

CHAPITRE VIII

CRISTALLISATION INDUSTRIELLE

1-DEFINITIONS

C'est la maîtrise du changement d'état qui permet, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, d'obtenir un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée. On distingue trois types de cristallisation selon que celle-ci a lieu : en phase gazeuse, en bain fondu, en solution liquide. Nous nous intéresserons au cas d'une solution liquide pour laquelle le soluté passe à l'état de cristal solide organisé. Notons d'ores et déjà que ce changement d'état conditionne la mise en forme des produits organiques ou minéraux mais également de leur purification.

2-EXEMPLES D'APPLICATIONS

Le sel et le sucre, cristallisés à l'aide des procédés de l'industrie chimique, sont parmi les matériaux les plus connus. Les halogénures d'argent à l'échelle du micron sont présents dans les émulsions photographiques. L'industrie microélectronique est fondée sur la production de cristaux à base de silicium ou d'arséniure de gallium. La formation des calculs rénaux est due à la cristallisation de matériaux tels que les phosphates et oxalates de calcium.

3-COURBES DE SOLUBILITE ET MODE OPERATOIRE

3.1. Courbe de solubilité : courbe d'équilibre L-S

Un constituant présente une solubilité limite dans un solvant qui dépend des propriétés physicochimiques du système considéré et de sa température. Cette limite thermodynamique est représentée par une courbe d'équilibre qui donne la concentration théorique maximale du constituant dans le solvant choisi en fonction de la température, appelée également courbe de saturation (figure 1). Elle peut être obtenue expérimentalement en ajoutant de manière continue le soluté dans le solvant pur à température fixée. Lorsque les premiers cristaux ne sont plus solubilisés, on obtient un point sur la courbe d'équilibre. On renouvelle l'expérience à différentes températures pour obtenir la courbe dans le domaine qui nous intéresse c'est-à-dire en général à $10 < T < 100^{\circ}\text{C}$. Cette courbe traduit donc l'équilibre liquide-solide pour le soluté en fonction de la température.

CHAPITRE VIII: CRISTALLISATION INDUSTRIELLE

1-DÉFINITIONS

C'est la maîtrise du changement d'état qui permet, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, d'obtenir un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée. On distingue trois types de cristallisation selon que celle-ci a lieu : en phase gazeuse, en bain fondu, en solution liquide. Nous nous intéresserons au cas d'une solution liquide pour laquelle le soluté passe à l'état de cristal solide organisé. Notons d'ores et déjà que ce changement d'état conditionne la mise en forme des produits organiques ou minéraux mais également de leur purification.

2-EXEMPLES D'APPLICATIONS

Le sel et le sucre, cristallisés à l'aide des procédés de l'industrie chimique, sont parmi les matériaux les plus connus. Les halogénures d'argent à l'échelle du micron sont la production de cristaux à base de silicium ou d'arséniure de gallium. La formation des présents dans les émulsions photographiques. L'industrie microélectronique est fondée sur calculs rénaux est due à la cristallisation de matériaux tels que les phosphates et oxalates de calcium.

3-COURBES DE SOLUBILITÉ ET MODE OPÉRATOIRE

3.1. Courbe de solubilité : courbe d'équilibre L-S

Un constituant présente une solubilité limite dans un solvant qui dépend des propriétés physicochimiques du système considéré et de sa température. Cette limite thermodynamique est représentée par une courbe d'équilibre qui fournit la concentration théorique maximale du constituant dans le solvant choisi en fonction de la température, expérimentalement en ajoutant de manière continue le soluté dans le solvant pur à température fixée. Lorsque les premiers cristaux ne sont plus solubilisés, on obtient un t sur la courbe d'équilibre. On renouvelle l'expérience à différentes températures pour obtenir la courbe dans le domaine qui nous intéresse c'est-à-dire en général à $10 < T < 100^{\circ} \text{C}$. Cette courbe traduit donc l'équilibre liquide-solide pour le soluté en fonction de la température.

3.2. Cristallisation. Courbe de sursaturation

A partir d'une solution liquide homogène et stable M, l'obtention d'une suspension contenant le solvant et le soluté cristallisé est réalisable de plusieurs manières :

- en augmentant la concentration de la solution (Mx) par évaporation ou vaporisation du solvant
- en diminuant la température de la solution (My)
- en combinant la variation de la température et de la concentration (Mz)
- on peut également agir sur la variation du pH, ajouter des amorce dans la solution...

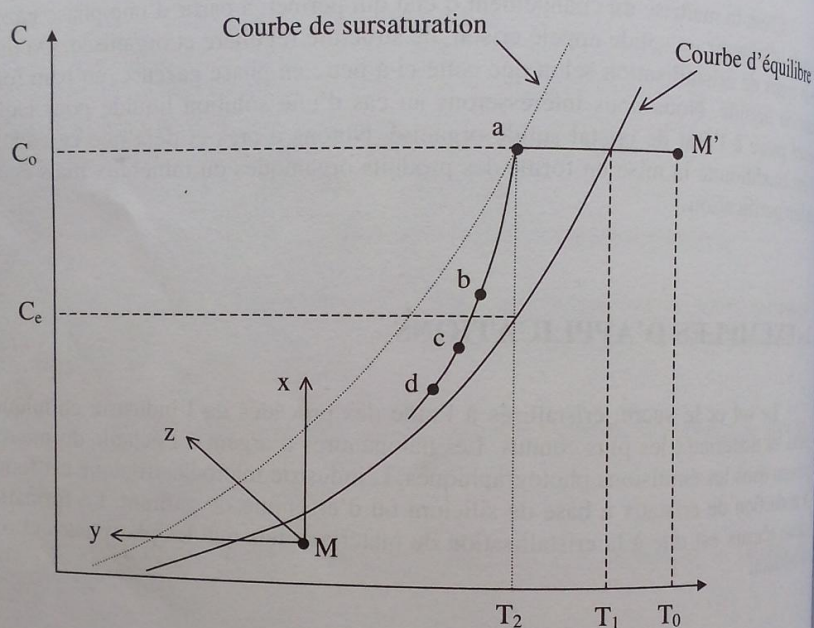


Figure 1 : Courbe d'évolution de la concentration en solution au cours d'une cristallisation obtenue par refroidissement.

Considérons le refroidissement d'une solution M' de concentration initiale C_0 à la température T_0 . A la température T_1 on atteint la quantité maximale théorique de soluté pouvant être dissoute dans le solvant. Néanmoins les premiers cristaux n'apparaissent qu'à la température T_2 pour laquelle la solution est en sursaturation. La courbe de sursaturation correspond à la quantité maximale réelle du soluté pour laquelle la solution cristallise. Elle est la limite de métastabilité. L'espace entre les deux courbes est donc la zone métastable dans laquelle la nucléation est pratiquement nulle alors que la solution est sursaturée. En fait il conviendrait de préciser quel temps de latence est pris en compte pour dire qu'il n'y a pas de nucléation. La largeur de cette zone dépend des conditions expérimentales.

Par exemple des solutions peuvent rester à l'état métastable pendant plusieurs jours si le milieu n'est pas agité, mais déposer des cristaux en quelques secondes sous agitation.

Cristallisation
violente. La la
 $\Delta T < 30^\circ\text{C}$. S
de séparation

Dès q
décroître et l
multiplication
cela nécessair
courbes (satur

4 - APPRO

La nuc
niveau suffisa
sursaturation.
processus de n

4.1. Processus

Le tem
température ou
est qualifiée
mécanismes :

• La nucléatio

L'appar
la phase qui pr

- La nucléatio
solution

- La nucléatio
cristallisoir o
particules rés

On peut expr

avec J_p : fréq

$\Delta C = C$
l'équili

K_p : cor

n : fonce

3.2.Cristallisation. Courbe de sursaturation

A partir d'une solution liquide homogène et stable M, l'obtention d'une suspension contenant le solvant et le soluté cristallisé est réalisable de plusieurs manières :

- en augmentant la concentration de la solution (M_x) par évaporation ou vaporisation du solvant
- en diminuant la température de la solution (M_y)
- en combinant la variation de la température et de la concentration (M_Z)
- on peut également agir sur la variation du pH, ajouter des amorceurs dans la solution...

Courbe de sursaturation

Courbe d'équilibre

Figure 1: Courbe d'évolution de la concentration en solution au cours d'une cristallisation obtenue par refroidissement.

Considérons le refroidissement d'une solution M' de concentration initiale C_0 à la température T_0 . A la température T_1 on atteint la quantité maximale théorique de soluté pouvant être dissoute dans le solvant. Néanmoins les premiers cristaux n'apparaissent qu'à la température T_2 pour laquelle la solution est en sursaturation. La courbe de sursaturation pouvant être dissoute dans le solvant. correspond à la quantité maximale réelle du soluté pour laquelle la solution cristallise. Elle est la limite de métastabilité. L'espace entre les deux courbes est donc la zone métastable dans laquelle la nucléation est pratiquement nulle alors que la solution est sursaturée. En fait, il conviendrait de préciser quel temps de latence est pris en compte pour qu'il n'y a pas de nucléation. La largeur de cette zone dépend des conditions expérimentales. Par exemple des solutions peuvent rester à l'état métastable pendant plusieurs jours si le milieu n'est pas agité, mais déposer des cristaux en quelques secondes sous agitation

violente. La largeur dépend bien entendu du couple solvant-soluté avec des variations $5 < \Delta T < 30^\circ\text{C}$. Si $T < T_2$ on est alors dans une zone dite de nucléation spontanée c'est-à-dire de séparation stable du soluté et du solvant.

Dès que la cristallisation débute à $T = T_2$ la concentration de la solution va décroître et l'expérimentateur cherchera à contrôler sa température pour limiter la multiplication des sites de nucléation et favoriser la croissance des cristaux. Il est pour cela nécessaire d'optimiser les conditions opératoires car on observe que lorsque les deux courbes (saturation et sursaturation) sont proches, on favorise le mécanisme de croissance.

4- APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE

La nucléation ou germination se poursuit tant que la sursaturation se maintient à un niveau suffisant. Pendant ce temps, les cristaux croissent, ce qui contribue à diminuer la sursaturation. Les mécanismes mis en jeu méritent d'être précisés pour mieux contrôler les processus de nucléation et croissance.

4.1. Processus de nucléation

Le terme de cristallisation est réservé à la formation des cristaux par variation de température ou de pH alors que la formation de cristaux par mélange de réactifs appropriés est qualifiée de précipitation. L'apparition des cristaux est générée par plusieurs mécanismes :

• La nucléation primaire (Fig. 1 – point a)

L'apparition des germes se fait dans un milieu où n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite.

- La nucléation est dite primaire homogène si les germes se forment dans le volume de la solution

- La nucléation est dite primaire hétérogène si les germes se forment sur les parois du cristalliseur ou de l'agitateur mais également sur des particules étrangères (poussières ou particules résiduelles de l'opération de cristallisation précédente).

On peut exprimer le processus de nucléation primaire par l'expression $J_p = K_p \Delta C^n$

avec J_p : fréquence de nucléation primaire des germes [$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$]

$\Delta C = C_0 - C_e$: écart des concentrations à T_2 entre la limite de sursaturation C_0 et à l'équilibre C_e [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

K_p : constante cinétique fonction de T , l'unité dépend de l'exposant n

n : fonction de T avec $n \gg 1$

violente. La largeur dépend bien entendu du couple solvant-soluté avec des variations $5 < \Delta T < 30^\circ\text{C}$. Si $T < T_2$ on est alors dans une zone dite de nucléation spontanée c'est-à-dire de séparation stable du soluté et du solvant.

Dès que la cristallisation débute à $T = T_2$ la concentration de la solution va décroître et l'expérimentateur cherchera à contrôler sa température pour limiter la multiplication des sites de nucléation et favoriser la croissance des cristaux. Il est pour cela nécessaire d'optimiser les conditions opératoires car on observe que lorsque les deux courbes (saturation et sursaturation) sont proches, on favorise le mécanisme de croissance.

4-APPROCHE PHÉNOMÉNOLOGIQUE

La nucléation ou germination se poursuit tant que la sursaturation se maintient à un niveau suffisant. Pendant ce temps, les cristaux croissent, ce qui contribue à diminuer la sursaturation. Les mécanismes mis en jeu méritent d'être précisés pour mieux contrôler les processus de nucléation et de croissance.

4.1. Processus de nucléation

Le terme de cristallisation est réservé à la formation des cristaux par variation de température ou de pH alors que la formation de cristaux par mélange de réactifs appropriés est qualifiée de précipitation. L'apparition des cristaux est générée par plusieurs mécanismes :

- La nucléation primaire (Fig. 1 - point a)

L'apparition des germes se fait dans un milieu où n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite.

-La nucléation est dite primaire homogène si les germes se forment dans le volume de la solution

-La nucléation est dite primaire hétérogène si les germes se forment sur les parois du cristalliseur ou de l'agitateur mais également sur des particules étrangères (poussières ou particules résiduelles de l'opération de cristallisation précédente).

On peut exprimer le processus de nucléation primaire par l'expression $J_p = K_p \Delta C^n$ avec J_p : fréquence de nucléation primaire des germes [$\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^3$]

$\Delta C = C_0 - C_e$: écart des concentrations à T_2 entre la limite de sursaturation C , et à l'équilibre C_e [$\text{kg}\cdot\text{m}^3$]

K_p : constante cinétique fonction de T , l'unité dépend de l'exposant n

n : fonction de T avec $n \gg 1$

• La nucléation secondaire (fig. 1 – point c)

Lorsque la suspension obtenue est dense, les chocs entre les cristaux libèrent des particules de tailles microscopiques qui peuvent se mettre à croître. De la même manière un mauvais contrôle de la température peut provoquer une remontée brutale de la sursaturation. On assiste alors à une nouvelle vague de nucléation dite secondaire.

Cette nucléation secondaire quasi-inconnue en phase vapeur et en bain fondu peut jouer un rôle prépondérant dans les cristallisoirs industriels. Elle apparaît donc après la phase de croissance des particules (fig. 1 – point b). L'expression du processus de nucléation secondaire est de la forme :

$$J_S = K_S \varepsilon^h (\Delta C)^i M_T^j$$

J_S : fréquence de nucléation secondaire [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]

ε : puissance transmise par l'agitateur par unité de masse de suspension [W/kg]

M_T : concentration des cristaux en suspension dans la solution [kg/m^3]

ΔC : sursaturation au moment de la nucléation secondaire [kg/m^3]

i : exposant avec $0,5 < i < 3$

j : exposant avec $0,5 < j < 2$

h : exposant avec $0 < h < 1$

i, j, h : largement fonction de la nature du matériau cristallisé et des conditions hydrodynamique

K_S : constante cinétique fonction de T et du type d'agitateur, unité = $f(i, j, h)$

4.2. Processus de croissance (fig. 1 – point b)

• Transfert de matière solution-solide

La croissance des particules peut être considérée dans un milieu pur, c'est-à-dire un système ne contenant que le soluté et le solvant, mais on sait que l'adsorption des impuretés sur la surface du cristal modifiera la cinétique de croissance.

La cinétique de transfert du soluté entre la solution et la surface du solide cristallisé joue un rôle essentiel. Elle dépend d'ailleurs largement de la façon dont la solution est agitée. Le modèle couramment utilisé pour décrire le transfert de matière d'un liquide vers un solide est le modèle du film et l'équation utilisée est de la forme :

$$N = \frac{D}{\delta} (C - C_i) \quad \text{soit} \quad N = k_D (C - C_i)$$

avec C : concentration moyenne en solution loin du cristal [kg.m^{-3}]

C_i : concentration à l'interface cristal-solution [kg.m^{-3}]

δ : épaisseur
 D : coefficient de diffusion
 k_D : coefficient de transfert
 N : densité de flux

Figure

Le coefficient de transfert de matière k_D est une fonction de la nature du matériau cristallisé et des conditions hydrodynamiques. Lorsque l'agitateur est un agitateur à vis, les corrélations a valeur k_D . La valeur de k_D à l'interface C_i résulte d'une adsorption - l'adsorption - la solubilisation

La croissance

• Bilan matière

On a achevé l'état la solution p

- La nucléation secondaire (fig. 1-point c)

Lorsque la suspension obtenue est dense, les chocs entre les cristaux libèrent des particules de tailles microscopiques qui peuvent se mettre à croître. De la même manière, un mauvais contrôle de la température peut provoquer une remontée brutale de la sursaturation. On assiste alors à une nouvelle vague de nucléation dite secondaire

Cette nucléation secondaire quasi-inconnue en phase vapeur et en bain fondu peut jouer un rôle prépondérant dans les cristalliseurs industriels. Elle apparaît donc après la phase de croissance des particules (fig. 1 - point b). L'expression du processus de nucléation secondaire est de la forme:

J_s : fréquence de nucléation secondaire [$m^3.s^{-1}$]

ε : puissance transmise par l'agitateur par unité de masse de suspension [W/kg]

M_T : concentration des cristaux en suspension dans la solution [kg/m^3]

AC : sursaturation au moment de la nucléation secondaire [kg/m^3]

i : exposant avec $0,5 < i < 3$

j : exposant avec $0,5 < j < 2$

h : exposant avec $0 < h < 1$

i, j, h : largement fonction de la nature du matériau cristallisé et des conditions hydrodynamique

K_s : constante cinétique fonction de T et du type d'agitateur, unité = $f(i, j, h)$

4.2. Processus de croissance (fig. 1 - point b)

- Transfert de matière solution-solide

La croissance des particules peut être considérée dans un milieu pur, c'est-à-dire un système ne contenant que le soluté et le solvant, mais on sait que l'adsorption des impuretés sur la surface du cristal modifiera la cinétique de croissance.

La cinétique de transfert du soluté entre la solution et la surface du solide cristallisé joue un rôle essentiel. Elle dépend d'ailleurs largement de la façon dont la solution est agitée. Le modèle couramment utilisé pour décrire le transfert de matière d'un liquide vers un solide est le modèle du film et l'équation utilisée est de la forme:.....soit.....

avec C : concentration moyenne en solution loin du cristal [$kg.m^3$]

C_1 : concentration à l'interface cristal-solution [$kg.m^3$]

δ : épaisseur de la couche limite [m]

D : coefficient de diffusion du soluté dans le film à T [m^2/s]

k_D : coefficient de transfert [m/s]

N : densité de flux massique [$kg/m^2.s$]

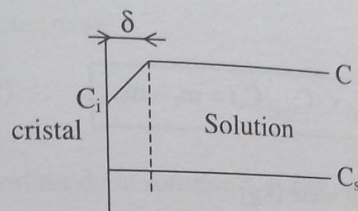


Figure 2 : Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film.

Le coefficient k_D globalise le transfert de matière par diffusion et convection. Lorsque l'agitation augmente l'épaisseur de la couche limite diminue et k_D augmente. Des corrélations avec des nombres sans dimensions (Sh , Sc , Re) permettent d'accéder à la valeur k_D . La force motrice est donc proportionnelle à $C - C_i$. La sursaturation à l'interface $C_i - C_s$ gouverne la vitesse de croissance du cristal. La vitesse de croissance résulte d'une compétition entre

- l'adsorption du soluté sur le cristal existant
- la solubilisation du soluté cristallisé

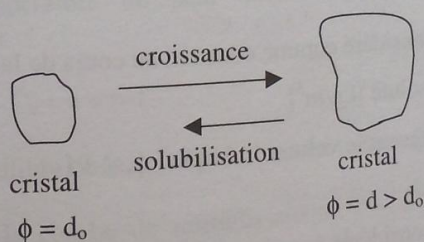


Figure 3 : Croissance du cristal.

La croissance est très sensible au $\Delta T = f(t)$ ou encore $\Delta C = f(t)$.

• Bilan matière pour une croissance par refroidissement

On considère un réacteur contenant une solution aqueuse de volume V ayant achevé l'étape de nucléation. On cherche à suivre l'étape de croissance des cristaux dans la solution présentant une concentration initiale C_0 .

δ : épaisseur de la couche limite [m]

D : coefficient de diffusion du soluté dans le film à T [m²/s]

KD : coefficient de transfert [m/s]

N : densité de flux massique [kg/m².s]

Figure 2: Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film.

Le coefficient KD globalise le transfert de matière par diffusion et convection. Lorsque l'agitation augmente l'épaisseur de la couche limite diminue et k_p augmente. Des corrélations avec des nombres sans dimensions (Sh , Sc , Re) permettent d'accéder à la valeur k_p . La force motrice est donc proportionnelle à $C - C_s$. La sursaturation à l'interface $C_i - C_s$ gouverne la vitesse de croissance du cristal. La vitesse de croissance résulte d'une compétition entre

- l'adsorption du soluté sur le cristal existant

- la solubilisation du soluté cristallisé

Figure 3: Croissance du cristal.

La croissance est très sensible au $\Delta T = f(t)$ ou encore $\Delta C = f(t)$.

. Bilan matière pour une croissance par refroidissement

On considère un réacteur contenant une solution aqueuse de volume V ayant achevé l'étape de nucléation. On cherche à suivre l'étape de croissance des cristaux dans la solution présentant une concentration initiale C_0 .

* Bilan matière entre la solution et les cristaux entre $t = t_0$ et t

Masse de soluté perdue par la solution = masse cristallisée

Soit masse de solvant $\times \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solvant}} = \text{masse de soluté cristallisée}$

Entre t_0 et t on obtient :

$$m_{H_2O} \times (C_0 - C_t) = m_t - m_0 \quad (1) \quad \text{avec } C_0 > C_t, m_t > m_0$$

m_{H_2O} = masse totale du solvant = cte [kg]

C_0 : rapport des masses du soluté dans le solvant à t_0 [-]

C_t : rapport des masses du soluté dans le solvant à t [-]

m_t : masse de soluté cristallisée à t [kg]

m_0 : masse de l'amorce cristallisée à t_0 [kg]

* Etude de la masse cristallisée

Dans le cas d'un cristal pur on dispose de la relation

$$m = N_c \cdot \rho_s \cdot \phi_v \cdot L^3 \quad (2)$$

N_c : nombre de cristaux considéré comme constant au cours de la croissance [-]

ρ_s : masse volumique du soluté [kg/m³]

ϕ_v : facteur de forme corrigeant le volume cubique : $\phi_v < 1$ [-]

L : taille des cristaux [m]

L^3 : volume des cristaux considérés comme cubique [m³]

Entre t_0 et t on obtient :

$$m_t - m_0 = N_c \cdot \rho_s \cdot \phi_v (L^3 - L_0^3)$$

L_0 : taille des cristaux d'amorce [m]

* Vitesse de croissance des cristaux

Si la croissance est isotrope on peut écrire :

Cristallisation induite

L : taille du cristal

L_0 : taille de l'amorce

G : vitesse de croissance

Δt : temps de croissance

• Variation de

Les exp

• Modèle de N

Lorsqu
de limite de su
alors que de la
faible domai
concentration

C_e : concentra

L'exp
processus :

avec $m_t > m_0$
 $L > L_0$

a et b sont de

4.3. Phénom

Si le
l'agrégation
diminuer.

* Bilan matière entre la solution et les cristaux entre $t = t_0$ et t

Masse de soluté perdue par la solution = masse cristallisée

Soit masse de solvant $\times$ masse de soluté /masse de solvant= masse de soluté cristallisée

Entre t_0 et t on obtient:.....(1) avec $C_0 > C_t$... $m_t > m_0$

m_{H_2O} = masse totale du solvant = cte [kg]

C_0 : rapport des masses du soluté dans le solvant à t_0 [-]

C_t : rapport des masses du soluté dans le solvant à t [-]

m_t : masse de soluté cristallisée à t [kg]

m_0 : masse de l'amorce cristallisée à t_0 [kg]

* Etude de la masse cristallisée

Dans le cas d'un cristal pur on dispose de la relation.....(2)

N_c : nombre de cristaux considéré comme constant au cours de la croissance [-]

ρ_s : masse volumique du soluté [kg/m³]

O_v : facteur de forme corrigeant le volume cubique: <1 [-]

L : taille des cristaux [m]

L_3 : volume des cristaux considérés comme cubique [m³]

Entre t_0 et t on obtient:....($L' - L_3$)....avec $m_t > m_0$ $L > L_0$

L_0 : taille des cristaux d'amorce [m]

* Vitesse de croissance des cristaux

Si la croissance est isotrope on peut écrire :

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L - L_0}{t - t_0} \quad (3)$$

L : taille du cristal à t [m]

L_0 : taille de l'amorce à t_0 [m]

G : vitesse de croissance = cte [m/s]

Δt : temps de croissance [s]

• Variation de la concentration de la solution $C = f(t)$

Les expressions (1), (2) et (3) nous donnent

$$C_t = C_0 - \frac{m_0}{m_{H_2O}} \left[\left(\frac{L_0 + G \Delta t}{L_0} \right)^3 - 1 \right] \quad (4)$$

• Modèle de Nyvlt-Mullin $T = f(t)$

Lorsque les conditions opératoires sont optimisées, on peut admettre que la courbe de limite de sursaturation est proche de la courbe d'équilibre et la cristallisation ne dépend alors que de la concentration de la solution en sursaturation et de la température. Dans un faible domaine de température on peut considérer une variation linéaire de la concentration à l'équilibre

$$C_e = a + b T \quad (5)$$

C_e : concentration à l'équilibre de la solution à l'instant t : $C_e = C_t$

L'expression de la courbe de refroidissement $T = f(t)$ permet de contrôler le processus :

$$a + bT = C_0 - \frac{m_0}{m_{H_2O}} \left[\left(\frac{L_0 + G \Delta t}{L_0} \right)^3 - 1 \right]$$

a et b sont des constantes liées à la nature des constituants

4.3. Phénomènes particuliers

Si le processus de nucléation augmente le nombre de cristaux dans la solution, l'aggrégation ou agglomération d'une part, et le mûrissement d'autre part, tendent à le diminuer.

.....(3)

L: taille du cristal à t [m]

Lo: taille de l'amorce à to [m]

G: vitesse de croissance = cte [m/s]

At: temps de croissance [s]

. Variation de la concentration de la solution $C = f(t)$

Les expressions (1), (2) et (3) nous donnent.....(4)

- Modèle de Nyvlt-Mullin $T = f(t)$

Lorsque les conditions opératoires sont optimisées, on peut admettre que la courbe de limite de sursaturation est proche de la courbe d'équilibre et la cristallisation ne dépend de la concentration de la solution en sursaturation et de la température. Dans un faible domaine de température on peut considérer une variation linéaire de la concentration à l'équilibre....(5)

Ce: concentration à l'équilibre de la solution à l'instant t: $C_e = C_t$

L'expression de la courbe de refroidissement $T = f(t)$ permet de contrôler le processus :....

a et b sont des constantes liées à la nature des constituants

43. Phénomènes particuliers

Si le processus de nucléation augmente le nombre de cristaux dans la solution, l'agréation ou agglomération d'une part, et le mûrissement d'autre part, tendent à le diminuer.

• Agrégation (fig. 1 point d)

En cristallisation industrielle ce phénomène est important. Ce mécanisme a surtout lieu pendant la croissance lorsque la sursaturation est encore importante. Les différents stades de rapprochement et d'agglomération des particules peuvent être les suivants :

- petites particules isolées
- floc non cimenté
- agrégats moyennement cimentés
- agrégats cimentés

Ce processus se produit avec des cristaux de faible taille ($0,1 < \phi < 10 \mu\text{m}$) et la cinétique d'agglomération augmente lorsque

- les cinétiques de cristallisation sont grandes
- les concentrations des réactifs sont élevées, ce qui peut entraîner une sursaturation élevée
- le milieu est fortement agité

• Mûrissement

Lorsque la croissance est terminée du moins en apparence, la concentration de la solution est revenue à la concentration d'équilibre, C_e , c'est-à-dire à la valeur de la solubilité. A ce stade on assiste alors à une diminution considérable du nombre de cristaux par dissolution des plus petits et croissance des plus gros. Le soluté généré par dissolution est récupéré par les plus gros cristaux qui vont croître. Théoriquement ce processus cesse que lorsque les cristaux ont rigoureusement la même taille.

• Dispersion des vitesses de croissance

Les conditions expérimentales sont généralement à l'origine de cette dispersion qui est provoquée par

- des effets de pollution par des impuretés
- la non-uniformité des surfaces
- la brisure ou l'érosion des cristaux

5 – CONCLUSION

Les processus décrits précédemment ne se développent pas de manière séquentielle mais de façon simultanée.

L'étude thermodynamique du processus de germination montre que la nucléation d'un soluté dans une solution à une température fixée conduit à un germe cristallin stable ayant un rayon critique r_c pour une sursaturation donnée. Si on lui ajoute une molécule

Cristallisation
observe u
dans les
expérimen
inverseme
processus

Qu
processus
favorisant
dissolutio
sursaturat

La
cristallisa
reste qu'u
formée la

Ce
peut être
possible g

- Agrégation (fig. 1 point d)

En cristallisation industrielle ce phénomène est important. Ce mécanisme a surtout lieu pendant la croissance lorsque la sursaturation est encore importante. Les différents stades de rapprochement et d'agglomération des particules peuvent être les suivants:

- petites particules isolées
- floc non cimenté
- agrégats moyennement cimentés
- agrégats cimentés

Ce processus se produit avec des cristaux de faible taille ($0,1 < 10 \mu\text{m}$) et la cinétique d'agglomération augmente lorsque

- les cinétiques de cristallisation sont grandes
- les concentrations des réactifs sont élevées, ce qui peut entraîner une sursaturation élevée
- le milieu est fortement agité

- Mûrissement

Lorsque la croissance est terminée du moins en apparence, la concentration de la solution est revenue à la concentration d'équilibre, C_e , c'est-à-dire à la valeur de la solubilité. A ce stade on assiste alors à une diminution considérable du nombre de cristaux par dissolution des plus petits et croissance des plus gros. Le soluté généré par dissolution est récupéré par les plus gros cristaux qui vont croître. Théoriquement ce processus cesse lorsque les cristaux ont rigoureusement la même taille.

- Dispersion des vitesses de croissance

Les conditions expérimentales sont généralement à l'origine de cette dispersion qui est provoquée par

- des effets de pollution par des impuretés
- la non-uniformité des surfaces
- la brisure ou l'érosion des cristaux

5-CONCLUSION

Les processus décrits précédemment ne se développent pas de manière séquentielle mais de façon simultanée.

L'étude thermodynamique du processus de germination montre que la nucléation d'un soluté dans une solution à une température fixée conduit à un germe cristallin stable avant un rayon critique r_c pour une sursaturation donnée. Si on lui ajoute une molécule on

observe une croissance, si on lui retire une molécule il se dissout spontanément puisque dans les deux cas il y a diminution de ΔG du système (figure 4). On observe expérimentalement que le rayon critique diminue lorsque la sursaturation augmente et inversement. La courbe $r_c = f(t)$ présente un minimum pour un couple solvant-soluté. Le processus de nucléation se déclenche à t_1 et s'achève à $t_3 < t < t_5$.

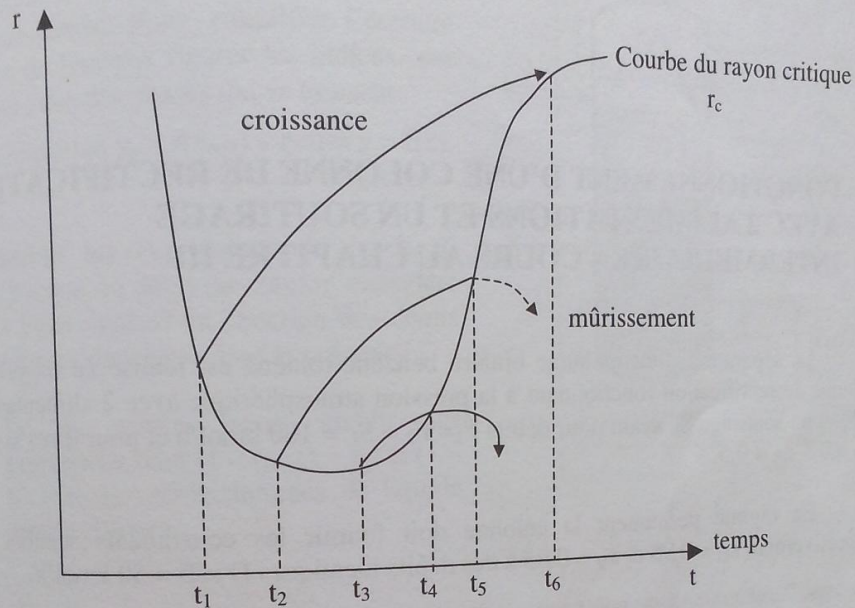


Figure 4 : Evolution du rayon critique r_c en fonction du temps dans une solution où la sursaturation passe par un maximum.

Quand le rayon r d'un cristal formé à un temps « t » est supérieur à r_c on assiste au processus de croissance. Pour un temps $t' > t$, lorsque $r < r_c$ le cristal se dissout en favorisant le mûrissement. Pour les germes formés entre t_2 et t_3 on assiste à leur dissolution entre t_5 et t_4 respectivement. Ce mécanisme de dissolution augmente la sursaturation et favorise la croissance des autres particules de taille importante.

La croissance débute peu après t_1 et se termine pratiquement à la fin de la cristallisation et théoriquement lorsque toutes les particules ont la même taille ou s'il ne reste qu'un seul cristal. Dans ce cas il s'agit de la particule de rayon initial r_1 qui s'est formée la première à t_1 et qui a toujours été un peu plus grosse que toutes les autres.

Cette analyse concerne une opération isotherme mais la cinétique du processus peut être accélérée par contrôle de la variation de la température. Cette démarche est possible grâce aux automates programmables.

observe une croissance, si on lui retire une molécule il se dissout spontanément puisque dans les deux cas il y a diminution de AG du système (figure 4). On observe expérimentalement que le rayon critique diminue lorsque la sursaturation augmente et processus de nucléation se déclenche à t_1 et s'achève à $t_3 < t < t_5$.

Figure 4: Évolution du rayon critique en fonction du temps dans une solution où la sursaturation passe par un maximum.

Quand le rayon r d'un cristal formé à un temps « t » est supérieur à r_c on assiste au processus de croissance. Pour un temps $t' > t$, lorsque $r < r_c$ le cristal se dissout en favorisant le mûrissement. Pour les germes formés entre t_2 et t_3 on assiste à leur dissolution entre t_5 et t_4 respectivement. Ce mécanisme de dissolution augmente la sursaturation et favorise la croissance des autres particules de taille importante.

La croissance débute peu après t_1 et se termine pratiquement à la fin de la cristallisation et théoriquement lorsque toutes les particules ont la même taille ou s'il ne reste qu'un seul cristal. Dans ce cas, il s'agit de la particule de rayon initial r , qui s'est formée la première à t_1 et qui a toujours été un peu plus grosse que toutes les autres.

Cette analyse concerne une opération isotherme mais la cinétique du processus possible grâce aux automates programmables.