe à un grain primaire de 5 μm a lieu dans la zone III, laquelle est caractérisée par une augmentation simultanée de la turbidité et de la fraction volumique en solide et par une décroissance de la sursaturation. Deux étapes limitantes sont possibles :

- la formation du cristal est gouvernée par une réaction interfaciale. En milieu tranquille, la croissance du chlorure d'ammonium est de type dendritique avec une loi de croissance linéaire en $G = k\sigma^2$ ([Chan et coll.,1976] proposent $k = 0,66 \text{ cm/s}$ à 20°C). Cette loi conduit à des vitesses de croissance très importantes (pour $\sigma = 0,016$, $G = 1,69 \mu\text{m/s}$) non compatibles avec les temps caractéristiques de croissance obtenus expérimentalement (figure 3.III.29). De plus, la loi de croissance est indépendante de la vitesse d'agitation N , ce qui est en contradiction avec les résultats de la figure 3.III.29.

- la croissance est limitée par le transfert de matière dans la phase liquide par diffusion - convection forcée. La vitesse de croissance est donnée par la loi $G = k_D \sigma$; k_D est calculé à partir de la corrélation de Herndl (équation 1.III.29) :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D} = 2 + 0,81 \left(\frac{d_p^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.II.1)$$

	N	$d_p = 1\mu\text{m}$	$d_p = 5\mu\text{m}$
ε	1600tr/min	1,875	1,875
	400tr/min	0,0293	0,0293
$Re_p = \frac{d_p^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu}$	1600tr/min	0,0123	0,1054
	400tr/min	0,0038	0,0263
$0,81 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}$	1600tr/min	0,713	2,09
	400tr/min	0,356	1,04

Tableau 4.II.2 : Calcul du terme de convection dans la corrélation de Herndl (formule 4.II.1)

On constate sur le tableau 4.II.2, que le terme de convection, seul terme faisant intervenir l'influence de la vitesse d'agitation, n'est pas prédominant vis à vis du terme de diffusion, comportement dû aux faibles diamètres des particules considérées. Pour [Nielsen, 1980], les particules de diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$ ne « voient » pas les mouvements du fluide. De ce fait, l'influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution temporelle de la fraction volumique et de la turbidité ne peut être expliquée par un mécanisme de croissance limitée par la diffusion. De plus, les vitesses de croissance calculées (avec $\sigma = 0,016$, $N = 1600$ tr/min et $d_p = 1\mu\text{m}$, on obtient $G = 21\mu\text{m/s}$) sont, elles aussi, trop grandes, pour attribuer la zone III à de la croissance.

La comparaison fraction volumique et turbidité montre que l'on est déjà en présence d'agglomérats.

↘ La phase d'agglomération et fragmentation

Celle ci ne peut être limitée à la seule zone IV, car dès la zone II, on a mis en évidence la présence d'agglomérats. La taille des agglomérats, limitée par la fragmentation, est corrélée à l'échelle de Kolmogorov, c'est à dire $d_p \sim N^{-3/4}$ (figure 3.III.44).

II.1.2.2. Conclusion et nouvelles pistes d'interprétations

Les spectres de turbidité ne montrent pas la présence au cours du temps de particules de taille inférieure à 5 μm . La comparaison turbidité et fraction volumique permet de mettre en évidence l'apparition très rapide de grosses particules qui, par prélèvements, sont montrées être des agglomérats constitués de grains primaires de 5 μm . Le mécanisme de la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout de chlorure de potassium est donc constitué d'une seule étape mettant en jeu à la fois la germination, la croissance, l'agglomération et la fragmentation. Ces trois derniers phénomènes semblent très rapides.

Le processus de germination est donc, par élimination, le processus limitant. Les faibles niveaux de sursaturation et la présence de cristaux (KCl ou NH_4Cl) semblent exclure le mécanisme de germination primaire homogène, mais la germination primaire hétérogène n'est pas exclue surtout dans les premiers instants ou le mécanisme de cristallisation semble dépendre de la présence des cristaux de chlorure de potassium. La présence d'agglomérats dès les premiers instants de la cristallisation ne peut être possible qu'avec une phase de croissance très rapide (hypothèse étayée par le calcul des vitesses de croissance) des germes aux grains primaires de taille limite 5 μm . Cette phase de croissance est immédiatement suivie par la phase d'agglomération - fragmentation, elle aussi très rapide. Un autre mécanisme possible est la croissance à la surface d'un grain primaire de 5 μm d'un autre grain primaire de 5 μm due à une exacerbation de la vitesse de croissance dans une direction privilégiée, phénomène régissant le mode de croissance dendritique. L'aspect orienté, voire dendritique, de certains agglomérats semblent privilégier ce dernier (figure 3.III.42). Ces deux mécanismes peuvent être traduits par l'équation suivante :



traduisant que ij entités A en solution conduisent à un agglomérat de i particules primaires de $5 \mu\text{m}$, lesquelles contiennent j (NH_4^+ , Cl^-). La vitesse régissant la formation de cette agglomérat est la vitesse de germination: nombre de germes créés par unité de temps et de volume.

Nous allons réaliser maintenant la modélisation quantitative de la cristallisation du chlorure d'ammonium de façon à préciser la nature de la germination.

II.2. Modélisation définitive

II.2.1. Modélisation quantitative de l'évolution de la fraction volumique en cristaux

II.2.1.1. Les variables du problème

L'étape déclenchant la cristallisation est la dissolution du chlorure de potassium. Lorsqu'on atteint une sursaturation critique ($S_f = 1,0108$), la cristallisation de NH_4Cl commence. De ce fait, les variables définissant le problème sont au nombre de cinq :

- La concentration en K^+ , $C_{\text{K}^+}(t)$, dans la solution
- La concentration en Cl^- , $C_{\text{Cl}^-}(t)$, qui varie par apport d'ion chlorure par la dissolution de KCl et par perte du fait de la cristallisation de NH_4Cl .
- La concentration en NH_4^+ : $C_{\text{NH}_4^+}(t)$
- La quantité de NH_4Cl sous forme cristallisé : $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{cristal}}(t)$
- Le rayon, supposé uniforme, des cristaux de chlorure de potassium : R_{KCl}

II.2.1.2. La dissolution de KCl

Le modèle de dissolution utilisé pour le chlorure de potassium est un modèle de réaction de surface du premier ordre (équation 4.II.3). [Simon, 1981] donne une constante de réaction $k_{\text{diss}} = 2.10^{-5}$ m/s à 20°C.

$$G_{\text{diss}} = 2 \frac{dR_{\text{KCl}}}{dt} = k_{\text{diss}} \left(y_{\text{KCl}, \text{NH}_4\text{Cl}} \sqrt{C_{\text{K}^+} C_{\text{Cl}^-}} - y_{\text{KCl}}^{\text{equi}} C_{\text{KCl}}^{\text{equi}} \right) \quad (4.II.3)$$

Les coefficients d'activité y sont calculés par le modèle de Clegg-Pitzer-Simonson (voir annexe) en fonction de la concentration en ions K^+ , Cl^- et NH_4^+ .

La variation de la concentration en K^+ est donnée par l'expression 4.II.4.

$$\frac{dC_{\text{K}^+}}{dt} = -4\pi R_{\text{KCl}}^2 \frac{N_{\text{pKCl}}}{V_{\text{mKCl}}} \frac{dR_{\text{KCl}}}{dt} \quad (4.II.4)$$

La poudre de KCl dissoute a été préalablement broyée et tamisée. La distribution granulométrique de cette poudre n'étant pas connue, cette dernière est caractérisée par un diamètre moyen ($2R_{\text{KCl}}^0$) déterminé à partir de la pente initiale des courbes de conductivité expérimentales. Dans les premiers instants, seule la dissolution du chlorure de potassium a lieu. A ce niveau, il faut tenir des variations de température ainsi que de l'effet d'obstruction. Le choix de représenter la granulométrie de la poudre de chlorure de potassium par un rayon moyen impose que le nombre de particules de KCl par unité de volume est constant au cours du temps. Son expression est donnée par la formule 4.II.5.

$$N_{\text{pKCl}} = \frac{\phi_{\text{KCl}}^0}{4/3\pi R_{\text{KCl}}^0{}^3} \quad (4.II.5)$$

avec : ϕ_{KCl}^0 la fraction volumique initiale en KCl calculée à partir de la masse initiale de KCl, m_{KCl}^0 , introduite par litre de solution de chlorure d'ammonium.

$$\phi_{\text{KCl}}^0 = \frac{m_{\text{KCl}}^0 / \rho_{\text{KCl}}}{V + m_{\text{KCl}}^0 / \rho_{\text{KCl}}} \quad (4.II.6)$$

II.2.1.3. La cristallisation du chlorure d'ammonium

Un bilan de matière sur (NH_4^+) fournit l'équation :

$$n_{\text{NH}_4^+}^{\text{cristal}} + n_{\text{NH}_4^+}^{\text{solution}} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \quad (4.II.7)$$

soit :

$$\frac{dC_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{cristal}}}{dt} = - \frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} \quad (4.II.8)$$

Le mécanisme retenu (équation 4.II.9) est un mécanisme limité par la germination avec une phase de croissance et d'agglomération instantanées.



Cela se traduit par la formation d'un agglomérat de i particules primaires A_j de diamètre $5 \mu\text{m}$ avec une vitesse de formation déduite de la vitesse de germination B . Celle ci représente le nombre de germes formés par unité de temps et de volume, mais aussi le nombre d'agglomérats de i particules primaires de $5 \mu\text{m}$ par unité de temps et de volume (croissance et agglomération supposées instantanées).

On a alors :

$$- \frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} = \frac{i}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}} B \quad (4.II.10)$$

ou R_p est le rayon des particules primaires formant l'agglomérat.

La loi de germination dépend de sa nature : germination primaire et secondaire sont toutes deux envisageables. En particulier, la faible sursaturation initiale et la présence de cristaux de chlorure de potassium peuvent favoriser la seconde. La vitesse de germination peut s'écrire dans les deux cas sous la forme ([Van Der Heijden et coll., 1994]) :

$$B = \frac{dN_{pNH_4Cl}}{dt} = K \left(y_{NH_4Cl, KCl} \sqrt{C_{Cl^-} C_{NH_4^+}} - y_{NH_4Cl}^{équi} C_{NH_4Cl}^{équi} \right)^n N^m S^k \quad (4.II.11)$$

avec S : la surface des cristaux induisant la germination secondaire.

y_i : coefficient d'activité donné par le modèle de Clegg-Pitzer-Simonson

m et k sont nuls dans le cas de la germination primaire. La valeur des exposants n et k sera prise égale à 1 (tableau 1.III.1) dans le cas de la germination secondaire.

On constate sur les courbes de fraction volumique expérimentale (figure 3.III.) un ralentissement correspondant à la fin de la dissolution du chlorure de potassium. La cristallisation du chlorure d'ammonium étant induite par la dissolution de chlorure de potassium, la surface des cristaux de KCl, ayant une structure cristalline très proche de ceux de chlorure d'ammonium, est aussi considérée comme une surface de cristaux parents. De plus ce modèle n'exclue pas un mécanisme de nucléation primaire hétérogène sur les cristaux de chlorure de potassium. On définit donc le terme de surface S comme la somme de deux contributions :

↘ La surface des cristaux de NH_4Cl formés est donnée par la relation :

$$S_{NH_4Cl} = N_{pNH_4Cl} i 4\pi R_p^2 \quad (4.II.12)$$

avec les relations :

$$i \frac{4}{3} \pi R_p^3 \frac{dN_{pNH_4Cl}}{dt} = \frac{d\phi_{NH_4Cl}}{dt} = \frac{M}{\rho_{NH_4Cl}} \frac{dC_{NH_4Cl}^{cristal}}{dt} \quad (4.II.13)$$

on en déduit :

$$\frac{\rho_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M} \frac{4}{3} \pi R_p^3 i \frac{dN_{\text{pNH}_4\text{Cl}}}{dt} = - \frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} \quad (4.II.14)$$

$$\begin{aligned} \text{à } t=0 \quad C_{\text{NH}_4^+} &= C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \\ N_{\text{pNH}_4\text{Cl}} &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{d'où :} \quad N_{\text{pNH}_4\text{Cl}} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - C_{\text{NH}_4^+}}{\frac{i}{M} \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (4.II.15)$$

↘ La surface en cristaux de chlorure de potassium est donnée par:

$$S_{\text{KCl}} = N_{\text{pKCl}} 4\pi R_{\text{KCl}}^2 \quad (4.II.16)$$

En regroupant les équations 4.II.10, 4.II.11, 4.II.12, 4.II.15 et 4.II.16 on obtient :

$$-\frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} = K i \frac{4}{3M} \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}} \pi R_p^3 N^m \left(y_{\text{NH}_4\text{Cl},\text{KCl}} \sqrt{C_{\text{Cl}^-} - C_{\text{NH}_4^+}} - y_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{é qui}} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{é qui}} \right)^n \left[\frac{(C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - C_{\text{NH}_4^+})}{\frac{R_p \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{3M}} + S_{\text{KCl}} \right]^k \quad (4.II.17)$$

II.2.1.4. Structure des agglomérats

Les agglomérats obtenus sont ramifiés, les plus petits semblants plus compacts. On peut donc les assimiler à des agglomérats fractals (chapitre 4.II.4). On définit alors une dimension fractale D_f par l'expression :

$$R_{\text{agglomérat}} = R_i = \left(\frac{i}{S}\right)^{1/D_f} R_p \quad (4.II.18)$$

où S est une fonction de D_f donné par [Gmachowski, 1996] : $S = 0,42 D_f - 0,22$

Or on a constaté expérimentalement que la taille des agglomérats est corrélée à l'échelle de Kolmogorov (figure 3.III.44). Ainsi on a la relation :

$$R_i \sim N^{-3/4} \quad (4.II.19)$$

$$\text{d'où : } i \sim N^{-3/4 D_f} \quad (4.II.20)$$

La relation 4.II.17 peut donc être écrite sous la forme :

$$-\frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} = K' \frac{4}{3M} \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}} \pi R_p^3 N^a \left(y_{\text{NH}_4\text{Cl},\text{KCl}} \sqrt{C_{\text{Cl}^-} - C_{\text{NH}_4^+}} - y_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{é qui}} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{é qui}} \right)^n \left[\frac{(C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - C_{\text{NH}_4^+})}{\frac{R_p \rho_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{3M}} + S_{\text{KCl}} \right]^k \quad (4.II.21)$$

avec : $a = m - 3/4 D_f$

II.2.1.5. Bilan

Les grandeurs caractéristiques du problème sont regroupées dans le tableau 4.II.3 ainsi que les relations permettant de décrire leur évolution au cours du temps.

Grandeurs	Loi de variation	Commentaires
$C_{K^+}(t)$	$C_{K^+} = \frac{4}{3} \pi \frac{N_{pKCl}}{V_{mKCl}} (R_{KCl}^0{}^3 - R_{KCl}^3)$	$N_{pKCl} = \frac{\phi_{KCl}^0}{4/3 \pi R_{KCl}^0{}^3}$ $\phi_{KCl}^0 = \frac{m_{KCl}^0 / \rho_{KCl}}{V + m_{KCl}^0 / \rho_{KCl}}$ R_{KCl}^0 déterminé par la pente à l'origine des courbes de conductivité.
$C_{Cl^-}(t)$	$C_{Cl^-}(t) = C_{NH_4Cl}^0 + C_{K^+}(t) - C_{NH_4Cl}^{cristal}(t)$	
$C_{NH_4^+}(t)$	$C_{NH_4^+}(t) = C_{NH_4Cl}^0 - C_{NH_4Cl}^{cristal}(t)$	
$C_{NH_4Cl}^{cristal}(t)$	$C_{NH_4Cl}^{cristal}(t + dt) = C_{NH_4Cl}^{cristal}(t) - \frac{dC_{NH_4^+}}{dt} \cdot dt$	$\frac{dC_{NH_4^+}}{dt}$ calculé à partir de la formule 4.II.21 avec : $S_{KCl} = N_{pKCl} 4\pi R_{KCl}^2(t)$
$R_{KCl}(t)$	$R_{KCl}(t + dt) = R_{KCl}(t) + \frac{dR_{KCl}}{dt} \cdot dt$	$2 \frac{dR_{KCl}}{dt} = k_{diss} (y_{KCl, NH_4Cl} \sqrt{C_{K^+} C_{Cl^-}} - y_{KCl}^{equi} C_{KCl}^{equi})$ avec $k_{diss} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

Tableau 4.II.3: Résumé du modèle de dissolution de KCl et cristallisation de NH_4Cl

L'évolution de la fraction volumique en cristaux est obtenue à partir de $C_{NH_4Cl}^{cristal}(t)$:

$$\phi_{NH_4Cl}(t) = C_{NH_4Cl}^{cristal}(t) \frac{M}{\rho_{NH_4Cl}} \quad (4.II.22)$$

Ainsi que le rapport de sursaturation :

$$S = \left[\left(\frac{a_{NH_4^+}}{a_{NH_4^+}^{equi}} \right) \left(\frac{a_{Cl^-}}{a_{Cl^-}^{equi}} \right) \right]^{1/2} \quad (4.II.23)$$

Remarque : Il convient de rappeler que la cristallisation du chlorure d'ammonium n'a lieu que pour des sursaturations supérieures à celle correspondant à la dissolution de 6 g de chlorure de potassium par litre de solution saturée de chlorure d'ammonium à 20°C. Il est tenu compte de cette limite dans la modélisation exposée précédemment.

II.2.1.6. Résultats

Le modèle décrit ci dessus est appliqué et comparé aux résultats expérimentaux d'évolution de la fraction volumique en fonction du temps. Deux cas limites, quant à la germination, ont été testés :

- ↘ la germination primaire caractérisée par $m = k = 0$, n libre
- ↘ la germination secondaire caractérisée par $n = k = 1$ et a libre

L'hypothèse d'une germination primaire seule est exclue, l'exposant n conduisant à l'adéquation entre résultats expérimentaux et modélisation est trouvé inférieur à 1, alors qu'il est habituellement supérieure à 5. L'échelle de temps caractéristique t de l'évolution de la turbidité ou de la fraction volumique serait proportionnelle à i^{-1} (équation 4.II.17), c'est à dire à $N^{3/4D_f}$, en contradiction avec les résultats expérimentaux (figure 3.III.29) pour lesquels t est une fonction croissante de N .

Nous ne retiendrons donc que la germination secondaire comme source de cristaux de chlorure d'ammonium.

Ayant fixé l'exposant du terme de sursaturation et celui du terme de surface à un, le modèle n'admet alors qu'un seul paramètre variable : le coefficient multiplicatif $\beta = K \cdot N^a$ avec $a = m - \frac{3}{4} D_f$. On constate un bon accord (figure 4.II.3 et 4.II.4) entre le modèle proposé et les courbes expérimentales de fractions volumiques. L'accord ne peut être que pour les courbes de sursaturation car les courbes expérimentales proposées sont déduites des courbes de fraction volumique. Les expériences réalisées à vitesse d'agitation constante sont bien représentées par un coefficient constant ; l'évolution du coefficient β en fonction de la vitesse d'agitation est montrée sur la figure 4.II.5. On constate que celui-ci s'exprime par une loi puissance, en fonction de la vitesse d'agitation, sous la forme :

$$\beta = 1,528 \cdot 10^7 N^{0,6} \quad (4.II.24)$$

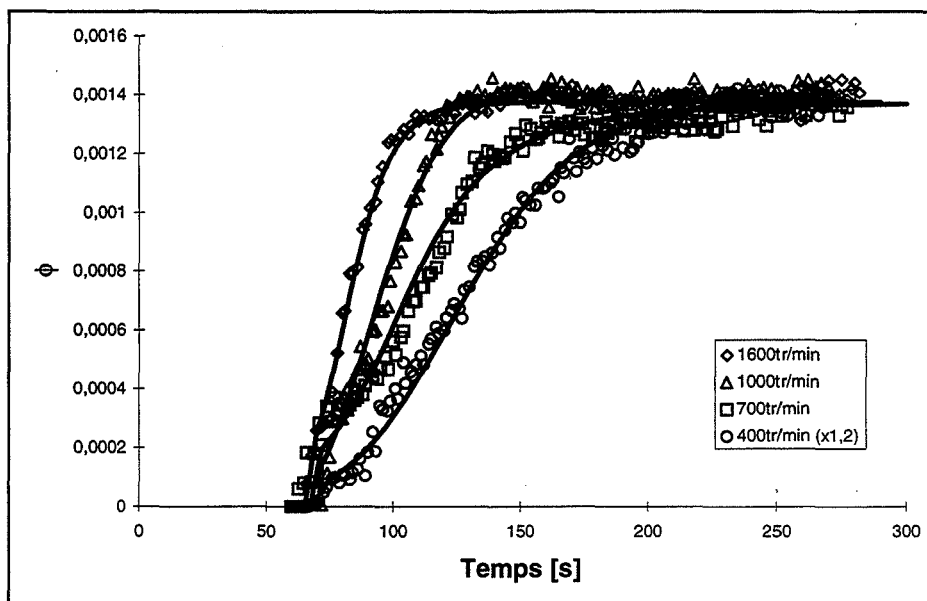


Figure 4.II.3: Comparaison entre les évolutions expérimentales et théoriques de la fraction volumique obtenues lors de la cristallisation de NH_4Cl provoquée par dissolution de 10 g de KCl par litre de solution de NH_4Cl saturée à 20°C pour différentes vitesses d'agitation.

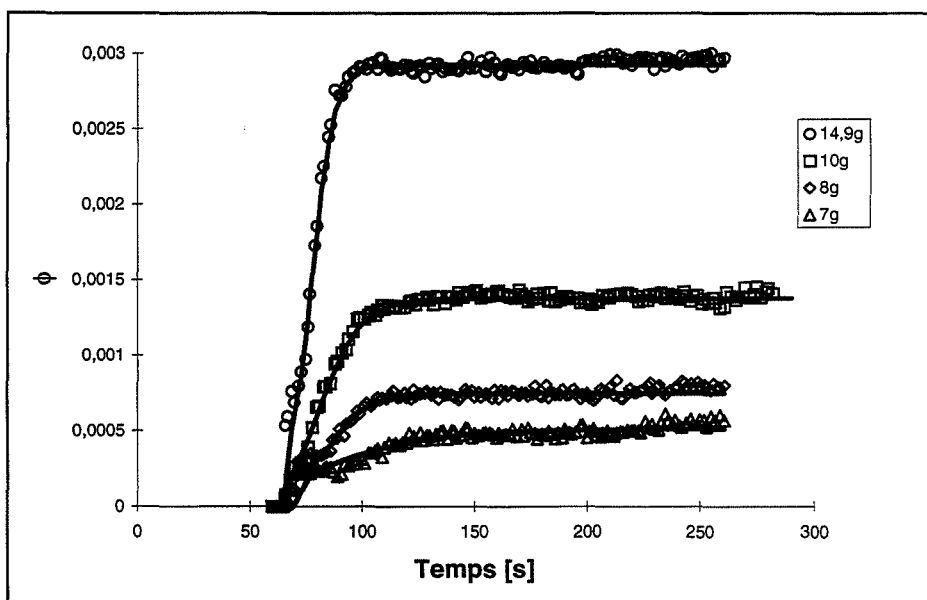


Figure 4.II.4: Comparaison entre les évolutions expérimentales et théoriques de la fraction volumique obtenues lors de la cristallisation de NH_4Cl provoquée par dissolution de différentes masses de KCl par litre de solution de NH_4Cl saturée à 20°C . $N = 1600 \text{ tr/min}$.

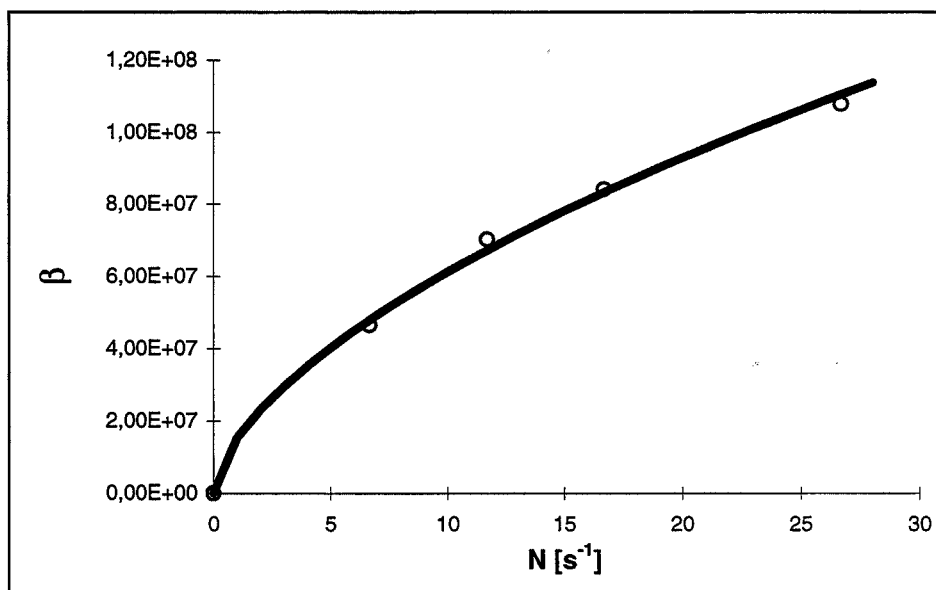


Figure 4.II.5: Coefficient β en fonction de la vitesse d'agitation N .

II.2.2. Interprétation des courbes de turbidité

II.2.2.1. Analyse des résultats

A partir de l'évolution temporelle de la turbidité et de la fraction volumique expérimentales, on peut tracer la fraction volumique en fonction de la turbidité. Sur les figures 4.II.6 et 4.II.7, on constate que la turbidité est reliée à la fraction volumique en particules par une loi linéaire pendant toute la durée de la phase de cristallisation du chlorure d'ammonium. Cela confirme que la taille des particules est constante au cours du temps et que l'évolution de la turbidité n'est due qu'à l'augmentation du nombre de particules.

De plus, les graphiques 3.III.46 et 4.II.8 montrent que le coefficient de proportionnalité dépend très peu de la vitesse d'agitation.

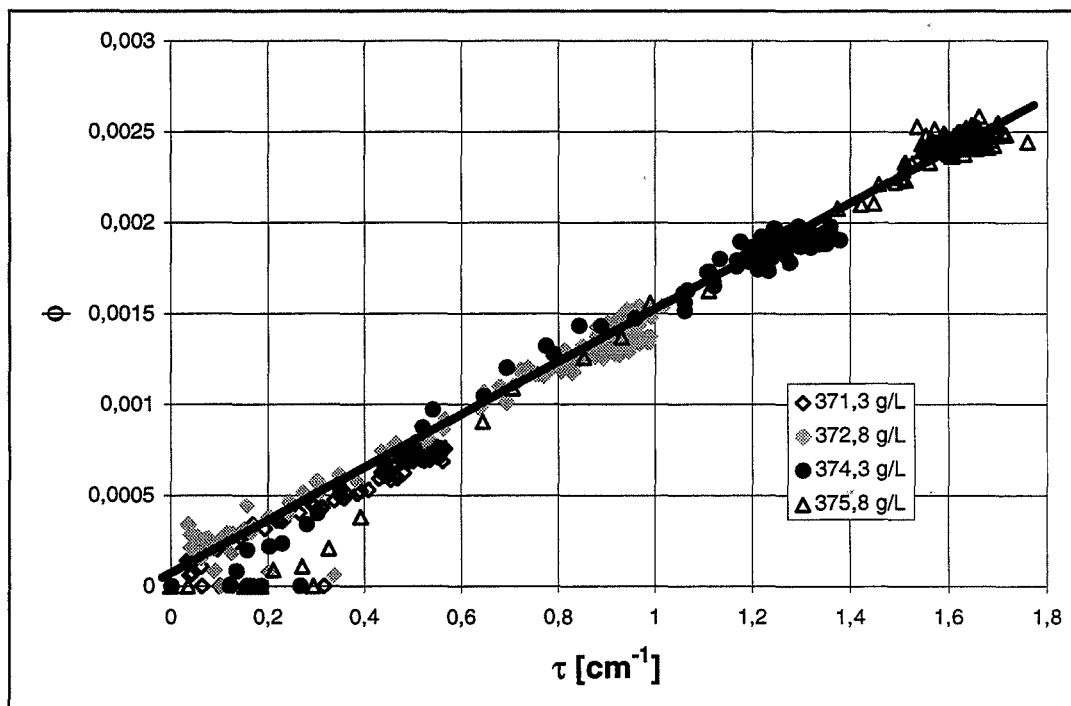


Figure 4.II.6 : Influence de la concentration initiale lors de la cristallisation de NH_4Cl par dissolution de 10 g de KCl par litre de solution de NH_4Cl . $N = 700$ tr/min.

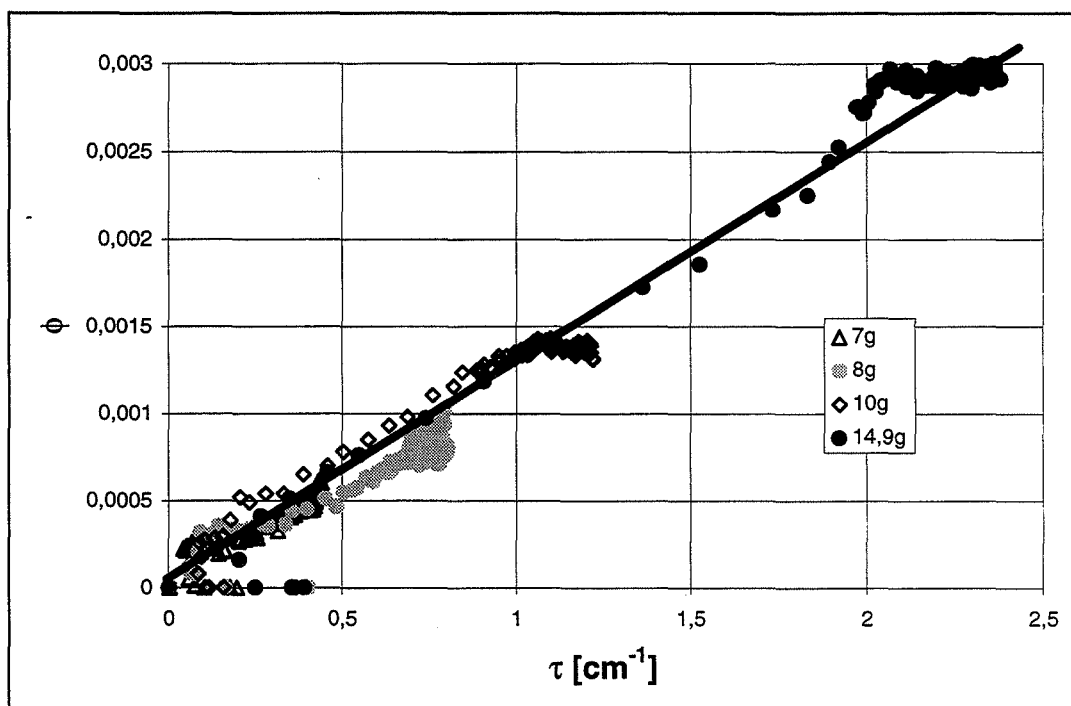


Figure 4.II.7 : influence de la masse de KCl dissous lors de la cristallisation de NH_4Cl par dissolution de KCl dans une solution saturée à 20°C de NH_4Cl agitée à 700 tr/min.

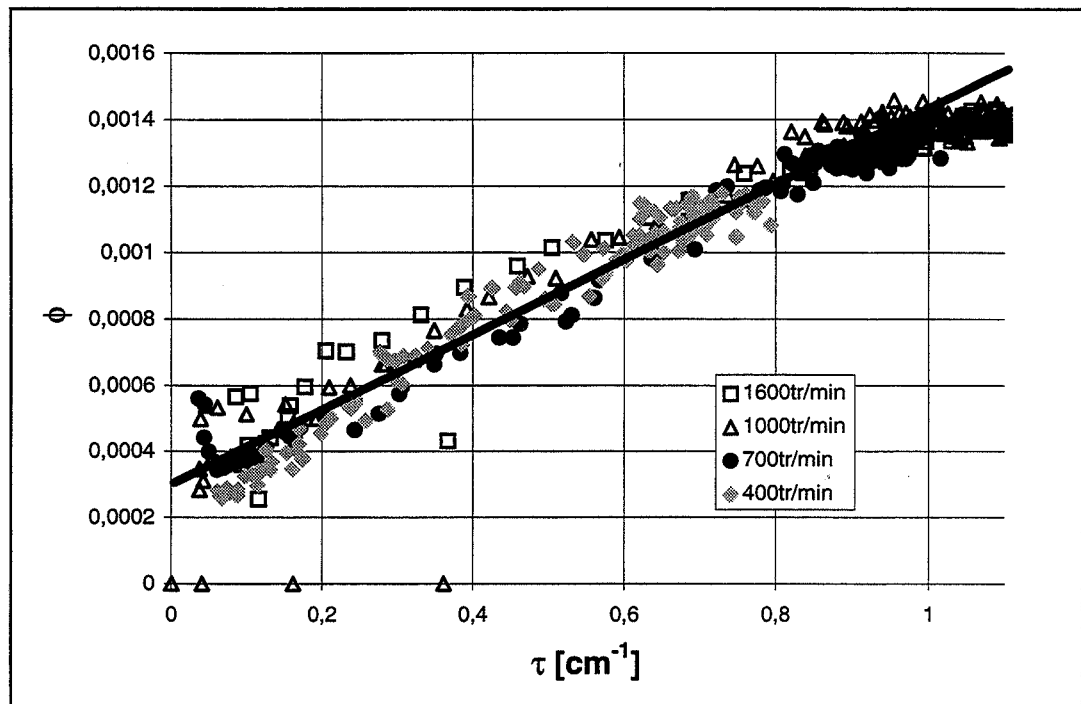


Figure 4.II.8 : influence de la vitesse d'agitation sur la cristallisation de NH_4Cl provoquée par dissolution de 10 g de KCl par litre de solution saturée à 20°C de NH_4Cl . $S_0 = 1,0179$.

A partir de l'équation 2.III.3, on peut exprimer la turbidité en fonction de la fraction volumique ϕ pour une population monodisperse de particules soit :

$$\tau = \alpha \phi \quad (4.II.25)$$

avec
$$\alpha = \frac{\sigma_i}{i \frac{4}{3} \pi R_p^3} \quad (4.II.26)$$

avec σ_i la section efficace d'extinction(ou de diffusion) de la particule.

La valeur expérimentale de α est ainsi de 820 cm^{-1} ($N = 1600 \text{ tr/min}$). La faible dépendance de α vis-à-vis de la vitesse d'agitation N et donc de i semble suggérer que σ_i est proportionnel à i . La section efficace de diffusion des particules primaires est $\sigma_p = \pi R_p^2 Q_p$; le rapport $2R_p/\lambda$ et l'angle d'ouverture du capteur turbidimétrique étant élevés, le coefficient de diffusion Q_p est voisin de un. La section efficace de diffusion de la particule primaire n'est

autre que la section géométrique. Ceci est a fortiori vrai pour l'agglomérat, sa section efficace de diffusion sera voisine de sa section projetée sur un plan S_{pi} . Un agglomérat compact (dimension $D_f = 3$), donc de section géométrique : $i^{2/3} \pi R_p^2$, conduira à l'expression suivante pour α :

$$\alpha = \frac{3i^{-1/3}}{4R_p} \sim N^{3/4} \quad (4.II.27)$$

La dépendance de α vis-à-vis de N n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux.

Un agglomérat très ramifié dont les particules primaires se comporteraient individuellement aura une section efficace égale à $i \pi R_p^2$: α aura alors une valeur constante égale à $\frac{3}{4R_p} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, beaucoup plus grande que celle issue de l'expérience. Une analyse plus fine est donc nécessaire.

II.2.2.2. Comportement optique des agglomérats fractals

La morphologie des agglomérats dépend des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. L'observation expérimentale des agglomérats laisse supposer que ceux-ci sont de nature fractale, [Kusters, 1991] et [Ayazi Shamlou et coll., 1994]. Un agglomérat composé de i particules est caractérisé par sa dimension fractale D_f . [Gmachowski, 1996] donne l'expression de la sphère de rayon R_i , sphère englobant l'agglomérats contenant i particules primaires.

$$R_i = R_p \left(\frac{i}{S} \right)^{1/D_f} \quad (4.II.28)$$

S est un facteur de structure dépendant de la dimension selon la loi ([Gmachowski, 1996]) :

$$S = 0,42 D_f - 0,22 \quad (4.II.29)$$

Nous aborderons l'étude du comportement optique des agglomérats fractals constitués d'un grand nombre de particules primaires en rappelant, comme nous l'avons déjà vu, que celle-ci se réduisait au calcul de l'aire projetée, S_{pi} , sur un plan. Il est admis que deux cas limites se présentent pour les agglomérats très grands (i très grand) :

$$\begin{aligned} \text{pour } D_f < 2 : & \quad S_{pi} \sim i \\ \text{pour } D_f > 2 : & \quad S_{pi} \sim i^{2/D_f} \end{aligned}$$

Ces deux cas ne sont que ceux donnés en exemples précédemment. Cependant, l'aire projetée des agglomérats de taille finie, est différente. [Meakin et coll., 1989] ont évalué pour différentes dimensions fractales voisines de deux, la fonction $S_{pi}(i)$ à l'aide de simulations. S_{pi} peut être mis sous la forme :

$$S_{pi} = (2R_p)^2 (a_1 i^{b_1} + a_2 i^{b_2}) \quad (4.II.30)$$

Le tableau 4.II.4 indique les valeurs des coefficients a_1 , a_2 , b_1 et b_2 pour des dimensions fractales correspondant à des mécanismes de formation d'agglomérats connus.

D_f	a_1	b_1	a_2	b_2
1,80	0,3757	1	0,4098	0,7689
1,95	0,240	1	0,5170	0,8470
2,09	0,356	0,957	0,4450	0,8140
2,12	0,270	0,948	0,5370	0,7380

Tableau 4.II.4 : Coefficient de la formule 4.II.30 en fonction de la dimension fractale.

II.2.2.3. Résultats

La faible dépendance de α vis-à-vis de i trouvée dans le cadre de notre modèle indique que la dimension fractale D_f est proche de deux, valeurs pour laquelle α est

indépendant de i . Nous utiliserons donc les données précédentes pour calculer α . Le tableau 4.II.5 contient les valeurs expérimentales et théoriques de α pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation et donc de la taille d'agglomérats. La dimension fractale expliquant les résultats expérimentaux, c'est à dire $\alpha(N)$, est proche de 2,2 (nous ne disposons malheureusement pas pour cette dimension fractale des valeurs des coefficients a_1 , a_2 , b_1 et b_2). Mais cette valeur semble compatible avec les observations réalisées au microscope électronique.

N [tr/min]	R_i [μm]	$\alpha_{\text{expérimental}}$	$\alpha_{\text{théorique}}$		
			$D_f = 1,8$	$D_f = 1,95$	$D_f = 2,12$
1600	70	820	1887	1707	1087
1000	130	714	1784	1573	935
700	150	673	1764	1546	905
400	200	635	1727	1496	849

Tableau 4.II.5 : Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques du Coefficient α .

II.3. Conclusion

La cristallisation du chlorure d'ammonium induite par la dissolution de chlorure de potassium en milieu agité conduit à la formation d'agglomérats constitués de grains primaires monodisperses de $5\mu\text{m}$. La formation de ces agglomérats est rapide et seul un mécanisme régi par un processus de germination limitante est capable d'expliquer de tels résultats. La loi de germination adéquate fait intervenir la sursaturation et la surface des cristaux parents à la puissance un, le terme en vitesse d'agitation étant à la puissance $m = 0,6 + 3/4D_f$. Le modèle proposé tient aussi compte de la morphologie des agglomérats par l'introduction d'une dimension fractale D_f . Celle-ci est trouvée de l'ordre de 2,2. Ainsi l'exposant de la vitesse d'agitation dans la loi de germination est de l'ordre de 2,25, ce qui correspond aux valeurs données par [Van Der Heijden et coll., 1994].

L'étape limitante est donc la germination secondaire ; la germination primaire est absente du fait de la faible sursaturation. La germination secondaire est en outre favorisée par la présence des cristaux de chlorure de potassium dont la structure cristallographique est voisine de celle du chlorure d'ammonium.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a porté essentiellement sur l'étude du comportement d'une suspension de cristaux de chlorure d'ammonium dans une solution concentrée au voisinage de la saturation en réacteur agité. Avant l'étude en solution concentrée, une étude préliminaire a été effectuée en milieux non solvants pour caractériser les processus d'agglomérations et d'attrition. La présence d'agglomérats dans les poudres de chlorure d'ammonium, nous a contraint à provoquer in situ la cristallisation du chlorure d'ammonium. Pour cela, trois directions ont été explorées, la cristallisation par refroidissement, la cristallisation par relargage par solvant (éthanol) et la cristallisation par effet d'ions communs (HCl et KCl). L'étude de la répétabilité nous a amené à nous concentrer sur la cristallisation par ajout de chlorure de potassium.

L'étude des suspensions en réacteur agité nécessite la connaissance de l'hydrodynamique de ce réacteur et en particulier celle des profils de concentration en solide quantifiant la non homogénéité de la distribution en particules dans le réacteur. La turbidimétrie s'est révélée être une méthode adaptée à ce type d'étude. Les résultats expérimentaux obtenus sur des poudres de granulométrie connue ont permis de modéliser la dynamique de sédimentation des particules solides par une loi temporelle du premier ordre et de vérifier que la corrélation de Zwietering permettait d'accéder à la vitesse minimale de mise en complète suspension dans un réacteur agité à fond profilé. Cette méthode expérimentale in situ a aussi permis de valider un modèle unidirectionnel de profil axial de concentration en solide à partir de la mesure des fluctuations de la vitesse axiale instantanée par anémométrie à film chaud. Connaissant les profils axiaux de la vitesse moyenne axiale et du coefficient de dispersion dans le réacteur, ainsi que la vitesse terminal de chute des particules, il a été possible d'effectuer un calcul du profil axial de concentration en particule, validé par l'expérience. Ces résultats ont été utilisés lors de l'analyse des mesures locales de turbidité et conductivité pendant la cristallisation du chlorure d'ammonium.

La conductivité, permettant le suivi de l'évolution au cours du temps de la concentration en espèce dissoute et de la fraction volumique par effet d'obstruction, est de ce fait une technique expérimentale in situ très complémentaire de la turbidité spectrale pour l'étude des phénomènes de cristallisation en solutions concentrées. Les résultats obtenus par

ces deux techniques sont en outre confirmés par l'examen au microscope électronique à balayage des prélèvements, par les mesures directes de fraction volumiques en cristaux et par l'étude de la dynamiques de sédimentation. Ainsi, l'ensemble des différentes mesures expérimentales couplé à la connaissance hydrodynamique du réacteur ont permis un suivi complet de l'évolution temporelle de la cristallisation du chlorure d'ammonium.

Nous avons montré que quel que soit le mode de cristallisation considéré, les cristaux de chlorure d'ammonium se présentent sous la forme d'agglomérats. Une étude plus exhaustive de la cristallisation provoquée par dissolution de chlorure de potassium dans des solutions saturées de chlorure d'ammonium a montré que la phase solide formée ne contient pas de potassium et est constituée d'agglomérats de grains primaires de 5 μm , quelles que soient la vitesse d'agitation ou la sursaturation initiale. La taille des agglomérats, qui est fonction de la vitesse d'agitation, est corrélée à l'échelle de Kolmogorov. L'analyse spectrale de la turbidité ainsi que la relation turbidité-fraction volumique en cristaux prouvent que, dès les premiers instants de la cristallisation le chlorure d'ammonium solide est sous forme d'agglomérats. L'analyse quantitative des résultats expérimentaux a démontré que les étapes de croissance et d'agglomération sont très rapide devant la germination. L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation et de la sursaturation initiale tranche en faveur de la germination secondaire.

Nous proposons une modélisation simplifié qui consiste à former des agglomérats selon une vitesse donnée par une loi de germination secondaire. Ceux-ci sont des objets ramifiés constitués de particules primaires de taille 5 μm . La taille des agglomérats dépend des conditions de fragmentation et est lié à l'échelle de des plus petits tourbillons. Le nombre de particules primaires contenus dans un agglomérat dépend de sa morphologie. Le modèle en tient compte en introduisant une dimension fractale D_f . La loi de germination, trouvée à partir des résultats expérimentaux, fait intervenir la sursaturation et la surface des cristaux parents à la puissance un. Le terme traduisant l'influence de la vitesse d'agitation fait apparaître cette dernière à la puissance $m = 0,6 + \frac{3}{4} D_f$. La linéarité entre les courbes de turbidité et celles de fraction volumique en particules, ainsi que la relation entre turbidité et morphologie des agglomérats fractals ont permis d'évaluer la dimension fractale. La valeur de 2,2 ainsi obtenue est compatible avec l'observation visuelle des cristaux de chlorure d'ammonium formés.

Ainsi le terme d'agitation de la loi de germination est à la puissance 2,25, valeur compatible avec la loi de germination secondaire proposée par [Van Der Heijden et coll., 1994].

Pour compléter cette étude, il serait intéressant d'utiliser d'autres composés ioniques contenant l'ion chlorure de façon à provoquer la cristallisation, pour étudier l'influence du cation sur la morphologie des cristaux de chlorure d'ammonium obtenus et sur la taille des grains primaires.

ANNEXE

Modèle de Pitzer :

Dans le cas d'un mélange de plusieurs électrolytes Pitzer propose l'expression suivante pour le coefficient d'activité de l'électrolyte MX :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} = & |Z_M Z_X| f^{\gamma} + \frac{2v_M}{v} \sum_{\text{anion } a} m_a \left[B_{Ma} + (\sum mZ) C_{Ma} + \frac{v_X}{v_M} \theta_{Xa} \right] + \frac{2v_X}{v} \sum_{\text{cation } c} m_c \left[B_{cX} + (\sum mZ) C_{cX} + \frac{v_M}{v_X} \theta_{Mc} \right] \\ & + \sum_{\text{cation } c} \sum_{\text{anion } a} m_c m_a \left[|Z_M Z_X| B_{ca} + \frac{1}{v} (2v_M v_X C_{ca} + v_M \psi_{Mca} + v_X \psi_{caX}) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\text{cation } c} \sum_{\text{anion } c'} m_c m_{c'} \left[\frac{v_M}{v} \psi_{c'cX} + |Z_M Z_X| \theta_{c'c} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\text{anion } a} \sum_{\text{anion } a'} m_a m_{a'} \left[\frac{v_M}{v} \psi_{Maa'} + |Z_M Z_X| \theta_{aa'} \right] \end{aligned}$$

$$\text{avec : } (\sum mZ) = \sum_{\text{cation } c} m_c Z_c = \sum_{\text{anion } a} m_a |Z_a|$$

$$B_{ij} = \beta_{ij}^0 + \frac{2\beta_{ij}^1}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right]$$

$$B'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^1}{\alpha^2 I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha I^{1/2} + \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right]$$

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^{\phi}}{2(Z_M Z_X)^{1/2}}$$

$$\theta'_{ij} = \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial I}$$

$$\theta_{ij} = \lambda_{ij} - \frac{Z_j}{2Z_i} \lambda_{ij} - \frac{Z_i}{2Z_j} \lambda_{ij} \quad (\text{interaction entre paires d'ions})$$

$$\psi_{ijk} = 6\mu_{ijk} - \frac{3Z_j}{Z_i} \mu_{ijj} - \frac{3Z_i}{Z_j} \mu_{jjk} \quad (\text{interaction entre triplet d'ions})$$

(θ , ψ) varient avec la température selon la loi : $f(T) = \left(\frac{A}{T} \right) + B$ et sont indépendants de la force ionique.

L'application au cas du mélange de deux électrolytes MX ; NX donne la relation par le coefficient d'activité de l'électrolyte MX :

$$\ln \gamma_{\pm} = |Z_M Z_X| f^y + I \left[B_{MX}^y + y(B_{NX}^{\phi} - B_{MX}^{\phi} + \theta_{MN}) + y(1-y)I\theta'_{MN} \right] +$$

$$I^2 \left[\frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} + y \left(C_{NX}^{\phi} - C_{MX}^{\phi} + \frac{1}{2} \Psi_{MNX} \right) + y(1-y) \frac{1}{2} \Psi_{MNX} \right]$$

$$\text{avec : } y = \frac{m_{NX}}{m_{NX} + m_{MX}}$$

Modèles de Clegg Pitzer Simonson :

Pour un mélange de deux électrolytes MX et NX, on obtient :

$$\ln f_1 = \frac{2A_x I_x^{3/2}}{(1 + \rho I_x^{1/2})} - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha I_x) - x_N x_X B_{NX} \exp(-\alpha I_x) + x_1(1-x_1)F_M - W_{IMX} + x_1(1-x_1)F_M W_{IMX}$$

$$+ x_1^2(1-2x_1)F_M U_{IMX} + x_1^2(1-2x_1)F_N U_{INX} + x_1 x_1^2(2-3x_1)F_M V_{IMX} + x_1 x_1^2(2-3x_1)F_N V_{INX}$$

$$- \frac{1}{2} x_1^2(1-x_1)F_M F_N W_{MNX} - x_1^3(F_M F_N)(F_M - F_N)U_{MN} + x_1^2(1-2x_1)F_M F_N Q_{IMNX}$$

pour le coefficient d'activité de MX :

$$\ln(f_M f_X) = 2 \ln(f_{\pm}) = -2A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right]$$

$$+ (x_M + x_X)B_{MX} g(\alpha I_x^{1/2}) - (x_M B_{MX} + x_N B_{NX}) \left[g(\alpha I_x^{1/2}) + (2I_x - 1) \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \right]$$

$$+ x_N B_{NX} g(\alpha I_x^{1/2}) + 2x_1 \left((1 - F_M x_1) W_{IMX} - x_1 F_N W_{INX} \right)$$

$$+ 2x_1 x_1 (1 + F_M - 2F_M x_1) U_{IMX} + 2x_1 x_1 F_N (1 - 2x_1) U_{INX}$$

$$+ 2x_1 x_1^2 (1 + F_M (1 - 3x_1)) V_{IMX} + 2x_1 x_1^2 F_N (1 - 3x_1) V_{INX}$$

$$+ x_1 F_N (1 - x_1 F_M) W_{MNX} + F_N x_1^2 \left[2(F_M - F_N)(1 - x_1 F_M) + F_N \right] U_{MN}$$

$$+ 2x_1 x_1 F_N (1 - 2x_1 F_M) Q_{IMNX} - 2W_{IMX}$$

$$\text{avec : } F_M = \frac{2x_M}{x_1}$$

$$F_N = \frac{2x_N}{x_1}$$

BIBLIOGRAPHIE

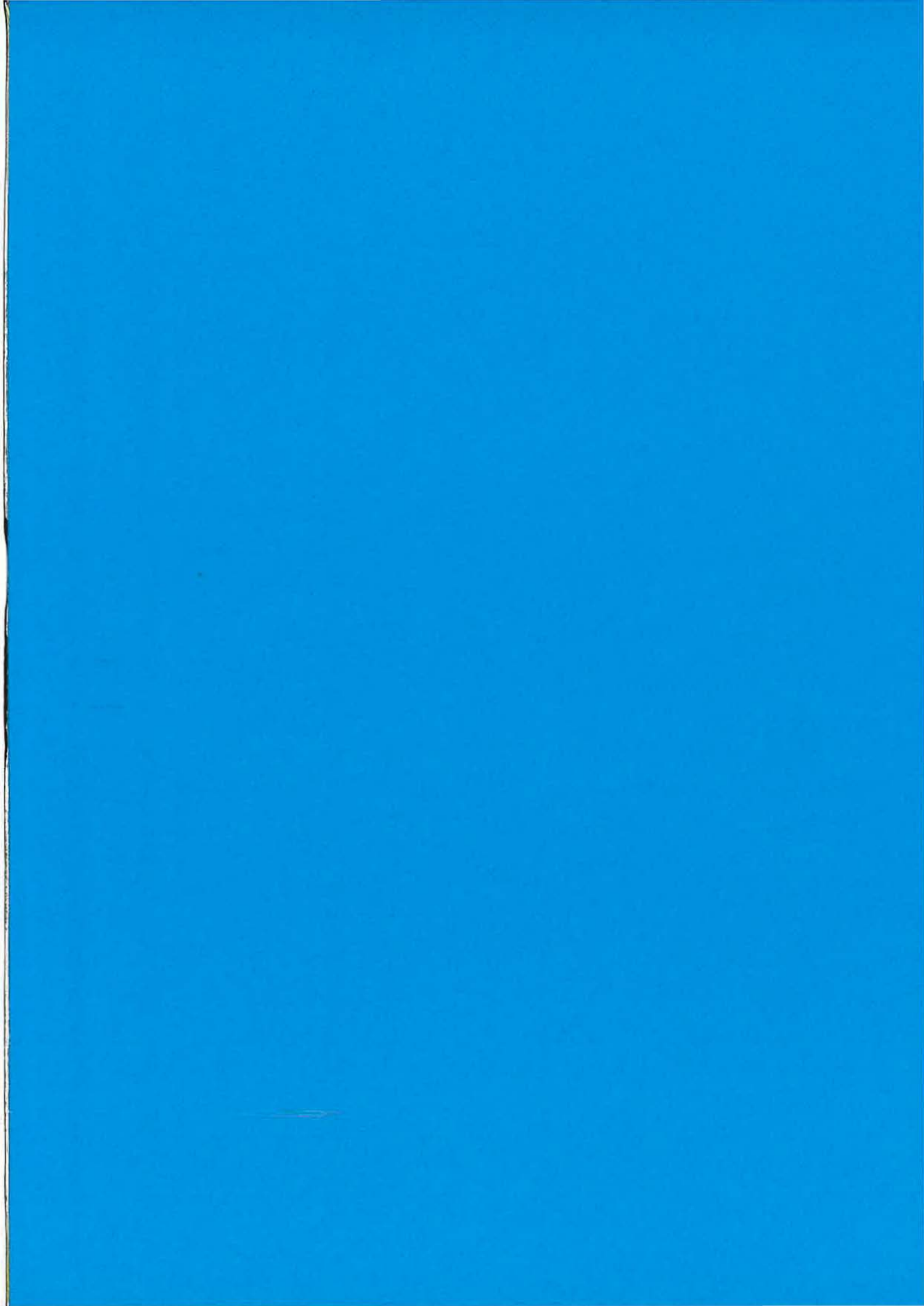
BIBLIOGRAPHIE

Avelino, 1996	Avelino A., Fernandes C., Farelo F., 13 th Symposium of Industrial Crystallisation, sept 16-19, Toulouse, 11, 171, 1996.
Ayazi-Shamlou, 1989	Ayazi-Shamlou P., Koutsakos E., Chem. Eng. Sci., 44, 529-542, 1989.
Baldi, 1978	Baldi G., Conti R., Alaria E., Chem. Eng. Sci., 33, 21-25, 1978.
Baldi, 1987	Baldi G., Barresi A., Chisa 9th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, Praha, Czech., August 31-september 4, 1987. Baldi G., Barresi A., Chem. Eng. Sci., 42, 2949-2956, 1987. Baldi G., Barresi A., Chem. Eng.Sci., 42, 2969-2972, 1987.
Ben Jacob, 1984	Ben Jacob, Phys. Rev., A29, 330, 1984.
Boistelle, 1991	Boistelle R., Récents Progrès en Génie des Procédés, Paris, Lavoisier, 5, 18, 1991.
Bottcher, 1945	Bottcher, Rec. Trav. Chim., Pays Bas, 64, 47, 1945.
Bromley, 1973	Bromley L. A., AIChE Journal, 19, 313, 1973.
Bromley, 1974	Bromley L. A., AIChE Journal, 20, 326, 1974.
Bronsted, 1922	Bronsted J. N., Journal Amer. Chem. Soc., 44, 877, 1922.
Bruggeman, 1935	Bruggeman, Ann.Physik.Lpz, 5, 24, 636, 1935.
Burton, 1951	Burton W. K., Cabrera W., Frank F. C., F. C. Phil. Trans. Roy. Soc., 243, 299, 1951.
Buurman, 1986	Buurman C., Resoort G., Plaschtes A., Chem. Eng. Sci., 41, 2865-2871, 1986.
Cahn, 1967	Cahn, in "Crystal Growth", Ed. by H. S. Peiser, Pergamon Oxford, 681, 1967.
Chan, 1976	Chan S. K., Reiner H. H., Kahlweit M., J of Crystal Growth, 32, 303, 1976.
Chan, 1978	Chan S. K., Reiner H. H., Kahlweit M., J of Crystal Growth, 43, 229, 1978.
Chernov, 1986	Chernov A. A., Rashkovich L. N., Mktzchan A. A., J.of Crystal Growth, 74, 101, 1986.
Chudacek, 1986	Chudacek, Ind. Eng. Chem. Fundem., 25, 391-401, 1986.
Clegg, 1992 a	Clegg S. L., Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 96, 3513, 1992.
Clegg, 1992 b	Clegg S. L., Pitzer K. S., Brinblecombe P. J., J. Phys. Chem., 96, 9470, 1992.
Crawley, 1994	Crawley G. M., Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne - INPG, 1994.
Cutter, 1966	Cutter L.A., AIChE Journal., 12, 35-45, 1966.
David, 1991	David R., Marchal P., Klein J.P., Villiermaux J., Chem. Eng. Sci., 46, 205, 1991.
Davies, 1972	Davies J.T., "Turbulence phenomena", Academic Press, N.Y., 1972.
Debye, 1923	Debye P., Huckel E., Physik Z., 24, 185, 1923.
Deepack, 1978 a	Deepack A., Box M. A., Appl. Opt., 17, 2900, 1978.
Deepack, 1978 b	Deepack A., Box M. A., Appl. Opt., 17, 3169, 1978.
Dolique, 1947	Dolique R., Pauc M., Société Pharmacie Montpellier, 87, mars 1947.

Eden, 1961	Eden M., Proceeding of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Ed. by Myman, Berkeley and Los Angeles, 1961.
Einenkel, 1977	Einenkel W. D., Mersmann A., Verfahrenstechnik, 11, 90-94, 1977.
Falkenhagen, 1952	Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G., Annalen der Physik, 11, 51-59, 1952.
Family, 1984	Family F., Landau D. P., "Kinetics of Aggregation and Gelation", Elsevier, Amsterdam, 1984.
Fort, 1972	Fort O., Coll. Czech. Chem. Commun., 37,2371, 1972.
Fricke, 1924	Fricke, Phys. Rev., 24, 575, 1924.
Friedlander, 1957	Friedlander S. K., AIChE Journal, 3, 381, 1957.
Garside, 1980	Garside J., Davey R. J., Chem. Eng. Commun., 4, 393, 1980.
Garside, 1985	Garside J., Chem. Eng. Sci., 40, 3, 1985.
Gervais, 1974	Gervais F., Pirion B., J. Phys. C-Solids St. Phys., 7, 2374, 1974.
Gibbs, 1928	Gibbs J.W., Collected Works, Longmans, Grien, NY, 1928.
Gilmer, 1972	Gilmer G. H., Bennema P., J.of Crystal Growth, 13, 148, 1972.
Gmachowski, 1996	Gmachowski L., J. Coll. Interf. Sci., 178, 80, 1996
Gruy, 1997	Gruy F., Saint Raymond H., J. of Colloid and Interface Science, 185, 281, 1997.
Guggenheim, 1935	Guggenheim E. A., Phil. Mag., 7, 19, 588, 1935.
Guggenheim, 1955	Guggenheim E. A., Turgeon J. C., Trans. Faraday Soc., 51, 747, 1955.
Guntelberg, 1926	Guntelberg E., Z. Physik Chem., 123, 199, 1926.
Haruo, 1986	Haruo H., Shonesuke O., Mitsugu M., J. Phys. Soc. Japan, 55, 8, 2487, 1986.
Haruo, 1988	Haruo H., Shonesuke O., Phys. Rev. Lett., 60, 7, 611, 1988.
Herndl, 1982	Herndl, Fortschritte der Verfahrenstechnik, B20, 137, 1982.
Higashitani, 1983	Higashitani K., Yamauchi K., Hosokawa G., Matsuno Y., J. Chem. Eng. Japan, 16, 299, 1983.
Hillig, 1966	Hillig W. B., Acta. Met., 14, 1868, 1966.
Hinze, 1975	Hinze J.O., "Turbulence" , McGraw-Hill, New York, 1975.
Jackson, 1958	Jackson K.A., Amer.Society.for Metals, Cleveland Ohio, 174, 1958.
Kadar, 1986	Kadar, Parisi, Zhang, Phys.Rev.Lett., 56, 889, 1986.
Kahlweit, 1970	Kahlweit M., J. of Crystal Growth, 6, 125, 1970 ; 7, 74, 1970.
Kerker, 1969	Kerker M., "The Scattering of light and other electromagnetic radiation", Academic Press, N.Y., 1969.
Kessler, 1985	Kessler, Koplick, Levine Phys. Rev., A32, 1930, 1985.
Klein, 1993	Klein J.P., Boistelle R., Dugua J., Cristallisation, Techniques de l'Ingénieur, France, J1, 1993.
Kolar, 1967	Kolar V., Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 526, 1967.
Kolmogorov, 1941	Kolmogorov A. N. C. R., Acad. Sci..USSR, 30, 301, 1941 ; 32, 16, 1941.
Kuboi, 1972	Kuboi J. R., Komasaawa I., Otake T., Chem. Eng. Japan, 5, 349, 1972.
Kusters, 1991	Kusters K. A., Ph D Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherland, 1991
Landau, 1989	Landau L., Lifchitz E., Physique Théorique, tome 6, "Mécanique des Fluides", 2 nd édition complétée, Ed. librairie du Globe, Edition Mir, 1989.
Launder, 1975	Launder B.E., "Prediction Methods for Turbulents Flows", IVK Lectures Serie 76, March 3-7-1975, "Progress in the modelling of turbulent transport".

Levich, 1962	Levich V.G., "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
Levins, 1972	Levins D. M., Glastonbury J. R., Chem. Eng. Sci., 27, 537, 1972.
MacTaggart, 1993	Mac Taggart R. S., Nash El Din H. A., Masliyah J. H., Sep. Technol., 3, 151, 1993.
Magelli, 1990	Magelli F., Fajner D., Nocentini M., Pasquali G., Chem. Eng. Sci., 45, 615-625, 1990.
Masae, 1992	Masae Y., Mitsugu M., J.Phys. Soc.Japan, 61, 7, 2327, 1992.
Meakin, 1989	Meaken P., Donn B., Mulholland G. W., Langmuir, 5, 510, 1989
Melik, 1983	Melik D.H., Fogler H.S., J. Coll. Interf. Sci., 92, 161, 1983.
Mersmann, 1988	Mersmann A., Kind M., Chem. Eng. and Techn., 11, 264, 1988.
Mersmann, 1995	Mersmann A., "Crystallization Technology Handbook", Marcel Dekker Inc, NY, 1995.
Mie, 1908	Mie G., Ann. Physik., 25, 377, 1908.
Molerus, 1987 a	Molerus O., Latzel W., Chem. Eng. Sci., 42, 1431-1437, 1987.
Molerus, 1987 b	Molerus O., Latzel W., Chem. Eng. Sci., 42, 1423-1430, 1987.
Mullin, 1975	Mullin J. W., Crystal Growth International Series on Monographies in the Science, 6, Ed. Pamplin BK, 289, 1975.
Nernst, 1904	Nernst W., Z. Phys. Chem., 47, 57, 1904.
Nielsen, 1961	Nielsen A. E., Acta Chemica Scandinavica, 15, 441, 1961.
Nielsen, 1984	Nielsen A. E., J.of Crystal Growth, 67, 289, 1984.
Nienow, 1969	Nienow A. W., Can. J. Chem. Eng., 47, 249, 1969.
Ohara, 1973	Ohara M., Reid R. C., "Modelling crystal growth rates from solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973.
Onsager, 1932	Onsager L., Fuoss R. M., J. Phys. Chem., 26, 2689, 1932.
Pascal, 1956	Pascal P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome X, Masson et Cie, Paris 1956.
Penaz, 1978	Penaz F., Rod V., Rehakova M., Coll. Czech. Chem. Commun., 43, 848-861, 1978.
Philipp, 1985	Philipp H. R., "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press Inc, 1985.
Pitzer, 1973 a	Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 77, 278, 1973.
Pitzer, 1973 b	Pitzer K. S., Mayorga G., J. Phys. Chem., 77, 2300, 1973.
Pitzer, 1986 a	Pitzer K. S., Simonson J. M., J. Phys. Chem., 90, 3005, 1986.
Pitzer, 1986 b	Pitzer K. S., Simonson J. M., J. Phys. Chem., 90, 3009, 1986.
Raghava Rao, 1988	Raghava Rao K. S. M., Rewatkar V. B., Joshi J. B., AIChE Journal, 34, 1332, 1988.
Rayleigh, 1892	Rayleigh, Phil. Mag. , 5, 34, 481, 1892.
Raz, 1989	Raz E., Lipson S. G., Polturak E., Phys. Review A, 40, 2, 1088, 1989.
Raz, 1991	Raz E., Lipson S.G., Ben Jacob E., J.of Crystal Growth, 108, 3, 637, 1991
Robinson, 1959	Pobinson R.A., Stokes R.H., "Electrolyte solutions", Second Edition, London, Butterworths scientific publications, 1959.
Saffman, 1956	Saffman P.G., Turner J.S., J.Fluid Mech., 1, 16, 1956.
Saint Raymond, 1995	Saint Raymond H., Thèse Ecole des Mine de St Etienne - INPG, 1995.
Scatchard, 1932	Scatchard G., Prentiss S. S., J. Amer. Chem. Soc., 54, 2696, 1932.
Scatchard, 1970	Scatchard G., Push R. H., Johnson J. S., J. Phys. Chem., 74, 3786, 1970.

Schiestel, 1993	Schiestel R., "Modélisation et simulation des écoulements turbulents", Hermès, Paris, 1993.
Schiff, 1896	Schiff, Monsacchi, Z. Physik Chem., 24, 277, 1896.
Schlichting, 1968	Schlichting H., "Boundary layer theory", Mc Graw Hill, 1968.
Schwartzberg, 1968	Schwartzberg H. G., Treybal R. E., I. E. C. Fundl., 7, 6, 1968.
Simon, 1981	Simon B., J.of Crystal Growth , 52, 789, 1981
Smoluchowski, 1917	Smoluchowski M., Z. Physik Chem., 92, 129, 1917.
Söhnel, 1977	Söhnel O., Garside J., Jancic S. J., J.of Crystal Growth, 39, 307, 1977
Staveley, 1995	Staveley L. A. K., Davies N. J., Silva M. F. P., Lobo L. Q., J. Chem. Thermodynamics, 27, 787, 1995.
Temkin, 1964	Temkin P. E., Crystalization Processes, Consultants Bureau, NY, 15, 1964.
Thiessen, 1990	Thiessen W. E., Simonson J. M., J. Phys. Chem., 94, 7794, 1990.
Van Der Heijden, 1994	Van Der Heijden A. E. D. M., Van Der Eerden J. P., Van Resmalen G. M., Chem. Eng. Sci., 49, 3103, 1994.
Van de Ven	Van de ven T. G., Mason S. G., Colloid and polymer Sci., 255, 468, 1977
Voit, 1985	Voit H., Mersmann A., Chem. Engng. Technol., 57, 692, 1985.
Voit, 1986	Voit H., Mersmann A., Ger. Chem. Engng., 9, 101, 1986.
Volmer, 1926	Volmer M., Weber A., Zeitschrift für Physikalische Chemie 119, 277, 1926
Washburn, 1930	Washburn E. W., International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology, McGraw Hill, NY-London, 1930.
Wishaw, 1953	Wishaw B. F., Hall J. R., Stokes R. H., J.Amer. Chem. Soc., 75, 1556, 1953.
Wishaw, 1954	Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Amer. Chem. Soc., 76, 2065, 1954.
Witten, 1981	Witten, Sander, Rev. Lett., 47, 1400, 1981.
Wu, 1969	Wu Y. C., Hamer W. J., N. B. S. Report 10002, feb10, 1969.
Wyman, 1938	Wyman Jr, Ingalls E. N., J. Amer. Chem. Soc., 60, 1182, 1938.
Zeichner, 1977	Zeichner G. R., Schowalter W. R., AIChE Journal, 23, 243, 1977
Zwietering, 1958	Zwietering Th. N., Chem. Eng. Sci., 8, 244-253, 1958.



Nom : Philippe SESSIECQ

Titre : ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN SOLIDE EN SUSPENSION DANS UNE SOLUTION CONCENTREE AU VOISINAGE DE LA SATURATION EN REACTEUR AGITE.

Spécialité : Génie des procédés

Mots clés :

Chlorure d'ammonium, turbidité, cristallisation, réacteur agité, agglomération.

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude, par mesure en continu et in situ de la conductivité et de la turbidité, du comportement d'une suspension de cristaux de chlorure d'ammonium en réacteur agité. Trois voies de cristallisation ont été abordées : la cristallisation par refroidissement, par relargage par solvant et par effets d'ions communs (ion chlorure apporté par addition de HCl ou KCl). Nous nous sommes principalement intéressés à la cristallisation du chlorure d'ammonium par ajout de KCl. Les cristaux de NH_4Cl obtenus sont des agglomérats, constitués de particules primaires de diamètre $5 \mu\text{m}$, dont la taille est corrélée à l'échelle de Kolmogorov. Une modélisation est proposée faisant intervenir un mécanisme de germination limitant suivi d'un processus de croissance et d'agglomération instantané. La morphologie des agglomérats est prise en compte par l'introduction de leur dimension fractale trouvée égale à 2,2.

Keywords :

Ammonium chloride, turbidity, crystallization, stirred vessel.

Summary :

The behavior of NH_4Cl crystals suspension in a stirred tank is studied by means of in situ conductivity and turbidity measurements. Three methods of crystallization have been investigated : crystallization by cooling, by salting out, by shared ions effects (chloride ion from HCl or KCl addition). NH_4Cl crystallisation induced by KCl addition have been mastly studied. The formed ammonium chloride crystals are like fractal agglomerates, containing primary particles of diameter $5 \mu\text{m}$. Their size is correlated to Kolmogorov scale. The cristallization model involves a slow nucleation step followed by fast growth and agglomeration. The agglomerate morphology is taken into account by introduction of fractal dimension found equal to 2.2.