

N° d'ordre :

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Transferts Dynamiques des Fluides, Energétiques et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par

Ana Alexandra DOS SANTOS NICOLAU ESTEVES CAMEIRAO

Etude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium

Soutenue le 26 mars 2007 devant le jury composé de :

Mme. BISCANS Béatrice	Président
M. HOUNSLOW Mike	Rapporteur
M. VEESLER Stéphane	Rapporteur
Mme. ESPITALIER Fabienne	Examinatrice
M. DAVID René	Directeur de thèse
M. GRUY Frédéric	Co-Directeur de thèse
Mme. FARELO Fátima	Examinatrice
Mme. NEVEU Sylvaine	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier en premier l'ensemble du personnel des deux centres des deux écoles dans lesquels ce travail de thèse a été réalisée, les centre SPIN à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et le centre RAPSODEE à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux pour les savoirs techniques et scientifiques qu'il m'a apporté et la disponibilité et l'optimisme dont il a fait preuve au cours de ce travail.

Je remercie les membres du Jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche, ça a été un honneur d'avoir un ensemble si complet de scientifiques. Merci pour les explications et les nouvelles pistes de recherche que vous m'avez données.

Je remercie mes directeurs de thèse le DR-CNRS René David et le Maître de Recherche Frédéric Gruy par les enseignements scientifiques qui m'ont appris, par les conseils basés sur leur expérience de chercheurs dans les moments les plus désespérés. Merci aussi pour ce projet de thèse qui m'a permis de connaître deux écoles, deux centres et deux façons de travailler différentes. Je voudrais aussi remercier le Professeur Michel Cournil qui a aussi contribué à la mise en place de ce projet de thèse et à son bon déroulement.

Je remercie le Dr. Fabienne Espitalier pour son dévouement, son soutien, sa disponibilité, sa tolérance et sa bonne humeur.

A mes trois encadrants, je tiens à vous remercier pour le bon déroulement de ce travail qui a toujours été un VRAI travail d'équipe, merci beaucoup pour votre grande disponibilité à toutes heures.

Je tiens à remercier le personnel technique des deux écoles pour tous les savoirs-faire qu'il m'a appris et leur investissement et leur efficacité, plus particulièrement : Marie-Claude Bartholin, Paul Jouffrey, Alain Lallemand, Marc Rouvière, Olivier Valfort, Philippe Accart, Sylvie Del Confetto, Séverine Pattry, Dennis Marty, Jean-Paul Sabatier, Christine Rolland.

Je remercie les secrétaires des centres qui m'ont beaucoup aidé dans les papiers administratifs, dans l'organisation des innombrables déplacements et réunions par visioconférence et aussi leur bonne humeur et leur soutien : Joëlle Verney, Anne-Marie Fontes, Maryse Collado et Stéphanie Javelle.

Je remercie les membres du Département GENERIC du centre SPIN et ceux de l'Axe Génération du Solide du centre RAPSODEE auxquels j'appartenais : les enseignants chercheurs, les doctorants et les stagiaires que j'ai côtoyé pendant ces trois ans.

Je remercie mes amis qui ont toujours cru en moi et en mes capacités et qui ont su me motiver, me soutenir et qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse et auxquels ce travail de thèse appartient aussi, en particulier :

Akrama, Andrée-Aimée, Assane, Brice, Cathy, Cécile, Cédric, Clémence, Dalila, Damien, Duc, Edwige, Etienne, Fabien, Fabienne, Fred, Guillaume, Guillaume Bes, Harona, Jean-Michel Herri, Jean-Michel, Jérémie, Jessica, Johan, Julien, Laurent, Luc, Marcio, Marta, Maryline, Miriam, Mokrane, Nathalie, Nico, Olivier, Patrice, Paula, Richard, Samieh, Sandra, Teresa, Wilfried, Zé.

'Last but not least' je remercie ma famille et surtout mes parents qui sont là depuis toujours et pour toujours au premier rang pour me soutenir quel que soit la décision ou choix que je fasse, dans les bons et moins bons moments.

Sommaire

Nomenclature	1
Introduction.....	11
Chapitre 1 Rappels sur la cristallisation.....	15
1.1. Solubilité.....	15
1.1.1. Coefficient d'activité	15
1.1.2. Sursaturation	16
1.2. Bilan de Population.....	16
1.3. Notions fondamentales de la dynamique des fluides et particules.....	17
1.3.1. Équation de Navier Stokes.....	17
1.3.2. Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité	18
1.3.3. Les effets du macro et du micro mélange dans un cristalliseur	18
1.4. Nucléation.....	20
1.4.1. Nucléation primaire	21
1.4.1.1. Nucléation primaire homogène	21
1.4.1.2. Nucléation primaire hétérogène	22
1.4.2. Nucléation secondaire.....	23
1.5. Croissance	23
1.5.1. Théories de couche d'adsorption.....	24
1.5.2. Théories de diffusion-réaction.....	26
1.5.3. Modèle de nucléation et étalement.....	27
1.5.4. Agglomération orientée	27
1.5.5. Transition rugueuse.....	28
1.5.6. Morphologie.....	30
Chapitre 2 Agrégation et Agglomération	33
2.1. Collision et agrégation : selon Smoluchowski.....	34
2.2. Mécanismes de collision.....	35
2.2.1. Collision pericinétique.....	35
2.2.2. Collision orthocinétique.....	36
2.2.3. Comparaison entre les vitesses.....	39

2.3.	Efficacités d'agrégation	40
2.3.1.	Efficacité d'agrégation péricinétique : rapport de stabilité de Fuchs.....	40
2.3.2.	Efficacité d'agrégation orthocinétique.....	42
2.3.2.1.	Interactions hydrodynamiques.....	42
2.4.	La forme des agrégats dans le calcul de l'efficacité d'agrégation	44
2.4.1.	Agrégats de structure fractale.....	45
2.4.2.	Les vitesses de collision d'agrégats de structure fractale.....	47
2.4.3.	L'efficacité d'agrégation pour les agrégats poreux.....	48
2.5.	Forces entraînant la brisure des agrégats	50
2.6.	Modèle d'agglomération par consolidation	52
Chapitre 3	Montage et Techniques Expérimentales	55
3.1.	Étude de la chimie du SrMoO₄	55
3.1.1.	Propriétés des cristaux.....	55
3.2.	Montage Expérimental	58
3.2.1.	Analyse de la solution au cours du temps.....	59
3.2.1.1.	Calcul des concentrations ioniques à partir de la conductivité.....	60
3.2.1.2.	Méthode de calcul de la concentration en SrMoO ₄	61
3.2.1.3.	Solubilité du SrMoO ₄	63
3.2.1.4.	Correction du calcul de la concentration en SrMoO ₄	65
3.2.2.	Analyses de la phase solide.....	67
3.2.2.1.	Granulométrie laser.....	67
3.2.2.2.	Diffraction de rayons X.....	68
3.2.2.3.	Analyse BET.....	69
3.2.2.4.	Porosimétrie Mercure.....	70
3.2.2.5.	Microscopie Electronique à Balayage.....	71
3.3.	Essais préliminaires	73
3.3.1.	Reproductibilité.....	73
3.3.1.1.	Analyse de la phase liquide.....	73
3.3.1.2.	Analyse de la phase solide.....	74
3.3.1.3.	Conclusion.....	75
3.3.2.	Évaluation des effets de mélange.....	75
3.3.2.1.	Analyses de la phase solide.....	76
3.3.2.2.	Conclusion sur l'effet de mélange.....	78

Chapitre 4	Étude Expérimentale	79
4.1	Influence du type de mobile d'agitation et de la vitesse d'agitation	79
4.1.1	Influence du mobile d'agitation	79
4.1.1.1	Analyse de la phase liquide	80
4.1.1.2	Analyse de la phase solide	80
4.1.2	Influence de la vitesse d'agitation	84
4.1.2.1	Analyse de la phase liquide	84
4.1.2.2	Analyse de la phase solide	85
4.2	Influence de la concentration initiale	89
4.2.1	Analyse de la phase liquide	89
4.2.2	Analyse de la phase solide	91
4.3	Influence de la température	101
4.3.1	Analyse de la phase liquide	101
4.3.2	Analyse de la phase solide	102
4.4	Évolution de l'agglomération au cours du temps	106
4.5	Précipitation avec ensemencement	110
4.5.1	Ensemencement avec des bipyramides	110
4.5.2	Ensemencement avec des fuseaux	114
4.6	Conclusions de l'étude paramétrique	116
4.6.1	Régime de collision-consolidation	116
4.6.2	Mécanismes de nucléation, croissance et agglomération du SrMoO_4	117
4.6.3	Détermination de l'étape limitante lors de la croissance	122
Chapitre 5	Interprétation et Modélisation	125
5.1	Bilan matière	127
5.2	Bilan de Population	127
5.3	Modélisation	133
5.3.1	Application du modèle dans Parsival	135
5.4	Comparaison simulations et résultats expérimentaux	137
5.4.1	Modélisation de la précipitation en présence de la population (B)	137
5.4.2	Modélisation de la précipitation en présence de la population (B) et de la population (F)	145
	Conclusions et Perspectives	155
	Bibliographie	159

Annexes	165
Annexe 2.1	167
Annexe 3.1	169
Annexe 3.2	171
Annexe 3.3	173

Nomenclature

a,b,c	Coefficients stœchiométriques	-
a	Diamètre du floc	m
a ₀	Rayon d'une particule primaire	m
a _i , a _j	Rayon de la particule/agrégats i/j	m
a _{im}	Activité du soluté à l'équilibre dans le mélange	-
A(L)	Vitesse d'apparition des cristaux dans une classe	#.m ⁻³ .m ⁻¹ .s ⁻¹
A	Constante de Debye-Hückel	mol ^{1/2} .L ^{-1/2}
A ₁	Constante de la vitesse de croissance de B+S	m.s ⁻¹
A ₂	Constante de la vitesse de croissance de B+S	-
A _c	Constante de la vitesse de croissance	s ⁻¹
A _{hkl}	Surface de la face d'orientation hkl	m ²
A _H	Constante d'Hamaker	J
A _i	Aire de la face cristalline i	m ²
A _l	Constante de l'efficacité d'agglomération globale	-
A _{BCF}	Constante de la vitesse de croissance cristalline de Burton, Cabrera et Franck	m.s ⁻¹
A _p	Aire d'une face	m ²
A _s	Constante d'Arrhenius	m ²
A _{spec}	Surface spécifique	m ² .g ⁻¹
B	Constante de la masse volumique relative d'un agrégat dans un liquide	kg.m ^{y-3}
B	Constante de la vitesse de croissance cristalline de Burton, Cabrera et Franck	-
c	Concentration de soluté en solution	mol.L ⁻¹
c _i	Concentration de l'espèce ionique i	mol.L ⁻¹
c _{SrMoO4}	Concentration du SrMoO ₄	mol.m ⁻³
c _l	Concentration de soluté à l'interface solide-liquide	mol.L ⁻¹
c [*]	Solubilité	mol.m ⁻³
C	Concentration molaire de soluté	mol.L ⁻¹
C [*]	Concentration de saturation d'un soluté	mol.L ⁻¹
C ₀	Concentration initiale en SrMoO ₄	mol.m ⁻³
C ₁	Constante de brisure	m ¹⁺²ⁿ .S ⁻³ⁿ .B
\bar{C}	Coefficient de perméabilité moyen	-
C _A	Constante de l'efficacité de capture	-

Nomenclature

C_i	Concentration de soluté dans la solution	mol.m^{-3}
C_{int}	Concentration de l'intermédiaire	mol.L^{-1}
C_{eq}	Concentration d'équilibre du soluté dans la solution saturée	mol.m^{-3}
$C_{\text{NaCl}}^{\text{initial}}$	Concentration en NaCl au début de la précipitation	mol.m^{-3}
$C_{\text{NaCl}}^{\text{final}}$	Concentration en NaCl à la fin de la précipitation	mol.m^{-3}
$C_{\text{SrMoO}_4}^{\text{initial}}$	Concentration en SrMoO_4 au début de la précipitation	mol.m^{-3}
$C_{\text{SrMoO}_4}^{\text{final}}$	Concentration en SrMoO_4 à la fin de la précipitation	mol.m^{-3}
d	Distance entre particules	m
d_{hkl}	Distance inter-reticulaire	m
dL	Largeur de classe de taille	m
d_{max}	Taille limite d'un agrégats brisé	m
d_m	Diamètre moléculaire	m
d_p	Diamètre de particule	m
d_{pole}	Distance entre les dipôles de la sonde de conductivité	m
D_a	Diamètre de l'agitateur	m
Da	Nombre de Damkhöler	-
D_c	Taille des cristallites	m
D_0	Coefficient de diffusion d'une seule particule	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{AB}	Coefficient de diffusion du soluté dans le milieu	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_f, d_F	Dimension fractale	-
D_i, D_j	Coefficient de diffusion d'une particule sphérique i ou j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{ij}	Coefficient de diffusion mutuel des particules i et j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D(L)$	Vitesse de disparition des cristaux dans une classe	$\#.\text{m}^{-3}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$D(u_a)$	Coefficient de diffusion pour les particules séparées par une distance u	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D(\infty)$	Coefficient de diffusion pour les particules séparées par une distance infinie	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{hkl}	Distance entre le centre et les surfaces d'un cristal	m
D_s	Coefficient de diffusion d'une sphère	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_0	Coefficient de diffusion d'une particule	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
e	Charge électrique	C
$E_{\text{hkl}}^{\text{att}}$	Énergie libre d'attachement d'un réseau à la face hkl	J
f	Force	N
f_M	Fonction de Marchal	-
$f(\lambda/a)$	Fonction de l'efficacité de capture	-

Nomenclature

F	Constante de Coulomb	C
F_M	Débit massique de soluté de la solution vers le pont	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$
g	Ordre global du processus de cristallisation	-
g_i	Enthalpie libre par unité de la face i	J.m^{-2}
G	Vitesse linéaire de croissance cristalline	m.s^{-1}
G_0	Constante de vitesse de croissance cristalline	m.s^{-1}
G_{BCF}	Vitesse de croissance cristalline de Burton, Cabrera et Franck	m.s^{-1}
G_{B+S}	Vitesse de croissance du modèle de B+S	m.s^{-1}
G_c	Gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement	m.s^{-1}
{hkl}	Forme cristalline	-
H	Hauteur de liquide dans la cuve	m
I	Force ionique	mol.L^{-1}
i	Nombre de particules de tailles i	#
j	Nombre de particules de tailles j	#
J	Vitesse de nucléation	$\#\text{.m}^{-3}$
J_B°	Flux de diffusion de particules sans forces d'attraction et répulsion	$\#\text{.m}^4.\text{s}^{-1}$
J_B	Flux de diffusion de particules avec forces d'attraction et répulsion	$\#\text{.s}^{-1}$
J_c	Fréquence de collision	s^{-1}
J_d	Flux de diffusion	$\#\text{.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
J_{ij}	Nombre de collisions	$\#\text{.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
k	Régime de collision entre deux particules	-
k'	Régime de consolidation de l'agrégat	-
k_a	Constante de vitesse d'agrégation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_b	Constante de vitesse de brisure	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_{bij}	Constante de vitesse de collision péricinétique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
k_{con}	Constante de vitesse de consolidation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_{cjik}	Constante de vitesse de collision sous cisaillement	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_d	Coefficient de diffusion	m.s^{-1}
k'_d	Coefficient de diffusion relative	$\text{m}^4.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{ij}	Constante de vitesse de collision	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_{ik}	Constante de vitesse de collision	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_{ijj}	Constante de vitesse de collision orthocinétique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k_l	Ordre de croissance cristalline	-
k_{11}	Constante de vitesse de collision de particules primaires	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Nomenclature

k_r	Coefficient de réaction d'intégration interfaciale	-
K	Constante de Kohlrausch	-
K_F	Facteur de forme	-
K_G	Coefficient global de la croissance cristalline	-
ℓ_a	Parcours aléatoire	m
ℓ_B	Taille de Batchelor	m
l_K	Echelle de Kolmogorov	m
L	Taille de particule/agrégat	m
L^*	Taille de particule/agrégat	m
L_c	Taille du contact entre particules	m
L_0	Taille des particules primaires	m
L_i, L_j	Taille de particules/agrégat	m
L_n	Taille de particule	m
L_r	Taille de référence	m
m	Flux massique vers une face cristalline	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
m_i	Masse de la particule i	kg
M	Masse de l'agrégat	kg
M_{SrMoO_4}	Masse molaire du SrMoO_4	kg.mol^{-1}
n	Densité de population en nombre	$\#.m^{-3}.\text{m}^{-1}$
n_b	Ordre de la brisure	-
n_{ei}	Densité de population dans le courant d'entrée	$\#.m^{-4}$
n_r	Ordre de la réaction d'intégration	-
n_{sj}	Densité de population dans le courant de sortie	$\#.m^{-4}$
N_A	Nombre d'Avogadro	$\#.mol^{-1}$
N_0, N_1	Concentration initiale de particules primaires	$\#.m^{-3}$
N_i	Concentrations des espèces i qui entrent en collision	$\#.m^{-3}$
N_j	Concentrations des espèces j qui entrent en collision	$\#.m^{-3}$
N_k	Concentration d'agrégat- k	$\#.m^{-3}$
N_T	Concentration totale de particules	$\#.m^{-3}$
N_{ms}	Vitesse minimale d'agitation de mise en suspension	min^{-1}
N_p	Nombre de puissance	-
p	Pression	Pa
p_h	Pression hydrostatique	Pa
\tilde{p}_h	Pression hydrostatique adimensionnelle	-

Nomenclature

P	Puissance à fournir au mobile d'agitation	W
r	Rayon d'un germe ou d'une particule	m
r_a	Vitesse d'agglomération	$m^{-3}.s^{-1}$
r_b	Vitesse de brisure	$m^{-3}.s^{-1}$
r_c	Rayon critique d'un nuclei	m
R_i	Rayon de la particule i	m
r_{col}	Vitesse de collision	$m^{-3}.s^{-1}$
r_{con}	Vitesse de consolidation	$m^{-3}.s^{-1}$
r_{Hi}, r_{Hj}	Rayon hydrodynamique adimensionnel d'un agrégat	m
r_N	Vitesse de nucléation	$m^{-3}.s^{-1}$
$R_{Akk'n}$	Vitesse d'agglomération des agglomérats de la classe n	$m^{-3}.s^{-1}$
$R_{Akk'T}$	Vitesse d'agglomération total	$m^{-3}.s^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
Re_p	Nombre de Reynolds de Particule	-
R_G	Flux massique de matériaux cristallin vers la surface des cristaux	$kg.s^{-1}$
R_i	Rayon de la particule i	m
R_{ij}	Rayon de collision des particule i et j	m
s	Surface du pont cristallin	m^2
S	Rapport de sursaturation	-
Sc	Nombre de Schmidt	-
S_f	Facteur de la dimension fractale	-
t	Temps	s
t_b	Temps de brisure	s
t_{cr}	Temps de cristallisation	s
t_{ind}	Temps d'induction	s
T	Température	K (ou °C)
T_{ref}	Température de référence	K
T_c	Diamètre de la cuve	m
T^R	Température de transition rugueuse	K
u	Vitesse d'agitation	s^{-1}
u_0	Vitesse d'une particule dans un parcours aléatoire	$m.s^{-1}$
u_a	Distance réduite	-
U_0	Vitesse de référence	$m.s^{-1}$
v	Vecteur de vitesse de fluide	$m.s^{-1}$
\bar{v}	Vitesse de croissance linéaire du cristal moyenne	$m.s^{-1}$

Nomenclature

\vec{v}	Vecteur de vitesse de fluide adimensionnelle	-
v_i^s	Volume molaire du solide	m^3
$v_{n,j,i}$	Coefficient stoechiométrique	-
v_{hkl}	Vitesse d'avancement linéaire d'une face d'orientation hkl	$m.s^{-1}$
V	Volume de suspension	m^3
V_i, V_j, V_K	Volumes de particules / agglomérat	m^3
V_{ei}	Débit volumique entrant	$m^3.s^{-1}$
v_{eff}	Vitesse moyenne de fluctuation du flux turbulent	$m.s^{-1}$
V_p	Volume du pont cristallin	m^3
V_{sj}	Débit volumique sortant	$m^3.s^{-1}$
W	Ratio de stabilité de Fuchs	-
W_{lim}	Ratio de Fuchs modifié	-
x	Distance de la particule à l'origine	m
x_i	Fraction molaire de soluté dans la solution	-
X	Paramètre du temps de brisure t_b	m
y	Exposant de la masse volumique relative d'un agrégat dans un liquide	-
z_+	Valence du cation	-
z_-	Valence de l'anion	-
z_i	Valence de l'espèce ionique i	-
Caractères grecs		
α	Efficacité de collision	-
α'	Facteur d'un réseau cristallin	-
α'^R	Facteur d'un réseau cristallin rugueux	-
α_0	Efficacité de capture	-
α_{bij}	Efficacité de collision pericinétique	-
α_{lij}	Efficacité de collision orthocinétique	-
α_{ij}^K	Efficacité de collision de Kusters	-
α_{jik}'	Efficacité d'agglomération	-
α_{hkl}	Coefficient géométrique du système cristallographique	-
$\beta(u_a)$	Facteur fonction du rapport du coefficient de diffusion d'une distance par rapport à l'infinie	-
β_{jikk}'	Constante de vitesse d'agglomération	-
δ_p	Séparation entre particules avec une valeur d'énergie minimale	m

Nomenclature

δ_{ij}	Éléments de la matrice de Kronecker	-
ϵ_d	Constante diélectrique	-
ϵ_0	Permittivité du vide	-
$\Delta H_{i,f}$	Enthalpie de fusion du soluté	kJ.mol^{-1}
$\Delta\mu$	Différence de potentiel chimique d'une substance en solution et dans sa forme cristalline	kJ
ΔC_p	Variation de capacité calorifique	$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ΔV	Variation de volume spécifique entre le solide et le liquide du composé i	m^3
ΔG	Énergie libre d'activation de la nucléation	J.mol^{-1}
ΔG_s	Énergie libre de formation d'une interface liquide-solide	J.mol^{-1}
ΔG_v	Énergie libre de formation d'un germe	J.mol^{-1}
ΔG_{crit}	Énergie libre critique de nucléation homogène	J.mol^{-1}
$\Delta G'_{\text{crit}}$	Énergie libre critique de nucléation hétérogène	J.mol^{-1}
$\Delta\rho$	Différence de masse volumique entre solide et liquide	kg.m^{-3}
ϵ_{loc}	Puissance locale dissipée	W
ϵ	Puissance moyenne dissipée	W.kg^{-1}
ϕ	Facteur géométrique correctif de $\Delta G'_{\text{crit}}$	-
ϕ_v	Facteur de forme en volume	-
ϕ_{vs}	Fraction volumique en solide	-
ϕ_s	Facteur de forme en surface	-
ϕ_T	Interaction totale entre particules	J
ϕ_{max}	Hauteur de la barrière d'énergie	J
ϕ	Energie de formation d'une liaison	J
ϕ_{sf}	Fraction volumique du solide dans le floc	-
$\phi(\mathbf{r})$	Masse volumique d'un agrégat	kg.m^{-3}
$\bar{\phi}$	Masse volumique moyenne d'un agrégat	kg.m^{-3}
ϕ_A	Energie d'interaction de Van der Waals	J
ϕ_{ss}	Energie de formation d'une liaison solide-solide	J
γ_{\pm}	Coefficient d'activité moyen d'un électrolyte	-
γ_i^*	Coefficient d'activité du soluté dans la solution saturée	-
γ_i	Coefficient d'activité du soluté dans la solution	-
γ_{marche}	Énergie libre de formation d'une marche	J

Nomenclature

γ_{hkl}	Énergie libre de formation d'une marche avec orientation hkl	J
γ	Potentiel de surface adimensionnelle des particules	-
γ_{sl}	Tension interfaciale cristal-solution	-
η_c	Efficacité de collection du fluide	-
η	Efficacité d'agglomération	-
κ_i	Perméabilité	m^2
κ	Paramètre de Debye-Hückel	m^{-1}
λ	Longueur d'onde de dispersion	m
λ_K	Échelle de taille de Kolmogorov	m
λ_i°	Conductivité équivalente de l'ion i	$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
Λ	Conductivité molaire d'un électrolyte	$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
Λ_i°	Conductivité équivalente à dilution infinie	$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
ξ	Coefficient de friction	-
ξ_i	Rapport d'encrantage de Debye	-
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
μ°	Potentiel chimique standard	$J \cdot mol^{-1}$
μ_c	Potentiel chimique d'une solution	$J \cdot mol^{-1}$
θ	Température adimensionnelle	-
θ'	Angle de diffraction	-
θ^R	Température adimensionnelle de transition rugueuse	-
θ_c	Facteur de correction de la conductivité par rapport à la température	-
ρ	Masse volumique	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_c	Masse volumique du cristal	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_{susp}	Masse volumique de la suspension	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_E	Masse volumique relative d'un agrégat dans un liquide	$kg \cdot m^{-3}$
$\overline{\rho_E}$	Masse volumique moyenne d'un agrégat dans un liquide	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_S	Masse volumique des particules de solide	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_l	Masse volumique du liquide	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_F	Masse volumique de l'agrégat (floc)	$kg \cdot m^{-3}$
σ_{hkl}	Énergie libre de la face hkl	J
σ	Sursaturation relative	-
σ^*	Dureté apparente du solide	-

Nomenclature

τ_B	Temps de relaxation	s
τ	Temps de séjour du mélange réactionnel dans le cristalliseur	s
τ_{macro}	Temps de macro-mélange	s
τ_{micro}	Temps de micro-mélange	s
$\tau_{1/2}$	Temps de demi-vie de l'agrégation d'une particule	s
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Ω	Coefficient de traînée	-
ξ_i	Rapport d'écrantage de Debye	m
ψ_δ	Potentiel de Stern	m^2

Exposant et Indice

b	Régime brownien
f	fusion
l	Régime laminaire
pt	Point triple
pt	Point triple

Introduction

La cristallisation/précipitation est une opération unitaire ancienne au cours de laquelle une phase solide cristalline se forme ou se développe à partir d'une solution liquide, gazeuse, d'un fluide supercritique ou d'un milieu fondu. L'opération de cristallisation et le dimensionnement des cristallisoirs posent cependant encore de nombreux problèmes : de nombreuses unités ne permettent pas d'obtenir la qualité de solide souhaitée.

En fait, la cristallisation n'est que la première des étapes classiques de l'obtention des formes solides. La cristallisation par réaction chimique appelée précipitation en voie liquide est souvent précédée d'un procédé chimique dont les paramètres sont ajustés de manière à la faciliter (suppression d'impuretés ou de microsolide en suspension, séparation de réactifs en excès, dilution ou concentration). Elle est généralement suivie d'une séparation mécanique des phases liquide et solide (filtration, essorage), d'opérations de lavage des cristaux pour enlever les traces d'impuretés (solvant résiduel), de séchage, de criblage et de broyage. Cette position dans la chaîne de production fait de la cristallisation/précipitation une opération industrielle d'une importance considérable. En effet, c'est au moment de la cristallisation/précipitation que commence à se poser la question de la définition et de l'obtention des qualités d'usage des produits. Même si elle est suivie d'autres opérations, il est indispensable de contrôler très finement les conditions de cristallisation/précipitation pour assurer une bonne qualité du produit fini. Puisqu'il s'agit d'un produit solide, il ne suffira pas de mesurer la qualité en termes de pureté (composition chimique), mais aussi en termes de taille (et distributions de taille), de forme de grains obtenus et de porosité, de structure cristalline et de puretés (solvant ou impuretés inclus dans le réseau cristallin). Ces propriétés vont dépendre non seulement des propriétés chimiques et thermodynamiques du composé à cristalliser mais aussi de l'hydrodynamique du milieu de synthèse, des interactions cristal/milieu de synthèse et cristal/cristal, des différents transferts matière et thermique et des cinétiques des différents phénomènes survenant lors d'une cristallisation/précipitation : nucléation, croissance, attrition, brisure, et agglomération.

Durant le siècle dernier, l'intérêt s'est porté sur les produits issus de la chimie fine/pharmacie, produits à hautes valeurs ajoutées, plutôt que sur les produits de chimie lourde. En effet, la grande majorité des produits de chimie fine sont vendus sous forme solide alors que l'élaboration chimique se fait presque toujours en phase liquide.

Il est à noter que l'optimisation d'une opération industrielle de cristallisation doit actuellement toujours commencer par une étude en laboratoire, et se termine par des extrapolations d'échelles successives.

L'agglomération est un processus qui débute dès la formation des premiers germes dans la suspension. Il s'agit d'un phénomène fréquent en cristallisation ou précipitation. Sa vitesse intrinsèque

dépend des concentrations et des tailles des cristaux à agglomérer d'une part, des conditions hydrodynamiques d'autre part.

L'agglomération peut être considérée comme la résultante de deux étapes, la collision binaire des particules-mères et le développement de ponts cristallins de consolidation inter-particulaire (DAVID et coll. 1991).

L'analyse fondamentale de ce phénomène a été faite par SMOLUCHOWSKI en 1917. Plusieurs auteurs (MERSMANN 2002, DAVID et coll. 1995, HOUNSLOW et coll. 1999) ont mis en évidence la multiplicité des mécanismes de collision et d'efficacité de la consolidation, principalement en fonction du domaine de taille des particules-mères et de la particule-fille. En ce qui concerne les mécanismes de collision, on peut en distinguer trois mécanismes : le mécanisme brownien (péricinétique), le mécanisme laminaire (orthocinétique), et le mécanisme turbulent (MERSMANN 2002). Les régimes de consolidation sont aussi fonction de la taille de l'agglomérat à travers l'hydrodynamique de la solution.

Certains solides granulaires, obtenus par précipitation, présentent une structure multi-échelle, c'est-à-dire résultent de l'agglomération d'éléments, qui, eux-mêmes, sont formés par agglomération de particules plus petites. On trouve ainsi couramment trois ou quatre structures emboîtées correspondant respectivement à deux ou trois types d'agglomération différents. Cette structure multi-échelle (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres) est mise à profit dans l'utilisation de ces composés pour leurs propriétés de supports de catalyseurs ou adsorbants. Trois fonctions sont alors recherchées :

- mécanique : les particules issues de l'agglomération « secondaire » doivent être suffisamment grosses (> 20 micromètres) et solides pour être récupérées (par filtration), transportées, traitées (calcination, échanges ioniques...) ou stockées ;
- diffusionnelle : pour le contrôle de l'accès des réactifs aux interfaces (< 1 micromètre) ;
- catalytique : surface spécifique élevée des cristallites nanométriques.

Actuellement, la dépendance de cette morphologie (taille, taux d'agglomération, méso-porosité) à l'égard des conditions opératoires de la synthèse par précipitation n'est ni maîtrisée, ni comprise. Ce travail a pour objectif de faire progresser les connaissances sur ce thème et en particulier sur la compréhension des mécanismes de formation de ces agglomérats multiples. Un modèle d'agglomération sera développé à partir des mécanismes identifiés afin de pouvoir maîtriser la synthèse du solide en lui donnant les propriétés nécessaires à son application. La modélisation de l'agglomération sera basée sur les bilans de matière et de populations, et sur les cinétiques de cristallisation et d'agglomération.

Ce mémoire se décompose en cinq parties. Des notions de cristallisation/précipitation et d'agglomération nécessaires à la compréhension des parties 4 et 5 constituent les première et deuxième parties de ce mémoire.

Dans une troisième partie, le montage expérimental et les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation du solide et de la solution sont présentés.

Les principaux résultats expérimentaux et les mécanismes mis en jeu dans cette synthèse sont donnés dans la quatrième partie. Une synthèse des différentes observations faites sur la solution et les cristaux est donnée.

La cinquième partie sera consacrée à la modélisation de l'agglomération de cristaux de morphologies différentes.

Chapitre 1 Rappels sur la cristallisation

L'objectif de cette synthèse bibliographique est de montrer l'état de l'art sur la cristallisation et l'agglomération multi-échelle. Dans une première partie, les notions fondamentales seront rappelées : saturation et sursaturation, processus de cristallisation (nucléation et croissance) et principes de la modélisation d'un cristalliseur (avec la notion de bilan de population). Ensuite, les définitions des propriétés électrochimiques des interfaces, des forces d'interactions de surface et les notions fondamentales de la dynamique des fluides et des particules seront décrites.

Les résultats de ces études préalables ont une grande importance pour la compréhension des phénomènes observés pendant le processus d'agglomération des cristaux, ce qui constitue l'objectif de cette thèse.

La deuxième partie de cette recherche bibliographique (Chapitre 2) a été menée de façon à recenser les modèles d'agglomération existants et leur évolution.

1.1. Solubilité

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs produits à l'état gazeux, liquide ou solide. Les constituants des solutions liquides sont appelés solvant pour celui qui est en large excès et soluté pour celui qui est le plus dilué.

La solubilité ou saturation d'un soluté C^* , dans un solvant correspond à la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans un certain volume de liquide. Elle est fonction de la température [1].

1.1.1. Coefficient d'activité

La théorie de Debye-Hückel pour les électrolytes à dilution infinie permet de calculer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte à partir des valeurs de la force ionique I (mol.L^{-1}), de la constante de Debye-Hückel A qui est fonction de la température, et de z_+ et z_- qui sont respectivement, les valences du cation et de l'anion [2].

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

La force ionique est calculée à partir des concentrations c_i de toutes les espèces ioniques en solution i en mol.L^{-1} et de leurs valences z_i correspondantes [2].

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (1.2)$$

La relation 1.1 n'est valable que pour $I < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1.2. Sursaturation

La force motrice du processus de cristallisation est la sursaturation. La sursaturation est définie par la différence de potentiel chimique du solide en solution et sous forme cristalline. La cristallisation du solide est possible lorsque le potentiel chimique du soluté en solution est supérieur à celui du solide cristallisé [3].

La définition du potentiel chimique μ_c d'une solution est l'Eq.1.3 où μ° est le potentiel chimique standard exprimé en J.mol^{-1} et a_{im} l'activité du soluté à l'équilibre dans le mélange [2].

$$\mu_c = \mu^\circ + k_B T \ln a_{im} \quad (1.3)$$

La différence de potentiel chimique ou force motrice de cristallisation est calculée par l'Eq.1.4 à partir des concentrations en soluté dans la solution, C_i , et dans la solution saturée, C_i^* , et des coefficients d'activité dans la solution, γ_i , et dans la solution saturée, γ_i^* [2].

$$\Delta\mu_i = k_B T \ln \left(\frac{\gamma_i C_i}{\gamma_i^* C_i^*} \right) \quad (1.4)$$

Dans le cas de solutions très diluées ($\gamma_i/\gamma_i^* \rightarrow 1$) l'expression de la différence de potentiel chimique est donnée par la relation suivante (Eq.1.5) [2] contenant le rapport de sursaturation ($S = C_i / C_i^*$):

$$\Delta\mu_i = k_B T \ln(S) \quad (1.5)$$

La sursaturation relative est définie par $\sigma = \frac{C_i - C_i^*}{C_i^*}$ qui, dans un cristalliseur industriel, prend des valeurs comprises entre $10^{-4} < \sigma < 10^6$ et parfois plus élevées [4].

1.2. Bilan de Population

Les propriétés d'un produit (distribution de taille, porosité) obtenu par cristallisation sont le résultat de quatre mécanismes différents : nucléation, croissance, agglomération et brisure [1].

La modélisation d'un cristalliseur est basée sur les bilans de matière, le bilan d'énergie et le bilan de population qui inclut les processus d'agglomération, agrégation, brisure et fragmentation, croissance cristalline et nucléation [1].

Le bilan de population par rapport à la taille de particules L selon Mersmann [1] est donné par l'Eq.1.6 (réacteur homogène ouvert) où n est la densité de population en nombre (nombre de particules par unité de volume et de longueur), V le volume de suspension, dL la largeur de la classe de taille, $A(L)$ la vitesse d'apparition de cristaux dans une classe et $D(L)$ la vitesse de disparition de cristaux d'une classe. Le débit

volumique entrant est représenté par \dot{V}_{ei}^X , \dot{V}_{sj}^X est le débit volumique sortant (m^3s^{-1}), n_{ei} est la densité de population dans le courant d'entrée (particules. m^{-4}) et n_{sj} la densité de population dans le courant de sortie. G est la vitesse linéaire de croissance cristalline (m.s^{-1}) [1].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - r_N \delta(L - L^*) + D(L) - A(L) + \sum_j \frac{\dot{V}_{sj}^X n_{sj}}{V} - \sum_i \frac{\dot{V}_{ei}^X n_{ei}}{V} = 0 \quad (1.6)$$

Les processus d'agglomération, brisure, fragmentation et nucléation sont intégrés dans les vitesses d'apparition et disparition [1].

La sursaturation étant la force motrice du processus de cristallisation, il est important de quantifier sa valeur au cours de la cristallisation [1].

La sursaturation créée par réaction chimique dans le cas d'un solide à faible solubilité est le résultat de la concentration des réactifs, de la vitesse de la réaction chimique, de l'intensité du micro- et macro-mélange, de la dilution de la solution et de l'agglomération. Par contre si le solide possède une solubilité importante, les paramètres les plus importants seront alors la cinétique de cristallisation (nucléation et croissance) et la génération de nouvelles surfaces par brisure [5].

La vitesse d'agglomération dépend de la fréquence de collision des particules ainsi que de la probabilité de collage entre elles, c'est-à-dire de la formation du pont cristallin. Celles-ci sont fonction des conditions hydrodynamiques de la suspension. Nous traiterons ce point dans le chapitre 2.

1.3. Notions fondamentales de la dynamique des fluides et particules

1.3.1. Équation de Navier Stokes

Les fluides incompressibles possèdent une masse volumique ρ , constante dans le temps et l'espace. Quand sa viscosité μ est indépendante du champ de vitesses le fluide est dit Newtonien [6].

L'équation de Navier Stokes (Eq.1.7) permet de calculer le champ de vitesses \vec{v} et de pression p_h . f est la force extérieure par unité de masse de fluide [6].

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \bullet \nabla v = - \left(\frac{\nabla p_h}{\rho} \right) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \nabla^2 v + f \quad (1.7)$$

En fixant une taille de référence L_r et une vitesse U_0 le nombre de Reynolds dans l'équation de Navier Stokes [6]. Ainsi, à l'état stationnaire et sans force extérieure :

$$\text{Re } \vec{v} \bullet \nabla \vec{v} = - (\nabla \check{p}_h) + \nabla^2 \vec{v} \quad (1.8)$$

$$\text{avec } \tilde{v} = \frac{v}{U_0} \text{ (1.9)}, \tilde{p}_h = \frac{p_h L_r}{\mu U_0} \text{ (1.10) et } Re = \frac{\rho L_r U_0}{\mu} \text{ (1.11)}$$

Le nombre de Reynolds, Re , est le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse. Celui-ci détermine le régime du fluide : le fluide est en régime laminaire stable et stationnaire quand la valeur de Re est faible ($Re=1$ à 10) et est turbulent instable et chaotique, quand sa valeur est plus élevée ($Re>10^3$). L'écoulement dans un tube peut être turbulent, mais (autour de chaque particule) reste laminaire. Quand $Re \ll 1$, l'équation de Navier Stokes est simplifiée en Eq.1.12, connue comme l'équation de Stokes. Celle-ci est le point de départ pour les études théoriques de l'hydrodynamique colloïdale [6].

$$\nabla^2 v = \frac{\nabla p_h}{\mu} \quad (1.12)$$

1.3.2. Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité

Le mouvement des particules dans un cristalliseur dépend de la dynamique du fluide caractérisée par la vitesse moyenne dans le cristalliseur v , et la valeur moyenne de la fluctuation de vitesse v_{eff} , toutes deux étant proportionnelles à la vitesse de l'agitateur u [1].

Le nombre de Reynolds dans un réacteur agité est proportionnel à la vitesse de rotation de l'agitateur u et au diamètre D de l'agitateur divisé par la viscosité cinématique $\nu_L (= \mu/\rho$ où ρ est la masse volumique) [7].

$$Re = \frac{uD^2}{\nu_L} \quad (1.13)$$

L'énergie cinétique d'un écoulement turbulent est transformée en énergie interne du fluide par dissipation visqueuse. Celle-ci est liée à la puissance dissipée par le mobile d'agitation donnée par l'Eq.1.14 où N_p est le nombre de puissance de l'agitateur et ρ_{susp} est la masse volumique de la suspension [1].

$$\mathcal{E}_{loc} = N_p \rho_{susp} u^3 D^5 \quad (1.14)$$

La puissance moyenne dissipée est la puissance par unité de masse de fluide ε (Eq.1.15) où ρ_l est la masse volumique du fluide et V le volume de suspension dans la cuve.

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}_{loc}}{\rho_l V} \quad (1.15)$$

1.3.3. Les effets du macro et du micro mélange dans un cristalliseur

La cristallisation par réaction résulte du mélange d'au moins deux réactifs en milieu liquide ou gazeux, permettant la création de la sursaturation dans le mélange réactionnel. Cette réaction peut se passer dans un cristalliseur continu ou discontinu.

La concentration de chaque espèce est décomposée en sa valeur moyenne et sa composante fluctuante. La sursaturation locale dépend de la dilution du macro-mélange et du micro-mélange [5]. Considérant une

zone de mélange de l'espace, le macro-mélange est responsable de l'uniformisation de la valeur locale moyenne de la concentration des espèces chimiques et le micro-mélange est responsable de la réduction des micro-fluctuations locales de concentration autour de leur valeur moyenne locale [8]. Le mélange turbulent est obtenu au travers de quatre étapes définies par une échelle de taille et une échelle de temps (taille; temps). Le premier est le macro-mélange composé par la dispersion des champs de vitesse (cm ; 1-10s), puis le méso-mélange correspondant à la réduction des tailles de paquets de fluide (mm ; 0,1-1s), en troisième le micro-mélange caractérisé par des étirements et enroulements des tourbillons (10-100 μ m ; 10⁻²-10⁻¹s) suivi du micro-mélange par diffusion moléculaire (0,5-5 μ m ; 10⁻³- 10⁻²s). La sursaturation est le résultat des étapes de micro-mélange responsables du contact moléculaire entre les réactifs [8].

La transformation chimique qui nécessite le contact des réactifs peut être donc limité par le micro-mélange, fonction de la viscosité et de la turbulence du milieu. Quand la diffusion moléculaire est lente, l'étape limitante de la réaction est la diffusion moléculaire si le milieu est très visqueux. En cas de viscosité faible, la réaction est limitée par les étirements et enroulements des tourbillons [8].

Dans le procédé de cristallisation, l'échelle de temps de la nucléation primaire (réaction rapide) varie en général entre 10⁻⁶ et 10⁻³s et celle de la croissance cristalline entre 0,1 et plusieurs secondes. La comparaison entre les échelles de temps des étapes de formation de la sursaturation et les échelles des processus de nucléation et croissance montre que le micro-mélange influence plus significativement la nucléation bien plus rapide que la croissance [8].

La sursaturation dépend aussi des types de précipiteurs ainsi que du mode d'addition des réactifs. Les précipiteurs peuvent être discontinus, semi-continus ou continus, avec addition lente ou rapide. Avec une alimentation très lente, le système retourne à l'équilibre de solubilité avant l'addition de la fraction suivante et après une alimentation très rapide il n'y a pas de consommation sensible des réactifs et l'état final après addition est égal à l'état initial de la fraction suivante [8].

Le précipiteur semi-fermé avec une addition simple et lente est plus sensible aux effets de mélange que le précipiteur fermé [8]. Le précipiteur semi-fermé est défini par une ou plusieurs entrées de réactifs, sans sortie pendant la cristallisation. Sa modélisation tiendra compte entre autres, des débits d'entrée et du temps de séjour du mélange réactionnel dans le cristalliseur τ .

Le temps d'induction de la cristallisation, c'est-à-dire l'intervalle de temps entre l'addition des réactifs et l'apparition des premiers nuclei de taille critique peut être estimé par l'Eq.1.16 à partir de la valeur du diamètre moléculaire ou ionique du soluté, de la sursaturation et du coefficient de diffusion D_{AB} du soluté dans le milieu [1].

$$t_{ind} \approx \frac{80d_m^2}{D_{AB} \ln S} \quad (1.16)$$

Le temps de macro mélange est calculé à partir de l'Eq.1.17 où T_c peut être assimilé au diamètre de la cuve et ε est la puissance moyenne dissipée[5].

$$\tau_{macro} \approx 5 \frac{T_c^{\frac{2}{3}}}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}} \quad (1.17)$$

Le mélange réactionnel est caractérisé par le nombre de Schmidt qui est fonction de μ la viscosité dynamique et ρ_s la masse volumique de la solution [1]

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_{susp} D_{AB}} \quad (1.18)$$

Dans le cas d'un cristalliseur semi-fermé, en supposant que le temps d'addition soit petit par rapport au temps de séjour dans le cristalliseur, le temps de micro-mélange calculé par l'Eq.1.19 est également petit : la sursaturation maximale sera alors obtenue après un temps court [5].

$$\tau_{micro} \approx 5 \ln(Sc) \frac{V_L^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} \quad (1.19)$$

Si le temps τ_{micro} est plus petit que le temps τ_{macro} , ce qui est le cas le plus fréquent, alors plus élevée sera la sursaturation dans la cuve, car le mélange sera limité par le macro-mélange, et par conséquent plus élevée sera la vitesse de nucléation et plus petite la taille moyenne des cristaux [5].

1.4. Nucléation

L'apparition du premier cristal ou nucléation primaire nécessite l'existence en solution de germes formés spontanément à partir de la solution sursaturée (nucléation primaire homogène) ou d'impuretés solides qui induisent la nucléation primaire hétérogène.

Le phénomène d'induction de la nucléation peut être accéléré par différents mécanismes : agitation, chocs mécaniques, friction, pression élevée mais aussi par l'application de champs électriques ou magnétiques, d'une étincelle, de lumière UV, de rayons X, de rayons γ , d'irradiation sonique ou ultrasonique [2].

La nucléation secondaire existe en solutions sursaturées contenant déjà en suspension des cristaux de même nature que le soluté formé ou semences [2].

1.4.1. Nucléation primaire

1.4.1.1. Nucléation primaire homogène

La nucléation est la formation de germes constitué de plusieurs molécules d'une certaine taille critique appelés germes cristallins ou nuclei [9].

L'apparition d'une nouvelle phase commence par la formation d'une interface construite à partir de germes cristallins. Les germes se forment à partir de fluctuations spontanées de composition ou masse volumique au sein de la phase métastable ; ils sont les responsables de l'apparition de l'interface. La formation des germes est un processus résultant de la concurrence entre deux processus : l'agrégation et la dissociation de molécules.

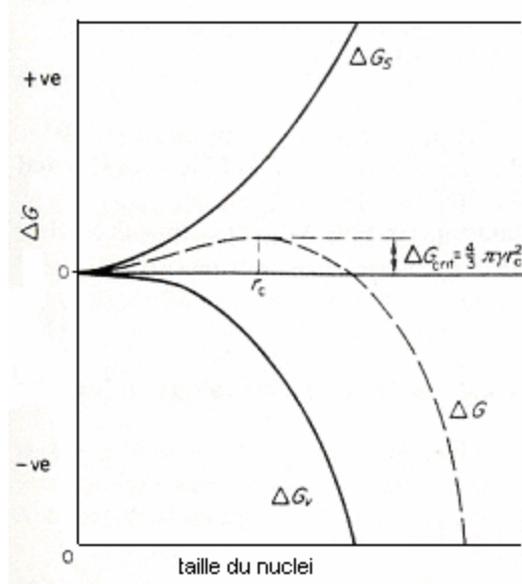
La variation d'enthalpie libre du système ΔG , est le bilan entre l'enthalpie libre résultant de la formation d'une interface liquide-solide ΔG_s et de l'enthalpie libre du système gagnée dans la formation de « clusters » nécessaire à la formation du germe ΔG_v .

La valeur de ΔG_s correspond à l'énergie libre en excès entre l'intérieur de la particule et sa surface. ΔG_v correspond à l'énergie libre en excès entre une particule de grande taille ($r=\infty$) et le soluté en solution [2].

L'Eq.1.20 permet le calcul du bilan d'énergie en fonction du facteur de forme en volume ϕ_v , et du facteur de forme en surface ϕ_s , ainsi que du volume molaire du solide v_i^s , de la sursaturation, du rayon des nuclei r et de la tension interfaciale cristal-solution γ_{sl} [2].

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \gamma_{sl}\phi_s r^2 - k_B T \frac{\phi_v r^3}{v_i^s} \ln S \quad (1.20)$$

L'enthalpie libre en fonction de la taille des germes passe par un maximum appelé ΔG_{crit} correspondant à la taille critique r_c , soit la taille minimale d'un nucleus stable ou germe cristallin.


 Figure 1.1 - Diagramme d'enthalpie libre en fonction de r_c [2].

Pour le cas d'une sphère, les équations pour r_c et ΔG_{crit} sont les suivantes [2].

$$r_c = \frac{4\gamma_{sl}v_i^s}{k_B T \ln S} \quad (1.21)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{32\gamma_{sl}^3 v_i^{s^2}}{(k_B T \ln S)^2} \quad (1.22)$$

Dans une solution sursaturée, le comportement d'un réseau cristallin récemment formé dépend de sa taille : il peut continuer à croître si sa taille est supérieure ou égale à r_c ou se redissoudre si sa taille est inférieure à r_c .

La vitesse de nucléation J est selon Volmer le flux de germes par unité de volume exprimé par une loi de type Arrhénius dépendant de la température et d'une constante A [2].

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

En remplaçant l'enthalpie libre par son expression 1.22, la vitesse de nucléation devient l'Eq.1.24 [2].

$$J = A \exp\left(-\frac{32\gamma_{sl}^3 v_i^{s^2}}{k_B^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (1.24)$$

1.4.1.2. Nucléation primaire hétérogène

L'occurrence de nucléation hétérogène dans une solution ayant un degré de sursaturation inférieur à celui qui est nécessaire pour avoir la nucléation spontanée est due à l'existence de surfaces qui vont permettre la formation d'un germe. La variation d'enthalpie libre totale est inférieure à celle d'un processus de nucléation homogène [2].

La variation d'enthalpie libre pour une nucléation hétérogène $\Delta G'_{crit}$, est proportionnelle au ΔG_{crit} d'une nucléation homogène [10].

$$\Delta G'_{crit} = \phi' \Delta G_{crit} \quad (1.25) \text{ avec } 0 < \phi' < 1$$

Le facteur géométrique correctif ϕ' tient compte de l'angle de contact ou de mouillage entre le germe et la surface [1].

1.4.2. Nucléation secondaire

La nucléation d'une solution légèrement sursaturée est plus rapide quand il y a déjà des cristaux de soluté en suspension [2].

Strickland-Constable (1968) ont décrit différents mécanismes possibles de nucléation secondaire : mécanisme *initial* (poussières de cristaux), mécanisme *aiguille* (à partir de l'arrachement des excroissances fragiles), mécanisme *polycristallin* (fragmentation de cristaux fragiles) et mécanisme de *collisions* (un processus complexe qui résulte de l'interaction des cristaux entre eux ou avec des parties de la cuve).

1.5. Croissance

En milieu sursaturé après la formation des nuclei stables, les particules de taille égale ou supérieure à la taille critique commencent à croître pour former des cristaux visibles.

Le cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple les faces d'un cube et d'un octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme.

La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi, un cristal peut être limité par les faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Le faciès est le résultat du développement relatif des faces entre elles. Le cristal a une forme de croissance où seules les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente apparaîtront [9].

En réalité plusieurs étapes se succèdent avant l'intégration d'une unité de croissance (atome, molécule, ion, molécule hydratée, clusters, entre autres) dans le réseau cristallin.

La théorie de Volmer (1939) explique la croissance d'un cristal comme un processus discontinu d'adsorption de matériau couche par couche, appelée théorie de couche d'adsorption [2].

En 1878 Gibbs a suggéré que l'enthalpie libre totale d'un cristal en équilibre avec le milieu qui l'entoure à une température, pression et volume constants, doit être minimale. L'énergie minimale est donnée par l'Eq.1.26 où A_i est l'aire de la face i d'un cristal ayant n faces et g_i est l'enthalpie libre par unité de surface de la face i [2].

$$\sum_1^n A_i g_i = \min \quad (1.26)$$

Les théories d'énergie de surface expliquent la forme finale d'un cristal à l'équilibre (forme d'équilibre) par la croissance des faces de façon à minimiser l'énergie de surface et à maximiser les énergies de liaison à l'intérieur de chaque couche. La forme extérieure du cristal ou faciès (forme de croissance) est la conséquence des vitesses relatives de croissance des faces. Une goutte de liquide isolée sera plus stable quand son énergie libre de surface et sa surface seront minimales.

La croissance cristalline est un processus dynamique durant lequel le nombre d'unités qui s'attache au cristal est supérieur au nombre qui s'en détache. La vitesse de croissance d'une face est mesurée par la vitesse d'avancement du solide perpendiculaire à la surface. Elle est inversement proportionnelle à la densité réticulaire de la surface [2].

La théorie de diffusion-réaction, quant à elle, décrit la croissance comme le dépôt continu de matière cristalline à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point de dépôt et le sein de la solution.

1.5.1. Théories de couche d'adsorption

Le fondement de la théorie de couche d'adsorption de Gibbs-Volmer est thermodynamique [2]. La croissance suppose qu'une unité cristalline migre vers la surface (diffusion de surface). À l'interface, il y a formation d'une couche d'adsorption constituée par les unités avant intégration, en équilibre dynamique avec la solution.

Le modèle de Kossel (1934) explique que sur une face cristalline existent plusieurs monocouches d'hauteur monoatomique en croissance. Les couches d'hauteur monoatomique croissent par intégration d'unités de croissance dans les trous et marches [2].

Le mécanisme de Volmer-Kossel-Stranski (VKS) explique la croissance par la germination d'une nouvelle couche. Dans cette théorie, pour que la nucléation et donc, la croissance s'amorcent, la sursaturation doit dépasser un certain seuil.

Les atomes, ions ou molécules sont intégrés dans les centres actifs correspondants aux positions dans le cristal où les forces attractives sont plus fortes (a) et ceci successivement jusqu'à la formation d'une surface complète (b). Avant la croissance, il existe obligatoirement de la nucléation de surface (c).

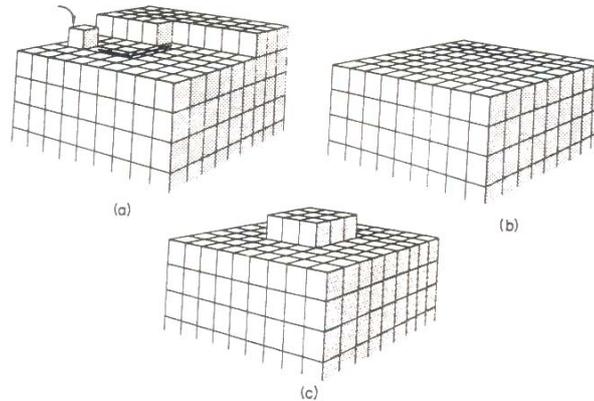


Figure 1.2 -Croissance cristalline d'un cristal parfait selon (sans dislocations) : a) migration vers la position désirée, b) couche complète, c) nucléation de la surface [2].

Selon le modèle de Burton, Cabrera et Franck (BCF) la croissance d'un cristal sans défaut se fait par addition d'unités cristallines dans les crans ou sites de surface énergétiquement plus favorables.

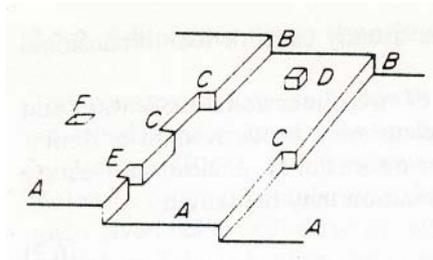


Figure 1.3- Représentation de la croissance d'une face plane selon le modèle BCF : A surface, B marche, C E et F cran, D unité cristalline [2].

En termes expérimentaux, il existe aussi de la croissance sous très faible sursaturation, Figure 1.4. Burton Cabrera et Franck ont proposé un deuxième mécanisme à très faible sursaturation et donc en absence de nucléation de surface. Ceci part de la formation de dislocations -vis sur les faces qui se traduisent par la formation de marches suivie de la croissance des faces en spirale.

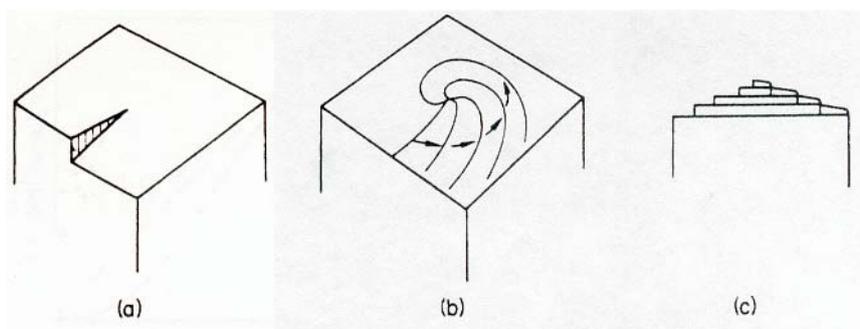


Figure 1.4 - Développement de la croissance en spirale à partir d'une dislocation-vis [2].

La théorie cinétique de la croissance cristalline de Burton Cabrera et Franck (BCF) (1951) établit une relation entre la courbe de la spirale au début, le nombre de tours de la spirale et la sursaturation [2]. La vitesse de croissance dépend de la sursaturation relative σ , de A_s et B , constantes dépendantes de la température.

$$G_{BCF} = A_{BCF} \sigma^2 \tanh\left(\frac{B_{BCF}}{\sigma}\right) \quad (1.27)$$

1.5.2. Théories de diffusion-réaction

La croissance en solution sursaturée est décrite en deux étapes [1]. La première est la diffusion ou convection des unités de croissance (ions, atomes, molécules) dans la solution sursaturée et la seconde est l'intégration ou réaction d'intégration de l'unité dans la surface due à la force motrice. La croissance sera limitée par une de ces deux étapes ou par les deux en fonction du flux, de la sursaturation et du système.

Le gradient de concentration total est divisé en deux termes, un correspondant à l'étape de diffusion-convection, $c - c_I$ (I correspond à l'interface) et un deuxième correspondant à l'intégration, $c_I - c^*$ (c^* est la solubilité) [1].

Le flux massique R_G ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) vers la surface des cristaux est proportionnel à la différence de concentration. L'Eq.1.28 représente le flux dirigé vers la surface cristalline calculée à partir de l'étape de diffusion-convection avec le coefficient de transfert k_d et à partir de l'étape de réaction interfaciale avec la constante de réaction k_r . L'exposant n_r correspond à l'ordre de la réaction d'intégration [1].

$$R_G = k_d(c - c_I) = k_r(c_I - c^*)^{n_r} \quad (1.28)$$

La prise en compte des deux facteurs de diffusion-convection et de réaction fait apparaître une constante K_G , appelée coefficient global de la croissance cristalline. La mesure de la concentration à l'interface est difficile, le gradient de concentration mesurable est $c - c^*$. L'ordre global du processus de cristallisation sera représenté par g [1].

$$\frac{dR_G}{dt} = K_G (c - c^*)^g \quad (1.29)$$

Si l'ordre global est égal à 1, le calcul de K_G est obtenu par l'Eq.1.30.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (1.30)$$

Dans le cas d'une réaction d'intégration très rapide et donc de contrôle par la diffusion-convection, on a $K_G = k_d$ et dans le cas d'un contrôle réactionnel $K_G = k_r$.

La vitesse de croissance G peut être calculée par la vitesse d'avancement linéaire d'une face d'orientation hkl , v_{hkl} (m/s), ou par la vitesse de croissance globale $G = \frac{dL}{dt}$ (m/s) au lieu du flux massique ($\text{kg/m}^2\text{s}$). L'expression du flux massique à partir de la vitesse linéaire de croissance est donnée par l'Eq.1.31.

$$m = \frac{1}{A_p} \frac{dM}{dt} = \frac{6\phi_v}{\phi_s} \rho_c \frac{dr}{dt} = \frac{6\phi_v}{\phi_s} \rho_c v = \frac{3\phi_v}{\phi_s} \rho_c G \quad (1.31)$$

1.5.3. Modèle de nucléation et étalement

Le modèle de nucléation et étalement (B+S) ou de croissance polynucléaire décrit la croissance à travers la formation non seulement d'un seul mais de plusieurs germes de surface qui s'étaient jusqu'au recouvrement total de la surface.

Le modèle B+S relie la vitesse de croissance à la sursaturation par l'Eq.1.32 où A_1 et A_2 sont les constantes du système qui tiennent compte de la tension interfaciale et de la température [1].

$$G_{B+S} = A_1 \sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(\frac{A_2}{\sigma}\right) \quad (1.32)$$

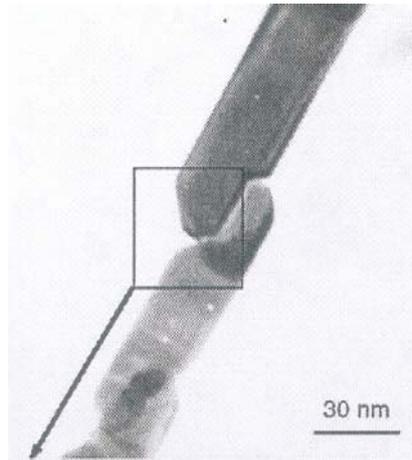
1.5.4. Agglomération orientée

Le mécanisme de croissance par agglomération orientée des plus petites unités cristallines est un phénomène aléatoire où les particules adjacentes s'orientent de façon à partager une direction cristallographique commune pour donner un cristal plus grand. La Figure 1.5 montre des particules en forme de fuseaux qui sont composées d'autres plus petites [11].



Figure 1.5 – Photos TEM des particules nanométriques de CuO [12].

Le contour irrégulier dû à l'accolement de deux particules distinctes est ensuite lissé par une croissance contrôlée par la diffusion des réactifs à la surface. Ce phénomène a été mis en évidence pour le cas de plusieurs composés comme LaMn_2O_5 dans la figure 1.6 [13].



QuickTime™ et un décompresseur TIFF (LZW) sont requis pour visionner cette image.

Figure 1.6 – Image TEM du collage entre deux nanostructures de LaMn_2O_5 [13].

Dans certains cas, ce type de croissance donne lieu à des cristaux comme celui du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Figure 1.7 [10].

QuickTime™ et un décompresseur TIFF (LZW) sont requis pour visionner cette image.

Figure 1.7 – Photo MEB du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10].

1.5.5. Transition rugueuse

En 1951 Burton, Cabrera et Franck ont décrit la croissance cristalline et la structure d'équilibre des surfaces en utilisant le modèle d'Ising [3]. Ce modèle décrit l'interface entre le cristal et le vide comme un réseau de cellules de solide et de vide. Dans ce réseau, il y a une transition de phase ordonnée-désordonnée connue comme la transition rugueuse et définie par une température limite appelée température de transition rugueuse T^R . Lors d'une croissance au-dessous de T^R les faces cristallines sont planes et au-dessus de cette température les faces cristallines seront rugueuses, Figure 1.8.

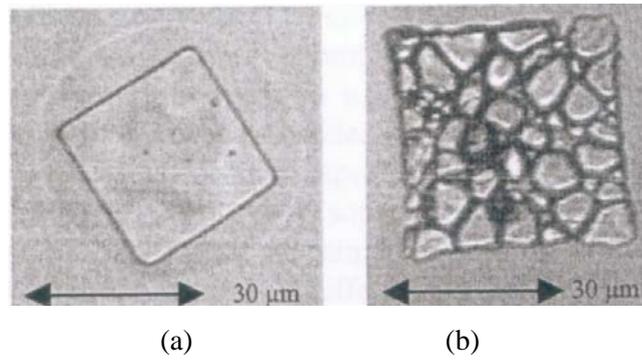


Figure 1.8 – Formes de croissance du chlorure de césium dans l’eau : (a) cristal de réseau cubique métastable transparent et (b) cristal cubique après transition rugueuse [15].

Les faces planes $\{hkl\}$ sont à l’échelle atomique et à l’échelle macroscopique. La croissance se fait par couches délimitées par des extrémités bidimensionnelles de solide ou bidimensionnelles de vide où l’énergie libre de création d’une marche est supérieure à zéro. L’énergie libre de création d’une marche est calculée par l’Eq.1.33 où α_{hkl} est un coefficient géométrique dépendant du système cristallographique [3].

$$\gamma_{hkl} = e^{\left(-\alpha_{hkl}(T^R - T)^{\frac{1}{2}}\right)} \quad (1.33)$$

Les faces rugueuses ont une rugosité à l’échelle microscopique où le solide et le vide forment une seule phase, il n’y a plus de séparation. À l’échelle macroscopique, les faces sont arrondies sans orientation déterminée et l’énergie de création d’une marche est nulle [3].

Grimbergen a montré que dans un système hors équilibre et dans le cas d’une forte force motrice de cristallisation, une face cristalline peut devenir rugueuse en dessous de sa température de transition rugueuse, on parle alors de transition rugueuse cinétique. Lorsque la sursaturation augmente, la taille des germes 2D diminue jusqu’à ce qu’elle atteigne la taille de quelques unités de croissance. Au-dessus de cette valeur critique la face devient rugueuse et macroscopiquement arrondie [14].

Considérons un cristal de Kossel dans le vide. La nature de la surface à l’équilibre thermodynamique est fonction du paramètre $\alpha' = 4\phi/(k_B T)$ où ϕ représente l’énergie de liaison interfaciale. Celle-ci est positive et égale à la moitié de l’énergie de formation d’une liaison solide-solide ϕ_{ss} d’un cristal dans le vide.

La transition rugueuse a lieu pour une valeur précise de α' : $\alpha'^R = 3,2$.

Sachant que γ_{marche} est l’énergie libre d’une marche, $\theta = \frac{k_B T}{\phi}$ la température adimensionnelle de la surface, $\theta^R = \left(\frac{k_B T}{\phi}\right)^R$ la température adimensionnelle de transition rugueuse [3] :

- si $\theta < \theta^R$ ce qui correspond à $\alpha' > \alpha'^R$ alors $\gamma_{marche} > 0$, la surface est plane et grossit par un mécanisme de nucléation bidimensionnelle du type B+S à sursaturation élevée ou par croissance en spirale – croissance latérale couche par couche à faible sursaturation.

- si $\theta \geq \theta^R$ ou $\alpha' < \alpha'^R$ alors $\gamma_{marche} = 0$, absence de barrière d'énergie, la surface devient rugueuse, perdant son orientation cristallographique $\{hkl\}$, la croissance est perpendiculaire à la surface.
- si $\alpha' > \alpha'^R$ (la nucléation est bidimensionnelle) et si la sursaturation est suffisamment élevée la taille d'un nuclei sera égale à quelques molécules. La croissance conduira à une surface rugueuse. On parle alors de rugosité cinétique due à la force motrice de cristallisation, la croissance se fait sur une surface cristalline mal définie [3].

Selon Xiao la Figure 1.9 [16], à une température faible la surface est rugueuse due à la rugosité cinétique et à la croissance. Avec l'augmentation de température la face devient plane avec croissance latérale et si la température continue à augmenter elle redevient rugueuse par rugosité thermique. La croissance latérale couche par couche ne peut pas être obtenue à haute température même avec une faible vitesse de croissance (faible sursaturation), due à l'absence de barrière d'énergie. Par contre, à faible température, la croissance latérale peut être obtenue par diminution de la vitesse de croissance [16]. À une température égale à zéro, il n'y a pas de croissance de faces planes même si la vitesse de croissance est faible.

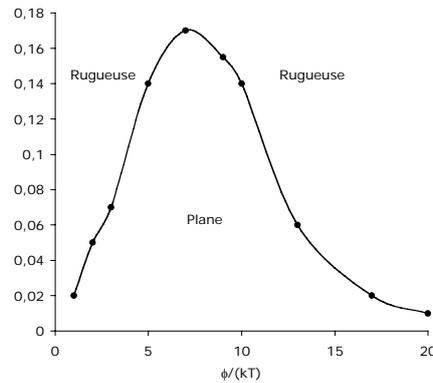


Figure 1.9 -Variation de la vitesse de croissance en fonction de $\phi/(kT)$ [16].

1.5.6. Morphologie

La morphologie est déterminée à partir des structures cristallographiques et de la notion d'énergie interfaciale.

Le modèle de Wulf prédit la morphologie des cristaux à l'équilibre à partir des valeurs des énergies interfaciales dans toutes les orientations cristallographiques du cristal. La minimisation de l'enthalpie libre du cristal (Eq.1.34) ainsi que la proportionnalité entre σ_{hkl} , l'énergie libre de la face hkl et sa distance à l'origine des coordonnées, permet de tracer le diagramme de Wulf. Ceci ne tient pas compte de l'hydrodynamique, des dislocations et de l'adsorption d'impuretés.

$$E_{hkl} = \min \sum_{hkl} A_{hkl} \sigma_{hkl} \quad (1.34)$$

La morphologie d'un cristal est déterminée en trois étapes : détermination des unités de croissance et des liaisons, détermination du graphe énergétique du cristal et détermination des réseaux de connexion (faces F) [3].

Les unités de croissance sont des ions, des molécules ou des complexes qui sont dans la solution mère à partir de laquelle le cristal va grossir. Les liaisons à l'intérieur de ces unités de croissance ne sont pas considérées dans cette étude quand on les compare aux liaisons entre elles pendant le processus de nucléation. La différence entre les liaisons autour et dans les unités de croissance correspond à l'énergie de dissolution ou de fusion [3].

Les unités de croissance sont définies par comparaison entre la structure finale du cristal et les complexes existant en solution. Souvent ces unités sont inconnues et il faut poser des hypothèses quant à la croissance cristalline. Les énergies d'interaction ϕ_{ik}^{ss} entre les unités de croissance sont calculées par rapport au vide à partir des densités électroniques par les méthodes de calcul de Berkovith Yellin et Boek et al [3]. Pour les cristaux organiques sont utilisés les potentiels d'interaction de Lennard-Jones et Buckingham pour les couples H-H, C-C, et C-H en utilisant les distances inter-atomiques [3] déterminés par DRX (Diffraction aux Rayons X)

Après avoir défini les liaisons (et leur force ou énergie d'interaction) entre les unités de croissance, il faut tracer le graphe du cristal à partir de points qui ensemble forment une symétrie appartenant à une des 230 possibilités. Chaque point représente une unité de croissance. Les liaisons privilégiées entre les points sont choisies parmi toutes les liaisons possibles et correspondent à celles qui possèdent l'énergie d'interaction la plus forte [3].

La théorie de Hartman-Perdock, reliant la structure cristallographique à la morphologie cristalline, permet de connaître l'évolution de la topologie de l'interface cristalline au cours de la croissance. Cette théorie est basée sur l'existence de chaînes de liaisons périodiques fortes (PBC). Une PBC est une chaîne périodique infinie de liaisons fortes entre éléments de structure cristallographique. Ces éléments peuvent être des ions, des molécules, des atomes ou des agglomérats. Une PBC doit être stœchiométrique et ne doit pas avoir un moment dipolaire perpendiculaire à sa direction. Les faces F ont au moins deux PBC, les faces S contiennent une seule PBC et les faces K n'ont pas de PBC. Les faces S et K croissent suivant un mode rugueux parce qu'elles ont $\gamma_{marche} = 0$ au moins dans une direction pour les faces S et dans toutes les directions pour les faces K.

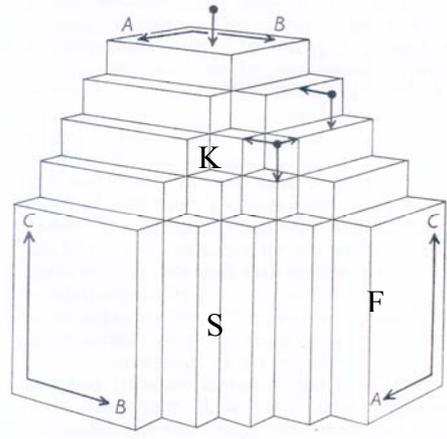


Figure 1.10 – Faces F, S et K d'un cristal [17].

La croissance d'une face plane F provient d'un mécanisme de croissance en couche où la face est parallèle à au moins deux PBC. Ces faces, lors de la croissance d'un cristal, étant les plus coûteuses en énergie, seront les plus importantes pour la morphologie du cristal.

La détermination de la morphologie d'un cristal résulte de la détermination de toutes les faces ou couches F et du calcul des énergies de formation de ces faces.

Chapitre 2 Agrégation et Agglomération

L'agrégation est le rassemblement d'un groupe de particules dispersées en solution qui peuvent par consolidation former un agglomérat.

Le processus d'agrégation dépend :

- du TRANSPORT - le transport des deux particules l'une vers l'autre, dû à la diffusion Brownienne ou au mouvement du fluide à une distance suffisamment grande pour qu'il n'existe pas d'interactions colloïdales

- de l'ATTACHEMENT - l'attachement est la conséquence des interactions colloïdales qui sont sensibles à une distance plus petite que la taille de la particule. Les particules ont donc besoin de se rapprocher pour que l'interaction soit significative. Après collision, les interactions entre les particules doivent être telles qu'il y ait la formation d'un contact permanent. Il existe aussi des forces de répulsion qui empêchent la formation de l'agglomérat.

La nature de l'interaction dépend de la nature de la surface de la particule et de la chimie de la solution. Les interactions colloïdales sont attractives (du type Van der Waals ou d'attraction hydrophobique) ou répulsives du type répulsion électrique.

L'effet des interactions colloïdales est souvent traduit par un facteur d'efficacité qui est le rapport entre la vitesse d'agrégation et la vitesse limite du transport. Si l'efficacité est égale à un, toutes les collisions donnent lieu à la formation d'un agrégat permanent parce que les forces d'adhésion des surfaces l'emportent sur celles de la répulsion. La présence de forces de répulsion diminue l'efficacité de collision, pouvant même empêcher l'agrégation. La force d'attraction de courte distance peut augmenter l'efficacité d'agrégation.

L'interaction entre les particules dépend de la chimie de la solution (pH, force ionique), laquelle peut être ajustée de façon à contrôler la valeur de l'efficacité de collision.

Dans le processus d'agrégation, la rencontre des particules se solde par une collision, dont nous supposerons dans la suite qu'elle est binaire.

2.1. Collision et agrégation : selon Smoluchowski

La plupart des modèles de la vitesse d'agrégation sont basés sur le travail de Smoluchowski (1917) qui en a conçu les bases fondamentales avec l'introduction des définitions des différents mécanismes de collision et la notion d'efficacité de collision [18].

La première définition d'agrégat considère un ensemble de particules dispersées (particules primaires) qui, après une période d'agrégation, forment des agrégats de différentes tailles et concentrations (concentrations en nombre de particules de taille i , N_i et en particules de taille j , N_j) [6].

Le nombre de collisions J_{ij} , par unité de temps et de volume de suspension est proportionnel au produit des deux concentrations des espèces qui entrent en collision i et j . Il est donné par l'Eq.2.1 où k_{ij} est la constante de vitesse de collision qui dépend de la taille des particules et de leur mécanisme de transport. Les collisions entre trois particules, même pour les solutions à concentration élevée, ne seront pas prises en compte [6].

$$J_{ij} = k_{ij}N_iN_j \quad (2.1)$$

Au moment de la collision, en raison des forces interparticulaires et des tailles relatives de particules, toutes les collisions ne conduisent pas à la formation d'un agrégat (efficacité de collision : $\alpha \neq 1$). S'il existe une forte répulsion entre les particules, l'efficacité de collision est nulle. Quand il existe des forces d'attraction entre les particules et que les forces de répulsion ne sont pas trop intenses, l'efficacité de collision est proche de 1 [6].

La vitesse de collision dépend plus du transport des particules que des interactions colloïdales parce que ces dernières ne sont actives que lorsque les particules sont presque en contact. Quand l'efficacité de collision est égale à 1, la vitesse d'agrégation est égale à la vitesse de collision [6].

L'analyse de la cinétique d'agrégation est plus facile quand l'étape de transport est séparée de l'étape de consolidation. Cette approximation n'est pas valide quand il existe des interactions hydrodynamiques ou visqueuses de grande distance susceptibles d'influencer les trajectoires des particules [6].

La variation en concentration d'agrégat de classe de taille k est donnée par l'Eq.2.2 avec k_{ij} et k_{ik} les constantes de vitesse de collision [6].

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i=1}}^{i=k-1} k_{ij}N_iN_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} k_{ik}N_i \quad (2.2)$$

Le premier terme représente la vitesse de formation de l'agrégat de classe de taille k par collision d'un couple d'agrégats i et j tel que $V_j+V_i=V_k$. Le facteur 1/2 est inclus pour compter seulement une fois chaque collision (i,j). Le deuxième terme correspond à la perte d'agrégats de classe de taille k par collision ou

agrégation avec d'autres agrégats. L'équation ne prend pas compte la brisure des agrégats et admet l'agrégation comme un processus irréversible [6].

Il existe deux types de mécanismes de transport : la diffusion Brownienne qui correspond à l'agrégation pericinétique, et le cisaillement dû à l'hydrodynamique du fluide porteur (laminaire ou turbulent) qui provoque l'agrégation orthocinétique [6]. Ces deux mécanismes sont compétitifs et comme nous le verrons plus loin si la diffusion Brownienne l'emporte pour les petites particules, c'est l'inverse pour les grosses particules.

Par la suite, il sera supposé que les particules sont sphériques, que l'efficacité de collision est égale à un et que les interactions hydrodynamiques entre particules sont négligeables [6].

2.2. Mécanismes de collision

2.2.1. Collision pericinétique

Le mouvement Brownien gouverne le mouvement des petites particules. Le mouvement des particules est composé d'une série de parcours indépendants et aléatoires, conséquences de la collision entre les particules du colloïde et les molécules de fluide autour de la particule [6].

Le coefficient de diffusion d'une particule isolée D_0 est constant pour un fluide non-liant. Celui-ci dépend du coefficient de friction ξ , de la constante de Boltzmann k_B et de la température absolue T , au travers de l'équation de Stokes-Einstein [6] :

$$D_0 = \frac{k_B T}{\xi} \quad (2.3)$$

Le coefficient de diffusion dans le cas particulier d'une particule sphérique dépend du rayon de la particule a_i et de la viscosité dynamique du fluide μ [6].

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi a_i \mu} \quad (2.4)$$

Le flux de diffusion J_d d'un ensemble de particules sphériques de même taille sans interaction entre elles est décrit selon la première et seconde loi de diffusion de Fick où n est la densité en nombre des particules [6].

$$J_d = -D_0 \nabla n \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n \quad (2.6)$$

En admettant qu'une particule i se dirige par diffusion vers une particule j dans un repère lié à celle-ci, et que celle-ci la capture, il y aura selon Smoluchowski la formation d'un gradient de concentration radiale vers la sphère j . Le flux de particules i entrant en contact avec la particule j , par unité de temps ou le nombre

de collisions $i-j$ par unité de volume et unité de temps est calculé par l'Eq.2.7 où D_{ij} est le coefficient de diffusion mutuel des particules égal à $D_{ij} = D_i + D_j$. N_i est la concentration en particules i et N_j la concentration de particules j dans la suspension. R_{ij} est le rayon de collision des particules i et j défini par l'addition des deux rayons de particules $R_{ij} = a_i + a_j$ [6].

$$J_{ij} = 4 \pi R_{ij} D_{ij} N_i N_j \quad (2.7)$$

D'après l'Eq.2.7 et celle du nombre de collisions (Eq. 2.1) la constante de vitesse de collision en régime péricinétique est la suivante [6] :

$$k_{bij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j} \quad (2.8)$$

La constante de vitesse de collision péricinétique pour des particules de tailles différentes sera plus élevée que pour des particules de même taille. Pour deux particules de taille égale, $a_i \approx a_j$, la constante de vitesse de collision est indépendante de la taille et égale à $k_{bij} = \frac{8k_B T}{3\mu}$: il y a une compensation entre l'augmentation du rayon de collision et la diminution du coefficient de diffusion [6]. Quand la taille des deux particules est trop différente, $a_j \ll a_i$, la constante de vitesse de collision est égale à $k_{bij} = \frac{2k_B T a_i}{3\mu a_j}$ et l'agglomération péricinétique augmente à a_j donné avec la taille a_i de la particule, cet effet est appelé « effet boule de neige ».

Le cas d'une suspension monodisperse sera traité dans l'Annexe 2.1.

La transition entre les régimes *Brownien* et laminaire est définie par une taille appelée échelle de Batchelor qui correspond à l'égalité des temps caractéristiques de la diffusion et du cisaillement laminaire. L'échelle de Batchelor se calcule par l'Eq.2.9 où ε est la puissance dissipée et D_{AB} le coefficient de diffusion de la particule dans le milieu [7].

$$l_B = \left(\frac{\nu D_{AB}^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.9)$$

Le régime *Brownien* est celui des particules de taille plus petite que la taille de Batchelor l_B (100 nm à 1 μ m). Dans ce régime, les particules entrent en collision grâce à la diffusion [7]. Au-delà, on passe dans un mécanisme orthocinétique.

2.2.2. Collision orthocinétique

Lorsque le processus d'agrégation péricinétique avance dans le temps, la probabilité de rencontre péricinétique entre agrégats de tailles différentes augmente avec la taille (cf. Figure 2.2) à taille constante de la seconde particule, alors que, pour les particules de même taille, elle reste constante. L'augmentation du rayon de collision est largement compensée par un coefficient de diffusion plus petit. Le transport des

particules induit par le mouvement du fluide augmente de manière importante la vitesse de collision entre les particules. Ce type d'agrégation s'appelle agrégation orthocinétique [6].

L'agrégation orthocinétique en milieu turbulent a été étudiée par Camp et Stein (1943). Ils ont supposé que les collisions entre les particules, compte tenu de leur taille, se produisent à l'intérieur de petits tourbillons isotropes correspondant à l'échelle de Kolmogoroff. À l'intérieur de ces tourbillons, le fluide subit un cisaillement laminaire uniforme [6].

Le régime turbulent est caractérisé par des tourbillons de différentes tailles. Les plus grands ont une taille similaire à la taille de la cuve ou de l'agitateur. L'énergie passe des tourbillons de grande taille vers des tourbillons de plus en plus petits, en cascade [6]. On passe ainsi des grands tourbillons (domaine énergétique de la turbulence) à des tourbillons de taille moyenne (domaine inertiel) et enfin à des petits tourbillons qui disparaissent par dissipation visqueuse (domaine visqueux).

Sur la Figure 2.1 est représenté un champ de cisaillement laminaire uniforme où la vitesse du fluide varie linéairement dans une direction perpendiculaire à la direction du flux. Les particules dans la partie supérieure du cylindre circulent de la gauche vers la droite et les particules dans la partie inférieure, de la droite vers la gauche. Les particules suivent les lignes de flux avant la collision. La fréquence de collision peut être calculée en supposant un flux de particules qui passe au travers d'un cylindre de rayon R_{ij} dont l'axe passe par le centre de la sphère fixe j . Après le choc, la position relative de la particule est différente [6].

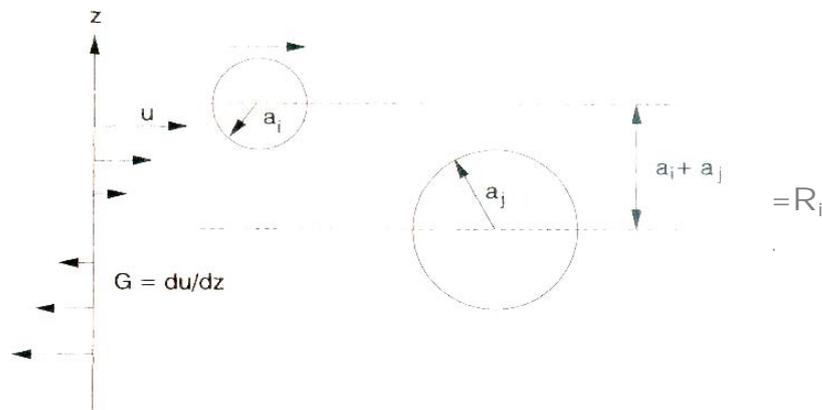


Figure 2.1 – Modèle de collision orthocinétique pour des sphères dans un champ de cisaillement uniforme [6].

Le flux total en direction de la particule de référence i , noté J_{ij} , est le double du flux dans la moitié du cylindre et le nombre total de collisions entre particules i et j par unité de volume et de temps est donc : [6]

$$J_{ij} = \frac{4}{3} N_i N_j G_c (a_i + a_j)^3 \quad (2.10)$$

La fréquence de collision des particules dépend de leur taille ainsi que du gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement G_c . La vitesse d'agrégation en régime orthocinétique augmente avec le cisaillement, c'est-à-dire avec la vitesse d'agitation de la suspension [6].

À partir de l'Eq.2.10 et de la définition générale de la vitesse d'agrégation, la constante de vitesse de collision orthocinétique entre deux particules i et j est donnée par l'Eq.2.11 [6].

$$k_{ij} = \frac{4}{3} G_c (a_i + a_j)^3 \quad (2.11)$$

La grande différence entre cette constante et la constante en régime péricinétique est la dépendance vis-à-vis de la taille des particules et vis-à-vis de l'énergie dissipée par la turbulence qui n'existe pas en régime péricinétique.

La constante de collision de deux particules de même taille est complètement indépendante de la taille des particules en régime péricinétique. En régime orthocinétique, la constante de collision est proportionnelle au cube du rayon de collision [6]. Aussi, le calcul de la concentration de particules en fonction du temps n'est plus possible analytiquement. Après les premiers instants d'agrégation k_{ij} dépendra de la taille des particules au cube [6]. Si la taille des particules est très différente, $a_i \gg a_j$, la constante de vitesse de collision est égale à $k_{ij} = \frac{4}{3} G_c (a_i)^3$.

Les processus réels de floculation sont conduits dans des conditions de régime hydrodynamique turbulent. Le gradient moyen de vitesse de cisaillement \overline{G}_c peut être ainsi calculé à partir de la puissance dissipée par unité de masse de fluide ε , et de la viscosité cinématique du fluide ν [6].

$$\overline{G}_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (2.12)$$

Finalement ce gradient de cisaillement peut être introduit dans le calcul de la vitesse d'agrégation orthocinétique en remplaçant G_c [6].

$$J_{ij} = \frac{4}{3} N_i N_j \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3 \quad (2.13)$$

Saffman et Turner (1956) ont étudié les collisions et la coalescence de gouttes liquides en atmosphère turbulente. Ils se sont intéressés aux lignes de fluide traversant une aire de collision supposée sphérique, centrée autour d'une goutte de référence. En utilisant l'expression de Taylor du gradient de vitesse de cisaillement moyen ($\overline{G}_c = \left(\frac{2\varepsilon}{15\nu} \right)^{\frac{1}{2}}$) ils ont obtenu l'Eq.2.14 pour la constante cinétique de collision.

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3 \quad (2.14)$$

Le facteur n'est pas vraiment différent de celui de Camp et Stein (4/3) mais les bases de cette théorie sont différentes. Ce modèle est valable pour des gouttes qui suivent le mouvement du fluide et pour les agglomérats plus petits que les plus petits tourbillons de l'échelle de Kolmogoroff.

La taille limite en dessous de laquelle il n'y a pas de tourbillon s'appelle échelle de Kolmogoroff l_K et est calculée par l'Eq.2.15 [6,7].

$$l_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

Pour des valeurs typiques de la vitesse moyenne de cisaillement ($\overline{G_c} \approx 50-100s^{-1}$) dans des dispersions aqueuses l'échelle de Kolmogoroff est de l'ordre de 10-100 μm [6].

2.2.3. Comparaison entre les vitesses

Le modèle d'agrégation orthocinétique, initialement prévu dans le cas d'un cisaillement laminaire peut être aussi acceptable pour des collisions turbulentes entre particules de taille plus petite que l'échelle de Kolmogoroff. Les différences entre les différentes constantes de vitesse d'agrégation dans le cas d'une agrégation entre une particule de 1 μm et une particule ayant une taille comprise entre 0,01-10 μm sont présentées sur la figure suivante, Figure 2.2.

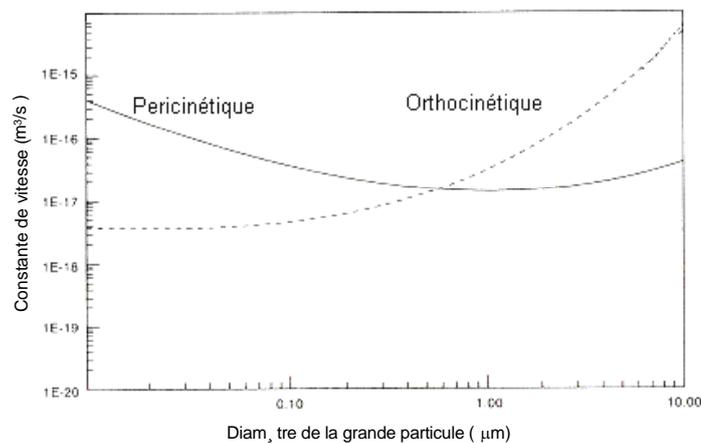


Figure 2.2 – Comparaison entre les constantes de vitesse de collision pour les différents mécanismes de transport pour une particule de référence de 1 μm [6].

Selon la Figure 2.2, l'agrégation pour des particules de petite taille ($<0,6 \mu m$) se fait selon un mécanisme péricinétique et pour des particules de taille supérieure selon un mécanisme orthocinétique. La constante de vitesse est minimale pour deux particules de même taille. Le point de croisement des courbes (0,6 μm) est fonction de la taille de la particule de référence, qui vaut ici 1 μm .

Les constantes de vitesse de collision seront affectées par la présence d'interactions colloïdales et hydrodynamiques, par l'importance relative des différents mécanismes et par la taille des particules.

2.3. Efficacités d'agrégation

Le traitement mathématique réalisé précédemment est basé sur l'hypothèse que toutes les collisions forment un agrégat. Expérimentalement, cette hypothèse n'est pas correcte. Il faut donc introduire une efficacité de collision ou d'agrégation ou fraction de collisions qui conduisent à la formation d'un agrégat stable.

L'efficacité de collision est difficile à calculer parce qu'elle diminue avec l'existence d'interactions répulsives entre les particules, avec les interactions de double couche électrique ou les interactions stériques.

Les interactions hydrodynamiques ou visqueuses retardent aussi le rapprochement des particules qui entrent en collision entre elles. Les collisions résultant de la diffusion sont affectées de différentes façons par cette interaction. Il est donc difficile d'avoir un traitement mathématique complet.

L'introduction de ces effets dans la vitesse de collision se traduit par l'efficacité de collision.

2.3.1. Efficacité d'agrégation péricinétique : rapport de stabilité de Fuchs

Smoluchowski a défini le rapprochement entre deux particules par diffusion Brownienne ou dans un écoulement sous cisaillement comme rectiligne. La collision est définie par le résultat de la diffusion d'une particule vers une particule de référence. Le flux de particules de rayon r_i qui traverse le rayon R située autour de la particule de référence immobile est donné par l'Eq.2.16 avec D_s égal au coefficient de diffusion d'une sphère ($D_s = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_i}$)[6].

$$J_B^0 = -4\pi R^2 D_s \frac{\partial N}{\partial R_i} \quad (2.16)$$

En 1934, Fuchs a étudié la collision de particules en mouvement brownien en présence de forces de répulsion de double couche et de forces d'attraction de Van der Waals. La vitesse d'agglomération de Fuchs est plus lente que celle de Smoluchowski.

Fuchs a défini un facteur de stabilité W qui est le rapport entre les fréquences de collision sans et avec les forces d'attraction et de répulsion.

$$W = \frac{J_B^0}{J_B} \quad (2.17)$$

Le ratio de stabilité W , par convention, est l'inverse de l'efficacité d'agrégation et est plus utilisé que celle-ci pour l'agrégation péricinétique. Il est défini par le rapport entre la vitesse d'agrégation contrôlée par la diffusion, sans l'influence des interactions colloïdales répulsives, et la vitesse d'agrégation quand ces interactions existent.

L'existence d'interactions répulsives diminue la vitesse d'agrégation péricinétique. Le rapport de stabilité considérant les interactions d'attraction de type Van der Waals et les interactions de répulsion du type double couche électrique peut être calculé en examinant le problème comme la diffusion sous un champ de forces avec une barrière d'énergie qui entrave le rapprochement des particules. W sera ainsi calculé par l'Eq.2.18 où ϕ_T est l'interaction totale pour une distance d entre particules. La distance adimensionnelle u_a est une fonction de d et de la taille de particule : pour des particules sphériques de différents rayons a_i et a_j ,

$$u_a = \frac{2d}{a_i + a_j}.$$

$$W = 2 \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{\phi_T}{k_B T}\right)}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (2.18)$$

Ces contributions sont aussi considérées inclus dans l'approximation simple de Reerink et Overbeek (1954) où κ est le paramètre de Debye-Hückel et ϕ_{max} est la hauteur de la barrière d'énergie.

$$W \approx \frac{1}{\kappa(a_i + a_j)} \exp\left(\frac{\phi_{max}}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

La vitesse d'agrégation est largement fonction des variations en concentration d'électrolyte et du potentiel de surface des particules. Suivant la théorie de Reerink et Overbeek (1954), les variations de W en fonction de la concentration en sel d'électrolyte symétrique z-z, suivent l'Eq.2.20 avec c_i en mol.dm⁻³ et a_i le rayon de la particule en m.

$$\frac{d \log W}{d \log c_i} = -2,06 \times 10^9 \frac{a_i \gamma^2}{z^2} \quad (2.20)$$

La variable γ est une fonction adimensionnelle du potentiel de surface des particules où ψ_δ est le potentiel de Stern et e la charge électrique.

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_\delta}{4k_B T}\right) \quad (2.21)$$

Selon la Figure 2.3 représentant le rapport de Fuchs en fonction de la concentration c en électrolyte, il existe une concentration critique CCC, pour laquelle W et α seront égaux à 1. À cette concentration, la barrière d'énergie potentielle disparaît et l'agrégation est seulement limitée par le transport et par la fréquence de collision.

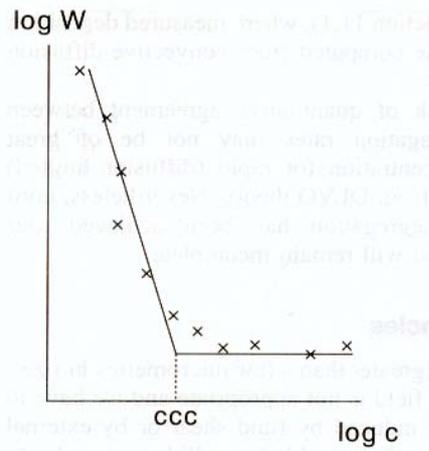


Figure 2.3 – Effet de l'augmentation de concentration c de sel sur le rapport de stabilité W [6].

Pour une concentration supérieure à la concentration critique, il y a attraction entre les particules mais pas à une distance suffisante pour augmenter le rayon de collision et la fréquence de collision entre les particules. La concentration en sel critique pour les agrégations rapides peut être calculé par la théorie DLVO [6].

Les mouvements Browniens et les interactions attractives entre particules permettent l'agrégation de particules proches. La modélisation complète de ce sujet inclut les trajectoires des particules, l'hydrodynamique et les interactions colloïdales [6].

2.3.2. Efficacité d'agrégation orthocinétique

La collision de particules non-browniennes, de taille supérieure à quelques micromètres, ne permet pas d'utiliser le ratio de stabilité de Fuchs qui ne considère que le champ de force de diffusion. Aussi il faudra considérer le mouvement des particules induit par le cisaillement du fluide ou par les forces de gravité [6].

Le passage de la barrière d'énergie par ces particules est le résultat des mouvements relatifs. Il est possible d'avoir l'agrégation d'un colloïde stable par application d'un cisaillement élevé. Le cas de l'agrégation par cisaillement ne peut pas être discuté sans parler des interactions hydrodynamiques [6].

2.3.2.1. Interactions hydrodynamiques

Les hypothèses de Smoluchowski pour la cinétique d'agrégation ne tiennent pas compte des effets de la viscosité du milieu sur la collision des particules. Clairement, les effets de viscosité ont une influence sur la vitesse d'agrégation : quand deux particules s'approchent, il est de plus en plus difficile de drainer le liquide entre elles ce qui ralentit le processus d'agrégation [6].

Examinons comment introduire les interactions hydrodynamiques pour le cas de l'agrégation pericinétique pour laquelle cela est plus aisé.

L'expression de la fréquence de collision de Smoluchowski tient compte de la diffusion Brownienne ainsi que du potentiel électrostatique d'interaction, Eq.2.22, où ϕ_T est le potentiel total d'interaction à la distance R .

$$J_c = -4\pi R^2 \left(D_s \frac{\partial N}{\partial R} + \frac{N}{6\pi\mu r_i} \frac{\partial \phi_T}{\partial R} \right) \quad (2.22)$$

Le ratio de Fuchs a l'expression suivante :

$$W = (a_i + a_j) \int_{a_i+a_j}^{\infty} \frac{\exp(\phi_A/kT)}{(r_i)^2} dr \quad (2.23)$$

Honig et al (1971) ont proposé l'Eq.2.24, où $D(u_a)$ et $D(\infty)$ sont les coefficients de diffusion pour les particules séparées par une distance adimensionnelle $u_a (=d/a)$. $\beta(u_a)$ est un facteur fonction du rapport du coefficient de diffusion à une distance de séparation u_a et du coefficient de diffusion pour une particule isolée ($u_a \rightarrow \infty$) [6].

$$\frac{D(u_a)}{D(\infty)} \approx \frac{1}{\beta(u_a)} \quad (2.24)$$

Le facteur $\beta(u_a)$ augmente quand la distance entre les particules diminue. Donc, en absence d'autres interactions, quand les particules sont en contact il n'y a pas d'agrégation. Le contact entre les particules est le résultat de la neutralisation entre les forces d'attraction de Van der Waals et la résistance hydrodynamique [6].

Spielman en 1970 a introduit le facteur β dans l'expression de Fuchs de façon à avoir un rapport modifié tenant compte de la diffusion, des interactions physicochimiques entre les particules ainsi que de la résistance hydrodynamique. Le rapport modifié sera calculé par l'Eq.2.25 avec l'introduction du facteur correctif $\beta(u_a)$ (Honig et al, 1971) où ϕ_A est l'énergie d'interaction de Van der Waals [6,19].

$$W_{lim} = 2 \int_0^{\infty} \beta(u_a) \frac{\exp(\phi_A/k_B T)}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (2.25)$$

Jusqu'à présent, on a considéré les particules comme ayant des trajectoires rectilignes. Dans le cas de l'agrégation sous cisaillement, les particules peuvent aussi avoir des trajectoires curvilignes. La prise en compte des interactions hydrodynamiques est alors plus difficile.

Van de Ven et Mason (1977) ont défini par simulation numérique l'efficacité de capture α (pour l'agrégat orthocinétique) qui traduit le rapport entre la fréquence de collision de deux particules considérant les trajectoires curvilignes et celle pour les trajectoires rectilignes. Les résultats de Van de Ven et Mason peuvent être représentés par une expression empirique simple, Eq.2.26 où $f(\lambda/a_0)$ est une fonction de la

longueur d'onde de dispersion λ (tient compte des potentiels retardés) et de la taille de particule a_0 . C_A est égal à $C_A = \frac{A_H}{36 \pi \mu G_c a_0^3}$ où A_H est la constante d'Hamaker [6].

$$\alpha_0 = f(\lambda/a_0) C_A^{0.18} \quad (2.26)$$

D'après ces mêmes auteurs l'efficacité d'agrégation diminue quand la taille de particule a_0 et la vitesse de cisaillement augmentent [6].

L'augmentation de la taille des agglomérats surtout pour une vitesse de cisaillement élevée correspond à une diminution de la valeur de α_0 . Cependant la vitesse de collision est plus grande pour des particules de grande taille de telle façon que la vitesse d'agrégation n'est pas considérablement affectée.

Une petite particule qui tourne autour d'une particule plus grosse peut maintenir son mouvement sans entrer en collision. Par exemple pour deux particules de 1 et 10 μm la distance minimale entre particules est de 1,4 μm (Van de Ven et Mason, 1981). Cette distance est beaucoup plus grande que le rayon d'action des forces d'attraction de Van der Waals ; par conséquent, il n'y a pas d'agrégation. Cette conclusion est différente si les agrégats poreux sont soumis à un mouvement Brownien. La résistance hydrodynamique de tels agrégats est plus faible car les surfaces des particules qui se rapprochent sont perméables au liquide.

La présence d'une interaction répulsive de double couche électrique peut influencer les résultats de Van de Ven et Mason (1977) car, en fonction des conditions, les particules peuvent être stables. De plus, une suspension peut être stable dans un intervalle de vitesses de cisaillement et s'agréger à une vitesse plus petite ou plus importante en dehors de cet intervalle.

La prévision du comportement pour des systèmes réels est limitée par le manque d'informations détaillées sur certaines interactions colloïdales et sur les paramètres comme le potentiel zeta, la constante

d'Hamaker, les composés adsorbés, etc. De petites différences sur les paramètres peuvent avoir des conséquences très importantes sur les calculs réalisés [6].

2.4. La forme des agrégats dans le calcul de l'efficacité d'agrégation

L'agrégation de particules solides peut donner des agrégats de différentes formes. L'agrégation de deux sphères de taille égale forme un agrégat avec la forme d'un haltère. Mais après la collision avec une troisième particule ou avec un autre agrégat, le nombre de formes possibles augmente. Dans un processus d'agrégation réel, les agrégats peuvent avoir une centaine ou des milliers de particules primaires ce qui rend impossible la description de la structure de l'agrégat. Dans les années 1980, l'introduction de la simulation avec programmation par ordinateur a permis de mieux étudier ces formes d'agrégats [6].

2.4.1. Agrégats de structure fractale

Selon Meakin (1988), les agrégats seront considérés comme des objets de structure fractale si pour un échantillon comprenant un grand nombre d'agrégats, la masse des agrégats en fonction de la taille est une droite dans un repère log-log. Par exemple pour un objet régulier la pente est égale à 3. Pour le cas d'un agrégat, la pente de la droite est la dimension fractale D_f et peut être une valeur considérablement inférieure à 3 [20].

La définition classique de la dimension fractale est déduite de la relation entre la masse de l'agrégat M , et sa taille L : plus un agrégat aura une structure ouverte, plus sa dimension fractale sera petite [20].

$$M \propto L^{D_f} \quad (2.27)$$

La taille L d'un agrégat dans les études fondamentales correspond au rayon de giration et au diamètre maximum de l'agrégat pour un agrégat irrégulier. La définition de L n'a pas de conséquence sur la définition de M . La structure autosimilaire est l'existence d'un continuum de niveaux d'agglomération à partir de la structure de plus grande échelle jusqu'aux particules primaires individuelles, Figure 2.4.

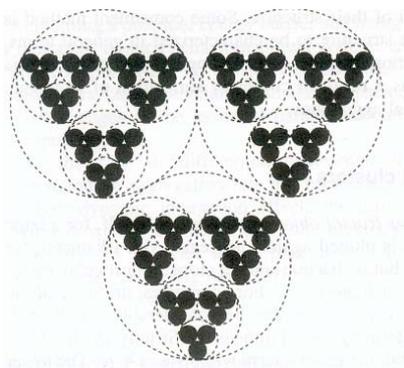


Figure 2.4 – Représentation schématique d'agrégats avec structure autosimilaire [6].

La modélisation sur ordinateur de l'agrégation a donné des perspectives nouvelles à l'étude de ces processus. Les premières études étaient basées sur l'ajout aléatoire de particules primaires aux agrégats en croissance. Les dernières simulations de l'agrégation avec contrôle de la diffusion (pericinétique) ont donné naissance à l'obtention d'agrégats de structure dense, $D_f \geq 2,5$.

Dans la plupart des cas, un modèle ne considérant que l'addition d'une seule particule ne représente pas le phénomène observé car pour la plupart des processus d'agrégation, la croissance est le résultat de plusieurs collisions d'agrégats. Dans ce cas, les simulations et études expérimentales d'agrégation pericinétique montrent des structures ouvertes avec une structure fractale de 1,8 [6].

Sur la Figure 2.5, il est possible de voir la différence entre les agrégats construits par collision particule-agrégat et par collision agrégat-agrégat. Dans le premier cas, la particule est entrée en contact avec l'agrégat avant de rencontrer une particule primaire et établir une liaison avec celle-ci. Par contre le contact agrégat-agrégat forme immédiatement une liaison, donnant une structure plus ouverte dans le second cas.

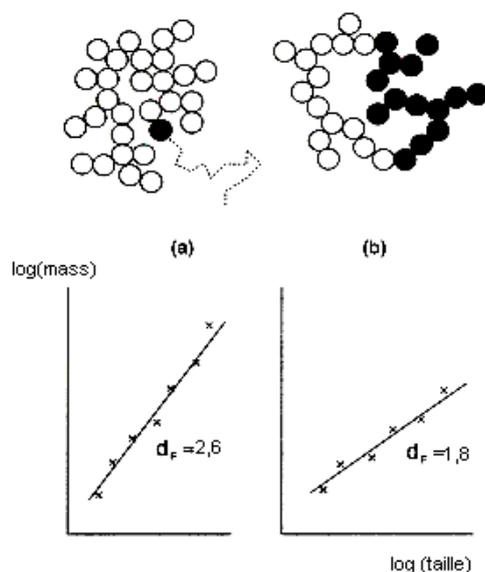


Figure 2.5 – Formation d'agrégats fractals par a) collision d'une particule primaire et un agrégat et par b) collision de deux agrégats [6].

L'existence de forces de répulsion entre les particules diminue l'efficacité de collision : l'agrégation est alors limitée par le collage. Les agrégats moins compacts sont formés par limitation diffusionnelle. Ils ont une structure avec un D_F égal à 1,8 pour le cas de collision agrégat-agrégat. Quand l'efficacité de collision est faible, les particules ont besoin d'avoir plusieurs collisions avant d'être collées. Ce processus augmente l'opportunité d'exploiter différentes configurations et d'avoir plus d'interpénétration entre les deux agrégats [6].

Les agrégats formés par agrégation balistique, après collision entre agrégats et particules avec trajectoires linéaires, forme des agrégats très compacts où D_F sera égal à 3. Pour les collisions balistiques, agrégat-agrégat D_F est égal à 1,8 (Tence et al, 1986) [6].

Torres et al [6, 21] ont simulé l'agrégation dans un fluide visqueux par collision entre agrégat-agrégat en régime turbulent (domaine visqueux). Les agrégats formés sont similaires aux agrégats formés par diffusion Brownienne, avec une D_F égale à 1,8. Les agrégations particule-agrégat forment des structures plus compactes en fonction de la nature de l'écoulement avec une D_F inférieure à 2,9 [6].

L'hypothèse que les contacts entre particules après collision soient permanents signifie que les agrégats n'ont pas de restructuration. En réalité, il y a la possibilité de modifier la structure de façon à donner un

agrégat plus compact avec une dimension fractale plus élevée, par exemple dans le cas de la silice. L'agitation permet ainsi d'obtenir des agrégats plus compacts grâce à la déformation et au réarrangement [6].

Les agrégats avec structure fractale ont une masse volumique décroissante avec l'augmentation de la taille. La masse volumique différentielle ρ_E d'un agrégat dans un liquide est calculée par l'Eq.2.28 où ρ_S , ρ_L , et ρ_F sont respectivement les masses volumiques des particules de solide, de liquide et de l'agrégat (floc) et ϕ_{sf} est la fraction volumique du solide dans le floc [6].

$$\rho_E = \rho_F - \rho_L = \phi_{sf}(\rho_S - \rho_L) \quad (2.28)$$

ρ_E peut aussi être exprimée en fonction du diamètre du floc a , égale à deux fois le rayon de giration :

$$\rho_E = Ba^{-y} \quad (2.29)$$

B et y sont des constantes [6]. L'exposant y est défini à partir de la dimension fractale suivant :

$$D_F = 3 - y \quad (2.30)$$

2.4.2. Les vitesses de collision d'agrégats de structure fractale

Les théories de Smoluchowski qui décrivent la cinétique d'agrégation sont basées sur l'hypothèse que les particules qui entrent en collision sont sphériques, ce qui est vrai dans le cas de gouttelettes qui coalescent, mais des particules primaires sphériques peuvent aussi donner des agrégats irréguliers et par conséquent le calcul de la vitesse de collision ne sera plus exact.

L'agrégation pericinétique conduit à une augmentation du rayon a_i et donc à un coefficient de diffusion des agrégats plus faible. Ces deux effets s'opposent (voir Eq.2.8) et conduisent à une constante de vitesse de collision qui peut devenir indépendante de la taille des agrégats. Pour des agrégats de structure fractale, le rayon hydrodynamique (qui détermine le coefficient de traînée et par conséquent le coefficient de diffusion) est plus petit que le rayon de capture extérieur qui correspond à l'extension physique de l'agrégat. Pour les grands niveaux d'agrégation, le ratio entre ces deux rayons est égal à 0,6 [26]. Cela signifie que les collisions en régime Brownien seront plus fréquentes que la valeur calculée précédemment. Par contre, pour des agrégats de taille supérieure à quelques micromètres, l'agrégation pericinétique est négligeable et les collisions induites par le cisaillement seront prépondérantes [6].

L'agrégation orthocinétique dépend surtout du rayon effectif de capture et donc aussi de la dimension fractale (Wiesner, 1992). La constante de vitesse de collision (Eq.2.32) pour les collisions orthocinétiques entre deux particules fractales i et j où a_i est le rayon d'un agrégat (Eq.2.31), i est le nombre de particules primaires de rayon a_0 et D_F la dimension fractale [6].

$$a_i = a_0 i^{\frac{1}{D_F}} \quad (2.31)$$

$$k_{bij} = \left(\frac{4G_c a_0^3}{3} \right) \left(i^{\frac{1}{D_f}} + j^{\frac{1}{D_f}} \right)^3 \quad (2.32)$$

La coalescence entre deux sphères avec $D_f = 3$ conduit à une lente augmentation de la taille de l'agrégat. Pour des valeurs de D_f faibles, la taille de l'agrégat et la vitesse d'agrégation augmentent plus vite (Jiang et Logan, 1991) [6].

Les conséquences de la structure fractale sur l'évolution de la distribution de taille des agrégats ont été discutées par Wiesner (1992). Une conséquence évidente de la structure fractale des agrégats est que le volume effectif de floc n'est pas conservé lors d'une agrégation : il y aura donc une augmentation du volume du floc et de la fréquence de collision.

2.4.3. L'efficacité d'agrégation pour les agrégats poreux

Les agrégats de nature fractale diminuent les conséquences des interactions hydrodynamiques sur l'agrégat formé entre particules de tailles différentes. Torres et al [21] ont calculé les valeurs des ratios de stabilité pour des agrégats sous cisaillement ; elles sont à peu près égales à 1.

La collision de particules est le résultat du régime hydrodynamique du fluide, mais l'efficacité de collision dépend surtout des forces entre les particules, telles les interactions de London et Van der Waals et les interactions répulsives de double couche.

La morphologie des agrégats dépend des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. Un agrégat poreux composé d' i particules est caractérisé par sa dimension fractale D_f . Gmachowski a établi une relation (Eq.2.33) entre le rayon de l'agglomérat sphérique a_i (sphère englobant les agrégats contenant i particules primaires de rayon a_0) et i . Il y apparaît S_f , facteur de structure, qui est une fonction de la dimension fractale (Eq.2.34) [22].

$$a_i = a_0 \left(\frac{i}{S_f} \right)^{\frac{1}{D_f}} \quad (2.33)$$

$$S_f = 0,42 D_f - 0,22 \quad (2.34)$$

Comme les agrégats n'ont pas une structure uniforme leur masse volumique locale $\rho_E(r)$ (Eq.2.35) dépend de la distance au centre de l'agrégat [23].

$$\rho_E(r) = \frac{S_f}{3} D_f \left(\frac{r}{a_0} \right)^{D_f-3} \quad (2.35)$$

La masse volumique moyenne de l'agrégat est donnée par l'Eq.2.36.

$$\overline{\rho_E} = S_f \left(\frac{a_i}{a_0} \right)^{D_f-3} \quad (2.36)$$

L'efficacité de collision selon Kusters [23, 24] et Torres [21] tient compte des collisions entre agrégats poreux de taille équivalente.

Le calcul de l'efficacité de collision α_{ij}^K selon Kusters [23] entre deux agrégats poreux (agrégation orthocinétique) commence par le calcul de la perméabilité κ_i selon Happel (1959) de la plus grosse particule ($i \geq j$) par l'Eq.2.37 où \bar{C} est un coefficient avec une valeur moyenne de 0,5 pour la plupart des tailles d'agrégats, $\bar{\phi}$ est la masse volumique moyenne d'un agrégat et a_0 la taille de la particule élémentaire [25].

$$\kappa_i = \frac{3 - \frac{9}{2}\bar{\phi}^{-\frac{1}{3}} + \frac{9}{2}\bar{\phi}^{-\frac{5}{3}} - 3\bar{\phi}^{-2}}{9\bar{\phi}\left(3 + 2\bar{\phi}^{-\frac{5}{3}}\right)\bar{C}} 2a_0^2 \quad (2.37)$$

Ensuite, il faut calculer le rapport d'écrantage de Debye de la plus grosse particule ou la taille adimensionnelle de l'agrégat [23, 26].

$$\xi_i = \frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}} \quad (2.38)$$

L'efficacité de collision d'agrégats poreux selon le modèle de Kusters est [23,24,25] :

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} > 0,1 : \alpha_{ij}^K(\xi_i) = 1 - \tanh 0,1 \cdot \xi_i^{1,35} \quad (2.39)$$

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} < 0,1 : \alpha_{ij}^K(\xi_i) = 1 - \tanh 0,18 \cdot \xi_i^{0,4} \quad (2.40)$$

Le modèle de Kusters [23] considère la structure fractale des agrégats, mais ne tient pas compte des interactions physico-chimiques. Le modèle de Higashitani et Van de Ven et Mason (1977), présenté dans une section précédente (Eq.2.26) [27], calcule l'efficacité de capture α_0 en considérant les interactions attractives et hydrodynamiques entre les agrégats dans le cas d'agrégats compacts. Pour tenir compte des avantages de chaque méthode Kusters, Wijers et Thoene (1997) retiennent pour l'efficacité du système, la valeur la plus élevée entre α_{ij}^K et α_0 [24].

Veerapaneni et Wiesner (1996) ont proposé de prendre en compte la perméabilité des agrégats poreux dans le calcul de la constante d'efficacité. Les expressions suivantes des constantes de vitesse de collision, respectivement en régime Brownien et en régime turbulent sous cisaillement, sont les Eqs. 2.41 et 2.42.

$$k_{bij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \left(\frac{1}{\Omega a_i} + \frac{1}{\Omega a_j} \right) (a_i + a_j) \quad (2.41)$$

$$k_{cij} = \frac{G_c}{6} \left(\sqrt{\eta_{ci}} a_i + \sqrt{\eta_{cj}} a_j \right)^3 \quad (2.42)$$

Les constantes Ω et η_c sont respectivement le coefficient de traînée et l'efficacité de collection du fluide. Le coefficient de traînée représente le frottement exercé par le fluide sur l'agrégat et l'efficacité de collection du fluide reflète la capacité du fluide à traverser l'agrégat [26]. Vanni (2000) a calculé ces valeurs en

résolvant les équations de Stokes et de Brinkman et en tenant compte de la structure non-homogène des agrégats. Les résultats obtenus pour une dimension fractale $D_f > 2$ sont donnés par les équations 2.43 et 2.44 [28] où a_i est le rayon de l'agrégat et κ_i sa perméabilité [26].

$$\Omega = \frac{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]}{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]} \quad (2.43) \quad \text{et} \quad \eta_c = \frac{9 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]}{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]} \quad (2.44)$$

2.5. Forces entraînant la brisure des agrégats

L'hypothèse que les agrégats se forment de manière irréversible n'est pas valide dans les processus réels se produisant souvent sous agitation, sauf si une forte consolidation sous forme d'agglomérat par cristallisation a eu lieu. Dans ce cas, les processus de brisure ne peuvent pas être ignorés. En réalité les agrégats (ou flocs) ont une taille limite d_{max} , qui dépend du cisaillement et de la dissipation d'énergie. Ceci a été montré par (Mühle et Domasch, 1991) où C_1 et n_b sont constants [6].

$$d_{max} = C_1 \varepsilon^{-n_b} \quad (2.45)$$

L'exposant dépend de la taille du floc comparée à la micro-échelle turbulente ; par exemple, pour les flocs de grande taille par rapport à la micro-échelle, l'exposant sera 0,4 et pour les flocs de plus petite taille, la dépendance vis-à-vis de la puissance dissipée n'est pas trop importante : $n \approx 0,3$. Ces valeurs dépendent aussi du système étudié. Ces auteurs indiquent que la taille limite du floc dans un écoulement turbulent est du même ordre de grandeur que l'échelle de Kolmogoroff [6].

Torres et al (1991) [21] ont défini un critère sur la taille limite (Eq.2.46) pour modéliser la brisure des grands flocs en cisaillement simple, tenant compte du bilan entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces de répulsion hydrodynamiques entre les deux particules. Dans l'Eq.2.46 r_{Hi} et r_{Hj} sont les rayons hydrodynamiques adimensionnels (par le rayon de la particule primaire) des deux agrégats en collision et δ_p , la distance qui sépare les particules (quelques dixièmes de nanomètres) caractérisée par une valeur minimale d'énergie. Même en considérant le cisaillement laminaire, il n'est pas simple de prévoir la taille maximale d'agrégat [6,21].

$$r_{Hi} + r_{Hj} = \left(\frac{A_H}{18\pi\mu G a \delta_p^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

Le paramètre δ_p est difficile à mesurer et par conséquent sera un paramètre d'ajustement du modèle. Il est normalement égal ou inférieur à 1 nm. Cette équation a été déterminée pour le cas d'un cisaillement simple. Cependant elle est basée sur des hypothèses proches des conditions réelles [6].

Torres et al. (Eq.2.46) supposent que la collision entre deux agrégats conduit à un agrégat si l'addition des deux rayons hydrodynamiques n'est pas supérieure à une certaine valeur. Pour les gros agrégats, la force de cisaillement qui peut les séparer doit être supérieure aux forces de liaison. Ceci est équivalent au calcul des tailles des agrégats sous conditions de cisaillement pour lesquelles l'efficacité de collision est nulle. Cette approximation a été utilisée par Brakalov (1987) [29] dans des conditions turbulentes. Les prévisions de ce modèle sont en accord avec les mesures des agrégats d'hydroxydes métalliques [6].

Les observations expérimentales de Glasgow et Liu (1991) [30] montrent que la brisure des floccs est un phénomène complexe avec une fragmentation à grande échelle, mais en parallèle se produit aussi une érosion continue de la surface qui donne naissance à de petits fragments [6].

Jusqu'à présent, les progrès sur l'étude de la brisure ne sont pas satisfaisants parce qu'il est difficile d'étudier expérimentalement ce phénomène. Cela vient du fait qu'il n'y a pas non plus de réelle définition de la cohésion d'un agrégat [6].

La cohésion d'un agrégat dépend des forces attractives entre les particules et du nombre de contacts entre les particules. Ce dernier dépend de la masse volumique de l'agrégat qui détermine le nombre de coordination des particules. À cause de la nature fractale des agrégats, une augmentation de la taille signifie une diminution en masse volumique et un nombre réduit de contacts particule-particule par unité de volume de l'agrégat [6].

La force de brisure ou de désagrégation augmente avec la taille jusqu'à une taille limite. Le même nombre de particules primaires dans un agrégat plus compact et plus petit conduit à des agrégats plus résistants au cisaillement que dans le cas d'un agrégat de masse volumique inférieure [6].

L'inclusion de la brisure des agrégats dans la modélisation des processus d'agrégation nécessite normalement la définition d'une taille limite dans des conditions spécifiques. Les agrégats avec une taille supérieure à celle-ci sont supposés se briser en deux agrégats ou plus. La forme de ces agrégats influence fortement la distribution des tailles [6].

2.6. Modèle d'agglomération par consolidation

Supposons qu'il y ait une collision entre deux particules de tailles L_i et $L_j \leq L_i$ qui donne lieu à un agrégat labile intermédiaire. Après la collision, l'intermédiaire peut, soit se briser, soit se consolider de façon irréversible en un agglomérat (Figure 2.6).

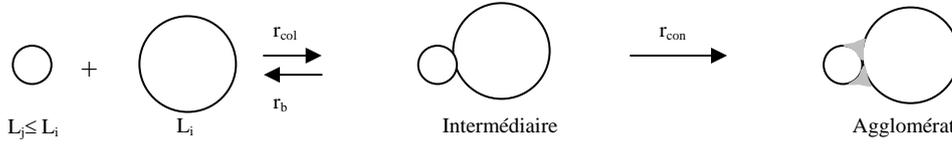


Figure 2.6 – Représentation schématique du processus d'agglomération de deux particules.

La probabilité de consolidation est dépendante de la taille des deux particules, de la force de cohésion mais aussi de la force hydrodynamique exercée sur l'agrégat en consolidation. Cette agglomération binaire a été décrite par un modèle de croissance et un modèle de cisaillement hydrodynamique (Mumtaz, 1997) [31].

Le modèle de "croissance" inclut le transport des ions par diffusion du soluté depuis le sein de la solution vers le point de contact entre les particules et la consolidation. La réduction de la sursaturation pendant le temps de synthèse est due à la croissance cristalline et à la formation des ponts cristallins entre les particules. Le modèle hydrodynamique est basé sur la force de cisaillement qui agit sur le pont créé entre les deux particules.

L'intermédiaire instable ne s'accumule pas : la vitesse de collision est donc égale à la somme des vitesses de brisure et de consolidation, Eq.2.47 [32].

$$r_{col} = r_b + r_{con} \quad (2.47)$$

Les vitesses de consolidation et de brisure sont proportionnelles à la concentration de l'intermédiaire C_{int} [32].

$$r_{con} = k_{con} C_{int} \quad (2.48)$$

$$r_b = k_b C_{int} \quad (2.49)$$

L'expression de la vitesse d'agglomération globale est donnée par l'Eq.2.50 où η est l'efficacité d'agglomération, qui est définie par les constantes de vitesse de brisure et de consolidation ou par leurs inverses, les temps caractéristiques de cristallisation t_{cr} et de brisure t_b (Eq.2.51) [33].

$$r_a = r_{con} = \eta r_{col} \quad (2.50)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{k_b}{k_{con}}} = \frac{1}{1 + \frac{t_{cr}}{t_b}} \quad (2.51)$$

Le temps de consolidation correspond à un temps de cristallisation car le processus de cristallisation correspond au processus de construction du pont entre les deux particules agrégées comme cela a été décrit par David et al [33].

En admettant que la consolidation se passe entre deux particules sphériques et que le pont a une géométrie cylindrique, le temps de cristallisation sera le rapport entre la masse du pont cristallin et le débit massique de soluté de la solution vers le pont F_M ; Eq.2.52 où ρ_c est la masse volumique du cristal et V_p le volume du pont [24,34,35].

$$t_{cr} = \frac{\rho_c V_p}{F_M} \quad (2.52)$$

Le débit massique est dépendant de la vitesse de croissance cristalline G [34] comprise entre 10^{-11} et 10^{-6} m.s⁻¹ et de s la surface externe du pont, Eq.2.53 [24,34,35].

$$F_M = \rho_c s G \quad (2.53)$$

L'expression finale du temps de cristallisation, Eq.2.54 est définie en fonction des tailles des particules-mères, de la vitesse de croissance et d'une fonction de Marchal $f_M(L_j, L_i)$ pour tenir compte du facteur géométrique de formes des particules. Ce facteur varie très peu en fonction des valeurs de L_i et L_j et peut être considéré égal à une valeur constante comprise entre 10,5 et 12 [33]. La taille L_j est la taille de la plus petite des deux particules.

$$t_{cr} = \frac{L_j f_M(L_j, L_j)}{G} \quad (2.54)$$

L'efficacité d'agglomération est par conséquent (Eq.2.55) [36] qui fait intervenir la constante de vitesse de croissance G_0 , la sursaturation σ , et l'ordre de croissance cristalline k_g (vitesse de croissance cristalline $G = G_0 \sigma^{k_g}$). Les valeurs G_0 et k_g , peuvent être obtenues expérimentalement ou trouvées dans la littérature en fonction du produit étudié [37].

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{L_j f_M(L_j, L_j)}{G t_b}} \quad (2.55)$$

Le temps caractéristique de brisure est défini par l'Eq.2.56 où σ^* est la dureté apparente du solide, L_c une taille représentative du contact entre particules (Figure 2.7), ε la puissance dissipée et X un paramètre ayant la dimension d'une taille [34].

$$t_b = \frac{\sigma^* L_c}{X \varepsilon \rho_{susp}} \quad (2.56)$$

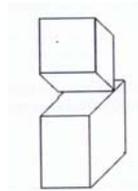


Figure 2.7 – Ligne de contact entre deux agrégats [35].

L'efficacité d'agglomération globale a été récemment donnée par Liew et al. [35] Eq.2.57 où A_l est une constante donnée par l'Eq.2.58 [34,35].

$$\eta_{jij} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon \rho_{susp} L_j X}{A_l G}} \quad (2.57)$$

$$A_i = \frac{\sigma^* L_c}{f_M} \quad (2.58)$$

La nomenclature utilisée par la suite sera k le régime de collision entre deux particules et k' le régime auquel l'agrégat résultant sera exposé. Si les particules élémentaires et l'agrégat sont dans le même régime, les valeurs de k et k' sont donc identiques. k et k' peuvent prendre des valeurs b (régime Brownien) ou l (régime de cisaillement laminaire).

La collision d'une particule relevant du régime *Brownien* avec une autre relevant du régime laminaire forme un agrégat intermédiaire en régime laminaire, $k'=l$, où la particule la plus petite est protégée par la liaison à la plus grande [32].

Chapitre 3 Montage et Techniques Expérimentales

L'étude expérimentale d'un produit présentant une agglomération multi-échelle durant sa cristallisation permettra d'obtenir les résultats nécessaires à la validation d'un modèle d'agglomération multi-échelle. De ce fait les produits présentant ce type d'agglomération ont été recensés. Le choix a été basé sur les critères suivants :

1. avoir une cristallisation rapide (<1 jour , >1 heure),
2. présenter une structure multiple avec au minimum deux niveaux d'agglomération,
3. ne conduire qu'à une seule structure cristalline,
4. permettre l'observation des différents agglomérats au microscope électronique à balayage,
5. avoir une toxicité minimale,
6. être facilement détectable en solution,
7. présenter une relation entre la structure de l'agglomérat (porosité, taille, degré d'agglomération) et les propriétés du produit final (activité de surface, écoulement).

Le produit choisi a été le molybdate de strontium (SrMoO_4) car il possède le maximum de critères. Il répond aux six premiers.

Dans la section suivante, ce produit est décrit succinctement du point de vue de ses propriétés physiques et chimiques ainsi que les conditions nécessaires pour sa précipitation. Nous traiterons ensuite des moyens d'analyse disponibles pour les réactifs et produits sous forme liquide ou solide. Enfin, nous montrerons les résultats de quelques essais préliminaires, en particulier sur de possibles effets de mélange des réactifs.

3.1. Étude de la chimie du SrMoO_4

3.1.1. Propriétés des cristaux

Industriellement les oxydes de molybdène sont surtout utilisés comme catalyseurs, en métallurgie fine et comme précurseur pour préparer d'autres composés du molybdène, en particulier les molybdates [38].

Il y a essentiellement deux oxydes de molybdène correspondant aux degrés d'oxydation IV et VI : MoO_2 et MoO_3 . Cette prépondérance des degrés élevés est en rapport avec le remplissage des orbitales d, caractéristiques des premiers éléments de transition, qui entraîne une ionisation facile.

La coordinance de Mo est fonction de la formulation du molybdate considéré et pour une formule donnée, par exemple du type AMoO_4 , de la taille et de l'électronégativité du cation A [38]. Les métaux bivalents donnent seulement AMoO_4 et seuls les plus électropositifs forment aussi des polymolybdates. Ces composés ont des structures qui dépendent d'abord de la taille du cation.

Les composés du molybdate, avec des métaux alcalino-terreux, comme le SrMoO_4 ont une structure quadratique du type scheelite (CaWO_4) comme le montre la Figure 3.1 où les cations Sr^{2+} sont dans des polyèdres à 8 sommets formant des chaînes en zig-zag. Des tétraèdres MoO_4^{2-} non raccordés entre eux sont situés entre chaque paire de polyèdres.

Le groupe d'espace du SrMoO_4 est $I4_1/a$ avec les paramètres suivants: $a=5,394 \text{ \AA}$ et $c=12,017 \text{ \AA}$.

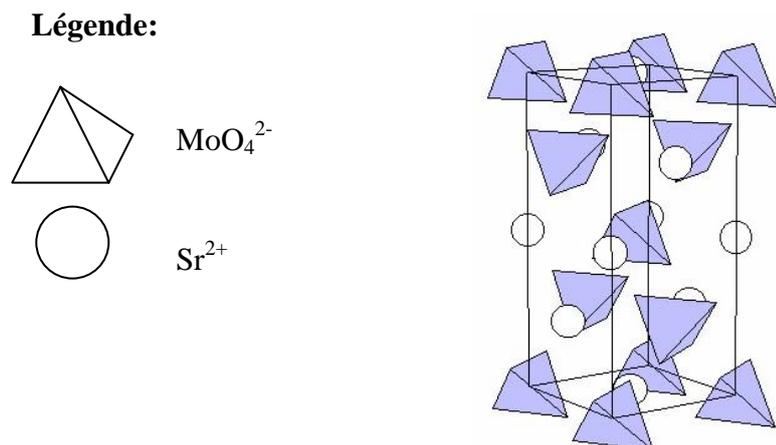


Figure 3.1- Représentation schématique de la structure cristalline du SrMoO_4 [39].

Sa masse volumique est égale à 4690 kg.m^{-3} [38].

Le molybdate de strontium excité par une lumière UV est luminescent avec une couleur bleu-violet [38].

La solubilité dans l'eau du molybdate de strontium à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est faible. Elle varie entre $0,12 \text{ mol.m}^{-3}$ et $0,87 \text{ mol.m}^{-3}$ suivant les auteurs [38]. Ce molybdate est très peu réactif du fait de la grande stabilité de son réseau cristallin : il s'avère peu soluble et peu thermolysable ; leurs propriétés chimiques ont été très peu étudiées [38].

La bonne stabilité des molybdates de strontium du point de vue chimique et thermique, leurs qualités mécaniques et optiques sous forme de monocristaux, en font une matrice de choix pour les lasers. Cette utilisation est cependant limitée par la forte bande d'absorption située dans la région $3000\text{-}4000 \text{ nm}$. Il peut aussi servir de pigment blanc pour des revêtements anticorrosion.

3.1.2. Synthèse du SrMoO_4

La synthèse du SrMoO_4 (selon Söhnel et Mullin) a été réalisée à partir du mélange dans une cuve agitée de 250 ml de deux solutions équimolaires de Na_2MoO_4 et de SrCl_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ selon la réaction suivante [40]:



Les concentrations initiales des réactifs SrMoO_4 utilisées varient entre 15 mol.m^{-3} et 70 mol.m^{-3} et les vitesses d'agitation entre 200 et 750 min^{-1} . Le temps total de synthèse est d'environ de 2 heures.

Le SrMoO_4 précipite sous forme de cristaux bien définis et compacts sans formation de complexes en solution [40]. Selon Söhnel et Mullin [40] la variation de la concentration initiale dans le domaine du rapport de sursaturation (C/C_{eq}) entre 10 et 38 n'a pas d'influence sur la morphologie des cristaux obtenus et il semble qu'aucun précurseur ne soit formé en solution [40].

Le temps d'induction a été déterminé visuellement en fonction de la sursaturation. Il varie entre 2 et 400 s [40]. Il cristallise dans une seule structure cristalline sans formation de phase amorphe. Les cristaux une fois formés s'agglomèrent rapidement.

À la fin du temps d'induction, les cristaux ont la forme de sphères (Figure 3.2 (a)), après 1 min la forme d'un ellipsoïde (Figure 3.2 (b)) et après 30 min les particules de forme ellipsoïdale sont agglomérées (Figure 3.2 (c)) [40].

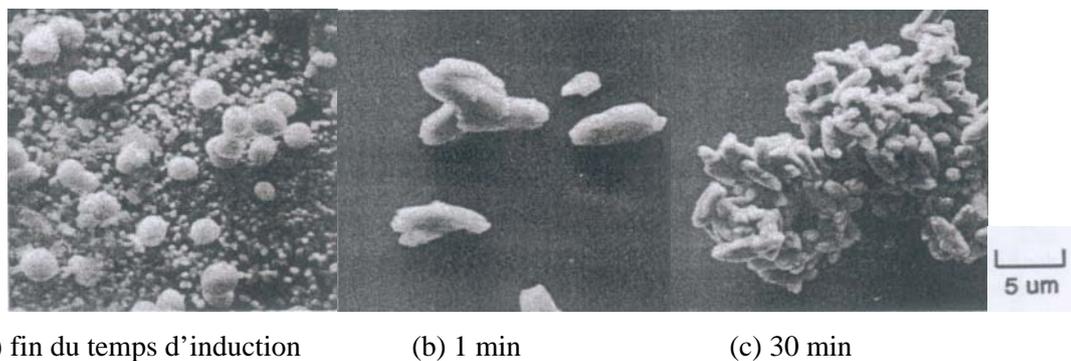


Figure 3.2 – Photos MEB du SrMoO_4 obtenues par Söhnel [40].

Les principales conclusions du travail de Söhnel et Mullin sont que l'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de la taille moyenne finale des agglomérats obtenus. L'augmentation de la vitesse d'agitation, par contre, diminue la taille moyenne finale des agglomérats. Le temps d'induction diminue aussi avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Les cristaux primaires de forme sphérique semblent continuer à croître même après agglomération [40].

La distribution granulométrique finale présente des particules avec des tailles comprises entre 10 et $100 \mu\text{m}$ [40].

3.2. Montage Expérimental

La mise au point du montage expérimental a été basée sur la précipitation réalisée par Söhnel et Mullin [40]. Le cristallisateur est en verre avec une capacité de 2 L et est équipé d'une double enveloppe et de quatre contre pales écartées de 90° . L'agitation de la suspension a été réalisée par un agitateur mécanique de

diamètre 50 mm (une turbine Rushton ou une hélice mixel TT) en acier inoxydable placé à partir du fond à 1/3 de la hauteur de la cuve , mises en rotation à l'aide d'un moteur Bioblock Scientific Digital 2000. L'énergie dissipée calculée pour l'hélice Mixel TT et la turbine Rushton varie entre 9×10^{-4} et $1,5 \text{ W.kg}^{-1}$ pour des vitesses d'agitation comprises entre 60 et 700 min^{-1} . Le nombre de Reynolds correspondant appartient à l'intervalle $[10^3 ; 10^6]$.

La vitesse minimale de mise en suspension N_{ms} a été calculée à partir de l'expression de Zwietering, Eq.3.2, avec une constante N_p égale à 6 pour la turbine Rushton et 0,7 pour l'hélice Mixel TT, avec un diamètre de particule d_p et une fraction volumique en solide ϕ_{vs} . g est l'accélération de la pesanteur, $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le solide et le liquide, ν est la viscosité cinématique de la solution [41].

$$N_{ms} = N_p \frac{\nu^{0,1} d_p^{0,2}}{D_a^{0,85}} \left(\frac{g \Delta \rho}{\rho_l} \right)^{0,45} \left(100 \frac{\rho_s \phi_{vs}}{\rho_l (1 - \phi_{vs})} \right)^{0,13} \quad (3.2)$$

La vitesse minimale de mise en suspension dépend de la taille des particules et de la concentration particulaire. Au début de cette étude, la vitesse minimale de mise en suspension avait été fixée à 350 min^{-1} . Les résultats de l'étude paramétrique, montrés dans le chapitre 4, ont permis de déterminer les tailles des particules moyennes et maximales en fonction des concentrations initiales en réactifs. La Figure 3.3 montre l'évolution de la vitesse minimale de mise en suspension en fonction des tailles moyennes et maximales.

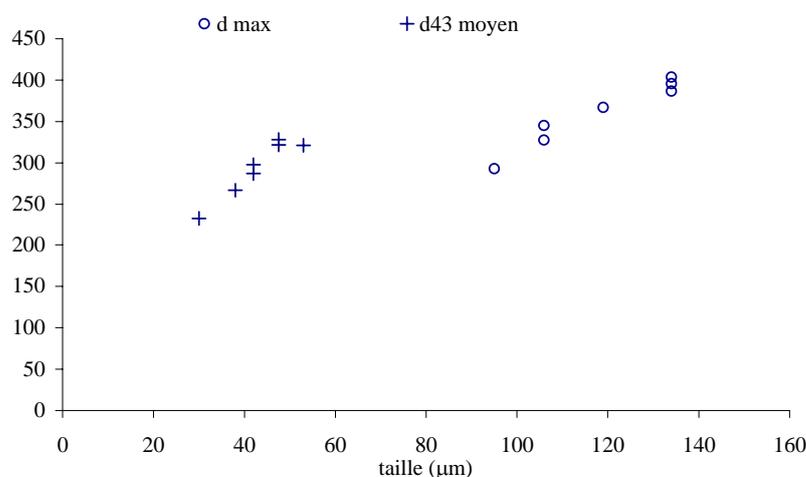


Figure 3.3 – Variation de la vitesse minimale de mise en suspension en fonction de la taille des particules pour le diamètre maximal et moyen des distributions PSD.

La Figure 3.3 montre que la vitesse minimale de mise en suspension pour le diamètre moyen obtenu maximal est égale à 350 min^{-1} , ce qui conforte le choix initial. Pour le diamètre maximal, la vitesse minimale de mise en suspension est égale à 400 min^{-1} . Les particules de diamètre maximal n'ont pas été observées sur les photos MEB car peu nombreuses.

Les grandeurs mesurées au cours du temps sont la conductivité, le pH et la température. Le schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 3.4.

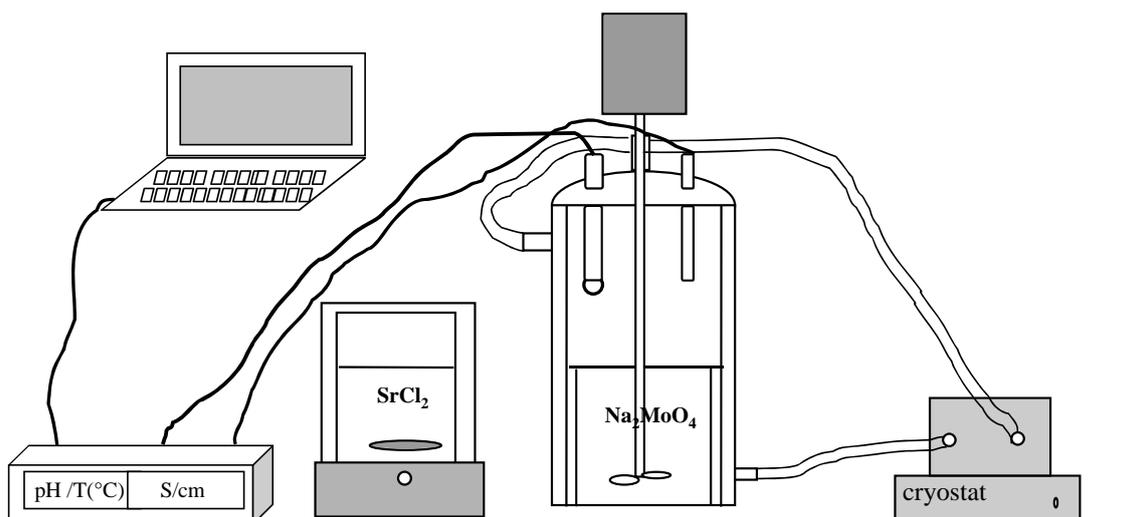


Figure 3.4-Schéma du dispositif expérimental.

En fin d'expérience, la suspension est filtrée et le solide récupéré est lavé à l'eau et ensuite séché à l'étuve à 40 °C (sous et sans vide).

3.2.1. Analyse de la solution au cours du temps

Les mesures de conductivité au cours du temps ont été réalisées par une sonde conductimétrique reliée à un conductimètre Consort 831 de Bioblock.

Il a été vérifié par mesures de conductivité, avec et sans solide que la poudre en suspension dans le cristallisoir n'interfère pas avec les mesures de conductivité ; le pourcentage maximal de solide dans la cuve est égal à 0,2 % en volume.

La conductivité en solution est une fonction des concentrations des ions en solution et de leur mobilité. À partir des mesures effectuées, il est possible de calculer les concentrations ioniques et d'en déduire la sursaturation et la fraction volumique en SrMoO_4 au cours du temps. Ce calcul sera décrit dans le paragraphe suivant.

3.2.1.1. Calcul des concentrations ioniques à partir de la conductivité

La loi empirique de Kohlrausch Eq.3.3 exprime la dépendance de la conductivité molaire d'un électrolyte en fonction de sa concentration dans des solutions diluées ($c < 0,1 \text{ M}$).

$$\Lambda = \Lambda^\circ - K\sqrt{c} \quad (3.3)$$

Cette loi peut être justifiée par une modélisation microscopique du transport en solution et par une approche thermodynamique.

La loi de Kohlrausch est la traduction de l'Eq.3.4 [42] où Λ_0 est la conductivité équivalente à dilution infinie en $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$, μ est la viscosité dynamique, N_a est le nombre d'Avogadro et z_1 et z_2 les charges des ions. a est le rayon de l'ion et k est calculée par l'Eq.3.7 .

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{F^2}{6\pi\mu N_a} \left(|z_1| + |z_2| \right) \frac{k}{1+ka} \quad (3.4)$$

La conductivité équivalente à dilution infinie pour chaque électrolyte est l'addition de la conductivité équivalente de chaque ion λ_1° et λ_2° ($\Omega^{-1}\text{.cm}^2\text{.mol}^{-1}$) [42].

$$\Lambda_0 = \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ \quad (3.5)$$

La théorie de la relaxation d'Onsager-Falkenhagen permet de modéliser les phénomènes de relaxation de l'atmosphère ionique due au mouvement de l'ion central et de son atmosphère sous l'effet du champ électrique à l'origine de la rupture de la symétrie sphérique. Celle-ci introduit un facteur correctif qui tient compte de cette déformation, Eq.3.6.

$$\Lambda = \left[\Lambda_0 - \frac{F^2}{6\pi\mu N_a} \left(|z_1| + |z_2| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.6)$$

Les valeurs de k (m^{-1}) en fonction de la force ionique I (mol.m^{-3}) sont calculés par l'Eq.3.7 où ε est la constante diélectrique, et ε_0 la permittivité du vide :

$$k = \sqrt{\frac{2e^2 N_a I}{\varepsilon_0 \varepsilon_d k T}} \quad (3.7)$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (3.8)$$

soit $I = 0.5(c_{Na^+} + c_{Cl^-} + 4c_{Sr^{2+}} + 4c_{MoO_4^{2-}}) = 0.5(2c_{NaCl} + 8c_{SrMoO_4}) = c_{NaCl} + 4c_{SrMoO_4}$ en conditions stoechiométriques [42].

La loi d'Onsager prend en compte l'effet de relaxation, $\Delta x/x$, sur la conductivité d'une solution très diluée d'un seul électrolyte composé par les ions 1 et 2 calculée par l'Eq.3.9 [42].

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{z_1 z_2 e^2}{12\pi\varepsilon_0 \varepsilon_d k T} \frac{q}{\sqrt{q} + 1} \frac{k}{1+ka} \frac{1}{(1-\sqrt{q})ka} \left(e^{ka(1-\sqrt{q})} - 1 \right) \quad (3.9)$$

$$\text{avec } q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ}{|z_1| \lambda_1^\circ + |z_2| \lambda_2^\circ} \quad (3.10)$$

Les constantes utilisées sont données dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Valeurs numériques utilisées dans le calcul de la concentration en SrMoO_4 .

F	96500	C
Na	$6,02 \times 10^{23}$	-
k_B	$1,38 \times 10^{-23}$	J/K
μ (eau, 25°C)	0,00089	Pa.s
e	$1,6 \times 10^{-19}$	C
a	$3,5 \times 10^{-10}$	m
ε_d (T)	78	-
ε_0 (T)	$1/\varepsilon_0 = 36\pi 10^9$	-

La conductivité totale d'une solution Λ composée de plusieurs électrolytes est obtenue par l'addition des conductivités de chaque espèce ionique en solution pondérées par les concentrations respectives [42]. On la présentera sous la forme suivante, où apparaissent les concentrations des électrolytes NaCl et SrMoO₄.

$$\chi = 2c_{SrMoO_4} \Lambda_{SrMoO_4} + c_{NaCl} \Lambda_{NaCl} \quad (3.11)$$

Avec :

$$\Lambda_{SrMoO_4} = \left[\lambda_{0,Sr^{2+}} + \lambda_{0,MoO_4^{2-}} - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_{Sr^{2+}}| + |z_{MoO_4^{2-}}| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.12) \text{ avec } z_1=2 \text{ et } z_2=-2$$

$$\Lambda_{NaCl} = \left[\lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,Cl^-} - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_{Na^+}| + |z_{Cl^-}| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.13) \text{ avec } z_1=1 \text{ et } z_2=-1$$

La conductivité équivalente à dilution infinie du molybdate de strontium est calculée à 25°C sachant que les conductivités équivalentes ioniques sont données dans le Tableau 3.2 à 25°C [43]:

Tableau 3.2 – Conductivités équivalentes à dilution infinie des ions présents en solution à 25°C.

	S.cm ² mol ⁻¹		S.cm ² mol ⁻¹
$\lambda^\circ(Sr^{2+})$	59,8	$\lambda^\circ(Na^+)$	50,08
$\lambda^\circ(MoO_4^{2-})$	74,5	$\lambda^\circ(Cl^-)$	76,31

Les conductivités équivalentes ioniques à dilution infinie sont données dans la littérature pour une température égale à 25°C. Les températures expérimentales peuvent être variables ; donc il faudra calculer le coefficient de correction de la conductivité pour les conductivités à températures différentes de 25°C. Le calcul pour une solution de molybdate de strontium est montré dans l'Annexe 3.1.

3.2.1.2. Méthode de calcul de la concentration en SrMoO₄

Les mesures de conductivité sont affectées de plusieurs erreurs (mesure de conductivité, pesée, calibration du conductimètre, conductivité initiale de l'eau). Une étude de la conductivité des solutions de NaCl en fonction de la concentration a été effectuée et le résultat permet de vérifier (voir Annexe 3.2) que la conductivité initiale expérimentale est toujours inférieure d'environ 10% à la conductivité calculée à partir des masses pesées.

Le calcul de la concentration du SrMoO₄ en fonction de la conductivité expérimentale a été réalisé à partir des équations de la section 3.2.1.1..

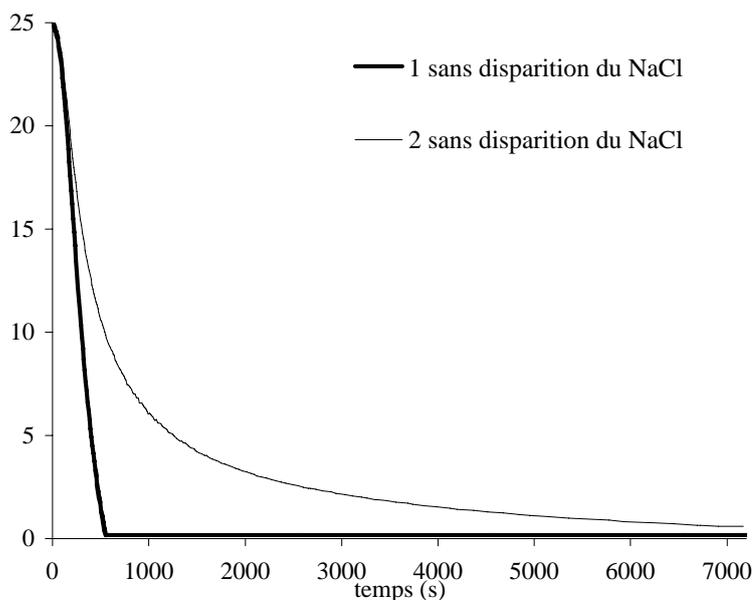


Figure 3.5 – Evolution de la concentration au cours du temps pour deux répétitions de la même précipitation (25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

La Figure 3.5 montre le résultat du calcul de l'évolution de la concentration au cours du temps à partir des données de conductivité dans des conditions initiales identiques, en supposant que la quantité de NaCl en solution est conservée. Les courbes ne se superposent pas et la reproductibilité des expériences réalisées ne semble pas vérifiée.

Les mesures de conductivité expérimentale au point initial sont toujours inférieures à la conductivité calculée à partir des masses de réactifs introduits. Ceci peut être expliqué par un temps de délai entre le début de la précipitation (quelques secondes) et la première mesure de conductivité (environ 1 min après l'addition du deuxième réactif). Nous pouvons remarquer que les profils de concentration et les concentrations finales sont très différents entre les deux mesures.

Les concentrations d'équilibre ont été déterminées à partir de la littérature pour le SrMoO_4 sans présence de NaCl. Elles sont très variables pour une même température suivant les auteurs. De façon à bien définir la concentration d'équilibre du SrMoO_4 en fonction de la concentration en NaCl et de la température, nous avons réalisé une étude complémentaire sur la solubilité du SrMoO_4 .

3.2.1.3. Solubilité du SrMoO_4

La solubilité du SrMoO_4 a été mesurée expérimentalement à plusieurs températures de façon à établir la courbe de solubilité (Figure 3.6). La procédure utilisée a été la dissolution, en cuve thermostatée de 2 L, d'une solution de SrMoO_4 suivie par mesure de la conductivité au cours du temps jusqu'à l'obtention d'une valeur de conductivité constante.

La transformation de la courbe de conductivité en concentration a été réalisée par la méthode utilisant les équations de Kohlrausch, d'Onsager et Falkenhagen pour le molybdate de strontium. Le calcul de la concentration à 25°C a été validé par ICP (voir Annexe 3.3).

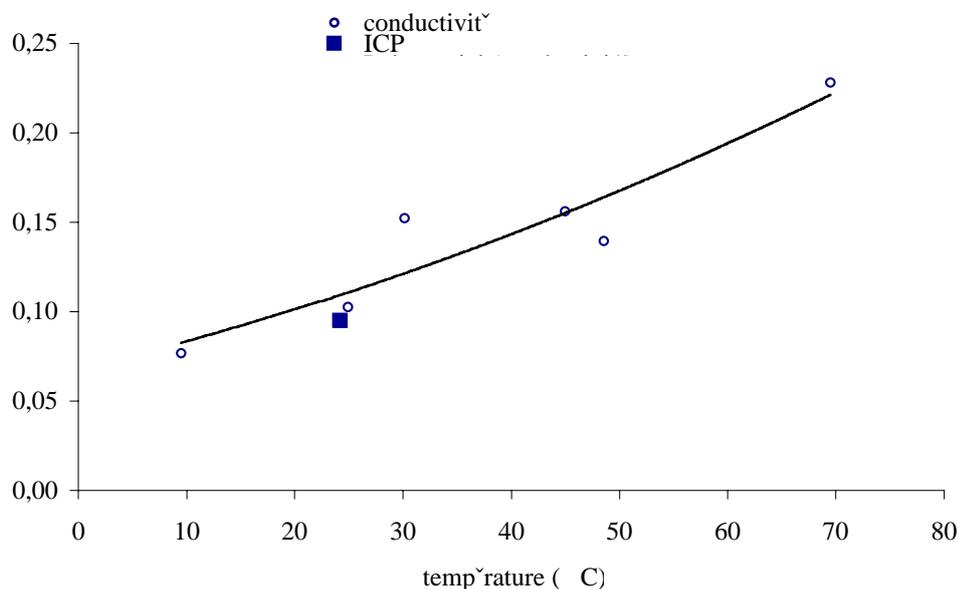


Figure 3.6 – Solubilité du SrMoO₄ en fonction de la température.

Le point mesuré par ICP permet de valider le modèle de transformation de la conductivité utilisée pour tracer le graphe de la Figure 3.6.

Les valeurs de solubilité du SrMoO₄ trouvées dans la littérature à 25°C (0,12 mol.m⁻³) sont cohérentes avec les valeurs trouvées expérimentalement [38].

Les points expérimentaux de solubilité sont représentés par l'équation $c_{SrMoO_4} = 10^{-5}T^2 + 0,0015T + 0,0676$ en fonction de la température avec un coefficient de régression égal à 0,88.

Les photos MEB de la poudre en excès après dissolution sont présentées dans la Figure 3.7.

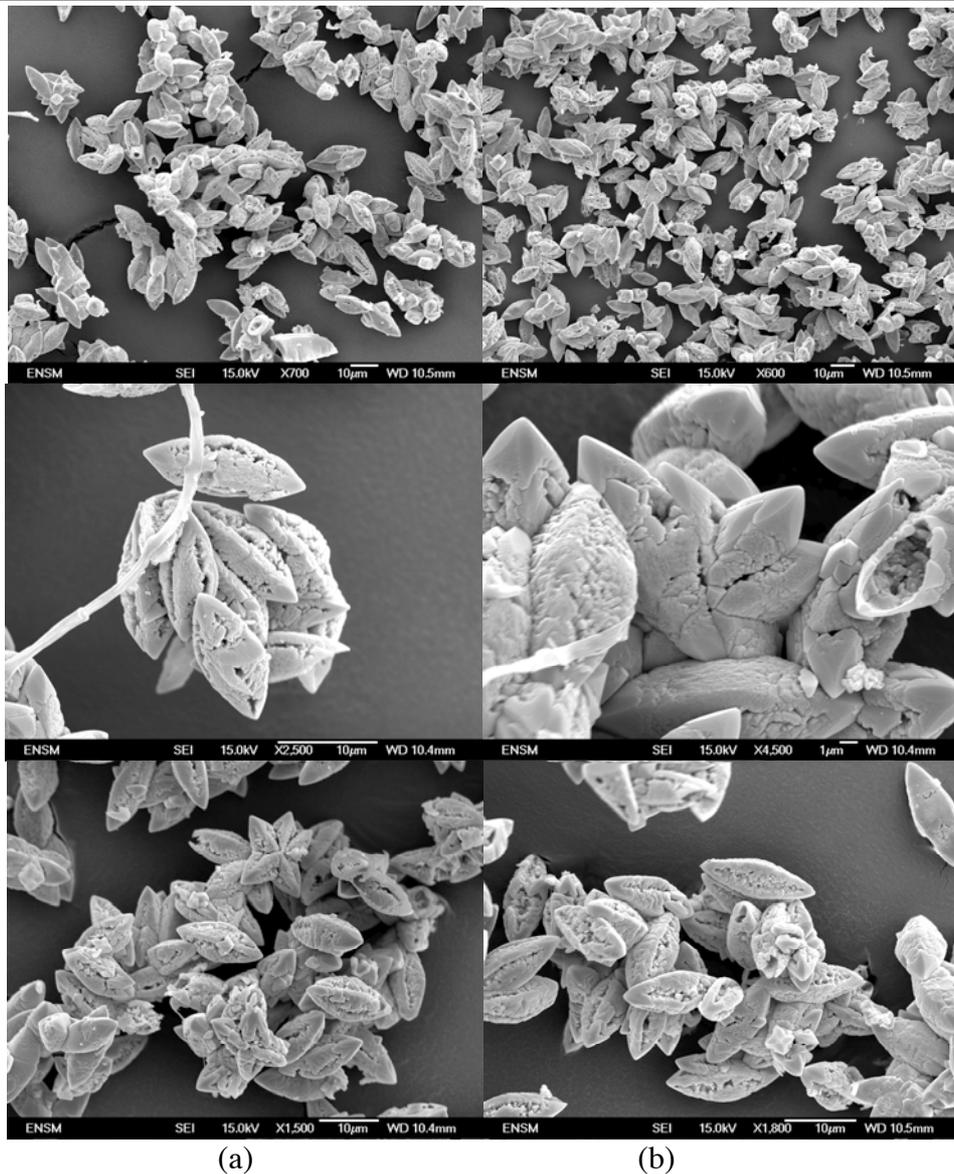


Figure 3.7 – Photos MEB de la poudre en excès dans la solution après dissolution à 30°C (a) et 70°C (b) pendant 24 h.

Les fuseaux après 24h de dissolution présentent une porosité ouverte très importante. Il semblerait que cette porosité est créée par l'arrachement des unités d'agglomération ou cristallites.

La Figure 3.8 représente l'évolution de la concentration en SrMoO_4 calculée à partir de la mesure de conductivité durant la dissolution à 25°C d'agglomérats dans une solution d'eau contenant $0,75 \text{ mol.m}^{-3}$ de NaCl. Cette courbe présente une croissance de la concentration jusqu'à l'obtention du palier au-delà de 30000 s qui représente la concentration d'équilibre.

La solubilité du SrMoO_4 en solution avec NaCl ($0,91 \text{ mol.m}^{-3}$) a été mesurée par ICP à 25°C. La Figure 3.9 représente la solubilité en fonction de la force ionique. Le point obtenu par conductivité à faible force ionique est reporté sur cette figure. Les deux techniques de mesure donnent des concentrations comparables.

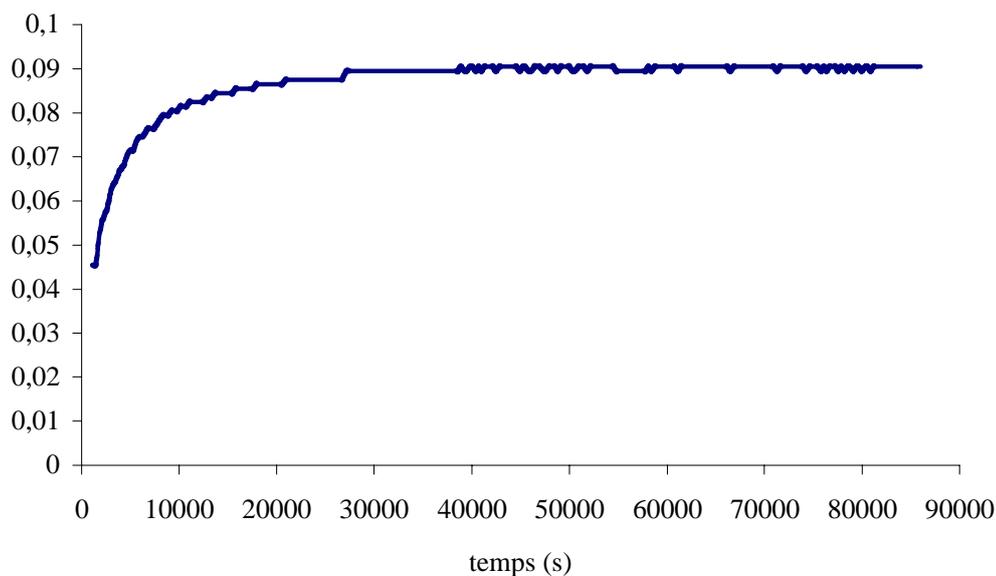


Figure 3.8 – Courbe de dissolution de SrMoO₄ à 25°C dans une solution de NaCl à 0,91 mol.m⁻³.

Cette courbe présente une croissance de la concentration jusqu'à l'obtention du palier au delà de 30000 s qui représente la concentration d'équilibre.

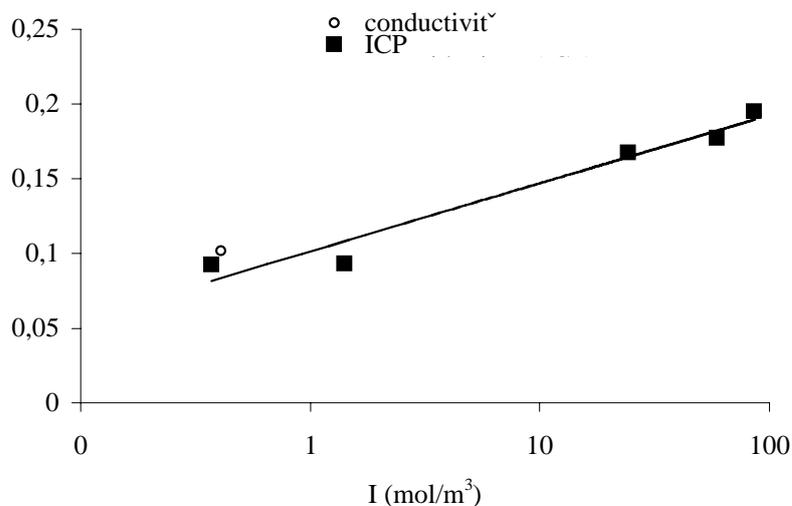


Figure 3.9 – Concentration expérimentale d'équilibre de SrMoO₄ en fonction de la force ionique à 25°C.

La Figure 3.9 montre que la concentration d'équilibre du SrMoO₄ varie significativement avec la force ionique due à la présence en solution de NaCl. La courbe de solubilité du SrMoO₄ en fonction de la force ionique suit l'équation suivante $c_{SrMoO_4} = 0,0198 \ln I + 0,1013$ avec un coefficient de régression égal à 0,94.

3.2.1.4. Correction du calcul de la concentration en SrMoO₄

Comme nous l'avons déjà évoqué, les mesures de conductivité expérimentale sont toujours inférieures aux valeurs calculées par la théorie au point initial. Nous avons aussi constaté que les calculs de la

concentration à partir de la conductivité pour les mêmes conditions de précipitation ne conduisent pas à des évolutions de concentration identiques.

De plus le dernier point de concentration, s'il est calculé supposant une concentration en NaCl égale à la concentration résultant des conditions initiales et une concentration en SrMoO₄ égale à la concentration d'équilibre (fonction de T et de I), conduit à une conductivité théorique toujours supérieure à la conductivité expérimentale. Seule une « disparition » partielle du NaCl en solution permettrait d'obtenir une valeur finale de concentration en SrMoO₄ identique. Mais cela supposerait que le NaCl disparaisse de la solution au fur et à mesure de la cristallisation de SrMoO₄.

De façon à introduire une correction des conductivités mesurées dans le calcul de la concentration, nous avons établi un modèle basé sur les hypothèses suivantes :

- le premier point de la courbe de conductivité (t=0) correspond à une concentration en NaCl double de celle du SrMoO₄ en raison des conditions initiales,
- le dernier point est calculé en supposant que l'équilibre de solubilité à la température et force ionique considérées est atteint. Ceci permet de calculer les concentrations en SrMoO₄ et de NaCl à partir de la conductivité mesurée et de l'équation d'équilibre L-S. Le système de deux équations à deux inconnues à résoudre est le suivant :

$$-C_{eq}^{SrMoO_4} = f(I) = f(C_{eq}^{SrMoO_4}, C_{final}^{NaCl}) \quad - \Lambda_{exp,final} = f(C_{eq}^{SrMoO_4}, C_{final}^{NaCl})$$

- les points intermédiaires sont déterminés en supposant une disparition progressive du NaCl et proportionnelle à la variation de la concentration en SrMoO₄ solide, laquelle varie de la valeur 0 à t=0 au complément de la solubilité par rapport à la valeur initiale de molybdate en solution à t infini. Pour cela, à chaque instant on suppose que la variation de la concentration de NaCl en solution est égale à un facteur f constant près à la variation de concentration du SrMoO₄ en solution. Le facteur f est égal à $f = \frac{(C_{NaCl}^{initial} - C_{NaCl}^{final})}{(C_{SrMoO_4}^{initial} - C_{SrMoO_4}^{final})}$.

Les résultats obtenus avec ce modèle pour les deux essais de précipitation de la Figure 3.5 sont cohérents et les expériences deviennent alors reproductibles (Figure 3.10).

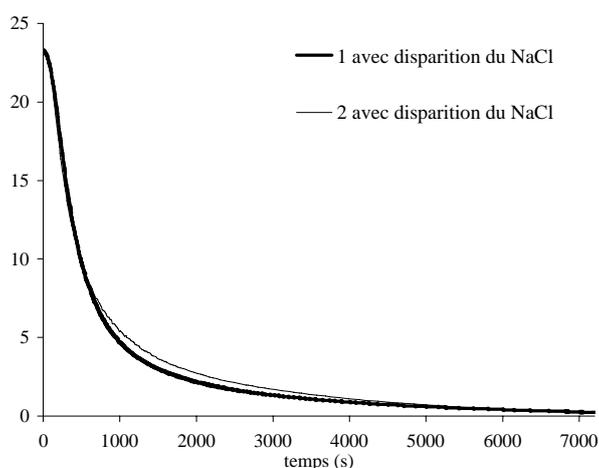


Figure 3.10 – Evolution de la concentration au cours du temps pour deux répétitions de la même précipitation (25mol.m⁻³, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT, 25°C) en considérant la « disparition » d'une partie du NaCl.

La Figure 3.10 présente les évolutions de la concentration pour la même précipitation mais le calcul des concentrations a été réalisé en considérant l'hypothèse de « disparition » partielle du NaCl. On observe que les deux courbes sont superposées ce qui confirme la reproductibilité des expériences. La diminution de la concentration du NaCl en solution au cours de la précipitation pour l'expérience 1 est égale à 23 mol.m^{-3} et pour l'expérience 2 égal à $1,4 \text{ mol.m}^{-3}$ pour une même concentration initiale en NaCl de 50 mol.m^{-3} . La reproductibilité sera traitée en détail dans le sous-chapitre 3.3.1.

Cette différence observée expérimentalement pourrait être consécutive à l'encrassement aléatoire de la sonde et à la diminution de concentration du chlorure de sodium dans la solution, due à son adsorption sur le SrMoO_4 ainsi que sur les parois de la cuve et l'agitateur. L'encrassement de la sonde diminuerait la surface active des électrodes et la distance entre les électrodes et donc la conductivité [42].

3.2.2. Analyses de la phase solide

La phase solide obtenue après filtration de la suspension et séchage en étuve à 40°C (sous et sans vide) a été analysée par granulométrie laser (Malvern : Master Sizer 2000), par DRX, par BET, par porosimétrie mercure et observée au MEB (JEOL, JSM-6500F) et au MEBE (Phillips, FEG XL30).

Le potentiel zeta du SrMoO_4 a été déterminée expérimentalement égale à $10 \pm 6 \text{ mV}$ avec un appareil Malvern Zetasizer 3000HSA, pour des particules synthétisées à forte concentration initiale (200 mol.m^{-3}) après 2 min de précipitation. Celle-ci a été arrêtée par dilution. Il est à noter que le potentiel zeta des particules synthétisées à plus faible concentration initiale n'a pas pu être mesuré étant donné leur taille élevée (supérieure à $5 \mu\text{m}$).

L'influence du séchage en étuve a été évaluée par microscopie électronique et les résultats ont montré qu'il n'y a pas d'effet du séchage sur la structure des agglomérats (voir 2.2.2.5).

La poudre de SrMoO_4 a aussi été analysée par TEM, mais sans succès en raison de l'épaisseur trop importante des grains.

3.2.2.1. Granulométrie laser

L'appareil utilisé est un granulomètre laser de la marque Malvern modèle Master Sizer 2000.

La granulométrie laser est une méthode d'analyse des poudres en suspension ou en voie sèche qui donne le pourcentage en volume de particules ayant une certaine taille. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour des particules avec une taille comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ et 2 mm suivant les caractéristiques de l'appareil. Le résultat de cette analyse est un histogramme qui donne la fraction volumique de particules pour différentes classes de taille.

Cette méthode utilise comme source de lumière un laser avec deux faisceaux monochromatiques un à $\lambda = 600$ nm (lumière bleue) et un autre à $\lambda = 400$ nm (lumière rouge) et qui traverse l'échantillon. L'échantillon circule dans un circuit fermé par pompage. La vitesse de pompage utilisée a été fixée après plusieurs essais à 2800 min^{-1} . La lumière diffusée et dispersée par l'échantillon est interprétée grâce à la théorie de Mie, en représentant les particules par des sphères. Cette méthode nécessite l'indice de réfraction de la poudre et celui du milieu. SrMoO_4 a un indice de réfraction égal à 1,91 et la solution-mère, qui contient essentiellement du NaCl, un indice égal à 1,3335 (en fonction de la concentration en NaCl dans le liquide) proche de celui de l'eau à 25°C [43].

Les analyses de la poudre de SrMoO_4 ont été réalisées en suspension par prélèvement d'un échantillon de suspension avec une pipette directement de la cuve de cristallisation et dispersion dans l'échantillonneur de l'appareil. La comparaison des tailles obtenues à partir de la poudre séchée et remise en suspension et à partir de la suspension, nous conduit à travailler directement avec la suspension afin de ne pas modifier la structure (et donc la taille) des agglomérats formés.

Chaque échantillon a été mesuré trois fois avec un intervalle de temps de 10 s et un temps de mesure de 5 s. Un exemple de distribution granulométrique est indiqué sur la Figure 3.11. La reproductibilité de la mesure est excellente.

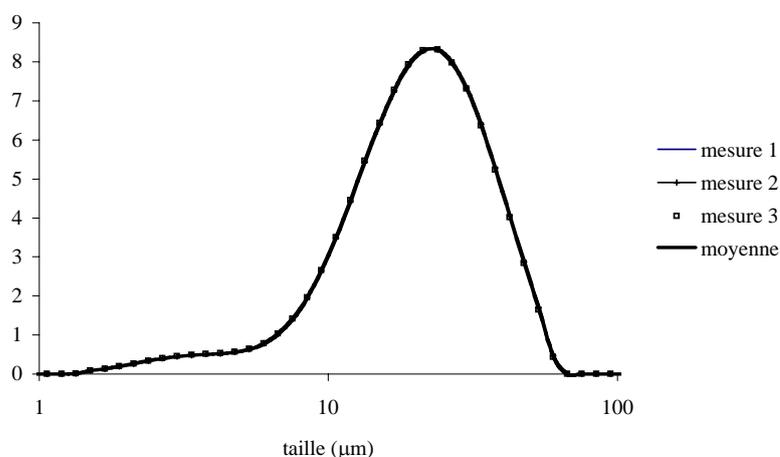


Figure 3.11 – Reproductibilité : exemple d'une distribution granulométrique avec les trois mesures effectuées et la moyenne des trois.

3.2.2.2. Diffraction de rayons X

L'analyse DRX de la poudre de SrMoO_4 a été réalisée avec un diffractomètre Siemens modèle Diffractometer D5000 Kristalloflex. Le domaine des angles analysés va de 15° à 60° avec un pas d'angle égale à $0,02^\circ$ et un pas de temps égale à 3 s.

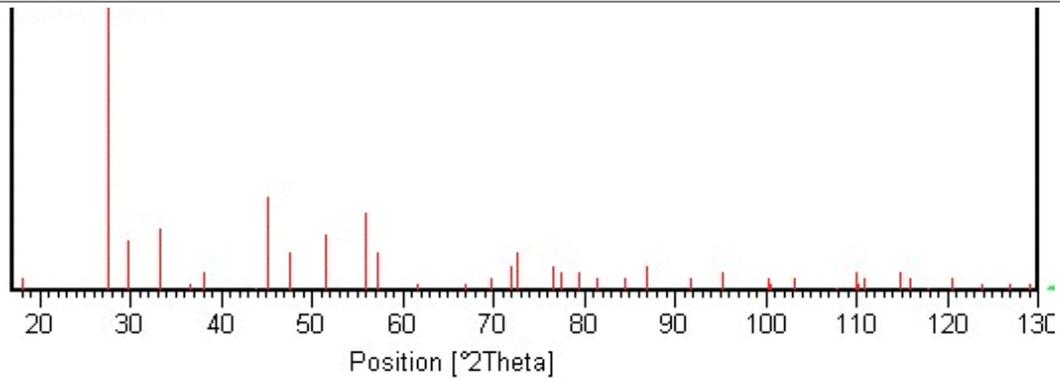


Figure 3.12 - Diagramme RX de référence du SrMoO₄.

La diffraction de rayons X permet de déterminer les paramètres de maille d'une structure cristalline en utilisant la loi de Bragg.

L'échantillon est balayé avec un faisceau de RX de longueur d'onde 1,54 Å. Les différentes directions de diffraction et la densité diffractée résultent dans un spectre dont les pics (position et forme) sont fonction de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille.

Le diagramme obtenu pour chaque échantillon nous a permis de vérifier que nous synthétisons toujours la même structure cristalline.

La loi de Scherrer (Eq.3.14) a permis le calcul de la taille D_c des cristallites (domaines cohérents) à partir de la largeur du pic le plus intense du spectre de RX obtenu ; K_F est le facteur de forme égal à 0,9, λ la longueur d'onde égale à 1,54Å, θ' est l'angle de diffraction et FWHM la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

$$D_c = \frac{K_F \lambda}{\cos \theta' . FWHM} \quad (3.14)$$

3.2.2.3. Analyse BET

La surface spécifique a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) avec un appareil Micromeritics modèle ASAP 2000. L'aire spécifique active du SrMoO₄ a été calculée à partir de la courbe d'adsorption du gaz krypton après dégazage du SrMoO₄ pendant 24 h à 30°C.

À titre d'exemple, la Figure 3.13 montre une courbe d'adsorption et désorption de gaz Krypton par la poudre de SrMoO₄.

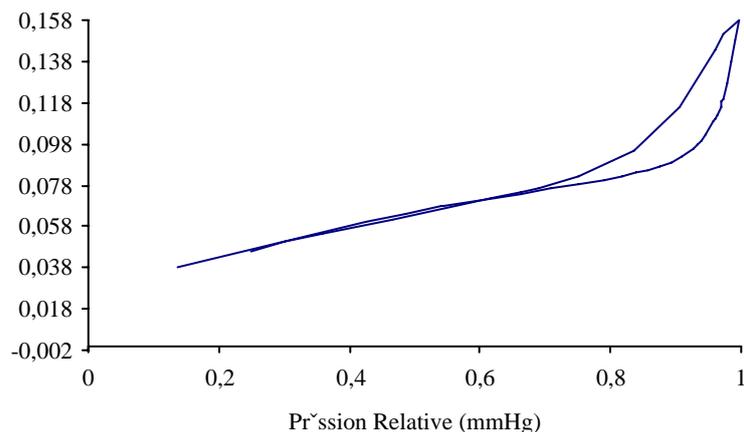


Figure 3.13 – Courbe d’adsorption et de désorption du gaz krypton sur le SrMoO₄.

L’analyse BET donne accès à la surface spécifique (m²/g).

3.2.2.4. Porosimétrie Mercure

La mesure de la porosité de la poudre a été effectuée à l’aide d’un porosimètre à mercure de la marque Micromeritics modèle AutoPore IV.

La Figure 3.14 montre un exemple de l’intrusion V (ml/g) et de l’intrusion différentielle dV/dL (ml/g/nm) du mercure dans l’échantillon de SrMoO₄ en fonction du diamètre des pores.

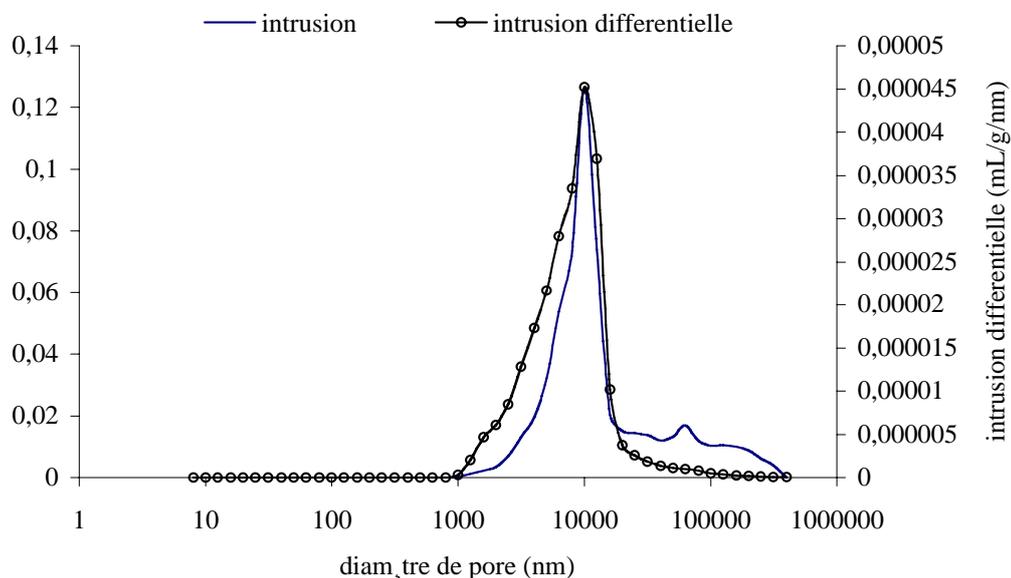


Figure 3.14 – Intrusion du mercure dans l’échantillon en fonction du diamètre de pore.

La courbe d’intrusion (Figure 3.14) présente deux pics, un vers 10 µm très intense et un autre plus petit vers 60 µm. Chaque pic correspond à une population de pores de diamètre 10 µm et 60 µm. La courbe d’intrusion différentielle présente seulement un pic plus intense correspondant à la population de pores de

diamètre 10 μm . Dans le cas de la poudre de SrMoO_4 , les pores de diamètre supérieur à 20 μm peuvent être considérés comme ceux du lit de poudre et ceux inférieures à 20 μm peuvent être attribués aux agglomérats.

L'analyse de l'intrusion du mercure permet aussi d'avoir les diamètres moyens de pore en volume et la porosité.

3.2.2.5. Microscopie Electronique à Balayage

La poudre de SrMoO_4 a été analysée par Microscope Electronique à Balayage (JEOL-JSM-6500F) de façon à identifier les agglomérats et les différents niveaux d'agglomération.

L'influence de la température de séchage de la poudre de SrMoO_4 sur la morphologie des agglomérats a été étudiée à partir des photos MEB du même échantillon de poudre séché à température ambiante et dans une étuve à 40°C.

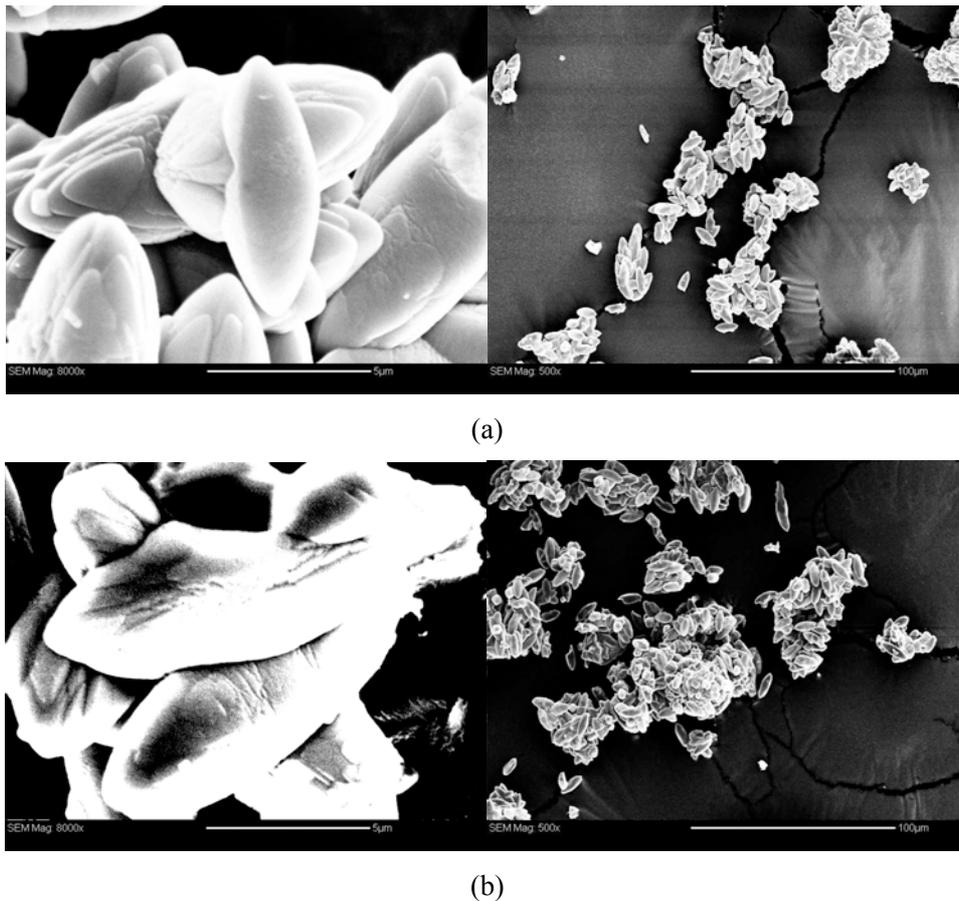


Figure 3.15 – Photos MEB de la poudre de SrMoO_4 d'un même échantillon séché à température ambiante (20°C) (a) et à 40°C (b).

Les photos MEB de la Figure 3.15 montrent que les structures des fuseaux et des agglomérats de fuseaux obtenus sont similaires pour les deux poudres séchées à différentes températures.

Les distributions de taille de particules de la poudre séchée à température ambiante et à 40°C et de la poudre en suspension dans le milieu de synthèse sont montrées dans la Figure 3.16.

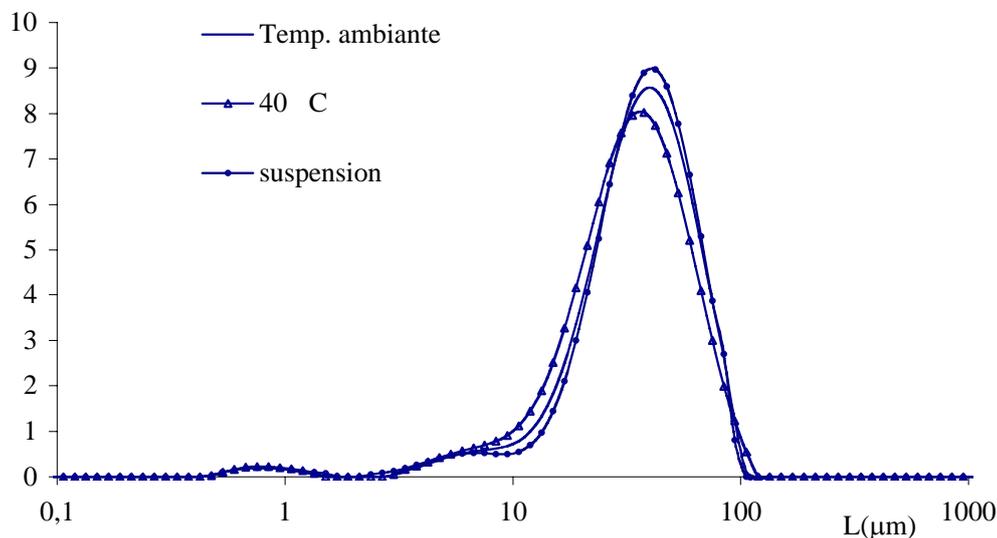


Figure 3.16 - Distributions granulométriques de la poudre de SrMoO₄ d'un même échantillon séché à température ambiante et à 40°C et de la poudre en suspension dans le milieu de synthèse.

La Figure 3.16 montre que les trois distributions sont équivalentes malgré les faibles différences des % volumiques observées entre 10 et 100 µm (<1% dans chaque classe).

Les résultats des photos MEB et des distributions granulométriques montrent qu'il n'existe pratiquement pas d'influence de la température de séchage de la poudre de SrMoO₄ sur la structure et taille des agglomérats obtenus.

Dans les précipitations réalisées lors de l'étude paramétrique du SrMoO₄, la poudre a donc été séchée à 40°C avant observation au MEB.

3.3. Essais préliminaires

La mise au point du dispositif expérimental a été suivie d'un ensemble d'essais préliminaires réalisés de façon à déterminer la viabilité expérimentale de la précipitation du SrMoO₄.

Cette étude préliminaire a inclus l'évaluation de la reproductibilité des expériences de précipitation et de l'influence des effets de micro-mélange sur la structure et la taille des agglomérats obtenus.

3.3.1. Reproductibilité

La reproductibilité des précipitations du molybdate de strontium a été évaluée en prenant un ensemble de paramètres opératoires constants (concentration, température, mobile d'agitation, vitesse d'agitation) et en réalisant trois fois la précipitation avec les mêmes paramètres opératoires. Les conditions de précipitation choisies sont : concentration initiale en SrMoO_4 après mélange égale à 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT avec une vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} et une température de 25°C . Les résultats des analyses des phases liquide et solide, obtenus pour chacune des trois précipitations ont été comparés et sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.3.1.1. Analyse de la phase liquide

La conductivité a été enregistrée pendant la précipitation. L'évolution de la concentration a été calculée à partir de la conductivité (cf. 3.2.1.4). Les profils de concentration obtenus pour chacune des trois précipitations sont présentés dans la Figure 3.17 ainsi que la moyenne.

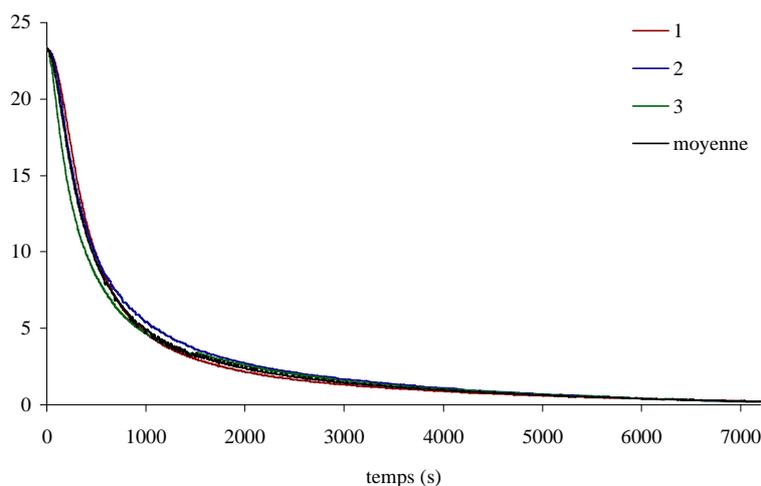


Figure 3.17 – Evolution de la concentration au cours du temps (25 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}) en considérant la « disparition » d'une partie du NaCl.

La comparaison des évolutions de la concentration au cours du temps pour le même ensemble de conditions de synthèse permet de conclure que la précipitation semble reproductible avec une erreur relative maximale de 15% observé en fin de précipitation.

Les précipitations réalisées pendant l'étude paramétrique ont été répétées au moins trois fois pour chaque ensemble de valeurs des paramètres. Les résultats de concentration présentés par la suite sont la moyenne de toutes les courbes d'évolution de concentration obtenue.

3.3.1.2. Analyse de la phase solide

Les résultats de distribution granulométrique obtenus pour chacune des précipitations 1, 2 et 3 sont montrées sur la Figure 3.18 ainsi que la moyenne des distributions et l'erreur.

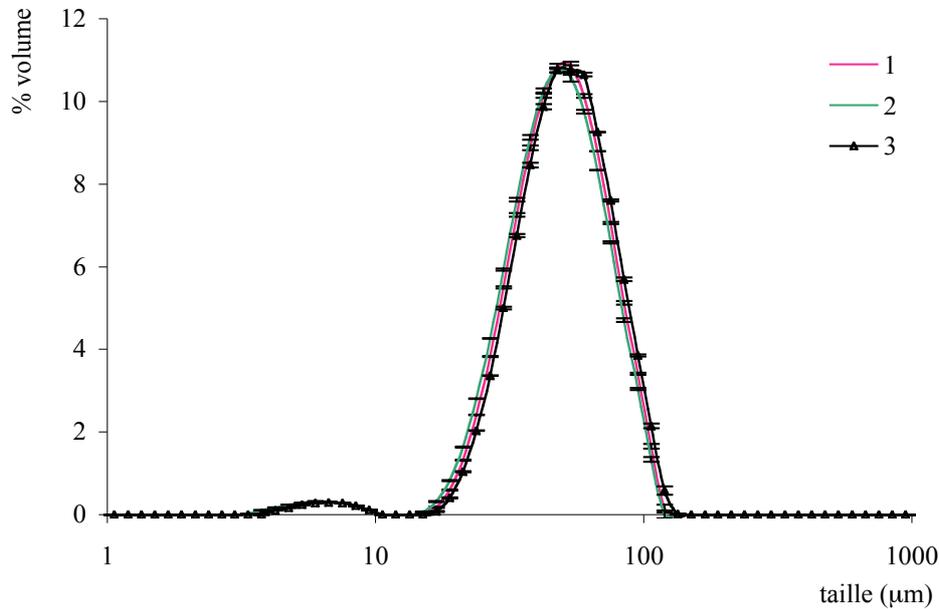


Figure 3.18 – Distributions granulométriques et leur moyenne et erreur (25 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}).

Les trois distributions sont semblables. L'erreur maximale observée pour les classes de taille les plus représentatives est égale à 1%.

La poudre obtenue après filtration et séchage a été observée au microscope électronique à balayage. La Figure 3.19 présente une photo pour chacune des précipitations.

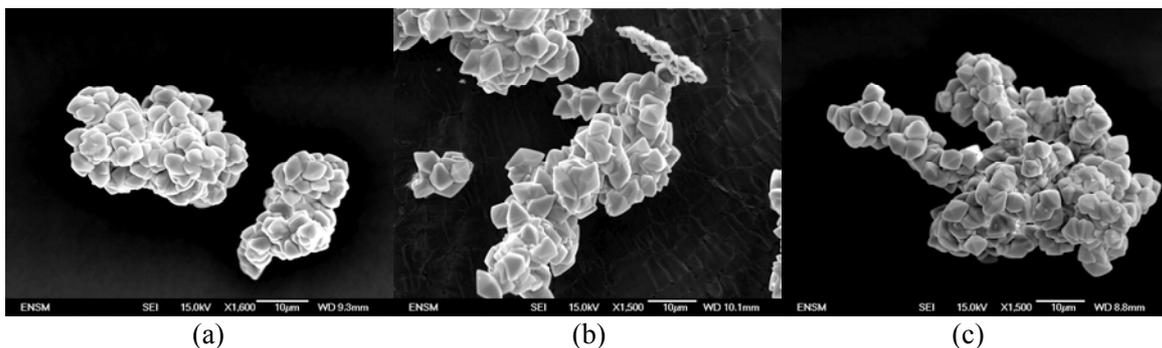


Figure 3.19 - Photos MEB des poudres obtenues avec les mêmes conditions de synthèse : précipitation (a) 1 (b) 2 et (c) 3 (8 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}).

Les photos montrent des agglomérats très compacts de taille environ $30 \mu\text{m}$ composés de grains de forme bipyramidale de taille $6 \mu\text{m}$.

3.3.1.3. Conclusion

La précipitation du molybdate de strontium a été évaluée en termes de reproductibilité à partir de trois précipitations réalisées avec les mêmes conditions de température, concentration initiale en SrMoO_4 et vitesse d'agitation pour le même mobile d'agitation.

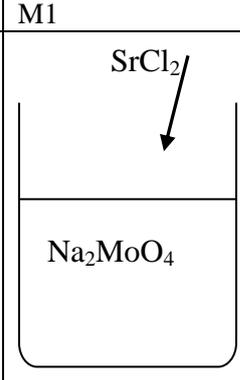
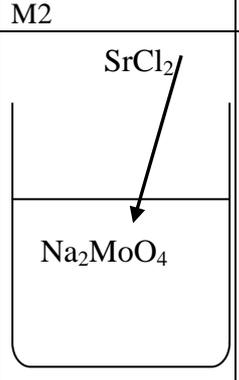
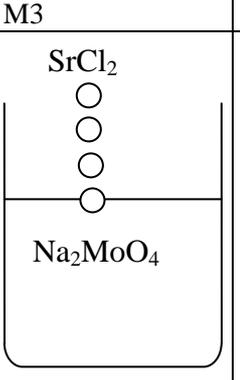
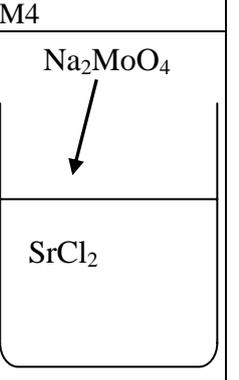
Les résultats obtenus lors des analyses de la phase liquide et de la phase solide ont permis conclure que la précipitation du molybdate de strontium est reproductible.

3.3.2. Évaluation des effets de mélange

L'évaluation des effets du micro mélange sur la structure et la taille des différents degrés d'agglomération a été réalisée pour quatre types différents d'addition du deuxième réactif sur le premier réactif. Ceux-ci seront identifiés par la suite par les références M1, M2, M3 et M4. L'analyse a été basée sur les distributions granulométriques de la suspension obtenue en fin de précipitation et l'observation des photos MEB de la poudre obtenue en fin de précipitation après filtration et séchage à 40°C .

Le Tableau 3.3 montre les quatre modes d'addition du deuxième réactif SrCl_2 dans le premier Na_2MoO_4 et les temps d'addition. Les quatre précipitations ont été réalisées avec les mêmes conditions de concentration initiale après mélange en SrMoO_4 égale à 25 mol.m^{-3} , pour une vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} avec une hélice Mixel TT et à une température égale à 25°C .

Tableau 3.3–Schéma et descriptif du dispositif expérimental pour chaque type d'addition et temps d'addition respectif.

Essai	M1	M2	M3	M4
Dispositif expérimental				
Temps d'addition	20 s	20 s	1h	20 s
Nom	Jet supérieur de SrCl_2	Jet sous la surface de SrCl_2	goutte à goutte de SrCl_2	Jet supérieur Na_2MoO_4

La comparaison des expériences M1 et M2 est en particulier recommandée par Marcant et David [47] pour savoir si des effets de mélange existent.

3.3.2.1. Analyses de la phase solide

3.3.2.1. Analyses de la phase solide

La Figure 3.20 présente les résultats des observations au MEB des poudres obtenues en fin de précipitation pour chaque mode d'addition.

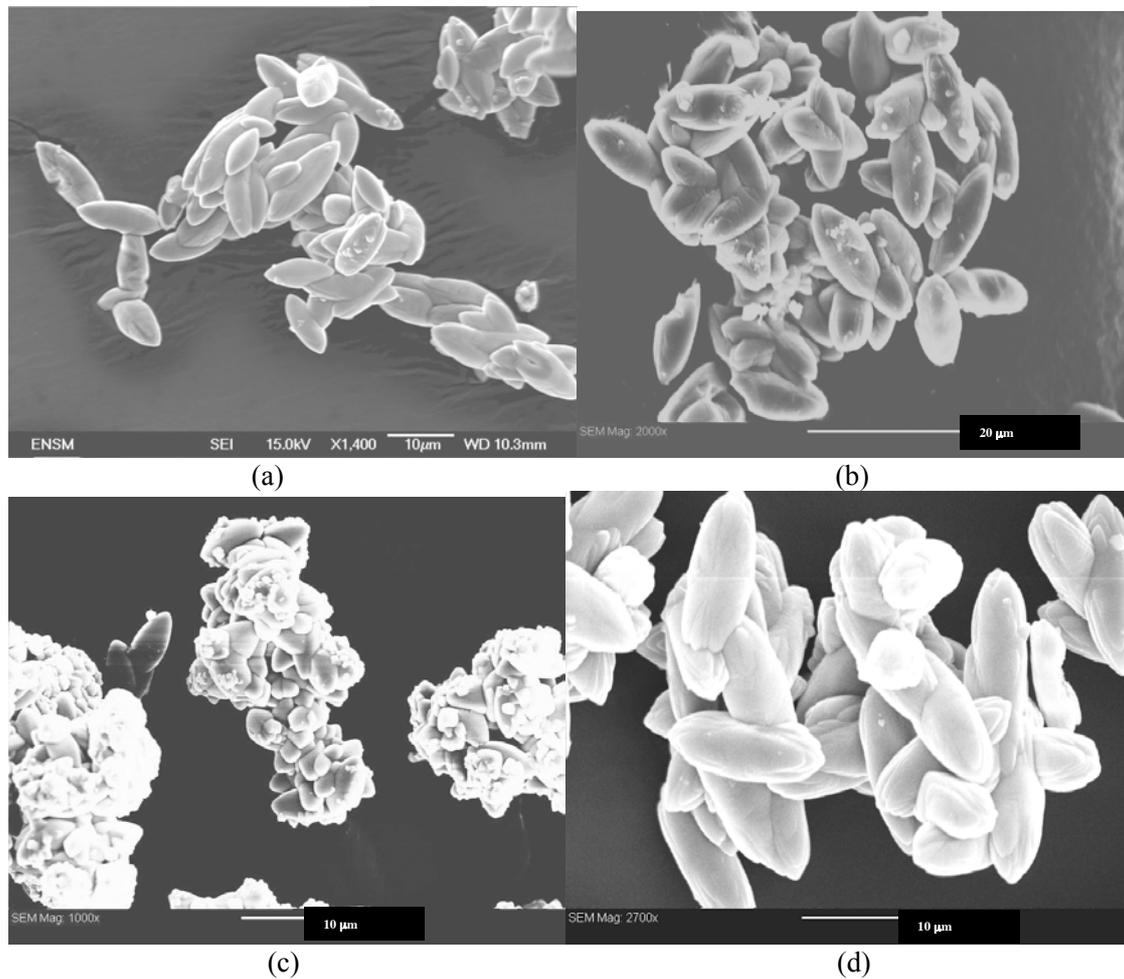


Figure 3.20 - Photos MEB de la poudre obtenue en fin de précipitation avec différents types d'addition des réactifs : (a) M1, (b) M2, (c) M3 et (d) M4.

L'observation des photos MEB des types d'addition M1, M2 et M4 permettent d'affirmer : il n'y a pas d'effet manifeste du mode d'addition des réactifs sur la forme des particules obtenues. Toutes les photos présentent des structures en forme de fuseaux de taille d'environ 10 μm qui sont agglomérées en agglomérats de taille d'environ 30 μm. La liaison entre les fuseaux semble du même type pour les trois méthodes. Les fuseaux ont une surface striée et irrégulière.

La poudre obtenue à la fin de la précipitation pour l'addition du type M3 ne présente pas d'agglomérats en forme fuseaux (Figure 3.20 (c)), mais des agglomérats de particules en forme de dragée (taille longitudinale inférieure aux fuseaux) de taille égale à 8 μm et présentant une surface lisse. Ces agglomérats ont une taille d'environ 30 μm. Cette différence est le résultat d'un temps d'addition plus long (1h) par rapport aux autres modes d'addition (20 s). La précipitation a été réalisée dans un régime semi-continu alors que le régime discontinu est utilisé pour M1, M2 et M4. En conséquence, la sursaturation

moyenne engendrée dans la cuve en semi-continu est inférieure à la sursaturation moyenne obtenue en régime discontinu.

Les courbes de distribution granulométrique pour les types d'addition M1, M2, M3 et M4 sont représentées dans la Figure 3.21

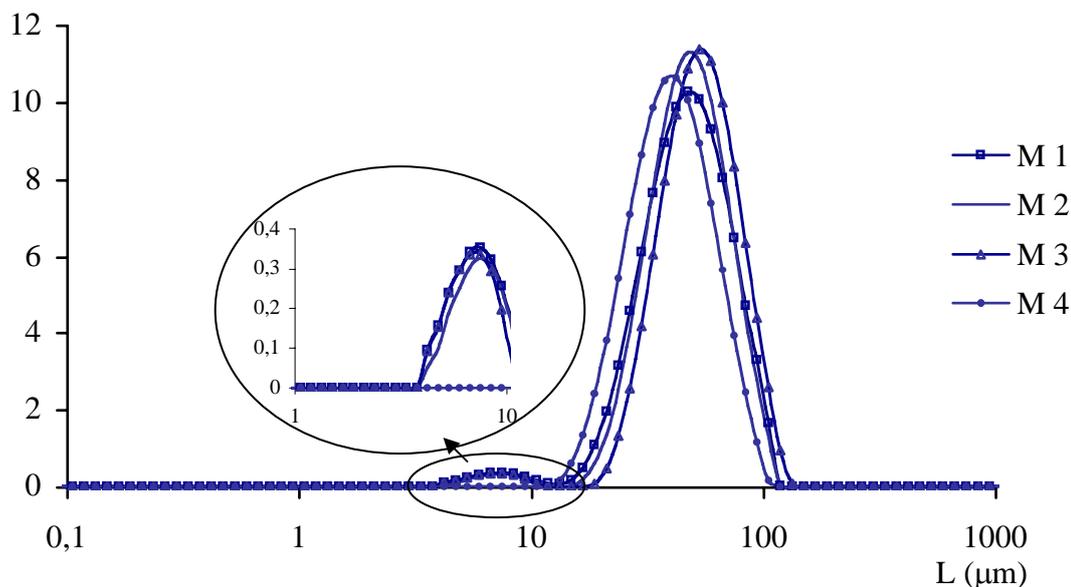


Figure 3.21 - Distribution de taille de particules en fin de précipitation pour les précipitations réalisées avec addition M1, M2, M3 et M4 (25 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , MixelTT).

La Figure 3.21 montre que les distributions de taille de particules ont un profil de distribution granulométrique similaire avec une taille moyenne en volume égale à $47,5 \mu\text{m}$ pour M1 et M2, $53,3 \mu\text{m}$ pour M3 et $42,3 \mu\text{m}$ pour M4.

Les distributions M1 et M2 (cf. Figure 3.21) sont superposables mais l'intensité du pic de M2 est supérieure à celle de M1. La distribution M3 présente un pic qui a le même intervalle de tailles que M1 et M2 mais avec une intensité maximale proche de celle de M2. La faible population observée vers $10 \mu\text{m}$ est probablement un artefact de mesure dû aux faciès asymétrique de nos particules individuelles (fuseaux).

Les distributions granulométriques montrent qu'il ne semble pas exister d'effets importants de micro mélange sur la structure des agglomérats.

3.3.2.2. Conclusion sur l'effet de mélange

Les distributions granulométriques des particules et les photos MEB permettent de conclure que le mode d'addition du deuxième réactif semble ne pas avoir d'influence sur la morphologie et la taille des agglomérats obtenus à la fin de la précipitation. Les effets de mélange sont mineurs.

La précipitation peut donc être réalisée en régime discontinu avec le mode d'addition du deuxième réactif le plus simple, soit celui utilisé dans M1, c'est-à-dire le jet supérieur de SrCl_2 .

Les expériences préliminaires concernant la précipitation du molybdate de strontium sont suffisantes pour valider la réalisation de l'étude paramétrique sur la température, les concentrations initiales et les vitesses d'agitation. La description de cette étude et les résultats obtenus font l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4 Étude Expérimentale

L'installation et la mise au point du dispositif expérimental nécessaire à l'étude expérimentale de la précipitation du molybdate de strontium ont été décrites dans le chapitre 3. La reproductibilité et les effets de micro mélange du système ont aussi été évalués dans ce même chapitre.

L'étude paramétrique de la précipitation du SrMoO_4 a été ensuite réalisée à l'aide du montage expérimental de la Figure 3.4. Les paramètres opératoires à prendre en compte dans l'étude paramétrique de l'agglomération du molybdate de strontium seront :

- le type de mobile d'agitation,
- la vitesse d'agitation,
- la concentration initiale en réactifs,
- la température.

Les profils de concentration et les distributions de taille de particules (DTP) présentés dans la suite sont des profils et des distributions moyens issus d'au moins deux expériences.

4.1 Influence du type de mobile d'agitation et de la vitesse d'agitation

Les influences de la géométrie du mobile d'agitation et de la vitesse d'agitation sur la taille et la structure des agglomérats, et sur l'évolution de la concentration durant la précipitation ont été étudiées. Pour la réalisation de cette étude, nous avons réalisé une précipitation avec une turbine Rushton et une autre avec une hélice Mixel TT dans les conditions suivantes : température égale à 25°C , concentration initiale en SrMoO_4 après mélange égale à 25 mol.m^{-3} et vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} . L'influence de la vitesse d'agitation sur la formation des agglomérats a été étudiée avec l'hélice Mixel TT en faisant varier la vitesse d'agitation entre 200 min^{-1} et 600 min^{-1} , avec une température fixée à 25°C et une concentration initiale en SrMoO_4 après mélange égale à 25 mol.m^{-3} .

4.1.1 Influence du mobile d'agitation

Les résultats des analyses réalisées sur la phase liquide au cours de la précipitation et sur la poudre en fin de précipitation sont montrées dans les paragraphes suivants. À partir de ces résultats, nous avons évalué l'influence du type de mobile d'agitation sur la forme et taille des agglomérats obtenus.

4.1.1.1 Analyse de la phase liquide

La variation au cours du temps de la concentration en SrMoO_4 est présentée sur la Figure 4.1 pour les deux précipitations dans les mêmes conditions de concentration initiale, température et vitesse d'agitation mais avec un mobile d'agitation de géométrie différente.

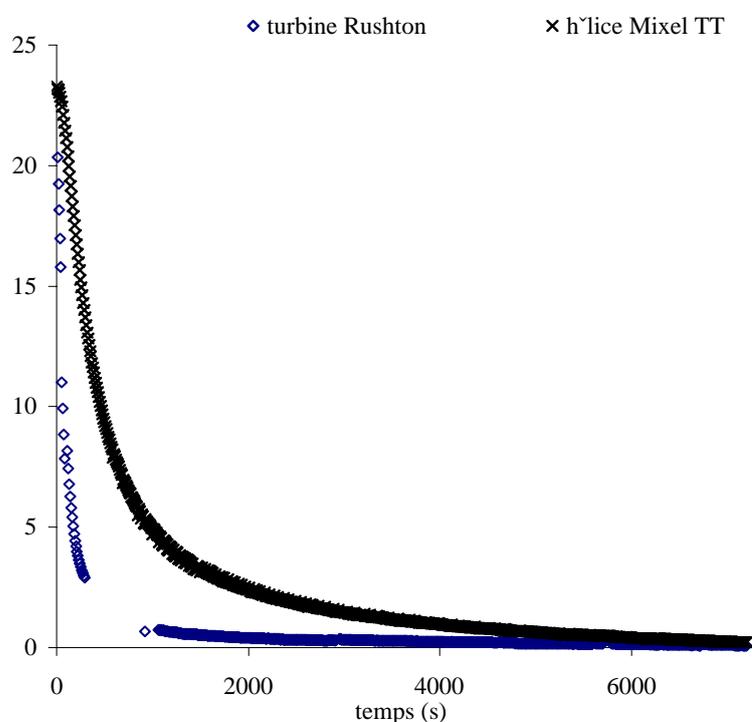


Figure 4.1– Evolution de la concentration au cours de deux synthèses réalisées avec deux mobiles d'agitation de géométrie différente : hélice Mixel TT ($25,3^{\circ}\text{C} \pm 1$) et une turbine Rushton ($26,4^{\circ}\text{C} \pm 0,01$) (conditions de précipitation : $25\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 350min^{-1}).

La Figure 4.1 montre que l'évolution de la concentration en SrMoO_4 est différente pour les deux types de mobile d'agitation. La décroissance plus rapide de la courbe obtenue avec la turbine semble indiquer la présence d'une surface de cristallisation plus importante. Il faut noter qu'à vitesse d'agitation égale, la puissance dissipée par la turbine est supérieure d'un facteur de 10 à celle dissipée par l'hélice.

4.1.1.2 Analyse de la phase solide

La suspension en fin de précipitation a été analysée par granulométrie laser et les résultats obtenus sont les suivants (Figure 4.2).

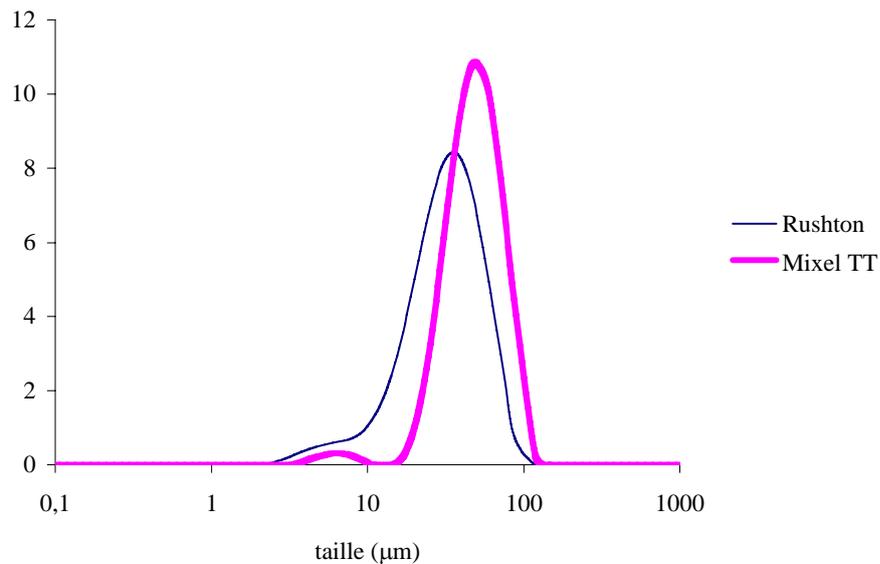


Figure 4.2- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation avec deux géométries de mobile d'agitation différentes (conditions de précipitation : 25°C , 25mol.m^{-3} , 350 min^{-1}).

Les deux distributions granulométriques ne sont pas superposables, mais ont la même allure.

La DTP avec la turbine Rushton a un seul pic intense entre 2 et 100 μm avec un épaulement entre 3 et 10 μm et la DTP de l'hélice Mixel TT présente deux pics séparés dont un moins intense entre 3 et 10 μm (artefact) et un deuxième plus intense entre 15 et 100 μm .

La distribution finale obtenue avec la turbine est décalée vers les tailles les plus faibles.

Les tailles moyennes en volume sont pour la turbine Rushton et pour l'hélice Mixel TT respectivement égales à 38 μm et 53 μm . Les tailles maximales sont respectivement égales à 85 μm et 134 μm .

La Figure 4.3 présente les valeurs de l'échelle de taille de Kolmogoroff pour une turbine Rushton ($N_p=6$) et une hélice Mixel TT ($N_p=0,7$).

Quand la vitesse d'agitation croît la puissance dissipée augmente, ce qui correspond à une diminution de l'échelle de taille de Kolmogoroff.

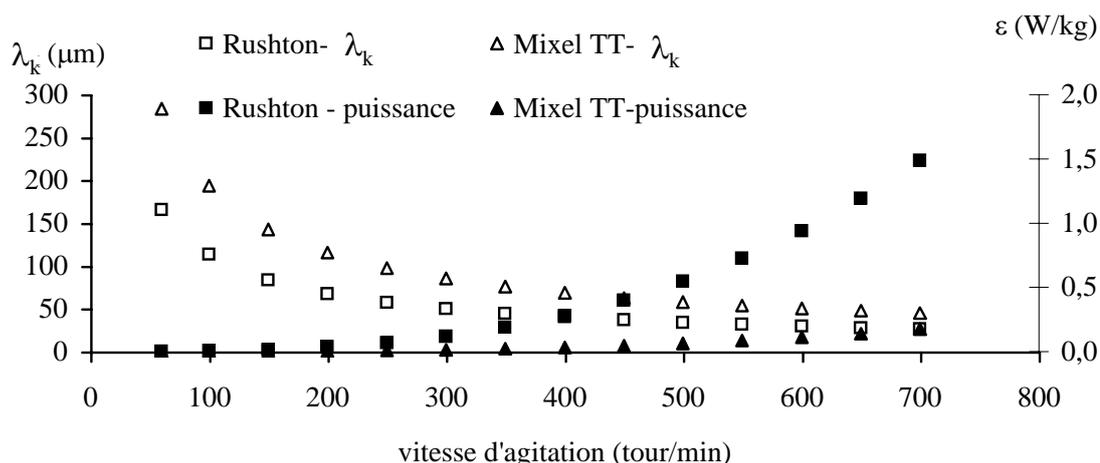


Figure 4.3– Echelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la vitesse d’agitation pour la cuve utilisée dans l’étude paramétrique et pour deux mobiles d’agitation de géométrie différente.

Les tailles maximales des DTP n’ont pas été identifiées en fin de précipitation pendant les observations au MEB. Les tailles maximales observées au MEB correspondent plutôt aux tailles moyennes des DTPs par granulométrie laser comme nous les voyons sur les Figures 4.4 et 4.5. Pour cette raison nous avons choisi de comparer les tailles moyennes et les valeurs de l’échelle de taille de Kolmogoroff afin d’expliquer ce décalage de la DTP et de déterminer le régime de collision-consolidation.

La Figure 4.3 montre que les échelles de taille de Kolmogoroff obtenues avec une hélice sont supérieures à celles obtenues dans le cas d’une turbine Rushton, car la puissance dissipée par la turbine Rushton est très supérieure à celle de l’hélice Mixel TT à même vitesse d’agitation. Pour une vitesse de 350 min^{-1} , λ_K est égal à $44 \mu\text{m}$ pour une turbine Rushton et égale à $76 \mu\text{m}$ pour une hélice Mixel TT. Ceci est en accord avec les tailles moyennes d’agglomérats observées expérimentalement (38 et $53 \mu\text{m}$). Dans notre système le régime de collision-consolidation est donc limité aux régimes Brownien et laminaire.

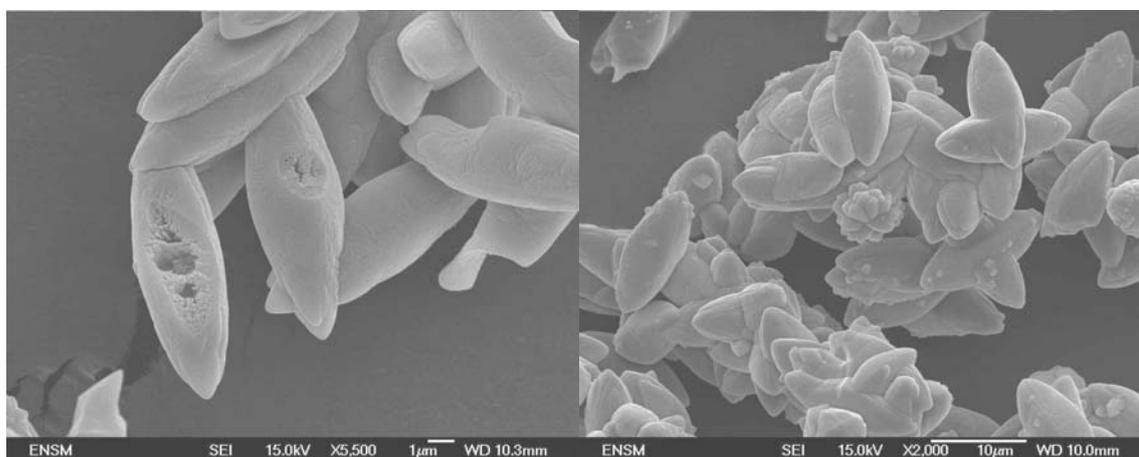


Figure 4.4- Photos MEB du SrMoO_4 en fin de précipitation obtenus à puissance dissipée égale à $0,19 \text{ W/kg}$ avec une turbine Rushton (conditions de précipitation : 350 min^{-1} , 25°C , 25 mol.m^{-3}).

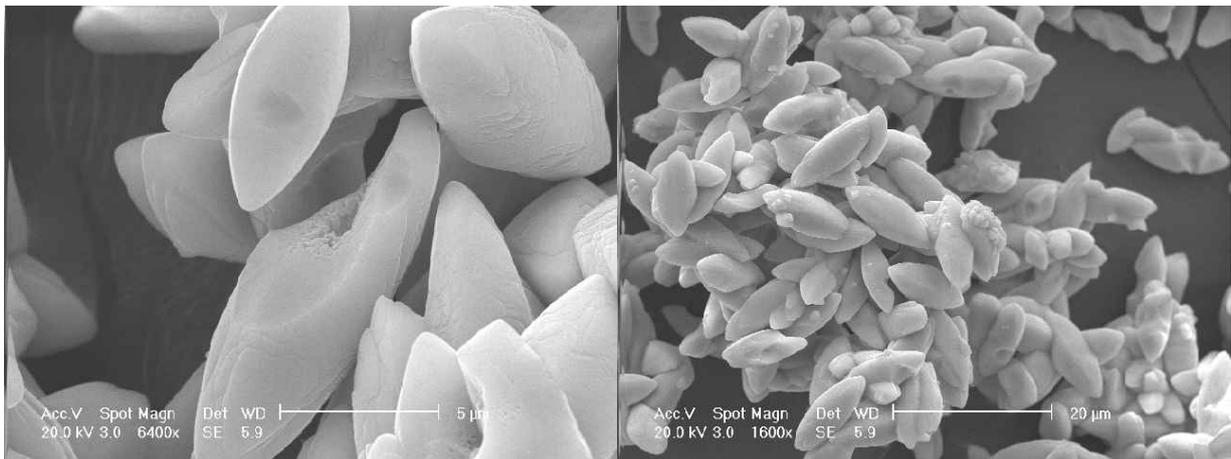


Figure 4.5 - Photos MEB du SrMoO_4 en fin de précipitation obtenus à puissance dissipée égale à $0,022 \text{ W/kg}$ avec une hélice Mixel TT (conditions de précipitation : 350 min^{-1} , 25°C , 25 mol.m^{-3}).

L'observation au MEB des agglomérats obtenus nous permet de conclure qu'il existe peu de différence visible par cette technique entre la taille et la morphologie des fuseaux et des agglomérats obtenus avec une turbine Rushton et une hélice Mixel TT.

Les surfaces spécifiques des poudres obtenues sont égales à environ $0,200 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'hélice Mixel TT et $0,167 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la turbine Rushton à même vitesse d'agitation. L'augmentation de la puissance dissipée augmente la constante d'agglomération ce qui permet l'obtention d'agglomérats moins poreux donc avec une surface spécifique plus faible (Figure 4.6).

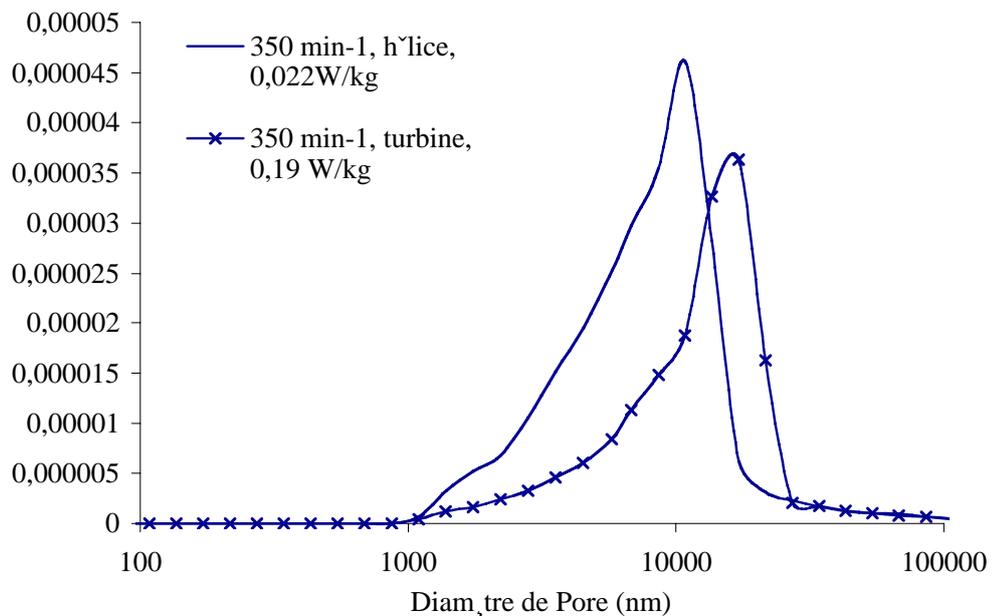


Figure 4.6 – Intrusion différentielle en fonction de la taille de pores à partir de la porosité mercure.

4.1.2 Influence de la vitesse d'agitation

Dans un deuxième temps, l'étude de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur la taille et structure des agglomérats et sur l'évolution de la précipitation a été réalisée avec l'hélice Mixel TT.

Les valeurs de la vitesse d'agitation auxquelles ont été réalisées les précipitations sont : 200, 350, 500 et 600 min^{-1} . Les résultats des analyses de la phase liquide et de la phase solide sont montrés dans les sections suivantes.

4.1.2.1 Analyse de la phase liquide

La concentration en SrMoO_4 a été suivie au cours du temps (Figure 4.7).

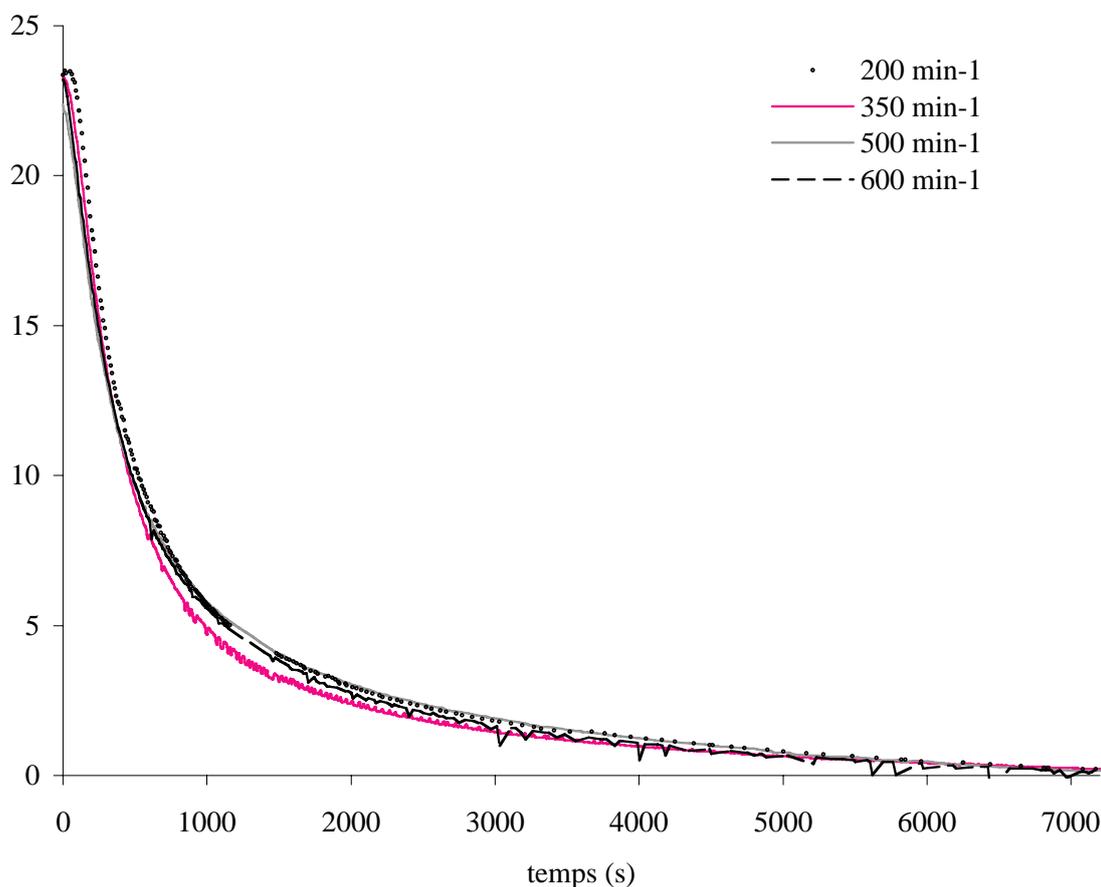


Figure 4.7– Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes vitesses d'agitation (puissances dissipées) : 200 min^{-1} (0,0041 W/kg) ($24,9^{\circ}\text{C} \pm 0,1$), 350 min^{-1} (0,022 W/kg) ($25,3^{\circ}\text{C} \pm 1$), 500 min^{-1} (0,063 W/kg) ($24,8^{\circ}\text{C} \pm 0,1$), 600 min^{-1} (0,11 W/kg) ($25,4^{\circ}\text{C} \pm 0,7$) (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT).

La Figure 4.7 montre que les évolutions de la concentration en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation sont quasiment superposables. La vitesse d'agitation n'a donc que très peu d'influence sur la décroissance de la concentration en SrMoO_4 .

4.1.2.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques obtenues à partir des suspensions après précipitation avec variation de vitesse d'agitation sont montrées dans la Figure 4.8.

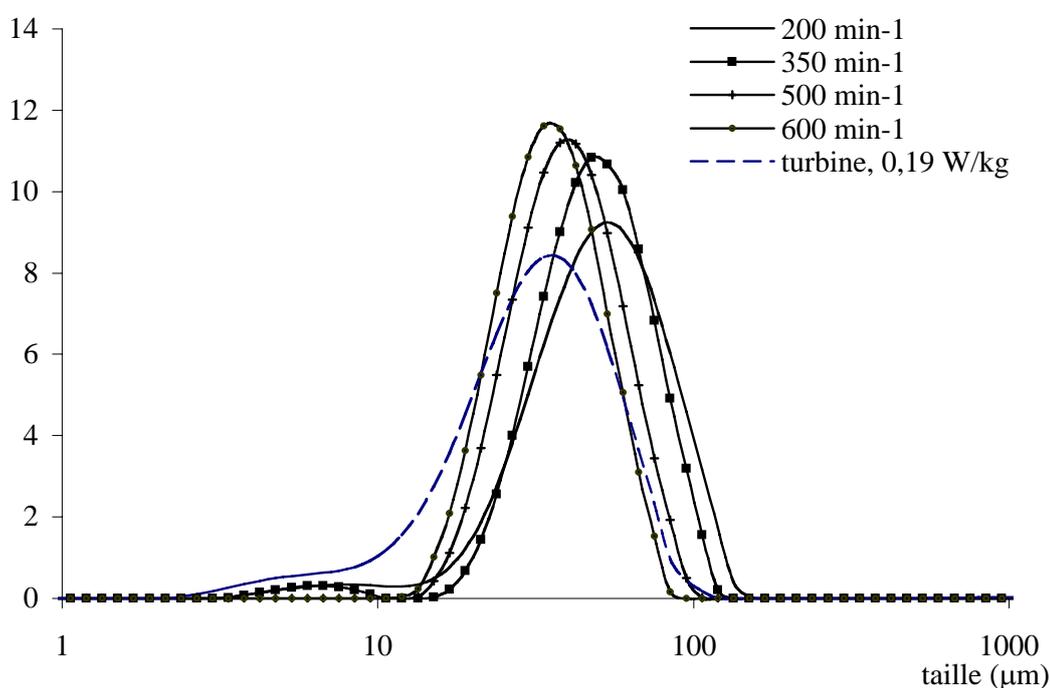


Figure 4.8- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation avec variation de la vitesse d'agitation : 200 min^{-1} ($0,0041 \text{ W/kg}$) ($24,9^\circ\text{C} \pm 0,1$), 350 min^{-1} ($0,022 \text{ W/kg}$) ($25,3^\circ\text{C} \pm 1$), 500 min^{-1} ($0,063 \text{ W/kg}$) ($24,8^\circ\text{C} \pm 0,1$), 600 min^{-1} ($0,11 \text{ W/kg}$) ($25,4^\circ\text{C} \pm 0,7$) (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT) et 350 min^{-1} ($0,19 \text{ W/kg}$) (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , Turbine Rushton)

Les distributions de taille se déplacent vers des tailles plus petites quand la vitesse d'agitation et donc la puissance dissipée augmentent, comme observée auparavant par Söhnel (cf.3.1.2) [40].

L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la formation d'agglomérats plus petits avec une porosité plus importante et une surface spécifique plus grande.

Les DTPs pour les vitesses égales à 200 et 350 min^{-1} présentent un pic intense entre 20 et 120 μm . Les précipitations à 500 et à 600 min^{-1} possèdent un pic intense entre 10 et 100 μm . Les expériences avec une hélice Mixel TT à 600 min^{-1} et avec une Turbine Rushton à 350 min^{-1} présentent environ le même ordre de grandeur de puissance dissipée (0,11 W/kg pour 0,19 W/kg). Les DTPs correspondantes ont le même mode démontrant ainsi que la distribution de taille des agglomérats est fortement influencée par la puissance dissipée. Cependant la distribution avec la turbine Rushton est plus étalée et le pic majoritaire moins intense.

Les photos MEB obtenues à partir de la poudre synthétisée à différentes vitesses d'agitation dans les mêmes conditions de concentration et température sont données dans les Figure 4.9 et Figure 4.10.

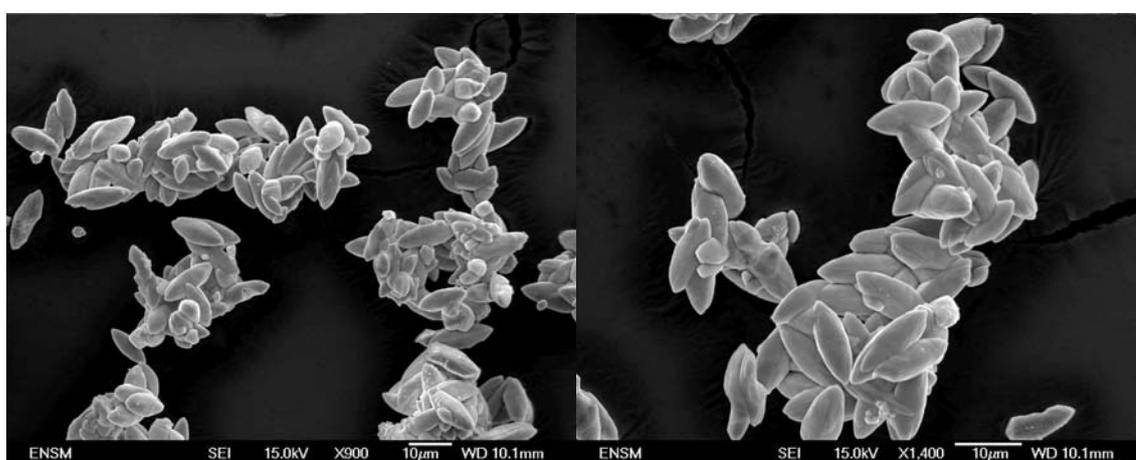


Figure 4.9- Photos MEB du SrMoO_4 en fin de précipitation obtenue à 200 min^{-1} (conditions de précipitation : 25°C, 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT).

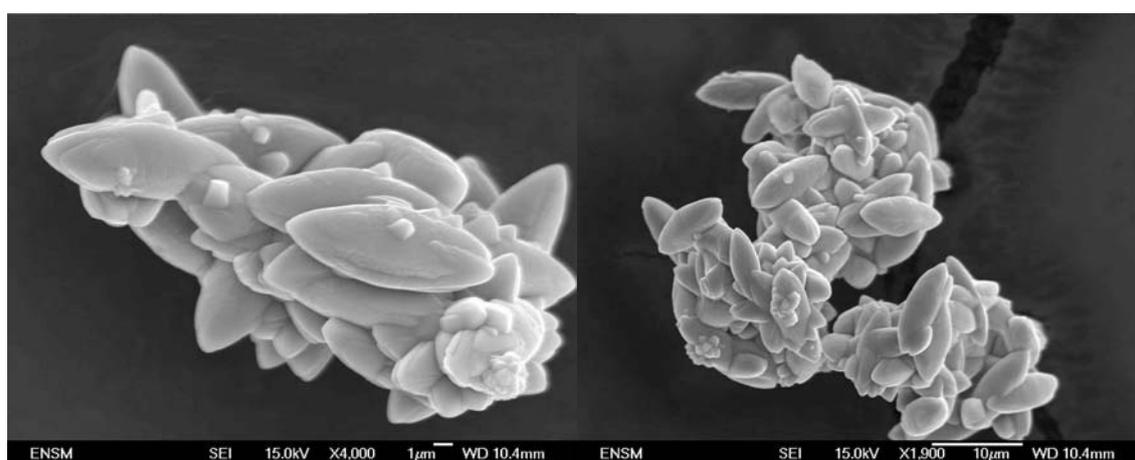


Figure 4.10- Photos MEB du SrMoO_4 en fin de précipitation obtenue à 500 min^{-1} (conditions de précipitation : 25°C, 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT).

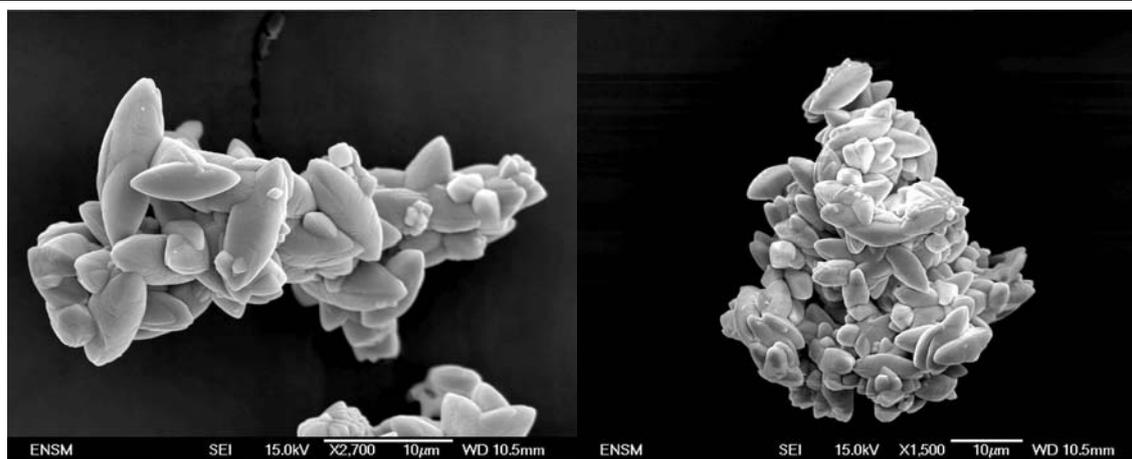


Figure 4.11- Photos MEB du SrMoO_4 en fin de précipitation obtenue à 600 min^{-1} (conditions de précipitation : 25°C , 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT).

Les photos MEB montrent des particules du type fuseau avec une surface striée dont la plus grande taille est comprise entre 8 et $10 \mu\text{m}$ (L). Les agglomérats secondaires ont une taille comprise entre 30 et $60 \mu\text{m}$. Les agglomérats secondaires présentent surtout deux formes, soit longitudinale soit sphérique. Les agglomérats primaires (fuseaux) peuvent être plus ou moins organisés dans les agglomérats secondaires.

Les distributions de taille se déplacent vers des tailles plus petites quand la vitesse d'agitation augmente. Ceci n'est pas observable sur les photos MEB où la taille des agglomérats secondaires semble ne pas être influencée par la vitesse d'agitation, ainsi que la taille et la morphologie des fuseaux (agglomérats primaires).

Le Tableau 4.1 présente les échelles de tailles de Kolmogoroff pour chaque expérience avec une vitesse d'agitation différente ainsi que les valeurs de taille moyenne et taille maximale des DTPs.

Tableau 4.1 – Tailles moyennes et maximales des DTPs et échelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la vitesse d'agitation.

Vit. d'agitation (min^{-1})	Tailles DTP (μm)		λ_K (μm)
	Moyenne	Max	
200	53,3	150	125
350	47,5	133,9	76
500	42,3	106,3	63
600	37,7	94,8	55

Le Tableau 4.1 montre que les tailles moyennes des DTPs sont toujours inférieures aux échelles de taille de Kolmogoroff. Les tailles maximales des DTP ne sont pas toujours observables sur les photos MEB mais présentent la même décroissance en fonction de la vitesse d'agitation; l'échelle de Kolmogoroff est systématiquement entre les deux valeurs relevées sur le DTP ; ceci confirme le rôle-clé de la taille limite

des tourbillons λ_K entre régimes de collision laminaire et turbulent et la limitation du système de collision-consolidation aux régimes Brwnien puis laminaire.

Les poudres de SrMoO_4 ont été analysées par DRX et les diagrammes obtenus confirment que la poudre est constituée seulement de SrMoO_4 . L'équation de Scherrer nous donne accès à une taille moyenne de cristallites de 156 nm avec une incertitude de 40 nm.

À partir des observations MEB, nous avons identifié les paramètres géométriques du fuseau lesquels sont égaux à $L = 12 \mu\text{m}$ et $a = 6 \mu\text{m}$ (Figure 4.12). Ces paramètres géométriques étant fixés, la surface spécifique peut être calculée en considérant des fuseaux non agglomérés. Une valeur théorique de $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ a été trouvée. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par BET. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. La valeur calculée de surface spécifique est en accord avec les résultats expérimentaux, sachant que toute la surface des ellipsoïdes n'est pas disponible. Ceci explique les valeurs expérimentales légèrement inférieures à la valeur calculée.

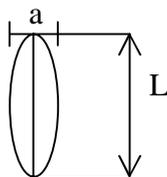


Figure 4.12 – Schéma d'un fuseau et ses dimensions.

Tableau 4.2 - Surface spécifique BET du SrMoO_4 pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

Vit agit (min^{-1})	A_{spec} (m^2/g) expérience
200	0,242 (± 0.003)
350	0,200 (± 0.003)
500	0,182 (± 0.002)
600	0,187 (± 0.002)

Les surfaces spécifiques diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ceci est visible sur les DTP, la largeur de la distribution des tailles décroît lorsque la vitesse d'agitation croît. Les agglomérats obtenus à 500 min^{-1} et 600 min^{-1} sont moins distribués et sans doute plus compacts.

Il faut noter, toutefois, que l'agitation modifie peu la courbe de désaturation (Figure 4.7). Il est donc probable que la croissance des fuseaux n'est pas limitée par le transfert de soluté vers les cristaux.

Les résultats des courbes d'intrusion différentielle pour les poudres obtenues à différentes vitesses d'agitation sont montrés dans la Figure 4.13.

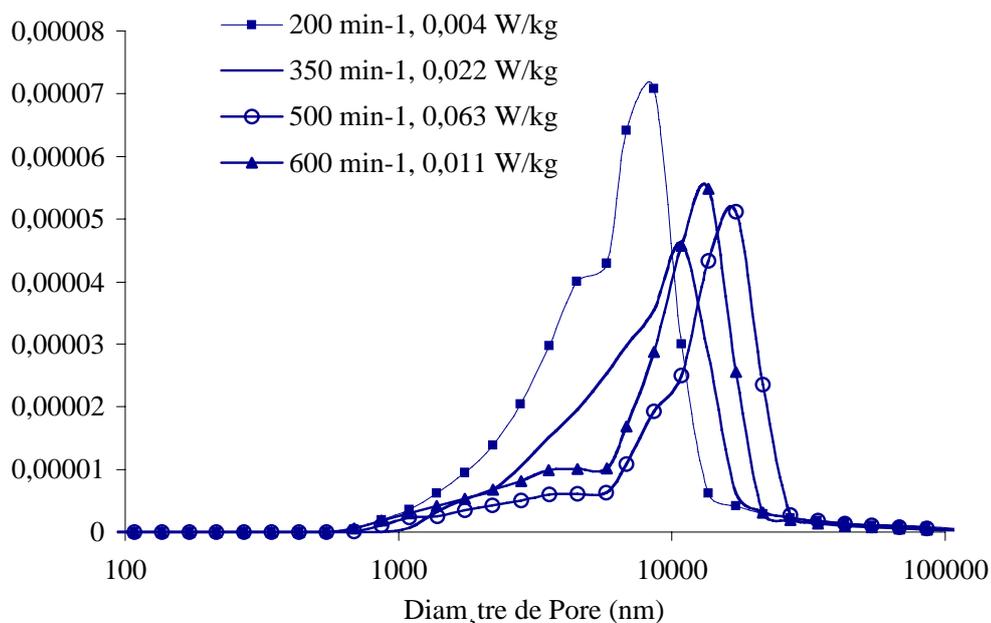


Figure 4.13 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes vitesses d'agitation.

La Figure 4.13 montre qu'il existe un effet de la vitesse d'agitation sur la distribution de pores, l'intrusion différentielle est plus importante quand la vitesse d'agitation devient inférieure à 500 min^{-1} pour des particules de pores comprises entre 1 et $5 \mu\text{m}$. Ceci pourrait signifier que des agglomérats plus poreux sont formés à des vitesses d'agitation inférieures à 500 min^{-1} . Ce qui est aussi confirmé par des surfaces spécifiques plus importantes à faible vitesse d'agitation.

4.2 Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en SrMoO_4 a été étudié à une température de 25°C et une vitesse d'agitation constante de 350 min^{-1} avec une hélice Mixel TT. Les concentrations initiales en SrMoO_4 étudiées sont : $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$, 4 mol.m^{-3} , 8 mol.m^{-3} , 9 mol.m^{-3} , 10 mol.m^{-3} , $12,5 \text{ mol.m}^{-3}$, 25 mol.m^{-3} , 50 mol.m^{-3} et 100 mol.m^{-3} .

Les résultats d'analyse des phases liquide et solide sont montrés dans les sections suivantes.

4.2.1 Analyse de la phase liquide

L'évolution de la concentration au cours du temps a été calculée à partir des mesures de conductivité (cf. 3.2.1.4). Les courbes d'évolution de la concentration sont données dans la Figure 4.14.

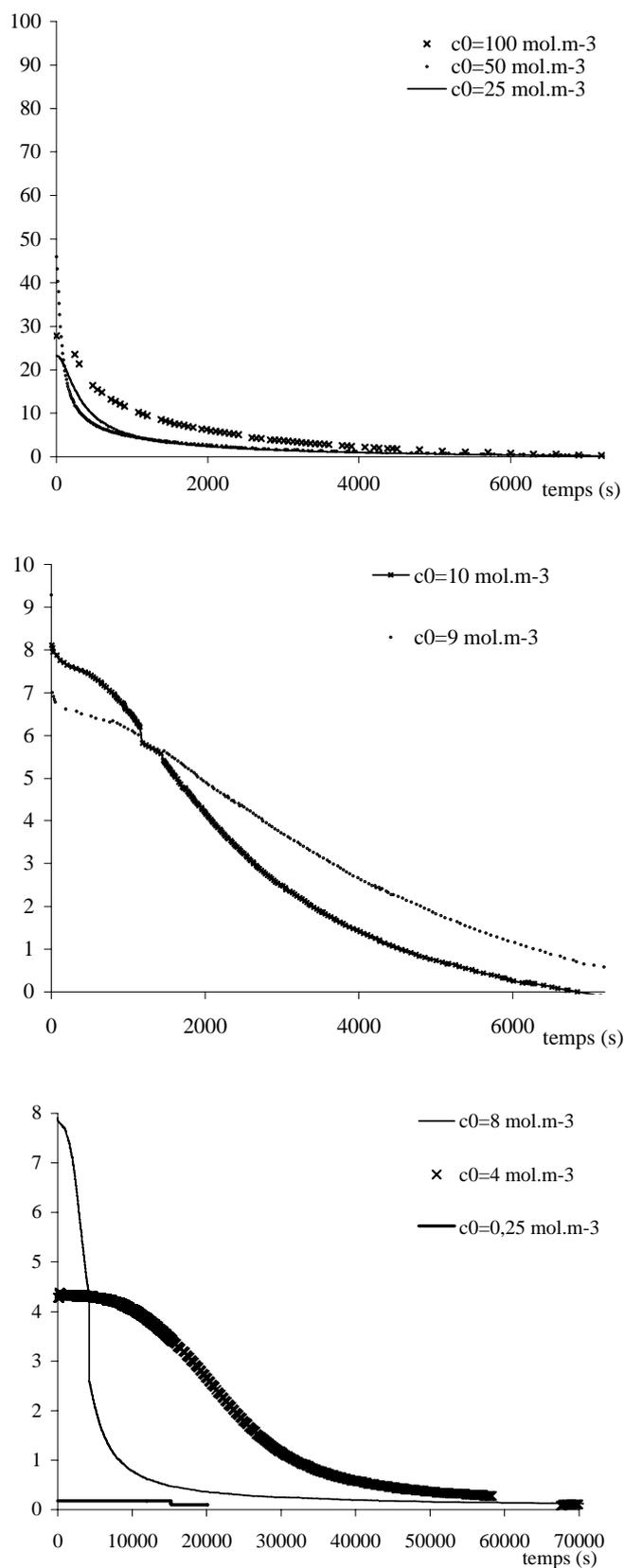


Figure 4.14 - Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes concentrations initiales C_0 :
 $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$ ($26,5^\circ\text{C} \pm 0,1$), 4 mol.m^{-3} ($26,4^\circ$), 8 mol.m^{-3} ($24,7^\circ\text{C} \pm 1,9$), 9 mol.m^{-3} ($23,3^\circ\text{C}$), 10 mol.m^{-3} ($23,4^\circ\text{C}$), $12,5 \text{ mol.m}^{-3}$ ($26,2^\circ\text{C}$), 25 mol.m^{-3} ($25,3^\circ\text{C} \pm 1$), 50 mol.m^{-3} ($26,5^\circ\text{C} \pm 2$), 100 mol.m^{-3} ($23,4^\circ\text{C}$)
 (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Le temps d'induction de la précipitation du SrMoO_4 diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Il varie entre 0 et 4000 s à 4 mol.m^{-3} (deux expériences). Un temps d'induction supérieur à 20000s est nécessaire à l'expérience $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$.

Les concentrations initiales mesurées sont inférieures aux concentrations initiales théoriques (issues de la pesée). Ceci est dû au délai de prise de la mesure de conductivité ($>20\text{s}$). Cette différence augmente avec l'augmentation de C_0 . Pour cette raison, le point 0 à 100 mol.m^{-3} n'est pas reporté. Pour une concentration de $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$, nous n'observons pas de diminution de concentration. Ceci est dû au fait que la sursaturation est trop faible de l'ordre de 2,1.

Les graphes de la Figure 4.14 montrent que la variation de la concentration pour les concentrations initiales inférieures à 10 mol.m^{-3} est très faible au cours de la précipitation. Les concentrations initiales plus élevées conduisent à une chute de concentration plus importante jusqu'à environ 2000 s suivie d'une décroissance beaucoup plus douce jusqu'à la concentration d'équilibre.

4.2.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques de la suspension en fin de précipitation sont présentées sur les Figure 4.15 et Figure 4.16.

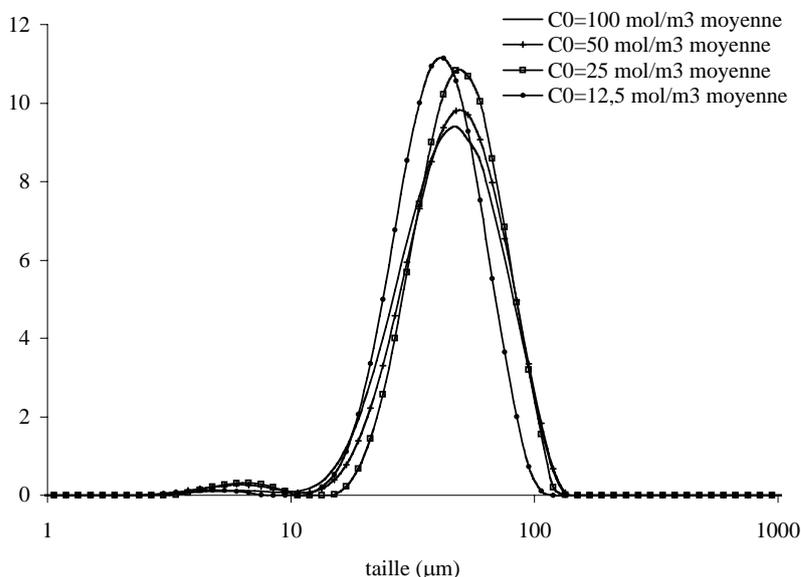


Figure 4.15- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différents C_0 (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

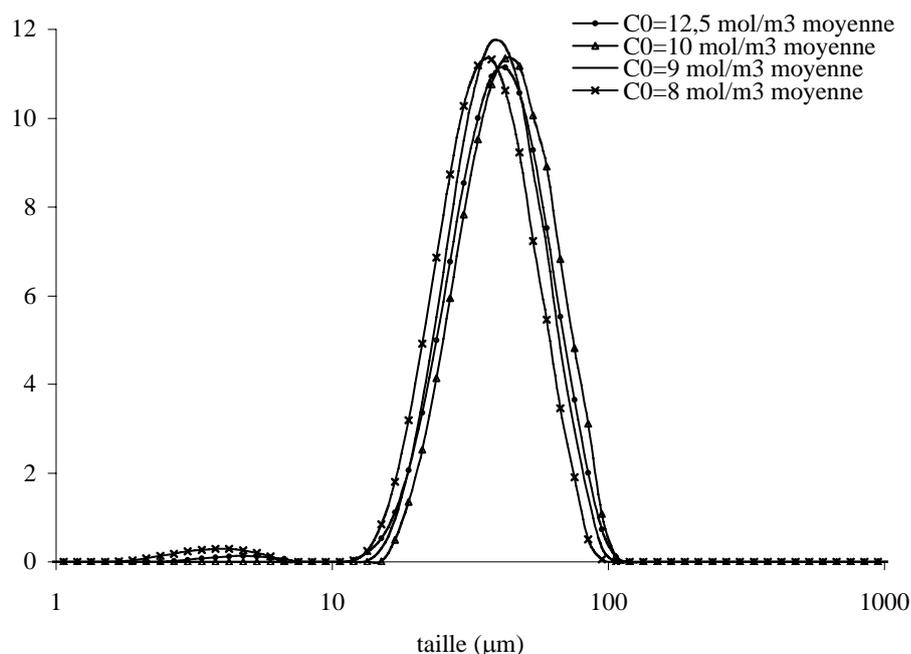


Figure 4.16- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différents C_0 (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Les distributions de taille de particules ont un pic très intense entre 10 et 100 μm et une population entre 1 et 10 μm . Celui-ci correspond à un artefact de mesure due à la géométrie non symétrique des fuseaux.

L'augmentation de la concentration initiale augmente légèrement la taille moyenne et étale davantage le pic principal.

En dessous de 12 mol.m^{-3} , on ne voit pas vraiment d'influence de la concentration initiale sur les DTPs.

Les DTPs à 4 mol.m^{-3} ne sont pas présentées parce que le pourcentage volumique de particules n'est pas assez élevée.

Les photos MEB des poudres obtenues pour différentes concentrations initiales sont montrées dans les Figures 4.17 à 4.24.

La Figure 4.17 montre des agglomérats à très faible concentration initiale ($C_0 = 4 \text{ mol.m}^{-3}$). Les DTPs de ces agglomérats ne sont pas présentées car la quantité de poudre formée n'est pas suffisante pour avoir une mesure de taille reproductible.

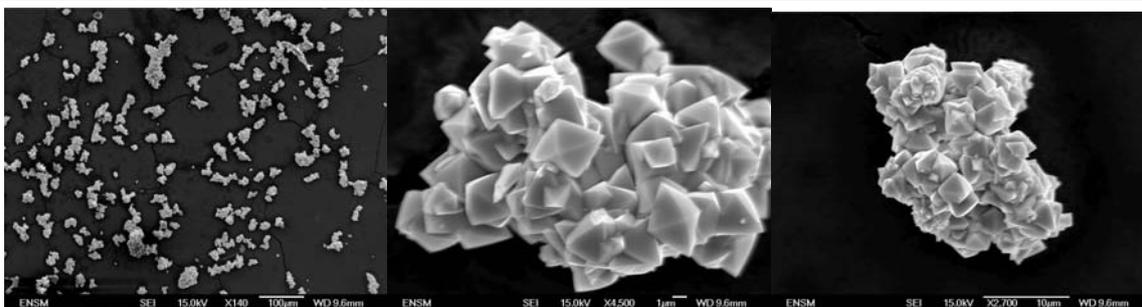


Figure 4.17 - Photo MEB du SrMoO_4 obtenue en fin de précipitation pour C_0 égale à 4 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

À faible concentration initiale, les photos MEB montrent des monocristaux en forme de bipyramides de taille environ $4 \mu\text{m}$, qui, due à la faible sursaturation, grossissent peu et s'agglomèrent peu.

Les agglomérats de bipyramides obtenus sont très compacts et de taille comprise entre 30 et $40 \mu\text{m}$ (Figure 4.17).

La poudre obtenue avec une concentration initiale égale à 8 mol.m^{-3} a aussi été observée au MEB (Figure 4.18).

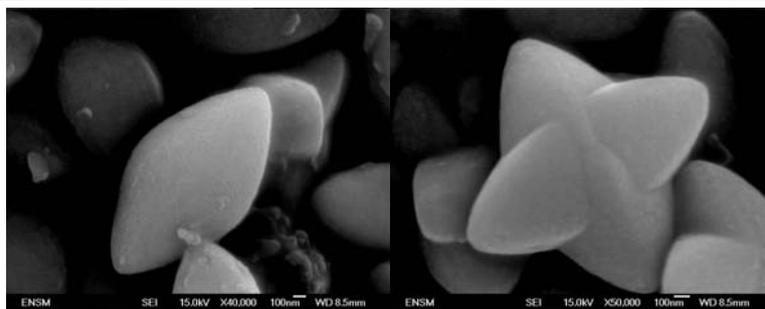


Figure 4.18- Photo MEB du SrMoO_4 obtenue en fin de précipitation pour C_0 égale à 8 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

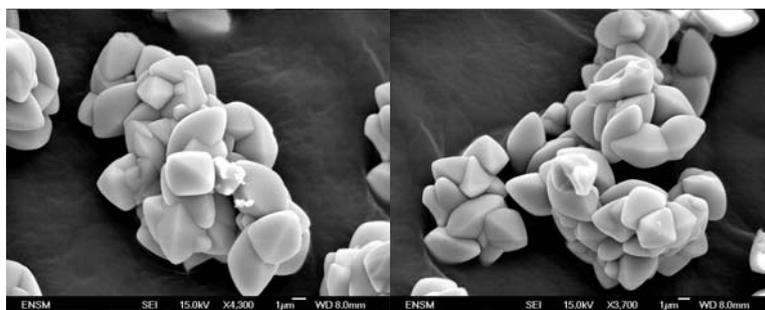
À 8 mol.m^{-3} les monocristaux sont des bipyramides de $5-6 \mu\text{m}$ à surface lisse qui se lient fortement pour former des agglomérats primaires de taille moyenne entre 30 et $60 \mu\text{m}$.

Les trois précipitations à faible concentration présentent le même type de bipyramides. Cependant, celle à 8 mol.m^{-3} présente des bipyramides légèrement plus grosses avec un facettage moins tranché.

Les résultats des photos MEB pour les précipitations avec une concentration initiale égale à 9 et 10 mol.m^{-3} sont montrées sur les figures suivantes.

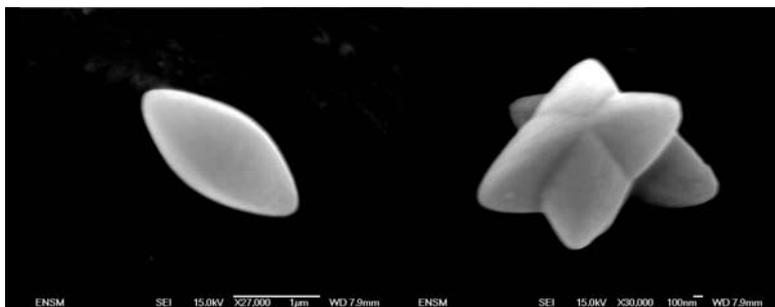


(a)

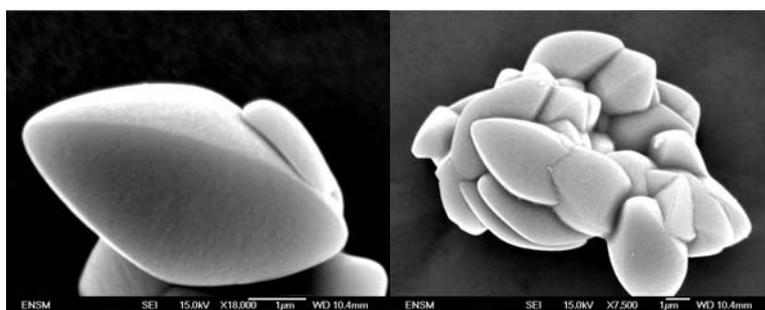


(b)

Figure 4.19- Photos MEB du SrMoO_4 obtenues avec C_0 égale à 9 mol.m^{-3} après a) 10 min et b) 2h de précipitation (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).



(a)



(b)

Figure 4.20 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues avec C_0 égale à 10 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) a) après 10 min et b) après 2 h de précipitation.

Les photos MEB obtenues au début de la précipitation des expériences réalisées à 9 et 10 mol.m^{-3} montrent des agglomérats primaires de taille égale à $2 \mu\text{m}$ et en forme de fuseaux (mais avec une arête). L'agglomération secondaire n'est pas encore significative. Les photos de la poudre à la fin de la

précipitation présentent des agglomérats primaires de taille égale à 5-6 μm en forme de fuseau et avec une surface lisse et des agglomérats secondaires de taille égale à 20 μm .

Les photos MEB des expériences réalisées avec une concentration initiale entre 12,5 et 100 mol.m^{-3} sont montrées dans les figures 4.21 à 4.24.

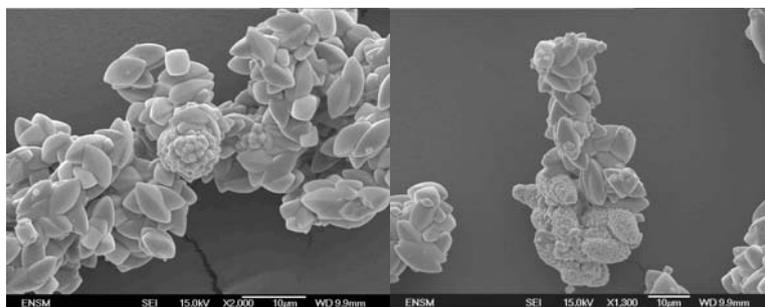


Figure 4.21- Photos MEB du SrMoO_4 obtenues avec C_0 égale à 12.5 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C, 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) après 2 h de précipitation.

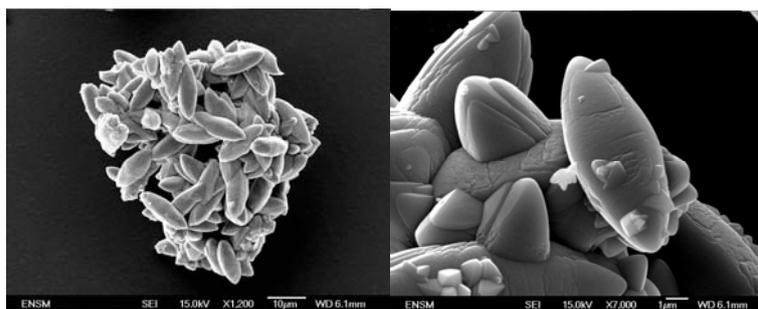


Figure 4.22 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues avec C_0 égale à 25 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C, 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) après 2 h de précipitation.

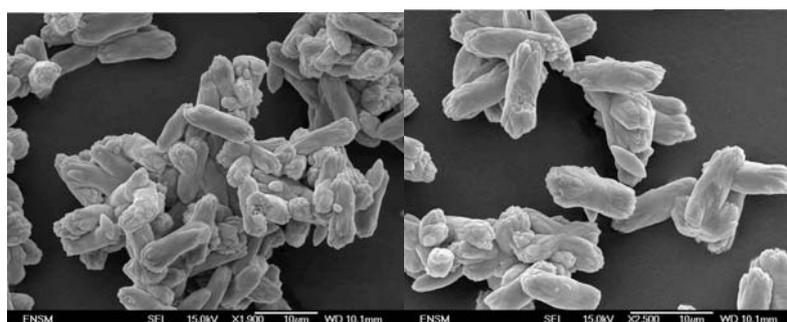


Figure 4.23 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues en fin de précipitation avec C_0 égale à 50 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C, 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

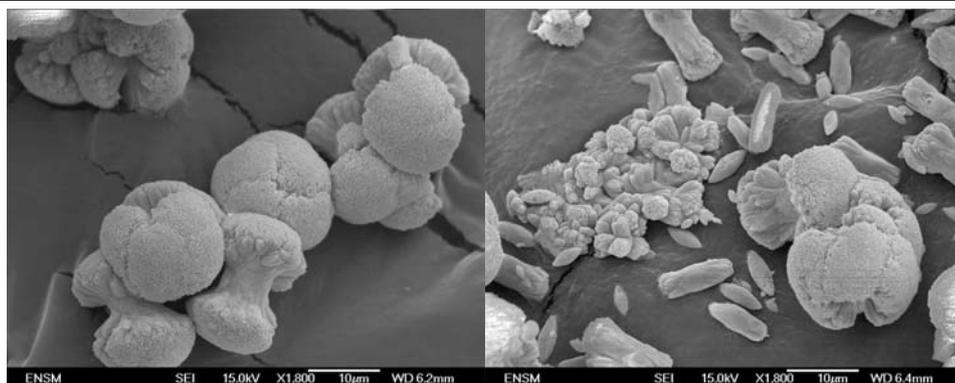


Figure 4.24

- Photos MEB du SrMoO_4 obtenues en fin de précipitation avec C_0 égale à 100 mol.m^{-3} (conditions de précipitation : 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Les figures précédentes (Figures 4.21 à 4.24) montrent que l'augmentation de la concentration initiale en SrMoO_4 conduit à des particules plus grandes et que leur forme passe de bipyramide à fuseau. Les agglomérats secondaires deviennent plus poreux pour des concentrations initiales supérieures à 25 mol.m^{-3} . La transition bipyramide-fuseau, probablement consécutive à une transition rugueuse, se produit pour une concentration égale à $C_0 = 8 \pm 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$ à 25°C [3].

Pour les concentrations initiales plus élevées ($25, 50$ et 100 mol.m^{-3}), les agglomérats primaires sont plus grands et les agglomérats secondaires moins consolidés et plus poreux (figures 4.22 à 4.24).

Les tailles moyennes et maximales observées dans les DTPs expérimentales sont montrées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Tailles moyennes et maximales des DTPs.

C_0 (mol.m^{-3})	DTP (μm)	
	Moyenne	Maximale
8	37,7	94,8
9	42,3	106,3
10	42,3	106,3
25	47,5	133,9
50	47,5	150,2
100	47,5	150,2

Les tailles moyennes des DTP correspondent aux tailles maximales observées dans les photos MEB et sont donc inférieures à l'échelle de taille de Kolmogoroff calculée et égale à $82,4 \mu\text{m}$. Le mécanisme de collision-consolidation est donc limité aux régimes brownien et laminaire.

La taille moyenne augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, comme cela avait été déjà observé par Söhnel (cf.3.1.2) [40] et semble se stabiliser pour des concentrations supérieures ou égales à 25 mol.m⁻³.

Le rayon critique des germes diminue quand la sursaturation augmente, Eq.4.1. Dans cette équation γ_{sl} est la tension interfaciale solide/solution (0,07 J.m⁻²[44]), v_i le volume molaire du solide (5,28x10⁻⁵ m³.mol⁻¹), T la température (298,15K), R la constante des gaz parfaits, S la sursaturation relative et ϕ_s et ϕ_v les facteurs de forme en surface et en volume (les nuclei sont supposés sphériques). Les résultats de ce calcul sont montrés dans le Tableau 4.4.

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl}v_i\phi_s}{RT(\ln S)3\phi_v} \quad (4.1)$$

Tableau 4.4 – Rayon critique des nuclei en fonction de la sursaturation relative.

C₀	Sursaturation	r_c (nm)
8	70	14
9	79	14
10	88	13
25	220	11
50	440	10
100	880	9

La poudre de SrMoO₄ a été analysée par DRX et la taille des cristallites calculée à l'aide de la loi de Scherrer. Cette loi permet d'avoir une idée sur la relation entre les tailles de cristallites et la concentration initiale, mais ne permet pas d'estimer la taille exacte des cristallites. Les résultats pour les concentrations étudiées sont montrés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 - Taille des cristallites de SrMoO₄ déterminée par DRX et sursaturation relative (S) pour différentes valeurs de C₀ (conditions de précipitation : 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

Concentration (mol.m⁻³)	S	Taille Cristallite (nm)
8	70	140
9	79	147
10	88	172
25	220	157 (±40)
50	440	92 (±16)

La taille des cristallites diminue quand la sursaturation augmente. Cette tendance peut être expliquée par l'augmentation de sursaturation qui entraîne la formation de germes plus petits (Eq.4.1). La taille des cristallites devrait diminuer donc avec l'augmentation de la concentration initiale. Dans la Figure 4.25 et le Tableau 4.4 on montre que l'évolution de la taille de cristallite et du rayon critique en fonction de S vont de pair.

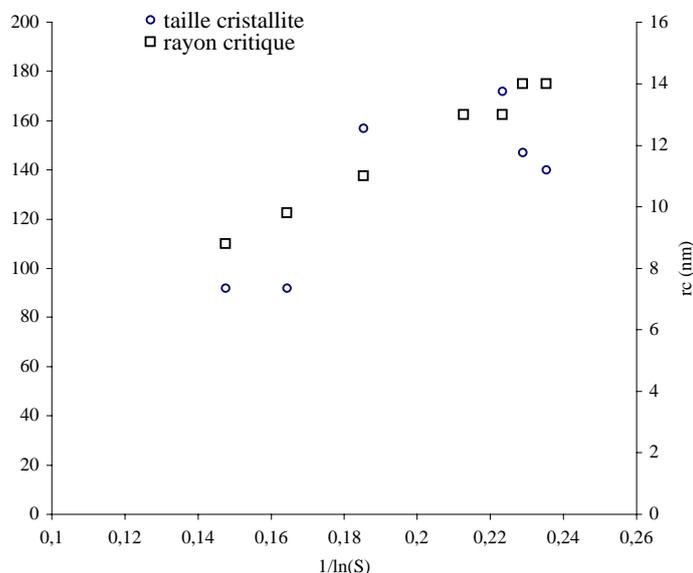


Figure 4.25 – Taille des cristallites expérimentale et rayon critique théorique en fonction de la sursaturation.

Le rayon critique se situe entre 9 nm et 14 nm. La taille calculée des cristallites est d'une centaine de nm, car il s'agit de germe ayant crû du fait d'une sursaturation supérieur à 1. Le Tableau 4.5 appelle, cependant, un commentaire. Il semble que le domaine de sursaturation étudié se divise en deux [0 ;10] et [10 ;100]. Ces sous domaines correspondent chacun à un mode de croissance donné. Le premier conduira aux bipyramides, le second aux fuseaux (ellipsoïdes).

La surface spécifique de la poudre de SrMoO_4 a été déterminée par la méthode BET ; les résultats (Tableau 4.6) montrent que plus grande est la valeur de C_0 , plus élevée sera la surface spécifique. Les valeurs théoriques de surface spécifique des échantillons ont été calculées à partir des paramètres géométriques issus des photos MEB (compte tenu des formes et taille des cristaux et des agglomérats primaires, Figure 4.26).

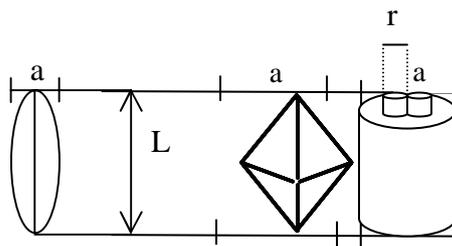


Figure 4.26 – Schéma d'un fuseaux et d'une bipyramide avec ses dimensions.

Tableau 4.6 - Surface spécifique BET du SrMoO₄ pour différentes valeurs de C₀ et surface théorique calculée en fonction de la géométrie du grain (conditions de précipitation : 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

C ₀ (mol.m ⁻³)	A _{spec} (m ² /g) expérience	A _{spec} (m ² /g) théorique	Géométrie du grain	Paramètres spécifiques	Paramètres de taille (μm)
8	0,130(±0.002)	0,74	bipyramide	-	L=8 ; a=4
9	0,200(±0.002)	0,28	ellipsoïde	-	L=8 ; a=4
25	0,210(±0.003)	0,28	ellipsoïde	-	L=12 ; a=5
50	0,410(±0.009)	0,41	Cylindre+pointes	n ⁽¹⁾ = 6, r ⁽²⁾ = 1 μm	L=12 ; a=3,2
100	1,8900(±0.0053)	-	-	-	-

⁽¹⁾nombre de pointes

⁽²⁾rayon = longueur des pointes

Les ordres de grandeur sont respectés entre la surface spécifique expérimentale et calculée montrant que les grains primaires ne sont pas poreux.

Les différences entre les valeurs de surface spécifique calculée et expérimentale sont la conséquence du contact entre les surfaces des grains primaires, mais aussi de la porosité des agglomérats, lesquels n'ont pas été incluses dans le calcul. Plus C₀ est élevée, plus l'écart des valeurs de A_{spec} est faible, moins il y a de contact entre les agglomérats primaires (agglomérat plus poreux). Ce calcul semblerait montrer que les agglomérats créés à faible sursaturation sont plus compacts. La compacité peut être expliquée par un empilement plus facile étant donné la forme des monocristaux à faible sursaturation.

Le fait que la surface calculée soit toujours supérieure à la surface mesurée vient de l'agglomération des agglomérats primaires et en conséquence que toute la surface des fuseaux n'est pas disponible.

La Figure 4.27 montre les résultats de l'intrusion différentielle obtenue par porosimétrie mercure pour les poudres obtenues avec concentration initiale en SrMoO₄ égale à 50 mol.m⁻³, 25 mol.m⁻³, 12,5 mol.m⁻³ et 8 mol.m⁻³.

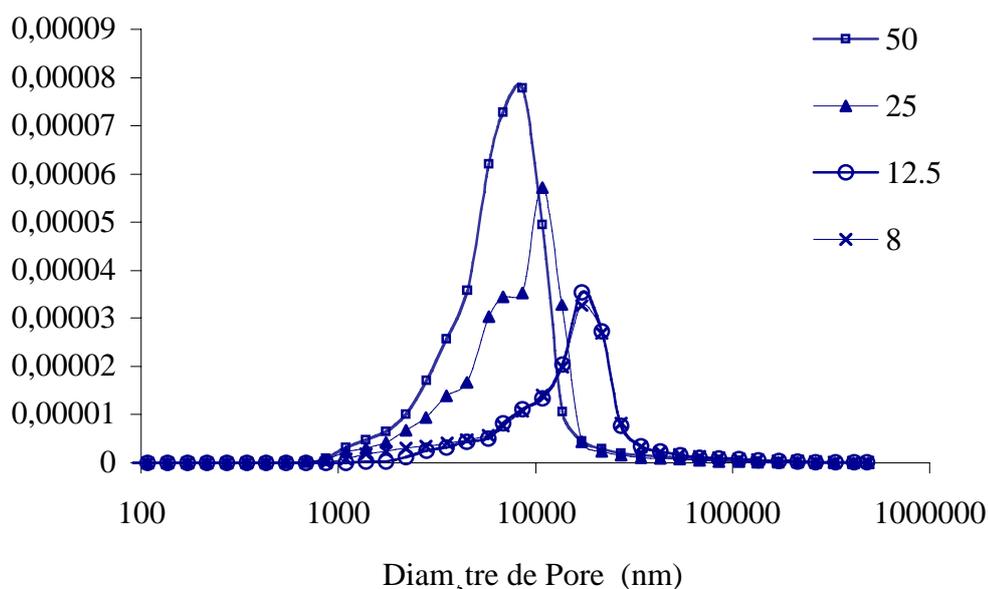


Figure 4.27 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes concentrations initiales en SrMoO_4 .

La Figure 4.27 montre que l'augmentation de la concentration diminue la taille de pores maximale obtenue ainsi que la taille des pores les plus fréquents. Les pores de la courbe d'intrusion différentielle obtenue à 8 mol.m^{-3} ont une taille moyenne égale à $30 \mu\text{m}$. Les bipyramides formées à cette concentration sont très empilées dans les agglomérats secondaires ce que laisse peu d'espace entre elles. Il semble que la porosité observée pour des pores supérieurs à $10 \mu\text{m}$ correspond aux espaces entre les agglomérats secondaires (porosité interparticules).

L'intrusion différentielle des concentrations initiales en SrMoO_4 égales à 25 mol.m^{-3} et 50 mol.m^{-3} correspond à la porosité intra-agglomérat (pores $< 10 \mu\text{m}$) parce que les agglomérats secondaires composés de fuseaux sont moins compacts. La taille moyenne de pore correspondante est respectivement de $10 \mu\text{m}$ et de $8,6 \mu\text{m}$.

Les agglomérats à 50 mol.m^{-3} présentent une distribution de taille de pores plus étalée et un volume de mercure introduit plus important car les agglomérats sont beaucoup plus aérés (faciès différents cf. photos MEB) que les agglomérats obtenus à des concentrations initiales plus faibles. Le mécanisme d'agglomération ou efficacité d'agglomération semble donc modifier en fonction de la concentration en SrMoO_4 . Ceci peut provenir du fait que la concentration en NaCl change quand la concentration initiale en SrMoO_4 est modifiée.

4.3 Influence de la température

Nous avons étudié l'effet de la température, en maintenant les autres conditions opératoires constantes. La concentration initiale a été maintenue constante à 25 mol.m^{-3} , la vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} avec une hélice Mixel TT. Les valeurs de la température auxquelles ont été réalisées les précipitations sont de 10°C , 25°C , 35°C , 50°C et 80°C .

Les résultats des analyses des phases liquide et solide sont montrés dans les sections suivantes.

4.3.1 Analyse de la phase liquide

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les précipitations pour différentes températures est montrée sur la Figure 4.28. La courbe à 80°C n'a pas pu être déterminée à cause d'un problème expérimental.

Le point final des courbes ou point d'équilibre a été estimé en supposant que le rapport de la concentration d'équilibre en SrMoO_4 avec NaCl sur la concentration à l'équilibre sans NaCl est constant à température donnée.

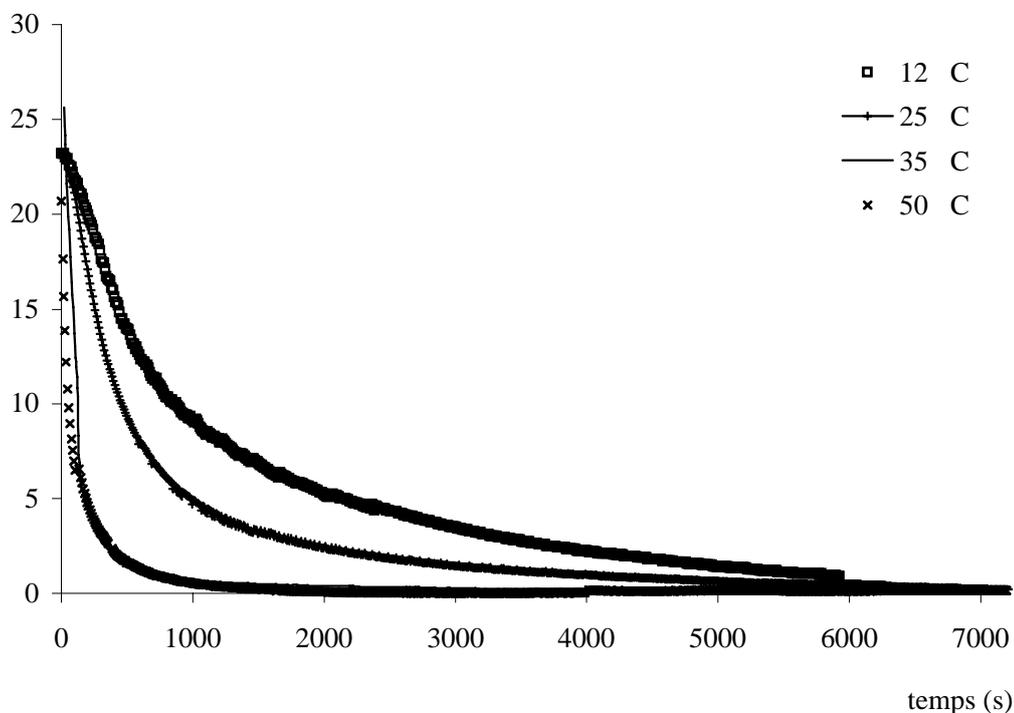


Figure 4.28 - Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes températures : $12,1^\circ\text{C}$ ($S = 229$) ; $25,3^\circ\text{C} \pm 1$ ($S = 225$) ; $35,6^\circ\text{C} \pm 0,0$ ($S = 189$) et $50,3^\circ\text{C} \pm 0,3$ ($S = 149$) (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

L'augmentation de la température conduit à une décroissance plus rapide de la concentration. La sursaturation initiale diminue avec l'augmentation de la température.

4.3.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques de la poudre obtenue en fin de synthèse sont présentées sur la figure suivante.

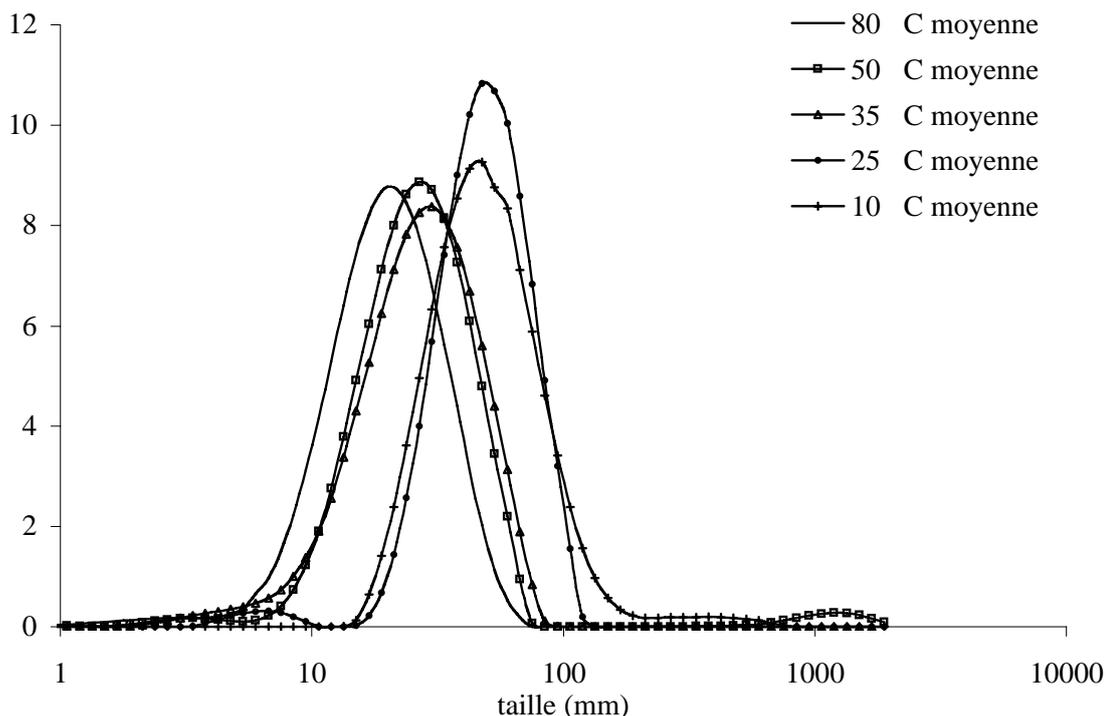


Figure 4.29 - Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différentes températures (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Les courbes montrent le même type de distributions avec deux populations, une de taille inférieure à $10 \mu\text{m}$ et une plus importantes pour des tailles comprises entre $10 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. Le pic se déplace vers les tailles plus grandes lorsque la température baisse et s'étale davantage.

Il semble qu'il y ait un effet sur la nucléation et la croissance mais aussi sur l'agglomération. Les deux constantes d'agglomération et la constante cinétique de la vitesse de croissance augmentent quand la température augmente. Cependant l'effet de la température est plus important sur la constante cinétique de la vitesse de croissance (loi d'Arrhénius). À 80°C la formation des fuseaux qui atteignent une taille de $20 \mu\text{m}$ et leur consolidation par croissance sont les premières consommatrices de la sursaturation.

Deux explications existent au fait qu'on observe très peu d'agglomération secondaire à 50°C et 80°C :

- il reste donc peu de matériel cristallin en solution pour la consolidation des agglomérats secondaires,
- l'agglomération secondaire de 20 μm est faible étant donnée l'échelle de taille de Kolmogoroff de 37 μm .

Les échelles de taille de Kolmogoroff sont montrées dans le Tableau 4.7 pour les températures étudiées.

Tableau 4.7 – Echelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la température.

T (°C)	λ_K (μm)
10	100
25	76
35	64
50	52
80	37

L'augmentation de la température diminue l'échelle de taille de Kolmogoroff, ceci explique la diminution de la taille des agglomérats secondaires.

Les photos MEB obtenues à partir de la poudre synthétisée sont montrées sur les Figures 4.30 à 4.33.

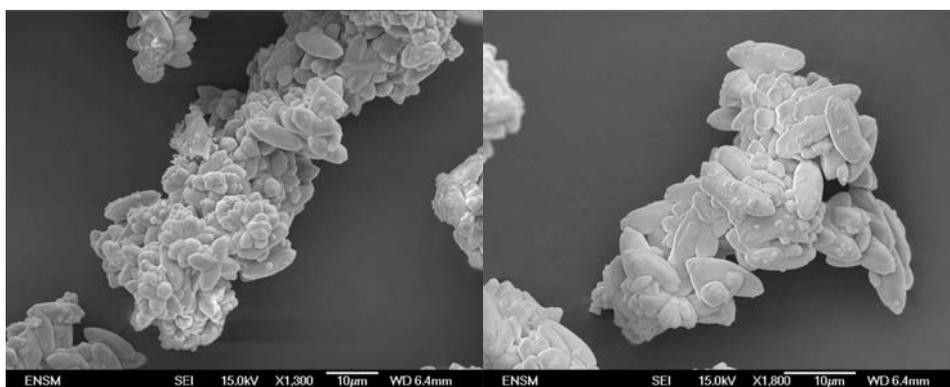


Figure 4.30 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues pour une température égale à 10°C (conditions de précipitation : 25 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) à 2 h .

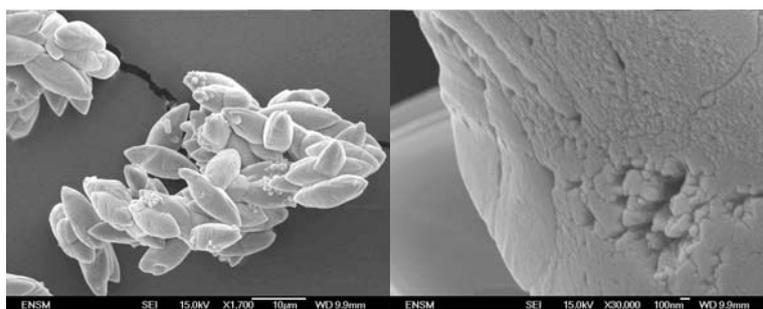


Figure 4.31 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues pour une température égale à 35°C (conditions de précipitation : 25 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) à 2 h .

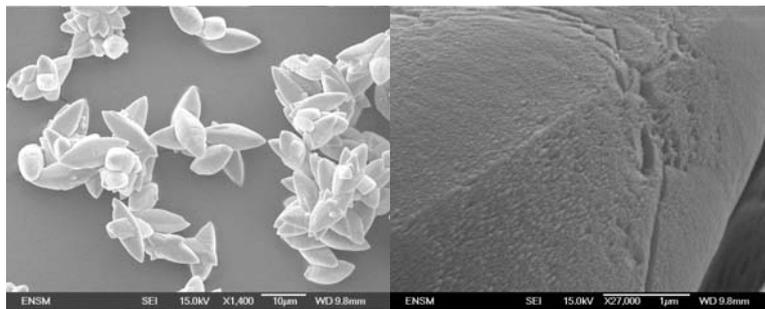


Figure 4.32– Photos MEB du SrMoO_4 obtenues pour une température égale à 50°C (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) à 2 h.

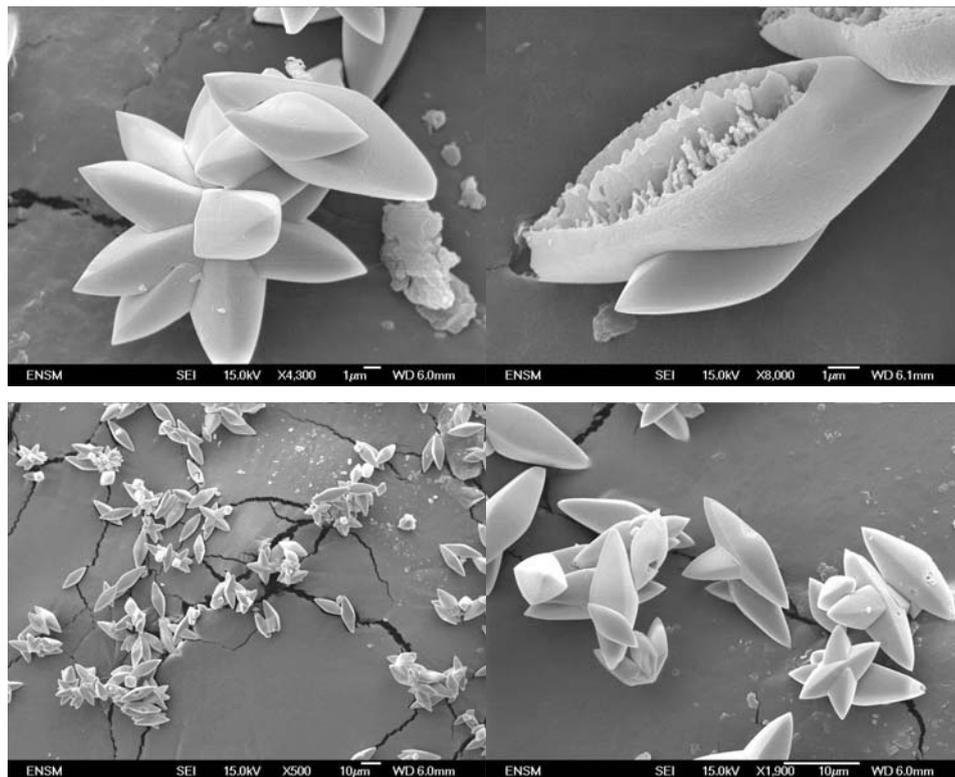


Figure 4.33 - Photos MEB du SrMoO_4 obtenues pour une température égale à 80°C (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT) à 2 h.

L'augmentation de la température permet d'observer des agglomérats primaires de taille plus grande avec des extrémités plus prononcées, et une surface de plus en plus lisse. Les agglomérats secondaires sont de plus en plus poreux et petits, quand la température augmente, comme le prouvent les distributions de DTP et les photos MEB, due à la diminution de l'échelle de taille de Kolmogoroff.

Les tailles moyennes des DTP correspondent en gros aux tailles maximales observées dans les photos MEB et sont inférieures à l'échelle de taille de Kolmogoroff.

La poudre a été analysée par BET et les surfaces spécifiques calculées sont montrées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 - Surface spécifique BET du SrMoO_4 pour différentes valeurs de la température et surface spécifique théorique calculée pour les fuseaux (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

T(°C)	A_{spec} (m²/g) expérience	A_{spec} (m²/g) Théorique	Géométrie du grain	Paramètres de taille (L⁽¹⁾µm, a⁽²⁾ µm)
10	0,18 (±0.0013)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
25	0,20 (±0.003)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
35	0,81 (±0.003)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
50	0,158 (±0.0013)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
80	0,33 (±0.0027)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5

⁽¹⁾dimension la plus grande du grain

⁽²⁾dimension la plus petite du grain

Le Tableau 4.8 semble montrer une différence entre deux morphologies une pour les températures inférieures à 35°C et une autre pour des températures supérieures. Pour chacun de ces domaines la surface augmente avec l'augmentation de la température.

Les photos MEB montrent une morphologie de fuseaux plus ronds pour les températures inférieures à 35°C et une autre morphologie avec des extrémités plus aiguës et une taille de fuseaux/ellipsoïde plus grande pour les températures supérieures à 35°C.

L'augmentation de la surface spécifique est une conséquence de la faible agglomération secondaire à des températures supérieures à 50°C. Ceci est confirmé par les photos MEB montrant les agglomérats primaires faiblement agglomérés.

La Figure 4.34 montre les résultats de l'intrusion différentielle obtenue par porosimétrie mercure pour les poudres aux températures égales à 25°C, 35°C et 50°C.

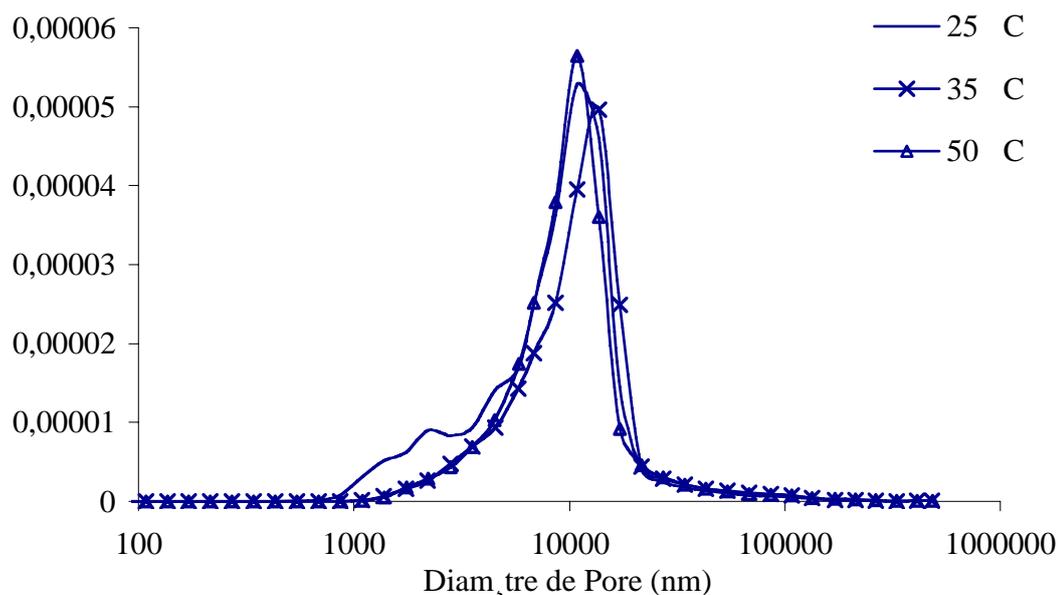
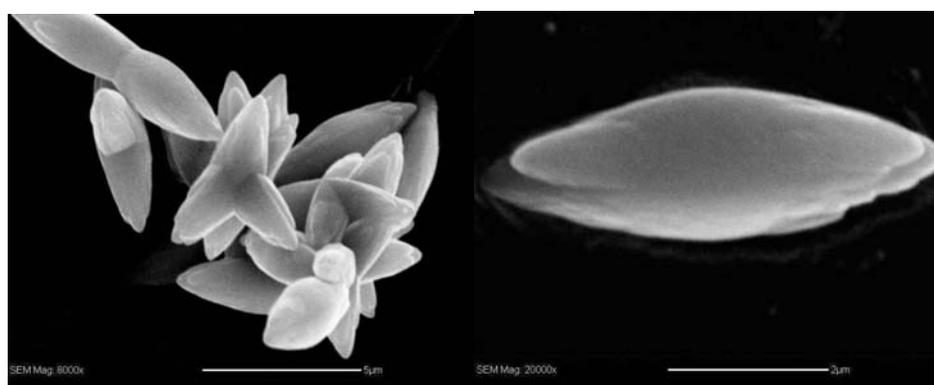


Figure 4.34 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes concentrations initiales en SrMoO_4 .

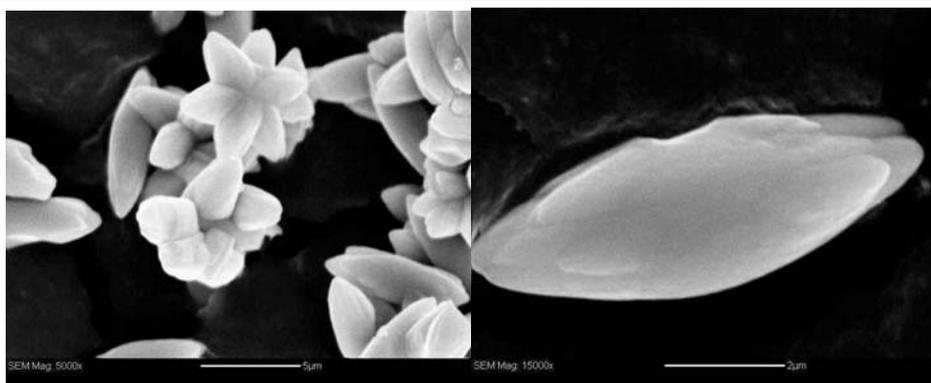
Les courbes de distribution de porosité montrent que la température de précipitation ne semble pas influencer la porosité des poudres de SrMoO_4 obtenus entre 25°C et 50°C.

4.4 Évolution de l'agglomération au cours du temps

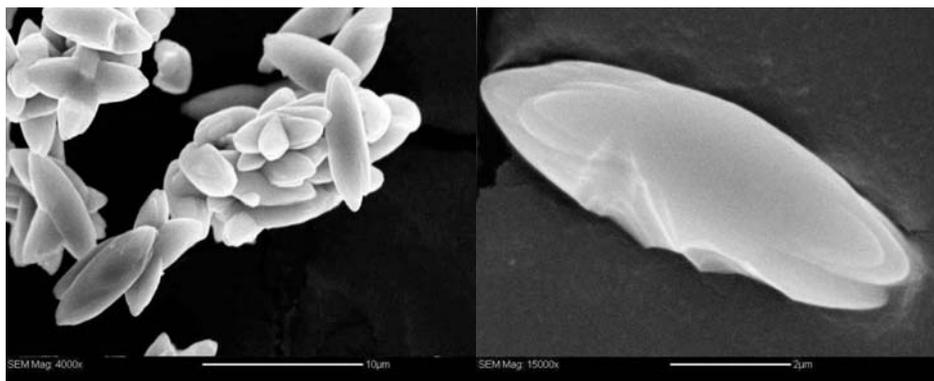
De façon à mieux comprendre l'agglomération, celle-ci a été suivie au cours du temps dans les conditions suivantes : 25 mol.m^{-3} , 25°C, hélice Mixel TT avec 350 min^{-1} . Pour cela des échantillons ont été prélevés au cours du temps, lesquels ont de suite été filtrés pour arrêter l'agglomération. La poudre récupérée a été séchée à 40 °C et observée au microscope électronique à balayage. Les photos obtenues à partir de cette poudre à différents temps de précipitation sont montrées dans la Figure 4.35.



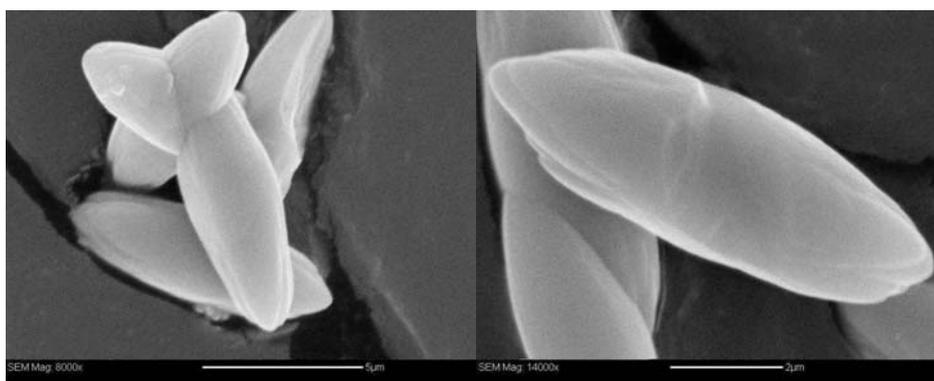
5 min de synthèse



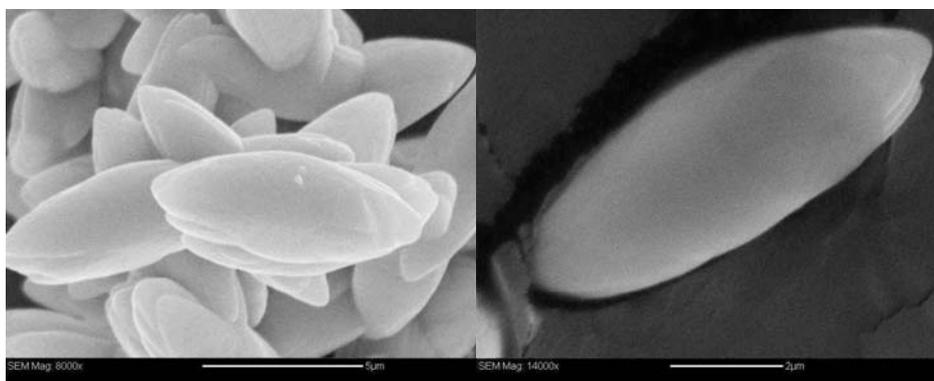
10 min de synthèse



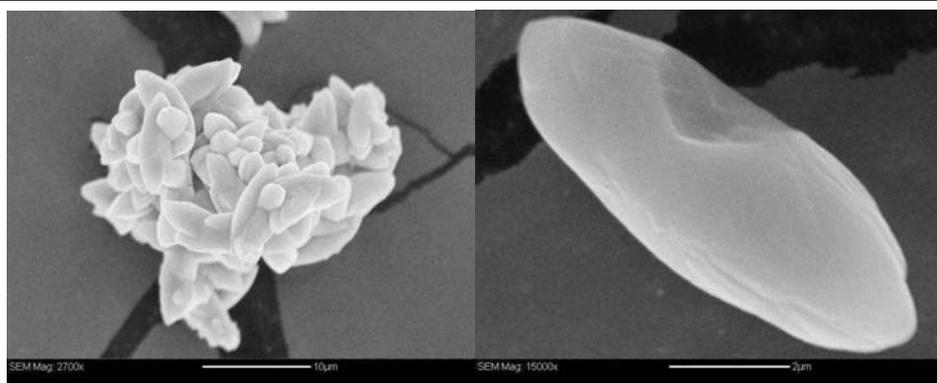
15 min de synthèse



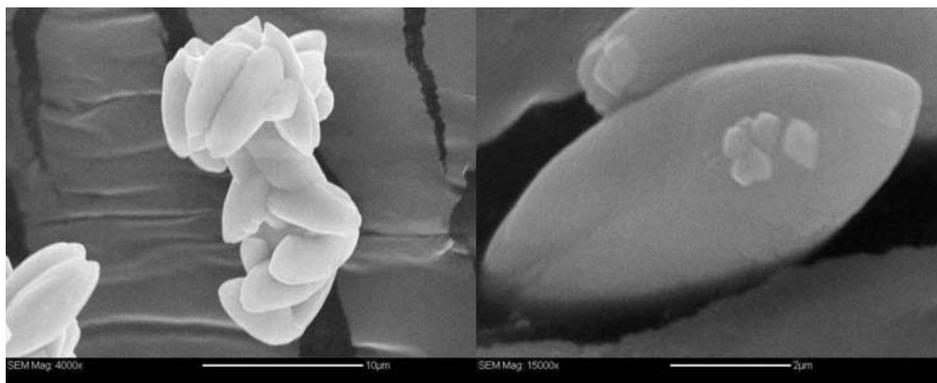
25 min de synthèse



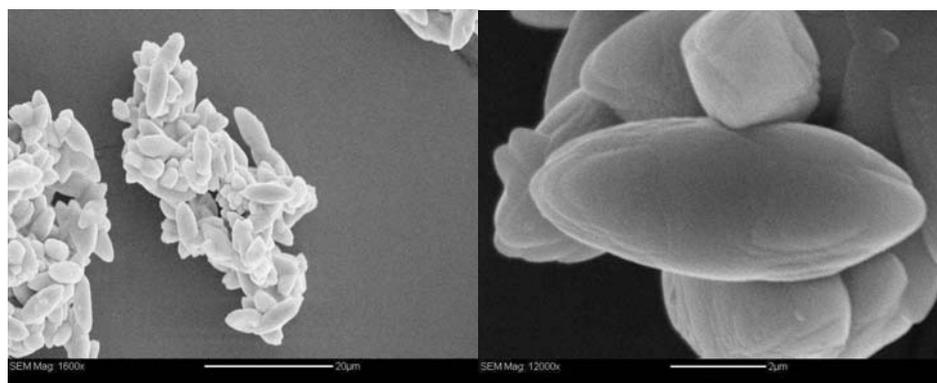
30 min de synthèse



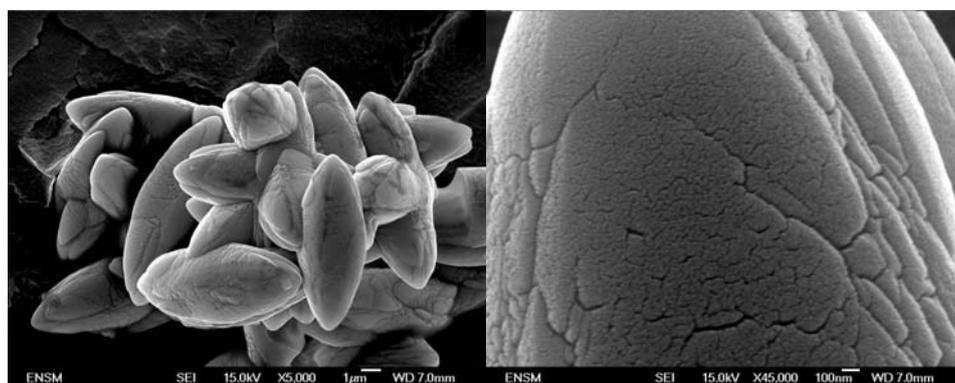
45 min de synthèse



60 min de synthèse



105 min de synthèse



120 min de synthèse

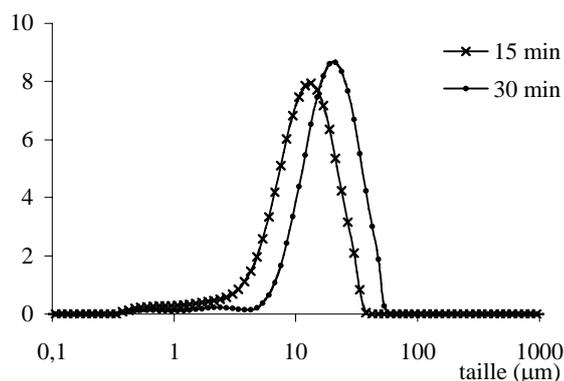
Figure 4.35 – Photos MEB du SrMoO₄ pour différents temps de synthèse (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT, 25°C).

Les photos montrent l'obtention du même type de structure et taille des agglomérats primaires et secondaires que ceux qui sont obtenus auparavant. La croissance et la formation des agglomérats primaires et secondaires est tellement rapide que la différence entre les différents temps de synthèse surtout pour les temps supérieurs à 30 min n'est pas très visible sur les photos MEB.

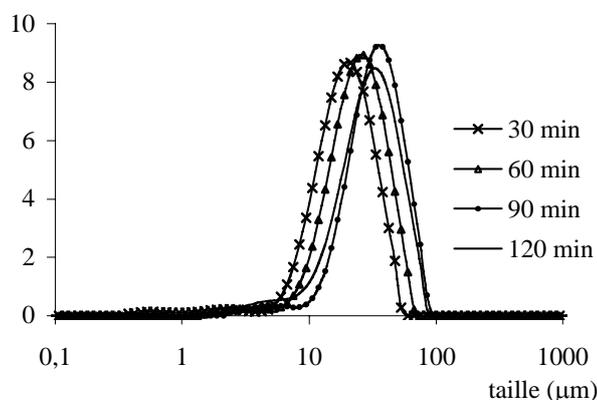
Les photos montrent l'allongement du fuseau $2\ \mu\text{m}$ en 5 min et son épaissement de $0,5\ \mu\text{m}$ en 5 min aussi. La vitesse de croissance est calculée à partir de l'allongement observé en 5 min et sera de l'ordre de $7 \times 10^{-9}\ \text{m.s}^{-1}$ à $C_0 = 25\ \text{mol.m}^{-3}$.

Les grains, au début, sont fins et ont une taille de $4\text{-}5\ \mu\text{m}$. Les agglomérats secondaires ont un nombre maximum de grains égal à 10 avec des liaisons peu consolidées. Après la croissance et l'agglomération, les agglomérats primaires ont une taille plus importante d'environ $10\ \mu\text{m}$ et les agglomérats secondaires seront aussi plus grands et mieux consolidés. Les agglomérats primaires ($C_0 = 25\ \text{mol.m}^{-3}$) lors de la croissance acquièrent une surface plus striée presque imperceptible au début de la croissance.

La synthèse des courbes granulométriques au cours du temps est donnée dans la Figure 4.36.



(a)



(b)

Figure 4.36 - Distributions granulométriques des poudres obtenues au cours du temps pendant les 2 h de précipitation (conditions de précipitation : $25\ \text{mol.m}^{-3}$, $350\ \text{min}^{-1}$, hélice Mixel TT, 25°C).

A partir de la Figure 4.36 et des photos MEB on peut conclure qu'après 5 min de précipitation, les agglomérats ont un diamètre moyen d_{43} égal à $6,7 \mu\text{m}$ et après 30 min égal à $21,2 \mu\text{m}$, ce qui correspond respectivement à des vitesses moyennes de croissance de 22 nm/s et de 12 nm/s . Pour des temps ultérieurs, la DTP se déplace très lentement vers les grosses tailles : la taille moyenne des particules augmente peu après 30 min de précipitation, le d_{43} des particules est égal à $33,6 \mu\text{m}$, et à 120 min la moyenne de la vitesse de croissance est égale à $2,3 \text{ nm/s}$. Les valeurs de vitesse de croissance ont été calculées en considérant qu'il n'y avait pas d'agglomération. (La concentration après 30 min décroît beaucoup plus lentement.)

4.5 Précipitation avec ensemencement

Des précipitations avec ensemencement ont été réalisées dans le but de mieux comprendre la transition bipyramide-fuseaux. La suspension après 2h de précipitation a été caractérisée en termes de distributions de taille et de morphologies.

Deux types d'expérience ont été menées, l'une avec des bipyramides en guise de semences à des concentrations supérieures à 8 mol.m^{-3} et l'autre avec des fuseaux comme semences à une concentration de 8 mol.m^{-3} .

Les expériences menées à des concentrations supérieures à 8 mol.m^{-3} en présence de bipyramides ont pour objectif de vérifier si ces bipyramides peuvent se transformer en fuseaux.

Les expériences menées à 8 mol.m^{-3} en présence de fuseaux doivent nous permettre de conclure quant à la stabilité de la forme fuseaux.

4.5.1 Ensemencement avec des bipyramides

Une précipitation réalisée avec les conditions de précipitation suivantes 25 mol.m^{-3} , 25°C et à 350 min^{-1} (hélice) a été réalisée avec ajout de $0,8 \text{ g}$ de semences d'agglomérats de bipyramides résultant de la précipitation à 8 mol.m^{-3} (25°C , hélice, 350 min^{-1}). Cette masse correspond à $6,5 \%$ de la masse finale théorique obtenue en fin de précipitation et calculée grâce au bilan de matière sur le soluté. Les semences utilisées (bipyramides) sont présentées sur la Figure 4.37. Ce sont des agglomérats de bipyramides avec une taille de l'ordre de 30 à $40 \mu\text{m}$.

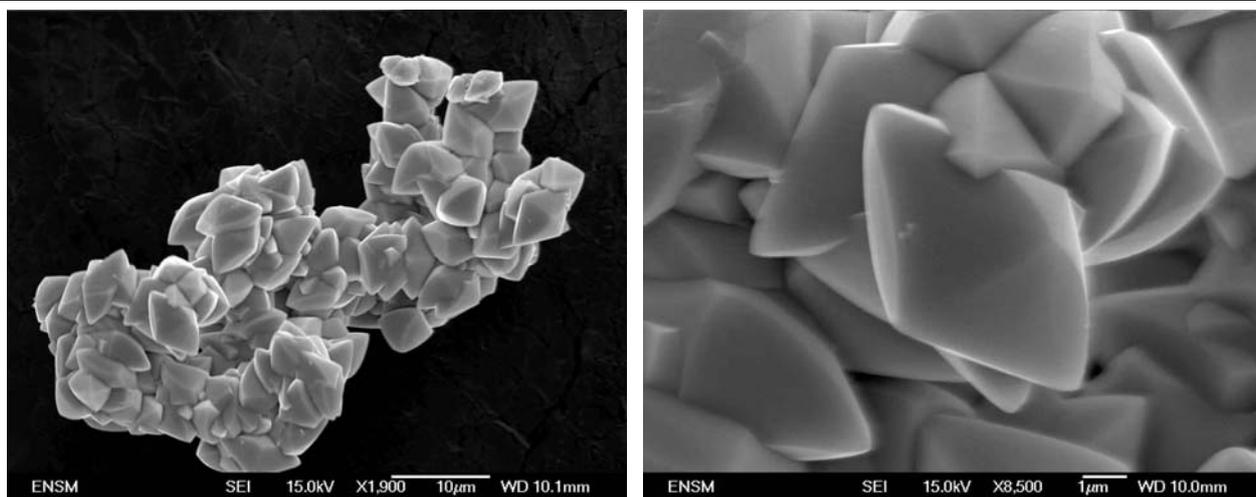


Figure 4.37: Photos MEB des semences (conditions de précipitation : 8 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

Les agglomérats obtenus à 25 mol.m^{-3} sans ensemencement et avec ensemencement sont respectivement montrés sur les Figures 4.38 et 4.39.

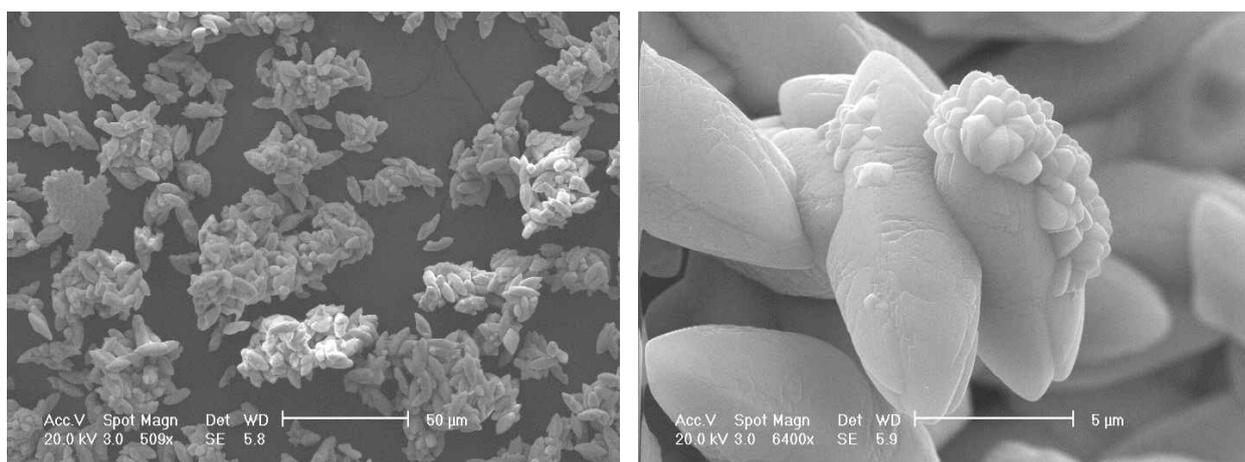
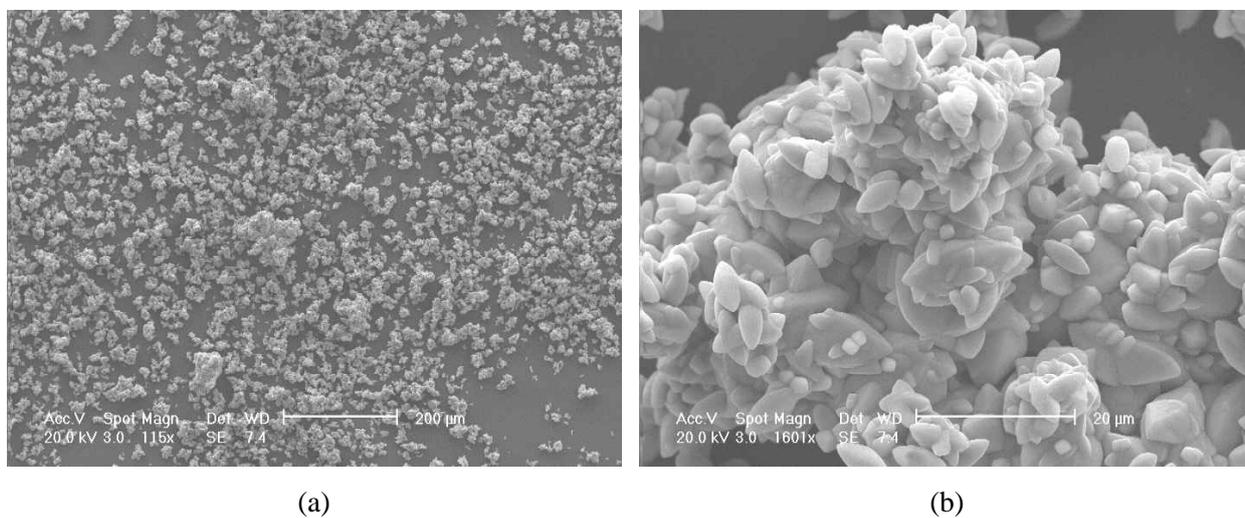
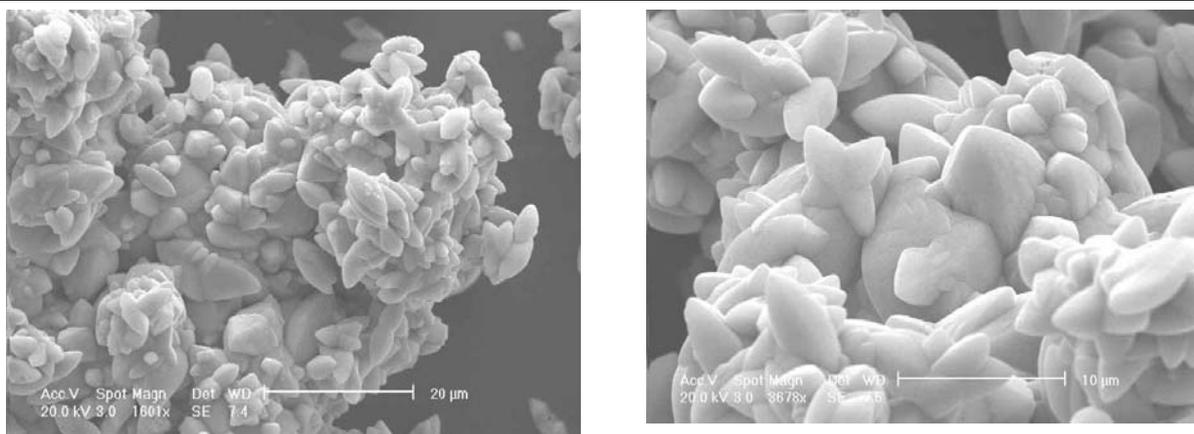


Figure 4.38 : Agglomérats obtenues en fin de précipitation sans ensemencement (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 4.39 : Agglomérats obtenus en fin de précipitation avec ensemencement (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

En comparant les Figures 4.39 et 4.40, on voit que des fuseaux et agglomérats de fuseaux sont obtenus de manière identique avec et sans ensemencement. Les semences ne semblent donc pas modifier les mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération des fuseaux déjà observés dans les expériences sans ensemencement.

Cependant des agglomérats minoritaires de taille plus importantes (autour de $100 \mu\text{m}$) sont observés dans l'expérience avec ensemencement (Figure 4.39 b, c, et d), mais ils ne sont pas visibles sur les DTPs parce que ils sont trop peu nombreux. Ces agglomérats sont composés de fuseaux de taille analogue aux fuseaux observés durant la précipitation sans ensemencement et de fuseaux de taille plus importantes.

Ces derniers proviennent probablement de la croissance des bipyramides initiales. Les mécanismes de croissance et / ou d'agglomération sont modifiés pour les bipyramides à des concentrations supérieures à 8 mol.m^{-3} . Des bipyramides ne peuvent naître au dessus de 8 mol.m^{-3} mais, si elles existent, elles sont vouées à se transformer en fuseaux.

Les distributions granulométriques des deux essais avec ensemencement et sans ensemencement ont été tracées (Figure 4.40) : elles sont très voisines.

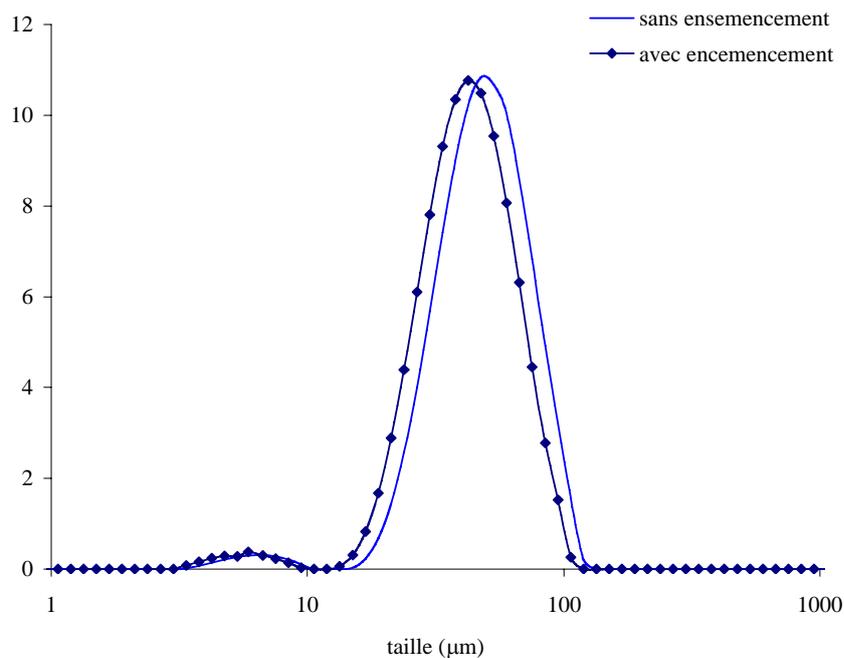


Figure 4.40 - Distribution de taille avec et sans ensemencement (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les expériences avec et sans ensemencement sont les suivantes (Figure 4.41).

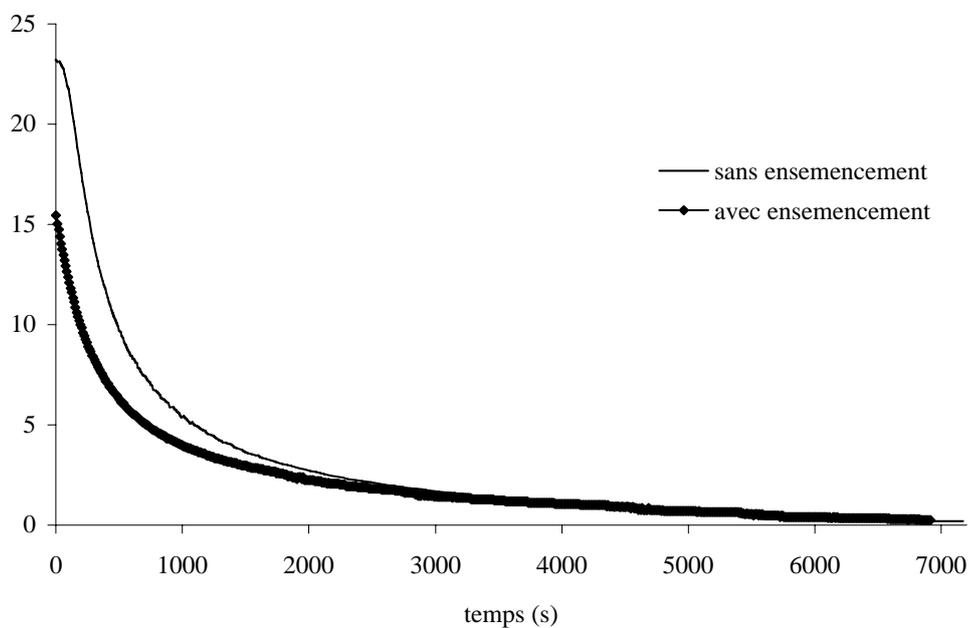


Figure 4.41 – Evolution de la concentration des deux essais (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

L'évolution de la concentration est semblable pour les deux expériences, mais avec une décroissance initiale plus rapide en présence d'ensemencement.

4.5.2 Ensemencement avec des fuseaux

Cette précipitation a été réalisée à 8 mol.m^{-3} , 25°C et à 350 min^{-1} (hélice) avec $0,13 \text{ g}$ de semences (3% de la masse théorique finale). Les semences utilisées sont des fuseaux résultant de la précipitation à 25 mol.m^{-3} , 25°C et à 350 min^{-1} (hélice) (Figure 4.42).

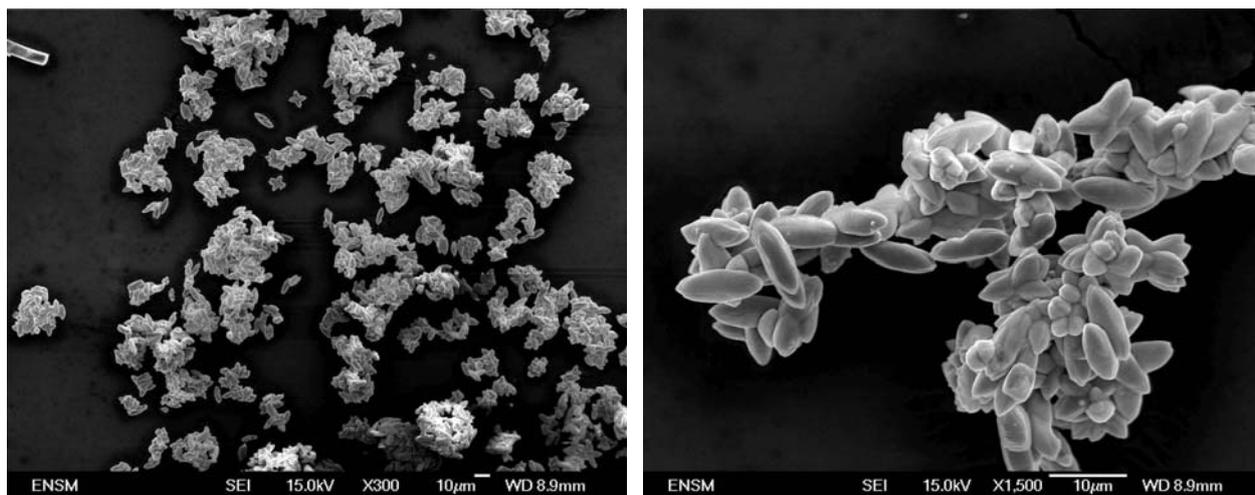
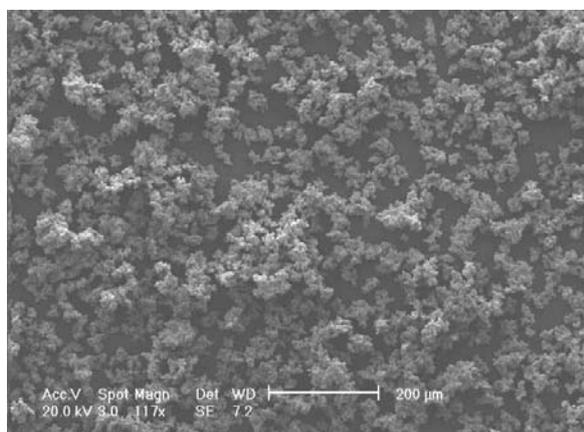
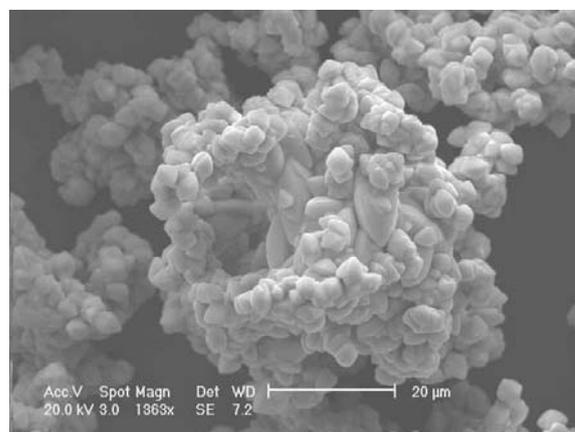


Figure 4.42 : Semences fuseaux (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

Les morphologies des agglomérats primaires et secondaires sont comparables à celles obtenues sans ensemencement. Les agglomérats sont composés majoritairement de bipyramides. On observe aussi des agglomérats secondaires composés de bipyramides et de fuseaux (Figure 4.43 b, c, et d). Étant donnée la différence de taille entre les fuseaux ($10\text{-}15 \mu\text{m}$) et les bipyramides (environ $4\text{-}5 \mu\text{m}$), les fuseaux observés sont issus des semences : ils ne se sont pas formés dans cette solution. Nous pouvons dire que les semences fuseaux ne modifient pas les mécanismes de nucléation, de croissance des bipyramides et d'agglomération bipyramides/ bipyramides. Il n'y a pas de transformation de fuseau en bipyramide.



(a)



(b)

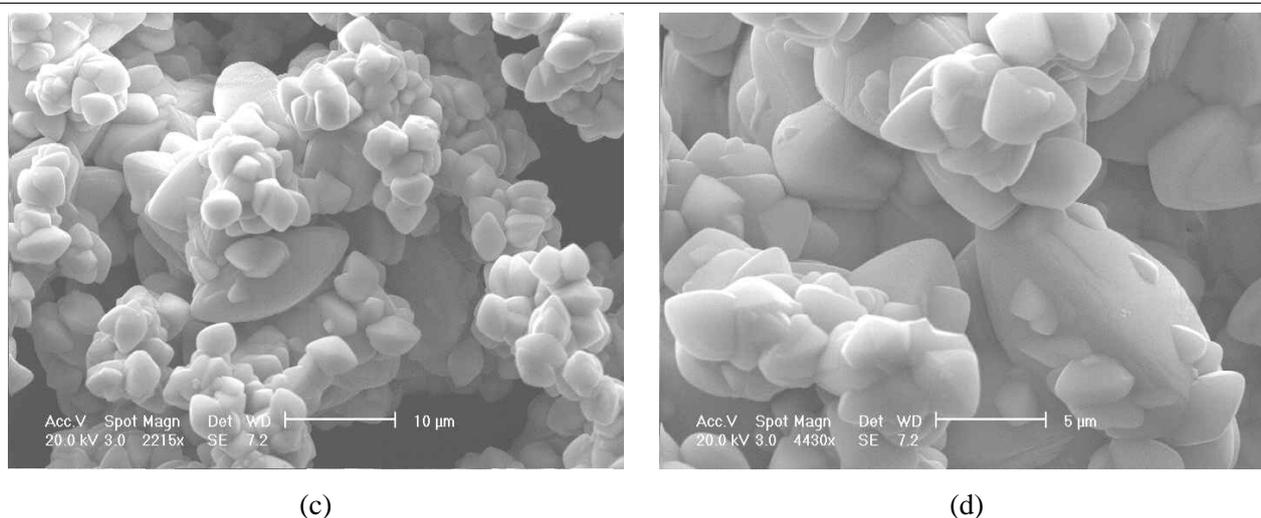


Figure 4.43 : Agglomérats obtenus en fin de précipitation avec ensemencement (conditions de précipitation : 8 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

Les distributions granulométriques obtenues ne présentent pas de différence notable. De manière analogue aux observations faites grâce à l'étude des morphologies, l'ensemencement ne modifie pas les mécanismes de nucléation, de croissance ou d'agglomération des bipyramides (Figure 4.44).

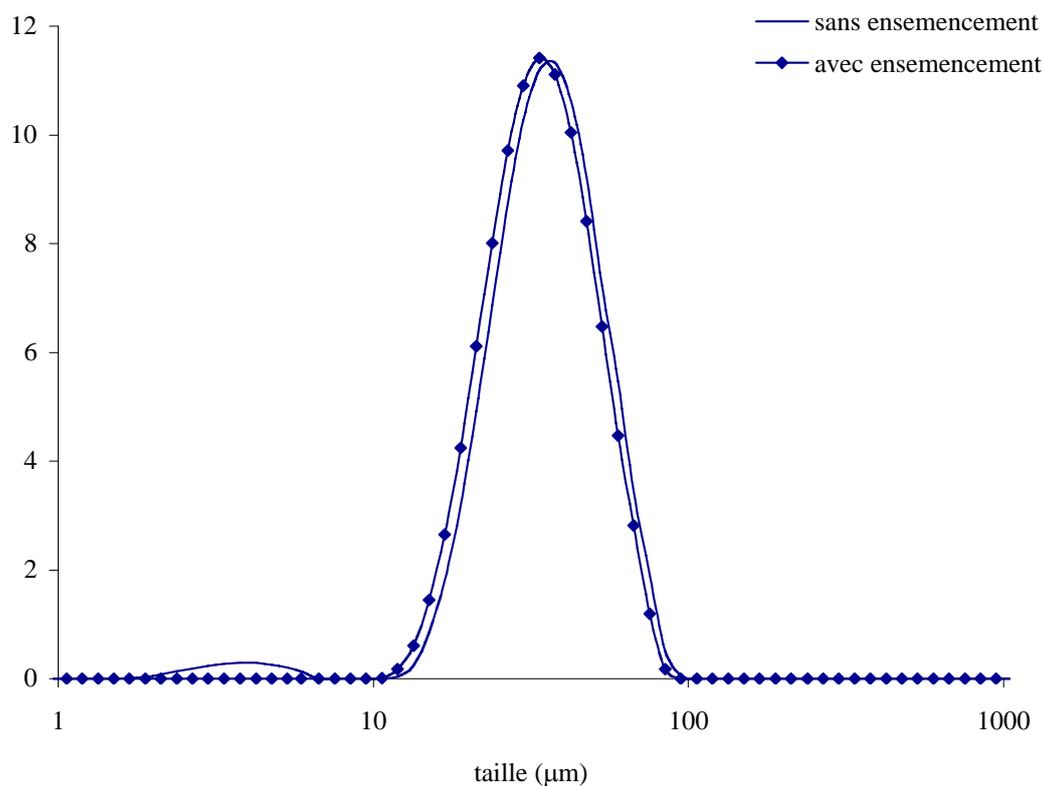


Figure 4.44 : Distributions de tailles avec et sans ensemencement (conditions de précipitation : 8 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les expériences avec et sans ensemencement sont les suivantes (Figure 4.45).

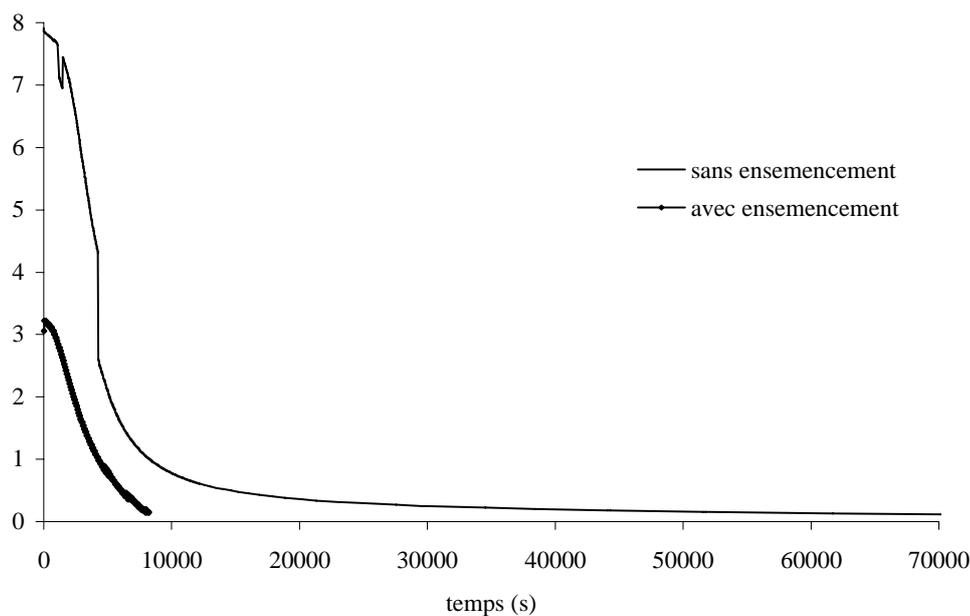


Figure 4.45 – Evolution de la concentration des deux essais (conditions de précipitation : 8 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

On notera des allures différentes de chute initiale de concentration, mais la mesure de conductivité sans ensemencement a été perturbée. On ne peut donc pas en tirer des conclusions.

4.6 Conclusions de l'étude paramétrique

4.6.1 Régime de collision-consolidation

Les tailles maximales et les diamètres moyens en volume d_{43} des DTP ont été tracées en fonction de l'échelle de taille de Kolmogoroff. Les Figures 4.47 et 4.48 montrent cette évolution.

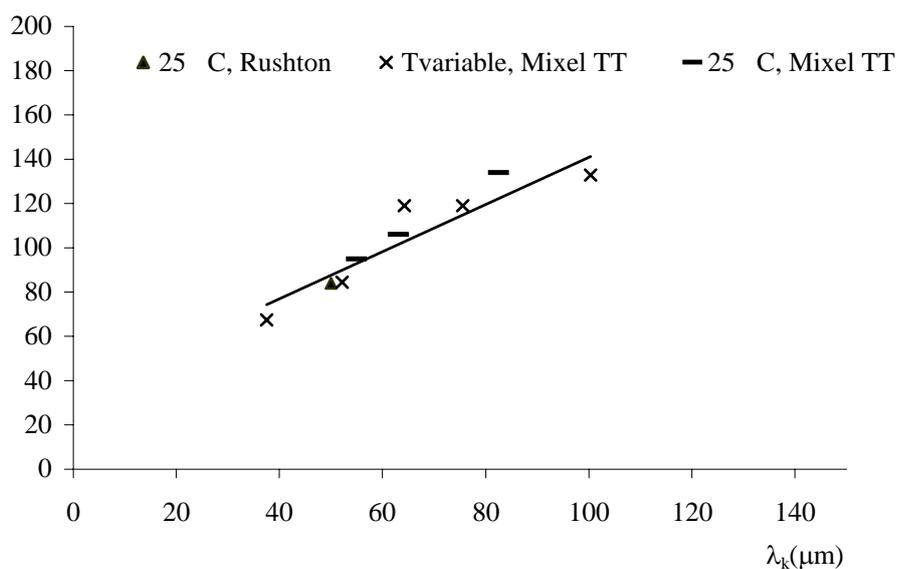


Figure 4.46- Taille maximale en fonction de l'échelle de Kolmogoroff pour différentes vitesses d'agitation, la température et du mobile d'agitation (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1}).

La taille maximale de la DTP est supérieure à l'échelle de taille de Kolmogoroff selon l'équation $l_{\max} = 1,13\lambda_K + 32,7$ avec un coefficient de régression égal à 0,86.

Le même graphe a été obtenu pour la taille moyenne en volume D_{43} (en volume).

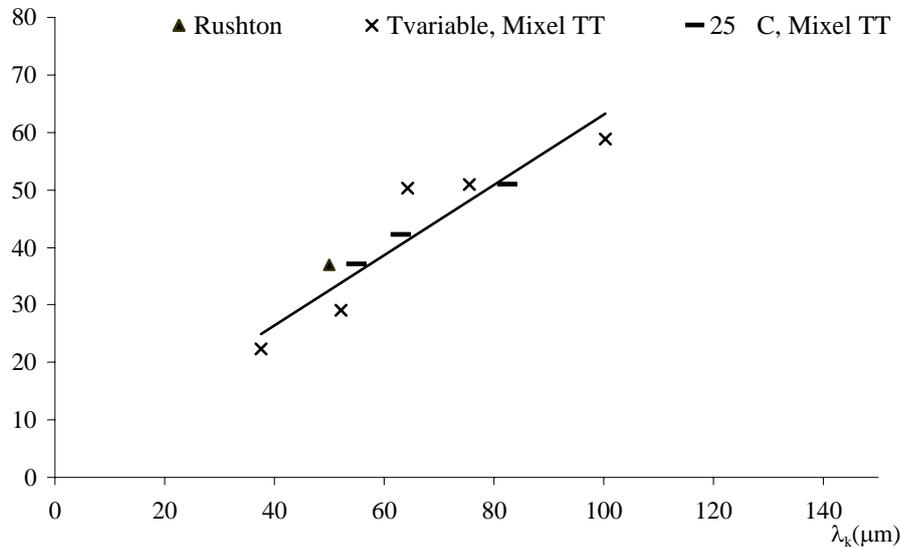


Figure 4.47- d_{43} en fonction de l'échelle de Kolmogoroff pour différentes vitesses d'agitation, la température et du mobile d'agitation (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1}).

La taille d_{43} est inférieure à l'échelle de taille de Kolmogoroff selon l'équation suivante $d_{43} = 0,6\lambda_K + 3,23$ avec un coefficient de régression égale à 0,87.

Les variations des tailles maximales et de la d_{43} (en volume) en fonction de l'échelle de taille de Kolmogoroff sont représentées par des droites quasi parallèles à la première bissectrice. On prouve ainsi que le régime d'agglomération est restreint au régime de cisaillement laminaire.

4.6.2 Mécanismes de nucléation, croissance et agglomération du SrMoO_4

L'étude paramétrique a été le moyen utilisé pour la compréhension des mécanismes de nucléation, croissance et d'agglomération du SrMoO_4 et de leurs cinétiques respectives.

La concentration initiale en SrMoO_4 a une importance majeure sur les vitesses de décroissance de la concentration en SrMoO_4 mais surtout sur la morphologie des agglomérats obtenus.

La Figure 4.48 présente un résumé des changements de morphologie du SrMoO_4 en fonction de la concentration initiale en SrMoO_4 .

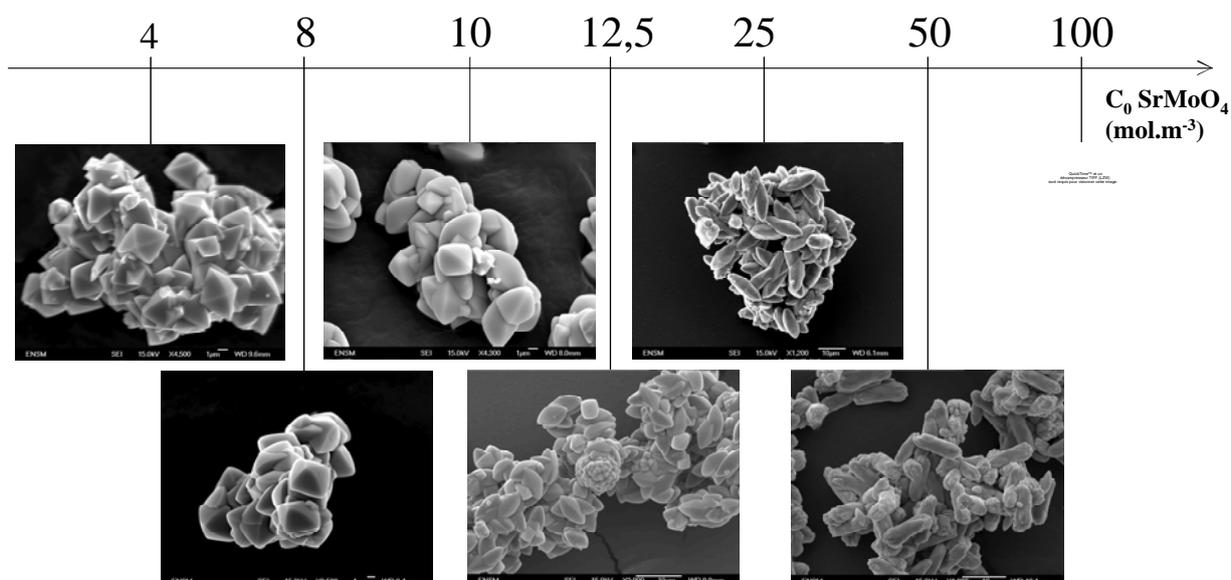


Figure 4.48 – Morphologie des agglomérats de SrMoO_4 en fonction de la concentration initiale en SrMoO_4 (conditions de précipitation : 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}).

La Figure 4.48 permet d'observer la variation de la morphologie du premier degré d'agglomération (1 à 10 μm) avec la concentration initiale en SrMoO_4 . Les 'agglomérats primaires' pour les concentrations inférieures à 8 mol.m^{-3} ont, en effet, la forme d'une bipyramide monocristalline de taille égale à 5-6 μm . L'augmentation de C_0 résulte dans une forme qui s'approche de plus en plus d'un fuseau polycristallin dont la taille augmente jusqu'à 10-12 μm . Ce changement de forme peut être une conséquence d'une transition rugueuse de type cinétique due à la sursaturation ($\alpha' \geq 3,2$) (cf. 1.5.5).

Les agglomérats primaires (20 à 100 μm) sont très compacts pour les faibles C_0 , car l'empilement de bipyramides (facette sur facette) est plus facile. L'augmentation de C_0 conduit à des agglomérats de plus en plus poreux ce qui est confirmé par l'augmentation des surfaces spécifiques mesurées (cf Tableau 4.6).

Les photos MEB de la poudre de SrMoO_4 pour les concentrations $C_0 \geq 50 \text{ mol.m}^{-3}$ montrent une agglomération secondaire très faible. A 100 mol.m^{-3} , elle est quasi inexistante.

La température de la solution a aussi une importance majeure sur les vitesses de décroissance de la concentration en SrMoO_4 , et sur la morphologie des agglomérats obtenus.

La Figure 4.49 présente un résumé du changement de la morphologie du SrMoO_4 en fonction de la température de précipitation.

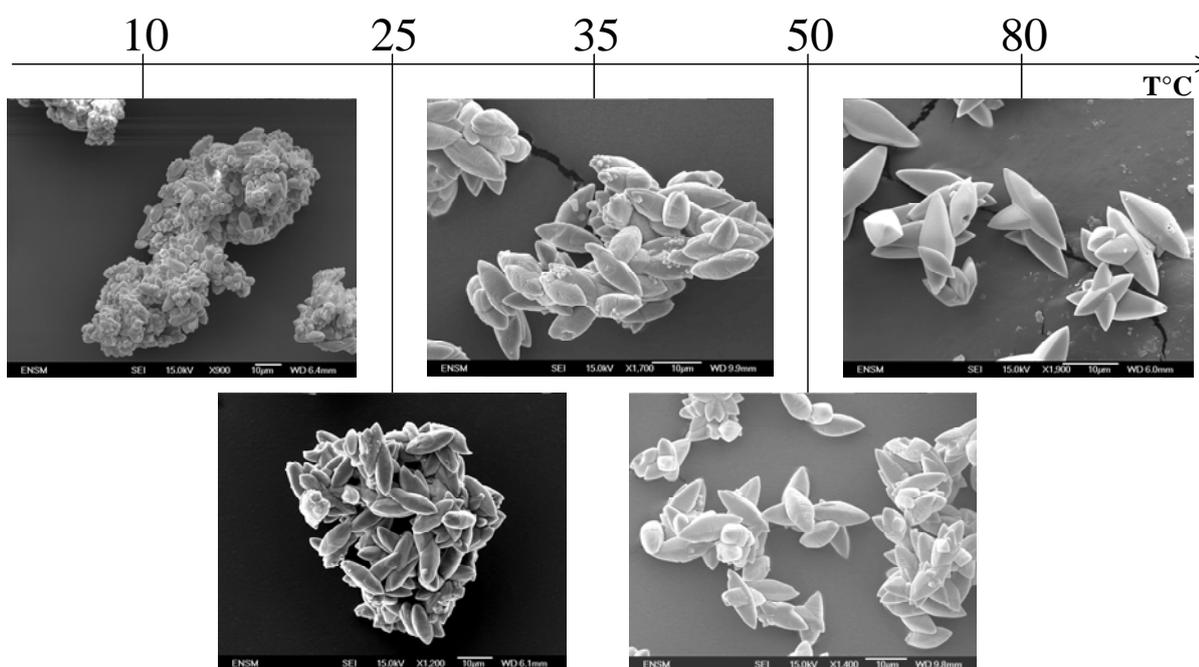


Figure 4.49 – Morphologie des agglomérats de SrMoO_4 en fonction de la température (conditions de précipitation : hélice Mixel TT, 25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1}).

La Figure 4.49 permet d'observer que les agglomérats primaires ont la forme de fuseaux avec une taille qui varie entre 8 et 15 μm .

Les agglomérats primaires ont la forme de fuseaux à toute température inférieure à 80°C mais l'augmentation de température conduit à une augmentation de la taille et à des fuseaux avec des arêtes bien tranchées.

Les agglomérats secondaires ont une taille qui varie entre 30 et 60 μm . Les agglomérats secondaires formés à basse température sont compacts comme ceux observés à faible sursaturation (cf. Figure 4.48) même si la forme des agglomérats primaires est différente. L'agglomération secondaire à température élevée est faible et les agglomérats formés sont plus petits que ceux formés à des températures inférieures à 80°C .

Le SrMoO_4 présente deux domaines de précipitation, séparés par une concentration critique (C_{crit}) égale à 8 mol.m^{-3} . Les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération des deux domaines de précipitation seront présentés ci-après à l'aide de schémas. Le régime de collision k sera soit brownien (b) soit laminaire (l). Le régime de consolidation k' sera soit b ou l.

Le domaine de précipitation pour une concentration initiale en molybdate de strontium égale ou inférieure à 8 mol.m^{-3} peut être décrit par la nucléation de monocristaux sous la forme de bipyramides B (r_{NB}), suivie de croissance (G_{B}) et de l'agglomération (Agg_{B}) de ces bipyramides (Figure 4.50).

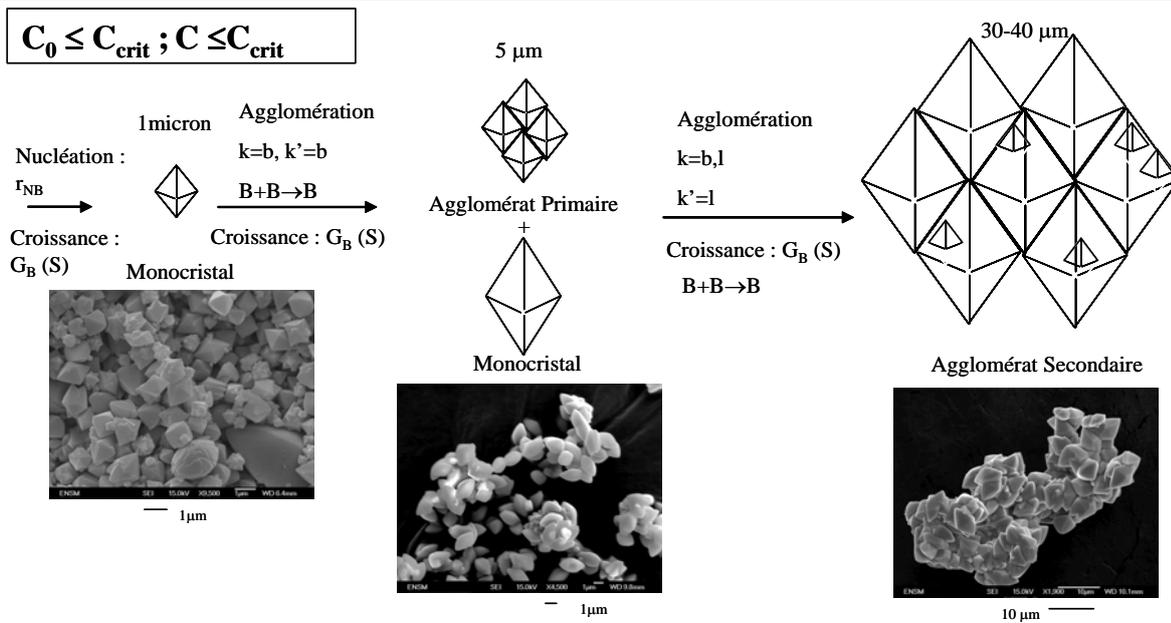


Figure 4.50 – Schéma illustratif du domaine de précipitation inférieur à C_{crit} . (légende : k = régime de collision, k' = régime de consolidation, b = régime brownien, l =régime laminaire).

La Figure 4.51 montre le schéma de précipitation du deuxième domaine de précipitation. Celui-ci correspond aux concentrations initiales supérieures à 8 mol.m^{-3} : tant que la concentration C est supérieure à 8 mol.m^{-3} , il y a nucléation d'une population de fuseaux F (r_{NF}) suivie de croissance (G_F) (Figure 4.51 (a)) et agglomération de ces fuseaux (FF). Dès que la concentration passe au-dessous de 8 mol.m^{-3} , il y a nucléation des bipyramides (r_{NB}), croissance (G_B) et leur agglomération avec d'autres bipyramides (BB) et avec des fuseaux (BF) ((Figure 4.51 (b)). Dans ce mécanisme on suppose que les agglomérats BF peuvent grossir avec une vitesse G_{BF} .

La vitesse de nucléation des bipyramides est différente de celle des fuseaux. Ceci est montré par une décroissance de la concentration plus prononcée pour une concentration supérieure à 8 mol.m^{-3} que pour une concentration inférieure à 8 mol.m^{-3} (Figure 4.14).

Les deux types d'agglomération ont permis d'identifier trois populations : une de bipyramides (B) et de bipyramides agglomérées entre elles (BB), une autre de fuseaux (F) et de fuseaux agglomérés (FF) ainsi qu'une troisième constituée de fuseaux et de bipyramides agglomérées (BF).

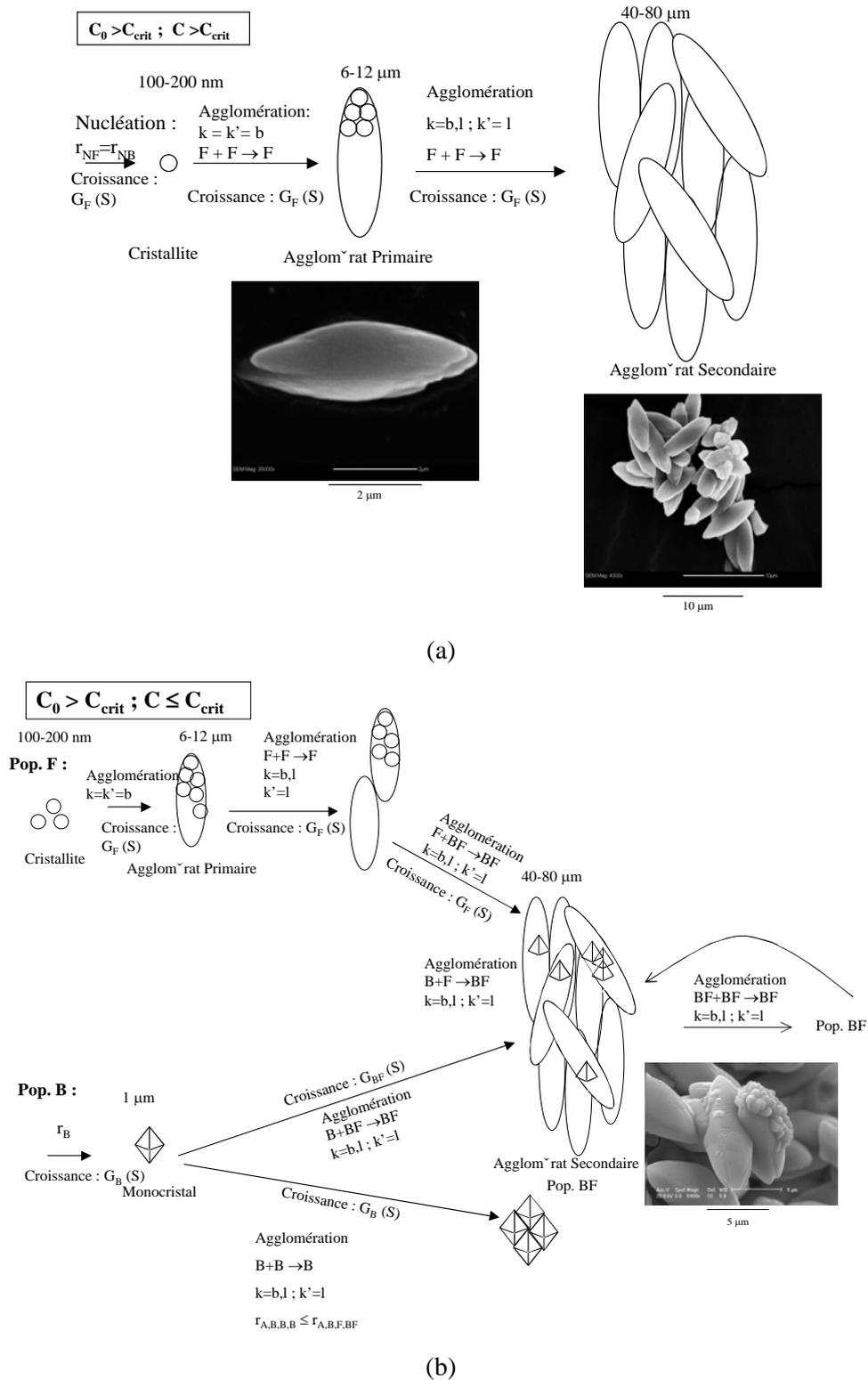


Figure 4.51 – Schéma illustratif du domaine de précipitation supérieur à C_{crit} ; la chute de concentration est à son tour divisée en (a) $C > C_{crit}$ et (b) $C \leq C_{crit}$.

La nucléation des formes B et F est définie par la même loi de nucléation mais leurs cinétique de croissance seront supposées différentes. La population BF n'a pas de nucléation propre mais seulement de la croissance et de l'agglomération.

4.6.3 Détermination de l'étape limitante lors de la croissance

Afin de déterminer l'étape limitante de la croissance le facteur d'efficacité a été calculé.

La constante diffusionnelle de flux de masse externe sur une particule (coefficient de transport) a été calculée en utilisant la loi de Mersmann. On détermine d'abord le nombre de Reynolds particulaire Re_p (Eq.4.2) à partir des valeurs de puissance dissipée ε (on utilisera la puissance dissipée à 350 min^{-1}), de taille de particule maximale L , du nombre de puissance N_p , du diamètre de l'agitateur D_a et de la viscosité cinématique ν . La viscosité est supposée indépendante de la concentration en SrMoO_4 et NaCl .

$$Re_p = 0,14 \left(\frac{N_p D_a^2}{\nu} \right)^{0,133} \left(\frac{\varepsilon L^2}{\nu^3} \right)^{0,444} \quad (4.2)$$

Le coefficient de diffusion k_d est le résultat de l'Eq.4.3.

$$k_d = \left(\frac{D_{AB}}{L} \right) \left(2 + 0,6 Re_p^{0,5} \left(\frac{\nu}{D_{AB}} \right)^{0,33} \right) \quad (4.3)$$

Le coefficient de transfert global k'_d obéit à la relation :

$$k'_d = k_d \frac{M_{\text{SrMoO}_4} \phi_s}{\rho_c \phi_v} \quad (4.4)$$

Le nombre de Damkhöler est déterminé à partir de l'équation 4.5 en prenant l'ordre de réaction r égale à 1 et une fraction de solide ω dans le liquide qui tend vers zéro résultant dans l'Eq. 4.6 [2].

$$Da = k_r (c - c^*)^{r-1} (1 - \omega) k_d^{-1} \quad (4.5)$$

$$Da = k_r k_d^{-1} \quad (4.6)$$

L'égalité entre les vitesse de croissance limitées par l'intégration et par la diffusion est montrée dans l'Eq. 4.7.

$$G = k_c (c_i - c^*)^r = k'_d (c - c_i) \quad (4.7)$$

Le nombre de Damkhöler est déduit dans l'Eq.4.8 à partir des équations 4.6 et 4.7 [2].

$$Da = \frac{G}{k'_d \left(c - c^* - \frac{G}{k'_d} \right)} \quad (4.8)$$

La différence de concentration $c - c^*$ sera considéré comme égale à la concentration initiale en SrMoO_4 divisé par deux.

Pour un ordre de croissance égal à 1 et pour le cas de la plupart des précipitats une fraction massique proche de zéro, on rappelle que l'efficacité est calculée par l'Eq.4.9 [2]. Elle représente le rapport de la vitesse de croissance globale limitée par la diffusion sur la vitesse de croissance dans les mêmes conditions sans limitation diffusionnelle.

$$\text{efficacité} = \frac{1}{Da+1} \quad (4.9)$$

Nous avons déterminé à partir des courbes de diminution de la concentration les vitesses de croissance. Elles varient entre 1×10^{-10} et $6 \times 10^{-8} \text{m.s}^{-1}$. À partir de ces valeurs et de l'intervalle de concentration initiale en SrMoO_4 utilisé dans l'étude paramétrique nous avons calculé Da et l'efficacité, les résultats sont dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.9 – Nombre de Damkhöler et efficacité en fonction de la concentration initiale C_0 pour un k_d égale à $1,16 \times 10^{-4} \text{m.s}^{-1}$ et un k'_d égale à $3,81 \times 10^{-8} \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

P (W/kg)	G (m/s)	C_0 (mol.m ⁻³)	Da	Efficacité
$2,2 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-8}$	100	$1,3 \times 10^{-1}$	0,885
	$6,00 \times 10^{-8}$	4	$7,9 \times 10^{-1}$	0,559
	$1,00 \times 10^{-8}$	100	$2,4 \times 10^{-2}$	0,976
	$1,00 \times 10^{-8}$	4	$3,8 \times 10^{-1}$	0,722
	$1,00 \times 10^{-9}$	100	$2,5 \times 10^{-3}$	0,998
	$1,00 \times 10^{-9}$	4	$5,9 \times 10^{-2}$	0,944
	$1,00 \times 10^{-10}$	100	$2,5 \times 10^{-4}$	1,000
	$1,00 \times 10^{-10}$	4	$6,2 \times 10^{-3}$	0,994

L'efficacité est proche de 1 pour la plupart des cas sachant que pour les concentrations les plus faibles on aura les vitesses de croissance plus faibles aussi. Ainsi déduit on pour la suite que la croissance est limitée par le régime chimique et non par la diffusion.

Chapitre 5 Interprétation et Modélisation

L'étude paramétrique de l'agglomération du SrMoO_4 a été réalisée et les résultats rassemblés dans le chapitre 4.

Les agglomérats du SrMoO_4 présentent deux degrés d'agglomération :

- dans le cas des bipyramides les agglomérats primaires sont de taille inférieure à 40 μm . En ce qui concerne les fuseaux, deux hypothèses peuvent être émises, l'agglomérat primaire est le fuseau avec une taille de 12 μm formé par agglomération de cristallites élémentaires de 100 nm soit l'agglomérat primaire est le résultat de l'agglomération de fuseaux de 12 μm formés par croissance rugueuse avec une taille finale égale à 50 μm .

- les agglomérats secondaires de taille entre 40 et 200 μm résultant de l'agglomération des agglomérats de bipyramides et de fuseaux.

L'étude des distributions de taille des agglomérats formés a montré que l'agglomération est restreinte au régime laminaire de collision-consolidation.

Nous avons montré de plus que la croissance est limitée par la réaction d'intégration car le nombre de Damköhler donne une efficacité proche de 1.

La poudre de SrMoO_4 présente donc 3 populations. Le passage d'une population (F) à la population (B) est le résultat du passage d'un domaine de concentration supérieur à C_{crit} à un domaine inférieur à cette valeur. La valeur de C_{crit} est de l'ordre de 8 mol.m^{-3} .

Par la suite, le terme de « fuseau » qualifiera aussi bien les entités cristallines constituant les agglomérats primaires, que les agglomérats primaires. Les concentrations initiales en SrMoO_4 supérieures à 8 mol.m^{-3} conduisent à la nucléation des fuseaux (r_{NF}) et à la croissance (G_{F}) suivie d'agglomération en régime Brownien et laminaire (FF) ; au dessous de 8 mol.m^{-3} , la nucléation de bipyramides se produit (r_{NB}), puis leurs croissance (G_{B}) et agglomération en régime laminaire et Brownien (BB). La coexistence en solution de fuseaux et bipyramides conduit à leur agglomération mutuelle (BF).

Les nucléations des bipyramides et des fuseaux ainsi que leurs croissances respectives seront considérées différentes.

L'agglomération est le résultat d'une collision suivie de consolidation ; le régime de la collision sera donc noté k , et le régime de la consolidation noté k' [32].

Les vitesses de croissance des formes (F) et (B) varient avec la concentration initiale en SrMoO_4 . La Fig.5.1 montre l'évolution des vitesses de croissance que pourrait avoir chacune des formes en fonction de la concentration de SrMoO_4 .

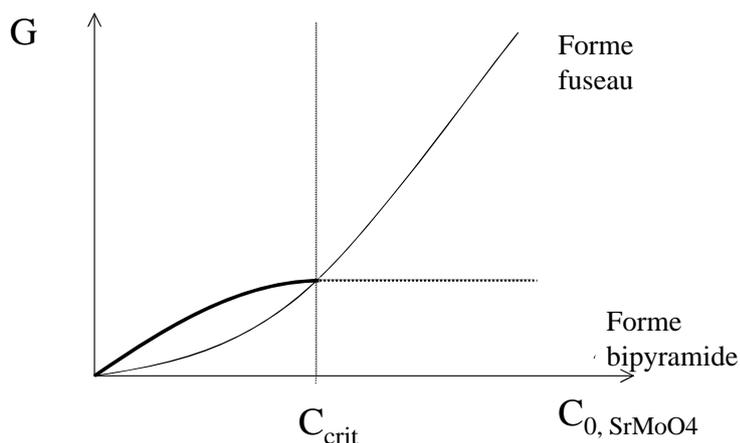


Figure 5.1 – Variation des vitesses de croissance des formes fuseau et bipyramide en fonction de la concentration en SrMoO_4 .

Les zones où se produisent la nucléation et la croissance des formes (F) et des formes (B) sont représentées sur la Figure 5.2 en fonction de l'évolution de la concentration instantanée avec le temps t .

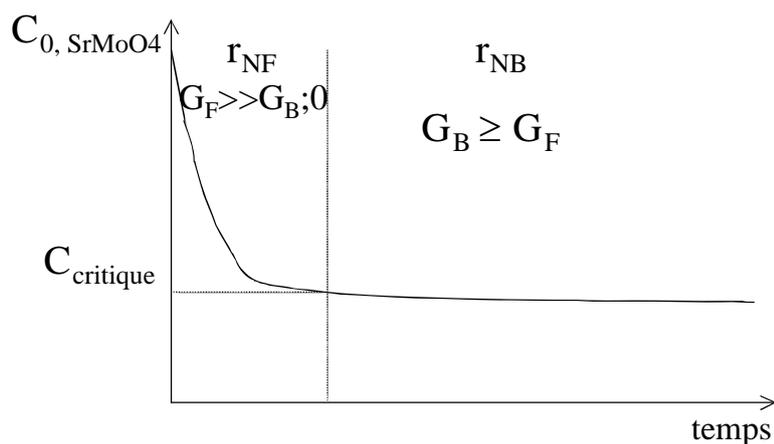


Figure 5.2 – Représentation de l'évolution de la concentration instantanée avec le temps et relation entre les vitesses de croissance et de nucléation pour les formes (B) et (F)

Afin de simplifier le modèle, nous supposons qu'au-dessus de la concentration critique seules la nucléation et la croissance des fuseaux sont possibles, et qu'en dessous de C_{crit} , la nucléation des formes bipyramides est prédominante. Pour les concentrations supérieures à C_{crit} , seule la croissance des fuseaux se

produit alors que, pour les concentrations inférieures à cette valeur, la croissance des bipyramides domine sur celle des fuseaux.

La densité de chaque population est respectivement représentée pour la population (B) par $n_B(L,t)$, pour la population (F) par $n_F(L,t)$ et pour la population (BF) par $n_{BF}(L,t)$, sachant que n_B , n_F et n_{BF} incluent les agglomérats primaires et secondaires de chacune de ces populations : une seule variable interne, la longueur L , caractérise les cristaux, les agglomérats primaires ou secondaires. Ce choix permet une prise en compte simple de la croissance et de l'agglomération, lesquelles se produisent simultanément.

Les équations utilisées dans la modélisation de l'agglomération sont les bilans de matière et les bilans de population.

La modélisation nécessitera un bilan de matière ainsi qu'un bilan de population pour chacune des populations B, F et BF.

5.1 Bilan matière

Le bilan de matière général pour chaque type de population correspond à la variation de concentration de la matière cristalline, dont l'expression générale est la suivante (Eq.5.1).

$$C_c = \phi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL \quad (5.1)$$

Les bilans de matière pour chaque population seront pris en forme continue et sont données respectivement pour la population (B) et (F) dans les Eqs. 5.2, 5.3 et 5.4

$$C_{CB} = \phi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 n_B(L) dL \quad (5.2)$$

$$C_{CF} = \phi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 n_F(L) dL \quad (5.3)$$

La population de (BF) a le bilan de matière suivant sachant qu'il n'existe pas de terme de nucléation, parce que BF est un agglomérat secondaire, il existe seulement un terme de croissance et un terme d'apparition des agglomérats BF avec $n_T(L)$ la densité de population totale des trois populations.

$$C_{CBF} = \phi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 (n_T(L) - n_B(L) - n_F(L)) dL \quad (5.4)$$

5.2 Bilan de Population

La vitesse d'agglomération pour un type de population n ($n=B,P$ ou BP) est calculée par l'expression suivante Eq.5.5 avec l'introduction de la définition de constante de vitesse d'agglomération, $\beta_{jikk'}$, résultat de la multiplication de l'efficacité d'agglomération par la constante de vitesse de collision $\beta_{jikk'} = \alpha_{jik} k_{cjk}$.

$$R_{A,k,k',n} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^i \beta_{j,i,k,k'} N_j N_i \quad (5.5)$$

Selon David 2004, les constantes de collision en régime brownien et laminaire sont les suivantes [32].

$$k_{c,j,i,b} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} \quad (5.6)$$

$$k_{c,j,i,l} = 0,16(L_i + L_j)^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

Par la suite, nous noterons :

$$K_b = \frac{2k_B T}{3\mu} \quad (5.8)$$

et

$$K_l = 0,16 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.9)$$

Le Tableau 5. 1 présente les principaux domaines (concentration, taille), pour chaque population, des équations donnant les vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération. Dans ce tableau, λ_B et λ_K représentent respectivement les tailles de Batchelor et de Kolmogoroff définies par :

$$\lambda_B = \left(\frac{\nu D_{AB}^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.10)$$

et

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.11)$$

Tableau 5.1 - Modèle d'agglomération du SrMoO₄ sans ensemencement.

Concentration	B – Bipyramides	F - Fuseaux	BF – agglomérats mixtes (régime laminaire)
$C_0 \leq C_{crit}$ et $C \leq C_{crit}$	$G = G_B(S)$ $r_N = r_{NB}(S)$ $R_{A,B}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',B,B}(L_n, S)$ $L_i < \lambda_B$ et $\forall L_j$: agglomérat brownien et $\beta = \beta_{c,i,j,b}$ et $\alpha_{i,j,b}$ $L_i > \lambda_B$ et $L_j > \lambda_B$: agglomérat laminaire et $\beta = \beta_{c,i,j,k}$ et $\alpha_{i,j,l}$	$G_F = 0$ $r_N = 0$ $R_{A,F}(L_n) = 0$ $\forall n, S, t$	$G = 0$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(L_n) = 0$ $\forall n, S, t$
$C_0 > C_{crit}$ et $C > C_{crit}$	$G_B = 0$ $r_{NB} = 0$ $R_{A,B}(L_n, S) = 0$ $L_i < \lambda_B$ et $\forall L_j$: agglomérat brownien et $\beta = k_{c,i,j,b}$ et $\alpha_{i,j,b}$ $L_i > \lambda_B, L_j > \lambda_B$ et $L_i + L_j < \lambda_K$: agglomérat laminaire et $\beta = k_{c,i,j,k}$ et $\alpha_{i,j,l}$	$G = G_F(S) > G_B$ $r_{NF} = r_{NB}$ $R_{A,F}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',F,F}(L_n, S)$	$G = 0$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(L_n) = 0$ $\forall n, S, t$
$C_0 > C_{crit}$ et $C \leq C_{crit}$	$G = G_B(S)$ $r_N = r_{NB}$ $R_{A,B}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',B,B}(L_n, S)$ $L_i < \lambda_B$ et $\forall L_j$: agglomérat brownien et $\beta = k_{c,i,j,b}$ et $\alpha_{i,j,b}$ $L_i > \lambda_B, L_j > \lambda_B$ et $L_i + L_j < \lambda_K$: agglomérat laminaire et $\beta = k_{c,i,j,k}$ et $\alpha_{i,j,l}$	$G = G_F(S) \leq G_B$ $r_N = 0$ $R_{A,F}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',F,F}(L_n, S)$	$G = G_B$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(n, S) = \sum_{k=b,l} \left(R_{A,k,l,B,BF}(L_n, S) + R_{A,k,l,F,BF}(L_n, S) \right) + R_{A,l,l,BF,BF}(L_n, S)$
	$R_{A,b,b,F,B}(n, S) = 0$ et $R_{A,l,l,F,B}(n, S) \neq 0$		

Le Tableau 5.2 présente les différents types d'agglomération possible dans le cas de l'étude de la précipitation en présence de semences. La modélisation des précipitations en présence de semences ne sera pas traitée dans ce chapitre. Elle constituera une extension future du modèle.

Tableau 5.2- Modèle d'agglomération du SrMoO₄ avec ensemencement.

Semences	C	B – Bipyramides	F – Fuseaux	BF – agglomérats mixtes (régime laminaire)
B	$C_0 > C_{crit}$ et $C > C_{crit}$	$G_B(S) = 0$ $r_N = 0$ $R_{A,B}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',B,B}(L_n, S)$	$G = G_F(S) > G_B$ $r_N = r_{NB}$ $R_{A,F}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',F,F}(L_n, S)$	$G = G_F$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \left(R_{A,k,l,B,BF}(L_n, S) + R_{A,k,l,F,BF}(L_n, S) \right) + R_{A,l,l,BF,BF}(L_n, S)$
B	$C_0 > C_{crit}$ et $C \leq C_{crit}$	$G = G_B(S)$ $r_N = r_{NB}$ $R_{A,B}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',B,B}(L_n, S)$	$G = G_F(S) < G_B$ $r_N = 0$ $R_{A,F}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',F,F}(L_n, S)$	$G = G_F$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \left(R_{A,k,l,B,BF}(L_n, S) + R_{A,k,l,F,BF}(L_n, S) \right) + R_{A,l,l,BF,BF}(L_n, S)$
F	$C_0 \leq C_{crit}$ et $C \leq C_{crit}$	$G = G_B(S)$ $r_N = r_{NB}$ $R_{A,B}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',B,B}(L_n, S)$	$G = G_F(S) < G_B$ $r_N = 0$ $R_{A,F}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \sum_{k'=b,l} R_{A,k,k',F,F}(L_n, S)$	$G = G_B$ $r_N = 0$ $R_{A,BF}(L_n, S) = \sum_{k=b,l} \left(R_{A,k,l,B,BF}(L_n, S) + R_{A,k,l,F,BF}(L_n, S) \right) + R_{A,l,l,BF,BF}(L_n, S)$

Note : B donne F si $C > C_{crit}$ (très rapidement) et F reste F si $C < C_{crit}$.

Les différents types d'agglomération secondaires avec et sans ensemencement sont rassemblés dans le tableau 5.3. On trouvera aussi dans le Tableau 5.4 les vitesses de nucléation et de croissance des différents types d'agglomérats.

Tableau 5.3 - Différents types d'agglomérats obtenus par agglomération secondaire.

$c_0 > c_{crit}$	$c_0 \leq c_{crit}$	Semence B $c_0 > c_{crit}$	Semence F $c_0 \leq c_{crit}$	Conc Instant	Type d'agglomération	Collision k	Consolidation k'	Vitesses d'agglomération
		*		$c > c_{crit}$	B+B -> B	b,l	b,l	$R_{A,k,k',B,B,B}(L_i, L_j, S) = 0$
		*		$c > c_{crit}$	B+B -> F	b,l	b,l	$R_{A,k,k',B,B,F}(L_i, L_j, S) \neq 0$
		*		$c > c_{crit}$	B+F -> F	b,l	b,l	$R_{A,k,k',B,B,F}(L_i, L_j, S) \neq 0$
*		*		$c > c_{crit}$	F+F -> F	b,l	b,l	$R_{A,k,k',F,F,F}(L_i, L_j, S) \neq 0$
*	*	*	*	$c \leq c_{crit}$	B+B -> B	b,l	b,l	$R_{A,k,k',B,B,B}(L_i, L_j, S) \neq 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	B+F-> F	b	b	$R_{A,k,k',B,F,F}(L_i, L_j, S) = 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	F+F -> F	b,l	b,l	$R_{A,k,k',F,F,F}(L_i, L_j, S) \neq 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	B+F -> BF	b,l	1	$R_{A,k,l,B,F,BF}(L_i, L_j, S) \neq 0$ $R_{A,b,b,B,F,BF}(L_i, L_j, S) = 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	BF+F -> BF	b,l	1	$R_{A,k,l,BF,F,BF}(L_i, L_j, S) \neq 0$ $R_{A,b,b,BF,F,BF}(L_i, L_j, S) = 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	BF+B -> BF	b,l	1	$R_{A,k,l,BF,B,BF}(L_i, L_j, S) \neq 0$ $R_{A,b,b,BF,B,BF}(L_i, L_j, S) = 0$
*		*	*	$c \leq c_{crit}$	BF+BF-> BF	1	1	$R_{A,l,l,BF,BF,BF}(L_i, L_j, S) \neq 0$ $R_{A,b,k',BF,BF,BF}(L_i, L_j, S) = 0$

Remarques : 1° * = applicable ;

2° Si $k = 1, k' = 1$ obligatoirement. ;

3° Les agglomérats secondaires BF ne se forment que si $c \leq c_{crit}$ et si, bien entendu, la forme B est présente en suspension. ;

4° Si $c > c_{crit}$ la soudure entre agglomérats se fait sous forme F et est contaminante pour l'agglomérat

Tableau 5.4 - Nucléation et croissance des différentes populations.

$c_0 > c_{crit}$	$c_0 \leq c_{crit}$	Semence B $c_0 > c_{crit}$	Semence F $c_0 \leq c_{crit}$	Conc. instantanée	Vitesse de Nucléation B	Vitesse de Croissance B	Vitesse de Nucléation F	Vitesse de Croissance F
*		*		$c > c_{crit}$	0	$G_B(S) < G_F(S)$	$r_{N,F}(S)$	$G_F(S)$
*	*	*	*	$c \leq c_{crit}$	$r_{NB}(S)$	$G_B(S) \geq G_F(S)$	0	$G_F(S)$

Remarque : 1° * = applicable ;

2° $r_{N,BF} = 0$;

3° $G_{BF} = \max (G_B, G_F)$

5.3 Modélisation

La modélisation de la précipitation du SrMoO_4 inclura la nucléation et la croissance des fuseaux et bipyramides, ainsi que leur agglomération. Considérons le bilan de population général pour une distribution de taille de particules $n(L,t)$ à la taille L et au temps t .

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} = -G \frac{\partial n(L)}{\partial L} + r_N \delta(L-L^*) + \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta\left(L_j, (L^3 - L_j^3)^{\frac{1}{3}}\right) n(L_j) n\left((L^3 - L_j^3)^{\frac{1}{3}}\right)}{(L^3 - L_j^3)^{\frac{2}{3}}} dL_j - n(L) \int_0^{\infty} \beta(L, L_j) n(L_j) dL_j \quad (5.12)$$

La nucléation sera prise selon Kashchiev pour les deux populations (B) et (F) [45]. La valeur de la tension interfaciale du SrMoO_4 /solution a été estimée dans un premier temps grâce à l'expression de Mersmann [1] :

$$\gamma = 0,414 k_B T \left(\frac{Na}{v_i} \right)^{\frac{2}{3}} \ln \left(\frac{1}{0,106 v_i} \right) \quad (5.13)$$

où v_i est $5,28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur obtenue à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est égale à $104 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Les valeurs trouvées dans la littérature sont comprises entre $55 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ et $75 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [40]. La tension interfaciale sera réajustée pour chaque expérience modélisée.

Des calculs préliminaires ont permis de sélectionner deux lois de croissance, une par population (F) et (B).

Dans le cas de la population (B), la croissance a été modélisée par une loi du type :

$$G = k_G (C - C^*)^g \quad (5.14)$$

où l'ordre de croissance g a été fixé à 1 et k_G la constante de vitesse de croissance ajustée pour chaque expérience.

La croissance des fuseaux suit une loi différente de celle des bipyramides. Nous avons identifié qu'à forte sursaturation, la croissance des fuseaux se décrit par la loi de croissance B+S avec un exposant de la sursaturation égale à 1 au lieu de 5/6 :

$$G = K_{gF} \sigma \exp \left(-\frac{g_F}{\sigma} \right) \quad (5.15)$$

Dans le cas de l'agglomération : $L_i + L_j \rightarrow z$ ($z = (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{1}{3}}$), on suppose la conservation des facteurs de forme. On obtient donc $z = (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{1}{3}}$.

Dans le cas de particules BF, on a :

$$\frac{\partial n_{BF}}{\partial t} = -G_{BF} \frac{\partial n_{BF}}{\partial L} + [A] + [D] \quad (5.16)$$

Apparition de BF :

$$[A] = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{l,l}(z, L_j)}{z^2} n_{BF}(z) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.17)$$

$$+ L^2 \int_0^L \frac{\beta_{k,l}(z, L_j)}{z^2} n_B(z) n_F(L_j) dL_j \quad (5.18)$$

$$+ L^2 \int_0^L \frac{\beta_{k,l}(z, L_j)}{z^2} n_{BF}(z) n_F(L_j) dL_j \quad (5.19)$$

$$+ L^2 \int_0^L \frac{\beta_{k,l}(z, L_j)}{z^2} n_B(z) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.20)$$

Disparition de BF : (si $C < C_{crit}$)

$$[D] = -n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{l,l}(L, L_j) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.21)$$

$$- n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{k,l}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j \quad (5.22)$$

$$- n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{k,l}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j \quad (5.23)$$

Le bilan de population pour les bipyramides s'écrit :

$$\frac{\partial n_B}{\partial t} = -G_B \frac{\partial n_B}{\partial L} + r_{NB} \delta(L - L^*) H(c_{crit} - c) + [A] + [D] \quad (5.24)$$

avec : $H(c_{crit} - c) = 1$ si $c < c_{crit}$ et $H(c_{crit} - c) = 0$ si $c > c_{crit}$

Apparition de B :

$$[A] = \frac{L^2}{2} H(c_{crit} - c) \int_0^L \frac{\beta_{k,k}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_B(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j \quad (5.25)$$

Disparition de B :

$$[D] = -n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{k,k}(L, L_j) H(c - c_{crit}) n_F(L_j) dL_j \quad (5.26)$$

$$- n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{k,k}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j \quad (5.27)$$

$$- n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{k,l}(L, L_j) H(c_{crit} - c) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.28)$$

Dans le cas du bilan de population sur les fuseaux on a :

$$\frac{\partial n_F}{\partial t} = -G_F \frac{\partial n_F}{\partial L} + r_{NF} \delta(L - L^*) H(c - c_{crit}) + [A] + [D] \quad (5.29)$$

avec : $H(c_{crit}-c)=0$ si $c < c_{crit}$ et $H(c_{crit}-c)=1$ si $c > c_{crit}$.

Apparition de F :

$$[A] = L^2 \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} H(c - c_{crit}) n_F(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j \quad (5.30)$$

$$+ \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} H(c - c_{crit}) n_B(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j \quad (5.31)$$

$$+ \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_F(z(L, L_j)) n_F(L_j) dL_j \quad (5.32)$$

Disparition de F :

$$[D] = -n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) H(c - c_{crit}) n_B(L_j) dL_j \quad (5.33)$$

$$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) H(c_{crit} - c) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.34)$$

$$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j \quad (5.35)$$

$$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) H(c_{crit} - c) n_{BF}(L_j) dL_j \quad (5.36)$$

Les équations d'apparition de B, F et BF possèdent un facteur 1/2 pour prendre en compte la formation d'un seul agglomérat à partir de deux particules de la même population.

5.3.1. Application du modèle dans Parsival

La modélisation sur Parsival commence par la description de l'unité de précipitation : le régime opérationnel qui, dans notre cas, est discontinu, la température de travail et la masse volumique de la phase liquide.

Nous avons défini comme conditions limites pour la taille des particules primaires : la taille maximale de la particule et la taille minimale respectivement égales à 10^{-7} et 10^{-9} m.

Les masses de liquide et de solide introduites dans le réacteur sont aussi données avec leurs masses molaires.

Chaque population est ensuite définie en termes de masse volumique du solide, de facteur de forme en volume, de masse et de distribution de tailles. La nucléation et la croissance sont définies à l'aide d'un sous-programme pour chaque population.

La nucléation a été modélisée avec les modules Dirichlet – left et Dirichlet – right pour chaque population B et F. Dans le module Dirichlet right, nous avons introduit l'équation de la nucléation de

Kaschiev avec une tension interfaciale pour chaque population (B) et (F) respectivement γ_B et γ_F lesquelles seront réajustées pour chaque expérience en cas de nécessité.

La croissance a été introduite au travers du sous-programme Growth pour les bipyramides et les fuseaux. Chacun de ces modules a une constante cinétique et un exposant caractéristique de la croissance : pour les fuseaux, ils seront notés respectivement k_{GF} et g_F et pour les bipyramides k_{GB} et g_B .

L'agglomération a été introduite au travers du sous-programme AgglomerationL (Length Representation). Dans ce module, on considère l'agglomération de deux particules de tailles L_i et L_j , qui appartiennent à la même population et qui donnent une particule appartenant à la même population ou à une population différente : $u(x) + v(y) \rightarrow v [(x^3+y^3)^{1/3}]$.

Le noyau d'agglomération peut s'écrire comme le produit d'une constante k et d'une fonction de la taille des particules s'agglomérant. Les termes décrivant l'agglomération sont du type :

$$\frac{\partial n_1(L_i)}{\partial t} = -n_1(L_i) \int_0^{+\infty} \beta(L_i, L_j) n_1(L_j) dL_j \quad (5.37)$$

$$\frac{\partial n_2(L_i)}{\partial t} = \frac{L_i^2}{2} \int_0^{+\infty} \frac{\beta(z(L_i, L_j), L_j)}{z(L_i, L_j)^2} n_1(z(L_i, L_j)) n_1(L_j) dL_j \quad (5.38)$$

Avec ce module, on a introduit les agglomérations $B+B \rightarrow B$, $F+F \rightarrow F$ pour chaque régime de collision

brownien et laminaire avec les constantes suivantes : $\beta_{c,j,i,b} = K_b \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j}$ et $\beta_{c,j,i,l} = K_l (L_i + L_j)^3$

multipliées par les efficacités respectives α_b et α_l . Ces dernières ont été ajustées dans certains cas pendant la modélisation.

Les agglomérations entre deux particules de populations différentes ont été introduites par le module AgglomerationL(co) qui fonctionne pour $L_i > L_j$. La fonction utilise z sachant que $z = z(L_i, L_j) = \sqrt[3]{L_i^3 + L_j^3}$.

$$\frac{\partial v(L_i)}{\partial t} = -v(L_i) \int_0^{+\infty} \beta(L_i, L_j) u(L_j) dL_j \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial u(L_i)}{\partial t} = -u(L_i) \int_0^{+\infty} \beta(L_i, L_j) v(L_j) dL_j \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial w(L_i)}{\partial t} = L_i^2 \int_0^{+\infty} \frac{\beta(z(L_i, L_j), L_j)}{z(L_i, L_j)^2} v(z(L_i, L_j)) u(L_j) dL_j \quad (5.41)$$

Les agglomérations utilisées dans le modèle sont resumées dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 – Types d'agglomérations possibles entre les trois populations avec $L=L_j$.

Agglomération	$\mathbf{A} = \frac{\hat{\alpha}n'(L)}{\hat{\alpha}}$	$\mathbf{D} = \frac{\hat{\alpha}n(L)}{\hat{\alpha}}$
BF +BF → BF	$\frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_{BF}(z(L, L_j)) n_{BF}(L_j) dL_j$	$-n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_{BF}(L_j) dL_j$
B +F → BF	$L^2 \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_B(z(L, L_j)) n_F(L_j) dL_j$	$-n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j$ $-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j$
F +BF → BF	$L^2 \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_{BF}(z(L, L_j)) n_F(L_j) dL_j$	$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_{BF}(L_j) dL_j$ $-n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j$
B +BF → BF	$L^2 \int_0^L \frac{\beta_{kj}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_B(z(L, L_j)) n_{BF}(L_j) dL_j$	$-n_{BF}(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j$ $-n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_{BF}(L_j) dL_j$
B +F → F	$L^2 \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_F(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j$	$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j$ $-n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kj}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j$
B +B → F	$\frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_B(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j$	$-n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j$
F +F → F	$\frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_F(z(L, L_j)) n_F(L_j) dL_j$	$-n_F(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_F(L_j) dL_j$
B +B → B	$\frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{kk'}(z(L, L_j), L_j)}{z(L, L_j)^2} n_B(z(L, L_j)) n_B(L_j) dL_j$	$-n_B(L) \int_0^{+\infty} \beta_{kk'}(L, L_j) n_B(L_j) dL_j$

5.4 Comparaison simulations et résultats expérimentaux

5.4.1 Modélisation de la précipitation en présence de la population (B)

Nous avons commencé par implémenter le modèle lors d'une précipitation avec une concentration initiale inférieure à 8 mol.m^{-3} avec nucléation (selon Kashchiev) [45], croissance ($G=k_G (C-C^*)$) et agglomération ($B+B \rightarrow B$) en régime brownien et laminaire.

La constante de croissance k_G et la tension interfaciale γ_B ont été ajustées pour chaque expérience en considérant un modèle simplifié tenant compte seulement de la nucléation et de la croissance et les courbes expérimentales d'évolution de la concentration.

Les modules d'agglomération ont été ensuite inclus dans le modèle et les efficacités laminaire et brownienne ont été ajustées et maintenus constants durant l'agglomération.

Précipitation à 4 mol.m^{-3}

La précipitation à 4 mol.m^{-3} a été modélisée. Les données sont les suivantes :

Tableau 5.6 – Température, masses initiales et concentration à saturation du SrMoO_4

T(°C)	m_i (kg SrMoO_4)	$m_{\text{eau},i}$ (kg eau)	C^* (kg $\text{SrMoO}_4/\text{kg eau}$)
25	1.98×10^{-3}	2	3.53×10^{-5}

Nous avons admis la formation des bipyramides monocristallines par nucléation (cf. 1.4.1.1) et croissance (cf.1.5.2). La première étape de la modélisation de cette expérience a été l'ajustement de la tension interfaciale et de la constante de croissance par un module d'estimation de paramètres sur PARSIVAL. Celui-ci nous a permis l'introduction des variables à ajuster afin que la courbe de diminution de concentration calculée se superpose à la courbe expérimentale.

Les valeurs ainsi ajustées ont été ensuite re-ajustées par essai-erreur de façon à obtenir un diamètre moyen des bipyramides égal à celui obtenu expérimentalement en fin de précipitation. Un diamètre moyen de $4\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ a été retenu. Les valeurs de la tension interfaciale et de la constante de croissance finale sont présentées dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7 – Constantes ajustées de la nucléation et de la croissance des bipyramides.

$\gamma_B \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	$6,15 \times 10^{-2}$
$k_g \text{ (m}^4\text{.mol.s}^{-1}\text{)}$	$4,8 \times 10^{-11}$

Ensuite nous avons ajouté l'agglomération $B+B \rightarrow B$ en régime brownien et laminaire. Les efficacités d'agglomération et les constantes en régime laminaire et brownien ont été ajustées par essai-erreur au travers des courbes d'évolution de la concentration et des distributions de taille calculées et expérimentales (Tableau 5.8). Les constantes K_b et K_l sont respectivement égales à $2,74 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $23,57 \text{ s}^{-2}$ pour une température de 25°C , une puissance dissipée de $0,0217 \text{ W/kg}$ et une viscosité cinématique de $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les efficacités d'agglomération brownienne et laminaire ajustées sont égales respectivement à $0,8$ et $1,6 \times 10^{-3}$, cette dernière étant très faible.

Tableau 5.8 – Constantes ajustées d'agglomération.

$\alpha_l K_l$	0,03725
$\alpha_b K_b$	$2,14 \times 10^{-18}$

Les vitesses de croissance et de nucléation en début et en fin de simulation sont présentées dans le Tableau 5.9. Le moment d'ordre zéro est aussi calculé et présenté, il correspond au nombre total de particules formées et est égal à $\sum n(L)dL$.

Tableau 5.9 – Résultats du calcul.

t (s)	Moment Zero (#)	d_{43} (m)	G_B (m/s)	J_B ($\# \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$7,4 \times 10^9$	$6,1 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-10}$	2×10^{18}
72000	$4,23 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-12}$	0

Nous pouvons observer que la vitesse de croissance est très rapidement inférieure à $10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est à noter que cette vitesse de croissance est très faible.

La distribution de taille de particules calculée est comparée avec la distribution de taille de particules expérimentale dans les figures 5.3 et 5.4.

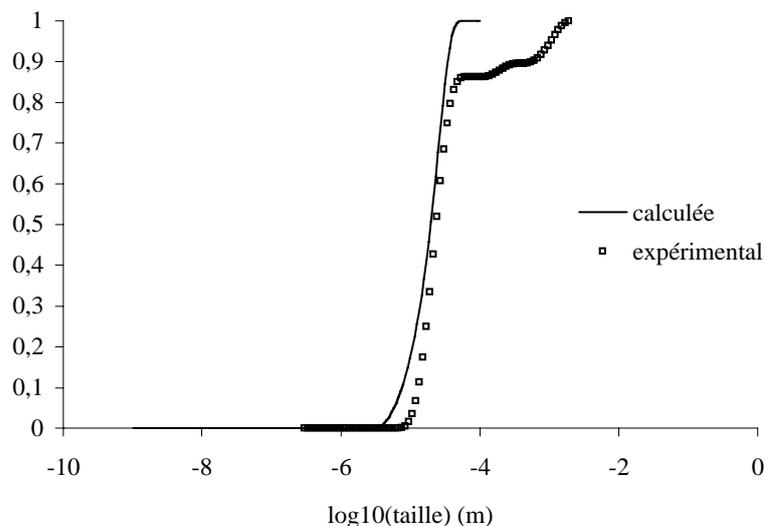


Figure 5.3 – Distribution de taille de particules cumulée normée calculée et expérimentale (conditions de précipitation : $4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

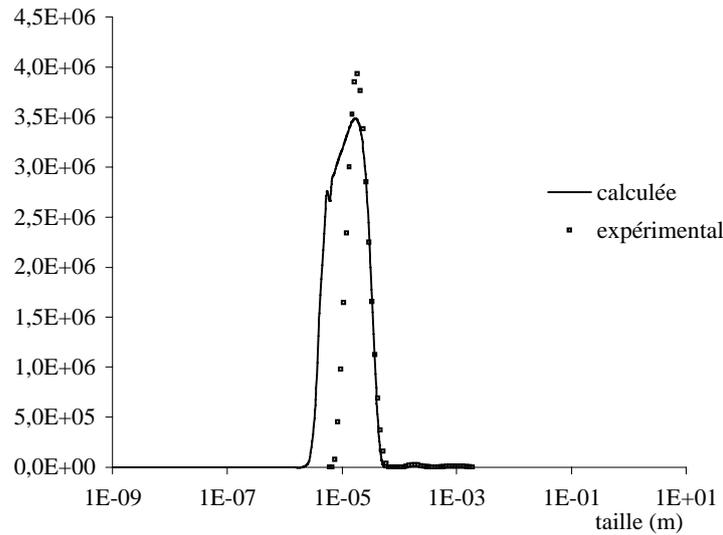


Figure 5.4– Distribution de taille de particules (conditions de précipitation : 4 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Les figures 5.3 et 5.4 montrent une différence entre les courbes calculée et expérimentale pour les petites tailles, ce qui peut signifier que le modèle ne décrit pas avec exactitude l'agglomération. La distribution calculée est plus large que la distribution expérimentale. On observe que la DTP se colle à la taille de Kolmogoroff, probablement résultat d'une efficacité d'agglomération laminaire sous estimée pour les petites particules.

Si nous prenons l'Eq. 2.57 ($\eta = \frac{1}{1 + (\varepsilon \rho_{\text{susp}} L^2 / (A_l G))}$) de David et al. [32], dérivée de celle de Liew et al.

[35], qui définit l'efficacité d'agglomération en régime laminaire pour une vitesse de croissance faible avec les deux tailles de particules égales à $1 \times 10^{-6} \text{ m}$, une vitesse de croissance égale à $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, la puissance égale à $10^{-2} \text{ W.kg}^{-1}$ et la constante A_l égale à 1, l'efficacité d'agglomération laminaire est égale à 0,1 ce qui est supérieur à la valeur ajustée de 10^{-3} . Pour que le calcul donne une efficacité égale à 10^{-3} , il faut que les tailles des particules soient toutes deux égales à $10 \text{ }\mu\text{m}$ et non $1 \text{ }\mu\text{m}$. On peut déjà conclure à ce niveau que l'agglomération laminaire n'est pas 100 % efficace, car les vitesses de croissance, de l'ordre de $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, sont trop faibles.

La courbe de désaturation issue de la modélisation est quasiment superposée à la courbe expérimentale dans la Figure 5.5.

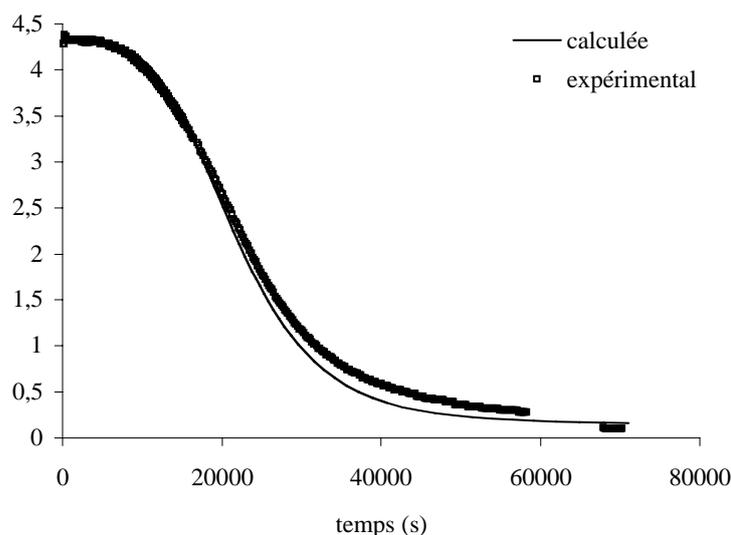


Figure 5.5 – Évolution de la concentration calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 4 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Le modèle développé pour la précipitation à 4 mol.m^{-3} a été validé par les résultats expérimentaux de concentration. En revanche, les distributions de taille de particules calculées et expérimentales ne se superposent pas. Ceci est peut-être dû à notre hypothèse d'une efficacité d'agglomération constante en régime laminaire pendant la précipitation.

L'introduction dans le modèle de la définition d'une efficacité laminaire fonction de la taille des particules pourrait permettre de resserrer la distribution des tailles. De plus, pour les grandes particules, l'agglomération sera ralentie, ainsi, la courbe de concentration calculée sera elle-même ralentie et représentera avec exactitude la courbe expérimentale.

Précipitation à 8 mol.m^{-3}

La précipitation pour la concentration initiale égale à 8 mol.m^{-3} a été modélisée avec nucléation, croissance et agglomération ($B+B \rightarrow B$) en régime laminaire et brownien.

Les masses initiales et la concentration de saturation du SrMoO_4 sont rappelées dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 – Température, masses initiales et concentration à saturation du SrMoO_4 .

T ($^\circ\text{C}$)	m_i (kg SrMoO_4)	$m_{\text{eau},i}$ (kg eau)	C^* (kg $\text{SrMoO}_4/\text{kg eau}$)
25	3.9×10^{-3}	2	3.87×10^{-5}

La tension interfaciale et la constante de vitesse de croissance ont été ajustées en tenant compte de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération $B+B \rightarrow B$ en régime laminaire et Brownien. L'efficacité

d'agglomération en régime brownien, proche de 1 pour l'expérience à 4 mol.m^{-3} , a été fixée égale à 1. L'efficacité en régime laminaire a été considérée égale à deux expressions différentes :

$$\text{expression 1 T : } \eta = \frac{1}{1 + (\varepsilon \rho_{\text{susp}} L^2 / (A_i G))} \text{ selon David et al. [32]}$$

$$\text{expression 2T : } \eta = B(L_i + L_j)^m \frac{1}{1 + \frac{AL_j^n}{G}} \text{ avec } L_j < L_i, B \text{ et } m \text{ calculées à partir des travaux de Van de}$$

Ven et A et n ajustées.

Les valeurs ajustées des vitesses de nucléation et croissance sont présentées dans le Tableau 5.11.

Tableau 5.11 – Constantes ajustées pour la nucléation et la croissance.

$\gamma_B \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	6.67×10^{-2}
$k_g \text{ (m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$4,5 \times 10^{-10}$

Les constantes d'agglomération ajustées sont présentées dans le Tableau 5.12.

Tableau 5.12 – Constantes ajustées pour l'agglomération.

A_i	0,25
B	8,78
m	-0,376
n	1
A	2,77

Les vitesses de croissance et de nucléation sont les suivantes (Tableau 5.13) :

Tableau 5.13– Résultats.

t (s)	$G_B \text{ (m/s)}$	$J_B \text{ (\#.m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}$
1	$3,28 \times 10^{-9}$	$5,63 \times 10^{18}$

Les distributions de taille de particules calculée et expérimentale ont été tracées (figures 5.6).

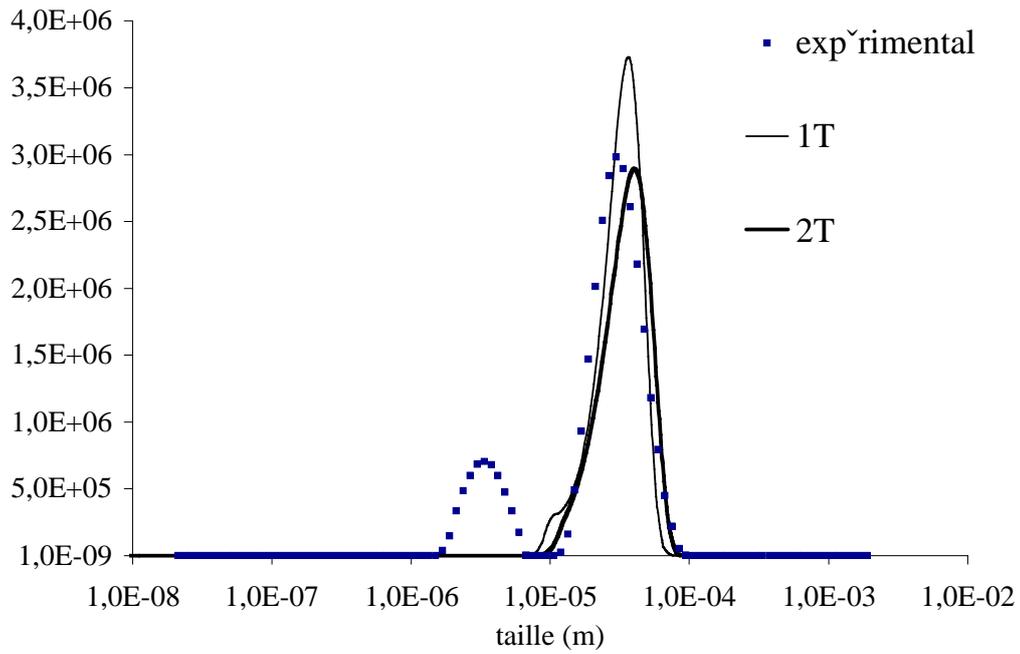


Figure 5.6 – Distribution de taille de particules calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 8 mol.m⁻³, 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

Nous avons admis que le pic pour les tailles inférieures à 10 µm était un artefact de mesure [46]. Ainsi, si nous corrigeons cet artefact en redistribuant ce pourcentage de population fictive sur celle du pic plus important (rappelons que les distributions de taille sont normalisées) le résultat obtenu est montré sur la Figure 5.7.

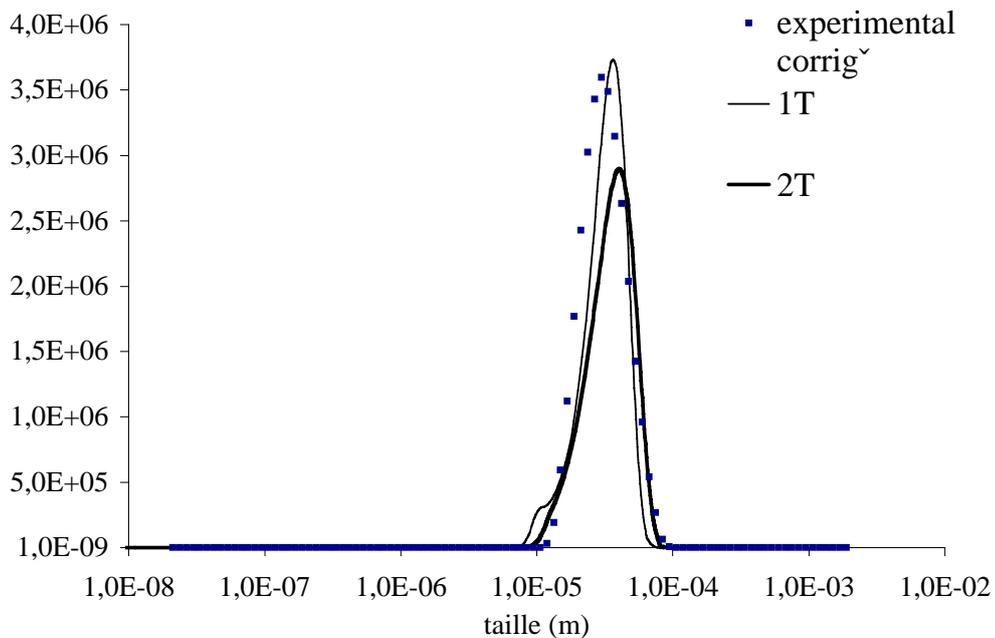


Figure 5.7 – Distribution de taille de particules calculée et expérimentale corrigée (conditions de précipitation : 8 mol.m⁻³, 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

Les distributions de taille de particules expérimentale corrigée et calculées sont dans la même gamme de tailles de particules. La DTP résultant de la formule 1T est celle qui décrit le mieux la précipitation parce que la DTP se superpose exactement à la DTP expérimentale.

Les évolutions de la concentration calculée et expérimentale sont montrées dans la figure 5.8.

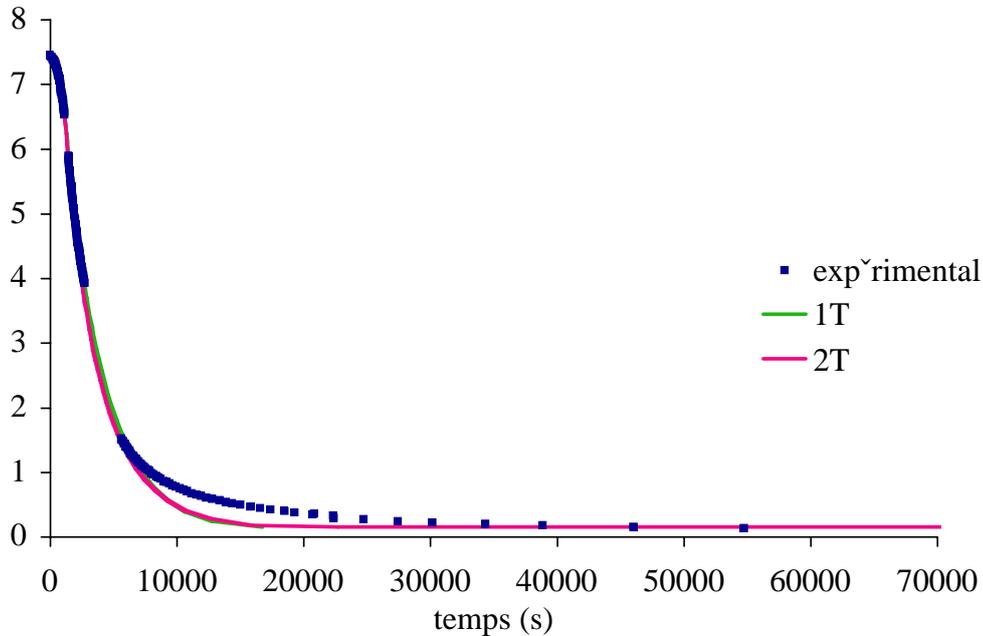


Figure 5.8 – Évolution de la concentration calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 8 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Le modèle développé permet aussi de décrire correctement les courbes d'évolution de la concentration.

L'étude de ces deux précipitations comportant une seule population de bipyramides nous a permis d'identifier les valeurs de la tension interfaciale, de la constante cinétique de croissance et des efficacités d'agglomération.

Les valeurs de tension interfaciale et de constante cinétique issue des expériences à 4 mol.m^{-3} et à 8 mol.m^{-3} sont du même ordre de grandeur. On peut noter que la valeur de la constante cinétique de croissance est un ordre de grandeur plus important à 8 mol.m^{-3} qu'à 4 mol.m^{-3} , comme les vitesses de croissance.

Les vitesses de croissance initiales sont aussi différentes pour la même espèce B, puisque la concentration initiale a doublé.

Les bipyramides semblent donc présenter une vitesse de croissance et une agglomération laminaire peu efficace et une agglomération brownienne très efficace (efficacité égale à 1).

L'agglomération brownienne est très efficace parce que les particules n'ont pas de forces de répulsion entre elles et aussi parce qu'elles ne sont pas soumises au cisaillement. Selon David et al. [32], l'efficacité brownienne pour une vitesse de croissance élevée est égale à 1.

La comparaison entre les DTPs calculées et expérimentales permet de montrer que l'introduction d'une efficacité d'agglomération laminaire qui varie en fonction de la taille des particules permet de ralentir l'agglomération lorsque la taille de particules augmente et permet donc l'obtention d'une DTP superposée aux DTP's expérimentales.

5.4.2 Modélisation de la précipitation en présence de la population (B) et de la population (F)

Précipitation à 25 mol.m^{-3} et $25 \text{ }^\circ\text{C}$

La précipitation réalisée avec une concentration initiale égale à 25 mol.m^{-3} et une température de 25°C a été modélisée en tenant compte de la nucléation, de la croissance et des agglomérations $B+B \rightarrow B$ et $F+F \rightarrow F$ en régime brownien et laminaire.

La modélisation a été réalisée en deux temps afin de simplifier le problème. Ceci a été possible à partir des distributions de taille expérimentales en fonction du temps.

Dans un premier temps, nous avons commencé par modéliser la précipitation des fuseaux (F) qui se forment pendant les 600 premières secondes de précipitation avec une décroissance de la concentration de 25 à 8 mol.m^{-3} .

Dans un deuxième temps, nous avons considéré la population des bipyramides indépendamment de la population (F) afin de réduire les temps de calcul.

Les données initiales sont les suivantes :

Tableau 5.14 – Température, masses initiales et concentration à saturation du SrMoO_4 .

T($^\circ\text{C}$)	m_i (kg SrMoO_4)	$m_{\text{eau},i}$ (kg eau)	C^* (kg SrMoO_4/kg eau)
25	2.27×10^{-2}	2	4.77×10^{-5}

Les paramètres ajustés tenant compte de la nucléation et de la croissance des fuseaux jusqu'à 600s sont présentés dans le Tableau 5.15, de façon à obtenir la superposition des courbes de concentration en fonction du temps calculée et expérimentale ainsi que l'obtention d'agglomérats primaires de taille de l'ordre de $10 \mu\text{m}$.

Nous avons pris l'hypothèse de formation des fuseaux par nucléation et croissance. La croissance sera définie par l'équation 5.15 selon le mécanisme B+S. Le phénomène d'agglomération a été éliminé pour des raisons de temps. Cette approche sera traitée en détail pour l'expérience réalisée à 50°C et 25 mol.m⁻³.

Les constantes ajustées sont les suivantes :

Tableau 5.15 – Constantes ajustées pour la nucléation et la croissance pour la population (F).

γ_F (J.m ⁻²)	8,3 x10 ⁻²
kg_F (m/s)	9,9 x10 ⁻¹⁰
g_F	1,633

La vitesse de nucléation initiale est égale à 7,57 x10¹⁵ #.m⁻³.s⁻¹ et la vitesse de croissance initiale égale à 1,3 x 10⁻⁷ m.s⁻¹.

Ensuite, nous avons ajouté l'agglomération F+F→F en régime brownien et laminaire, les efficacités ont été maintenues égales à 1 dans ce cas. Les paramètres de l'agglomération sont rassemblés dans le Tableau 5.16.

Tableau 5.16 – Paramètres pour l'agglomération des fuseaux.

$\alpha_l K_l)_F$	24,95
$\alpha_b K_b)_F$	3,08 x10 ⁻¹⁸

Les courbes d'évolution de la concentration en fonction du temps calculée et expérimentale ainsi que les distributions de taille des particules calculée et expérimentale à 600 s sont présentées dans les Figures 5.9 à 5.10.

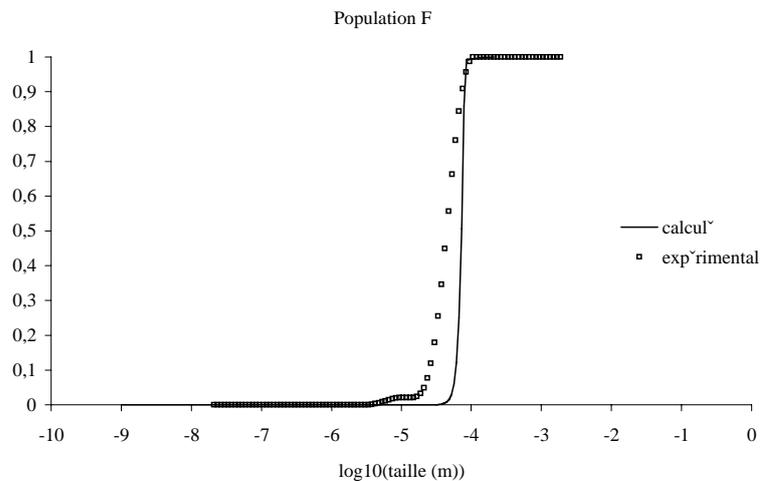


Figure 5.9 – Distribution de taille de particules cumulée et normée calculée et expérimentale pour la population de fuseaux (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

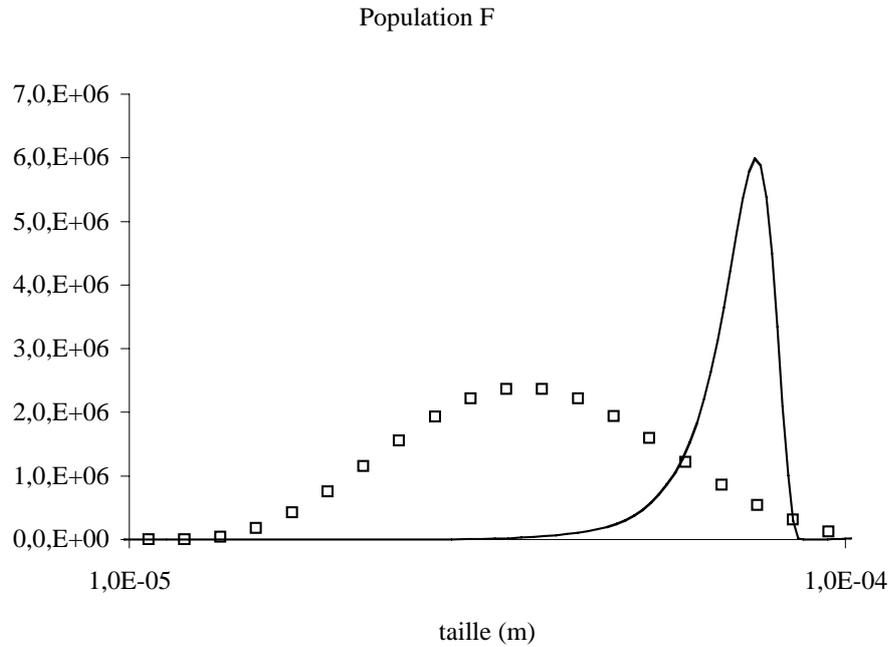


Figure 5.10 – Distribution de taille de particules calculée et expérimentale pour la population de fuseaux (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

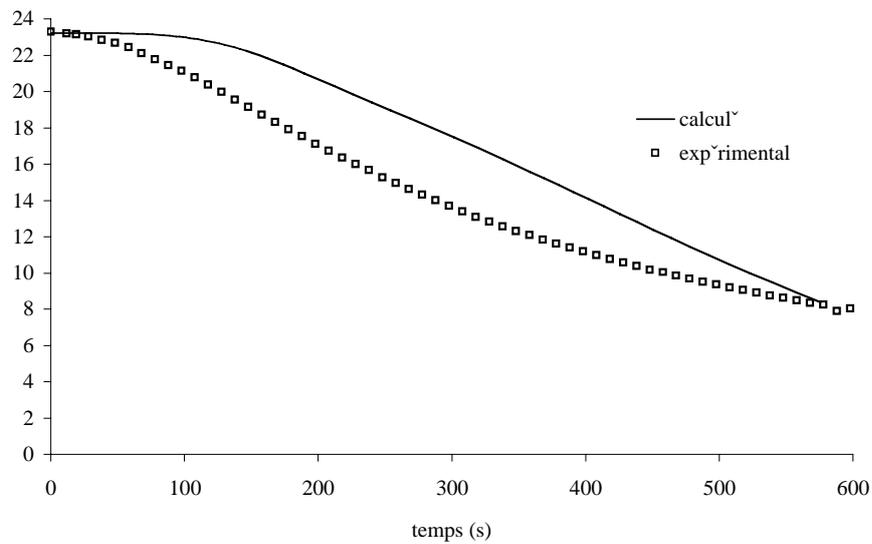


Figure 5.11 – Evolution de la concentration calculée et expérimentale pour la population de fuseaux (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

L'écart maximal entre la concentration calculée et la concentration expérimentale est de l'ordre de 30%. Cependant le modèle semble donner la bonne tendance en ce qui concerne la désursaturation. En revanche, la distribution de taille est très différente de la courbe expérimentale.

L'efficacité d'agglomération laminaire est probablement trop importante. Nous pouvons remarquer sur la Figure 5.10 que la distribution de taille est en butée sur la taille λ_K , ceci est dû à la condition imposée

que l'agglomération en régime laminaire est nulle si la somme des tailles des deux particules filles est supérieure à la borne supérieure de la DTP expérimentale car la valeur de l'échelle de taille de Kolmogoroff est trop restrictive.

La deuxième partie de la précipitation pour les concentrations inférieures à 8 mol.m^{-3} et à 25°C a été modélisée séparément considérant la nucléation et croissance des bipyramides. Les paramètres ajustés pour la superposition des courbes de concentration sont présentés dans le Tableau 5.17. La valeur de la tension interfaciale bipyramides (B)/solution est comparable à celle identifiée sans la présence de la population (F) pour les expériences à concentration initiale de SrMoO_4 inférieure à 8 mol.m^{-3} .

Tableau 5.17 – Constantes ajustées pour la nucléation et la croissance de la population B.

$\gamma_B \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	6×10^{-2}
$k_{gB} \text{ (m}^4\text{.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	3×10^{-10}

La vitesse de nucléation initiale est égale à $4,74 \times 10^{24} \text{ \#.m}^{-3}\text{s}^{-1}$ et la vitesse de croissance initiale égale à $9,9 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$.

L'agglomération $B+B \rightarrow B$ en régime brownien et laminaire a été ajoutée et les efficacités d'agglomération ajustées (Tableau 5.18).

Tableau 5.18 – Constantes ajustées pour l'agglomération des bipyramides.

$\alpha_l K_l)_B$	6,23
$\alpha_b K_b)_B$	$3,08 \times 10^{-18}$

La courbe complète de concentration en fonction du temps calculée et expérimentale et la distribution de taille calculée et expérimentale à 7200 s sont présentées sur les Figures 5.12 et 5.13.

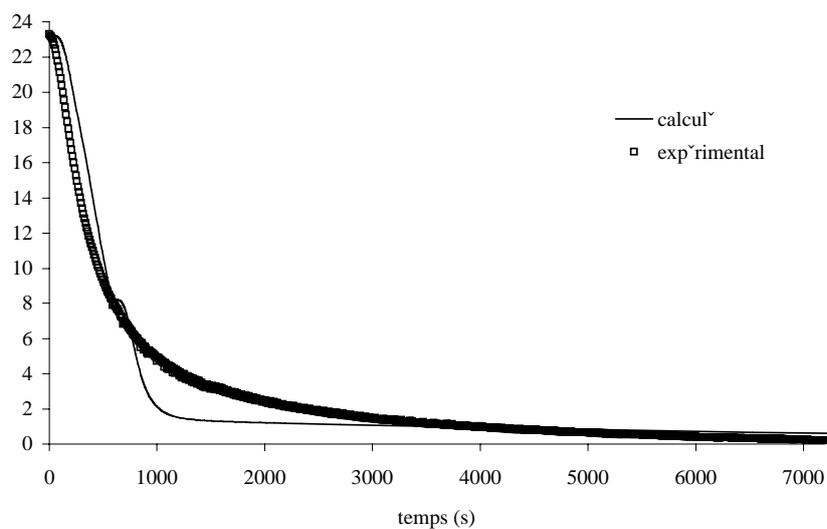


Figure 5.12 – Evolution de la concentration calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

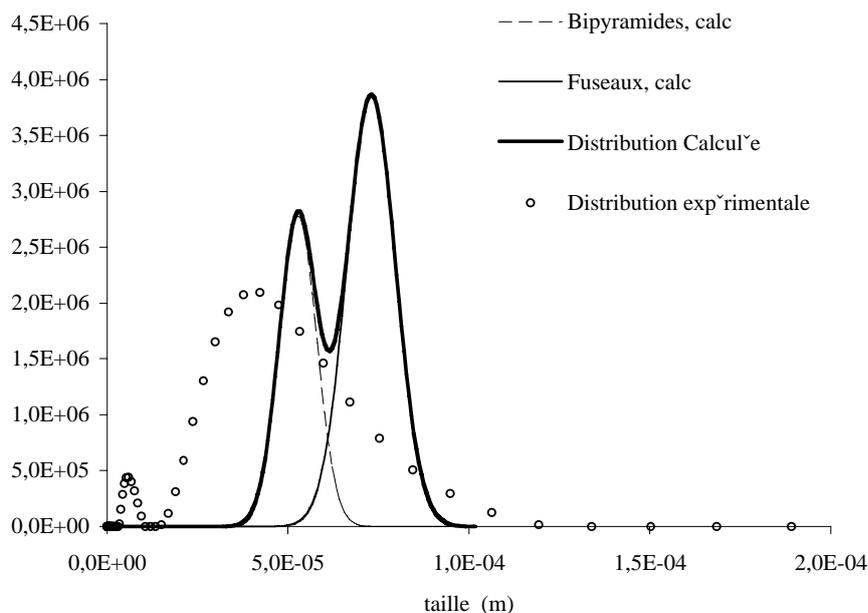


Figure 5.13 – Distribution de taille de particules calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 25°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

Sur la Figure 5.12, nous pouvons voir un léger temps d'induction à 8 mol.m⁻³ correspondant à l'apparition de la population (B).

La distribution de taille de particules calculée est encore une fois, trop resserrée en comparaison avec la distribution expérimentale et davantage décalée vers les grandes tailles. L'agglomération laminaire des populations (F) et (B) est probablement surestimée ainsi que la vitesse de croissance des fuseaux. Ce problème pourra être résolu avec l'utilisation de la définition de l'efficacité laminaire en fonction de la taille des particules et de la vitesse de croissance.

Précipitation à 25 mol.m⁻³ et à 50 °C

Pour la précipitation réalisée avec une concentration initiale égale à 25 mol.m⁻³ et une température de précipitation égale à 50°C, la modélisation tient compte de la nucléation de F et de B, de la croissance de F et de B et des agglomérations B+B→B et F+F→F dans les régimes brownien et laminaire.

Les données de concentration sont les suivantes :

Tableau 5.19 – Température, masses initiales et concentration à saturation du SrMoO₄.

T(°C)	m _i (kg SrMoO ₄)	m _{eau,i} (kg eau)	C* (kg SrMoO ₄ /kg eau)
50	2.27x10 ⁻²	2	4.43x10 ⁻⁵

Nous avons commencé par ajuster les paramètres de la vitesse de croissance et de la nucléation par superposition des courbes de concentration expérimentale et calculée par le module d'estimation de paramètres de PARSIVAL en considérant la formation des fuseaux par agglomération (Tableaux 5.20 et 5.21).

Les paramètres déterminés par ajustement des courbes de concentration expérimentale et calculée sont dans le Tableau 5.20.

Tableau 5.20 – Constantes ajustées pour la nucléation et la croissance pour la population (F).

γ_F (J.m ⁻²)	$7,4 \times 10^{-2}$
kg_F (m/s)	$2,44 \times 10^{-10}$
g_F	240,5

Les paramètres ajustés sont :

Tableau 5.16 – Paramètres pour l'agglomération des fuseaux.

$\alpha_l K_l)_F$	24,95
$\alpha_b K_b)_F$	$3,08 \times 10^{-18}$

La courbe de concentration en fonction du temps calculée et expérimentale est présentée sur la Figure 5.14.

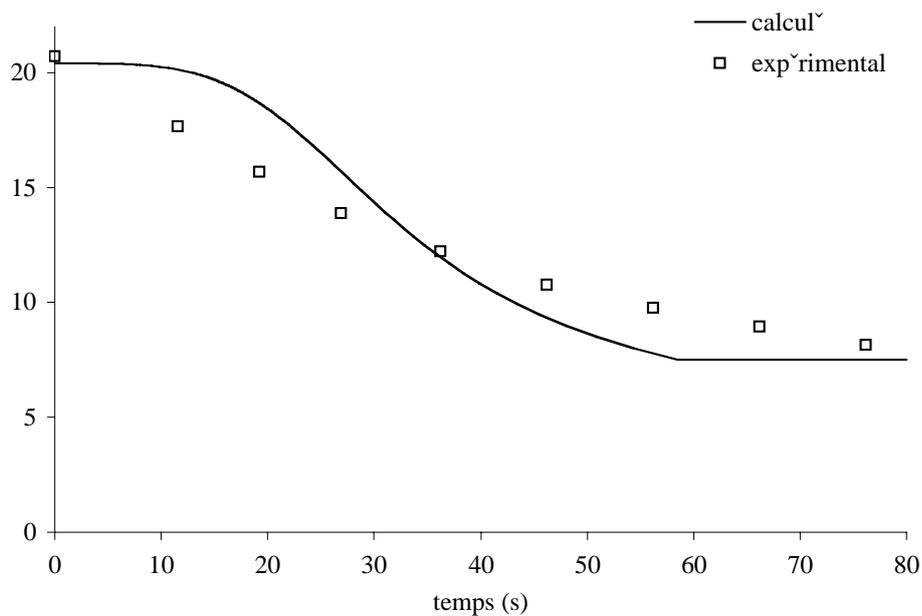


Figure 5.14 - Evolution de la concentration calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 50°C, 350 min⁻¹, heliciel Mixel TT).

La Figure 5.15 présente la taille moyenne en volume des particules formées avec les paramètres de nucléation et croissance du Tableau 5.20.

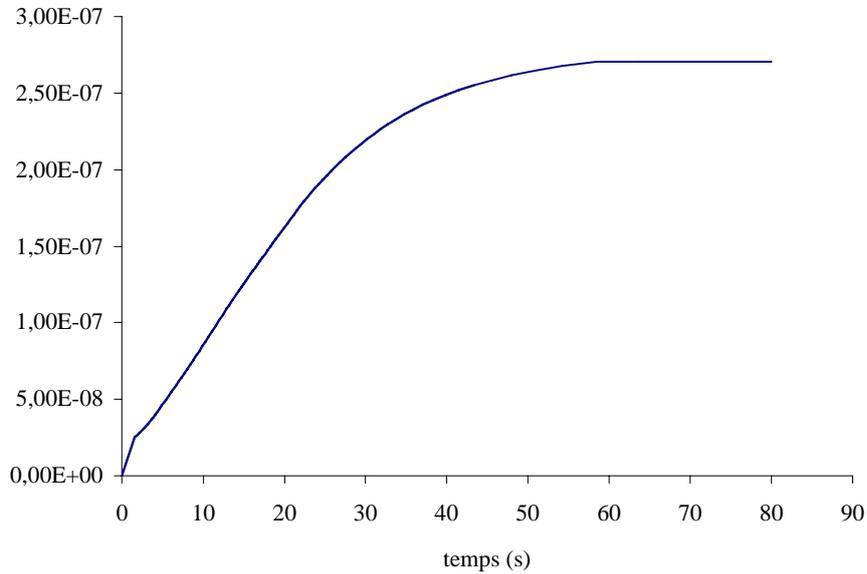


Figure 5.15 - Evolution de la taille moyenne en volume calculée (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 50°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

Cette figure montre que la taille expérimentale des fuseaux (environ $10 \mu\text{m}$) n'est pas atteinte avec les paramètres de nucléation et croissance présentés dans le Tableau 5.20.

Après avoir déterminé les paramètres pour les lois de nucléation et de croissance, l'agglomération a été ajoutée en ajustant les paramètres respectifs afin d'obtenir une taille d'agglomérats primaires de l'ordre de $10 \mu\text{m}$:

- Nucléation des fuseaux + croissance des fuseaux (nuc+crois) : ajustement de K_{gF} , g_F et γ_F
- Nucléation des fuseaux + croissance des fuseaux + Agglomération $F+F \rightarrow F$ (régime brownien) (nuc+crois+aggloF_b) : k_{bF}
- Nucléation des fuseaux + croissance des fuseaux + Agglomération $F+F \rightarrow F$ (régime brownien et laminaire) (nuc+crois+aggloF_bl) : k_{lF}
- Nucléation des fuseaux + croissance des fuseaux + Agglomération $F+F \rightarrow F$ (régime brownien et laminaire) + Nucléation des bipyramides + Croissance des bipyramides Agglomération $B+B \rightarrow B$ (régime brownien et laminaire) (nuc+crois+aggloF_bl+ aggloB_bl) : k_{bB} , k_{lB}

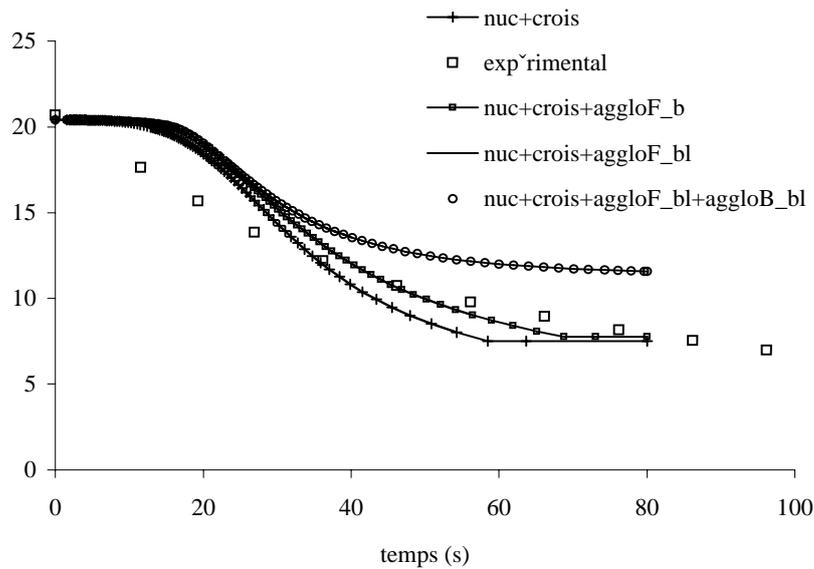


Figure 5.16 – Evolution de la concentration calculée pour chaque pas d’intégration d’un nouveaux module et comparaison avec l’expérience (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 50°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

L’ajout de l’agglomération des fuseaux et des bipyramides en régime brownien et laminaire a conduit à une désursaturation qui ne se superpose pas à la désursaturation expérimentale, même après l’ajustement des paramètres de nucléation et croissance des bipyramides, Figure 5.16.

Nous avons dû considérer que les fuseaux sont le résultats de la nucléation et la croissance (sans agglomération) et réajuster les paramètres du Tableau 5.20 pour obtenir une taille de fuseaux de 10 µm. Les nouveaux paramètres sont présentés dans le Tableau 5.21.

Tableau 5.21 – Constantes ajustées pour la nucléation et la croissance pour la population (F).

γ_F (J.m ⁻²)	8,6 x10 ⁻²
kg_F (m/s)	7,5 x10 ⁻⁸
g_F	2,405 x10 ²

Les vitesses initiales de nucléation et de croissance sont respectivement égales à 2,54 x10¹⁷ et 1,04x10⁻⁶ m.s⁻¹ avec les paramètres du Tableau 5.21. La vitesse de croissance des fuseaux à partir de ces paramètres est grande du fait de notre hypothèse identifiant le fuseau à une entité unique et non à un ensemble d’entités.

Ensuite nous avons introduit l’agglomération des fuseaux ; les paramètres figurent dans le tableau 5.22.

Tableau 5.22 – Paramètres pour l’agglomération des fuseaux.

$\alpha_1 K_1)_F$	24,95
$\alpha_b K_b)_F$	3,08 x10 ⁻¹⁸

La nucléation et croissance des bipyramides a été modélisée pour les concentrations inférieures à 8 mol.m^{-3} et les constantes sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 5.23 – Constantes ajustés pour la nucléation et la croissance.

$\gamma_B \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	7×10^{-2}
$k_{gB} \text{ (m}^4\text{.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	9×10^{-10}

La vitesse de nucléation initiale est égale à $1 \times 10^{22} \#.\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ et la vitesse de croissance initiale égale à $9,51 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$.

L'agglomération $B+B \rightarrow B$ en régime brownien et laminaire a été ajoutée et les efficacités d'agglomération ajustées (Tableau 5.24).

Tableau 5.24 – Constantes ajustées pour l'agglomération des bipyramides.

$\alpha_l K_l)_B$	24,95
$\alpha_b K_b)_B$	$3,08 \times 10^{-18}$

La courbe complète de concentration en fonction du temps calculée et expérimentale et la distribution de taille calculée et expérimentale à 7200 s sont présentées dans les Figures 5.17 et 5.18.

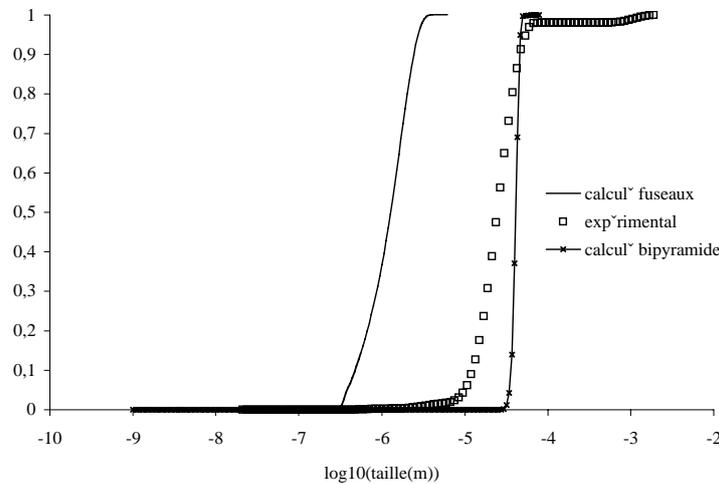


Figure 5.17 – Distribution de taille de particules cumulée normée calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 25 mol.m^{-3} , 50°C , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT).

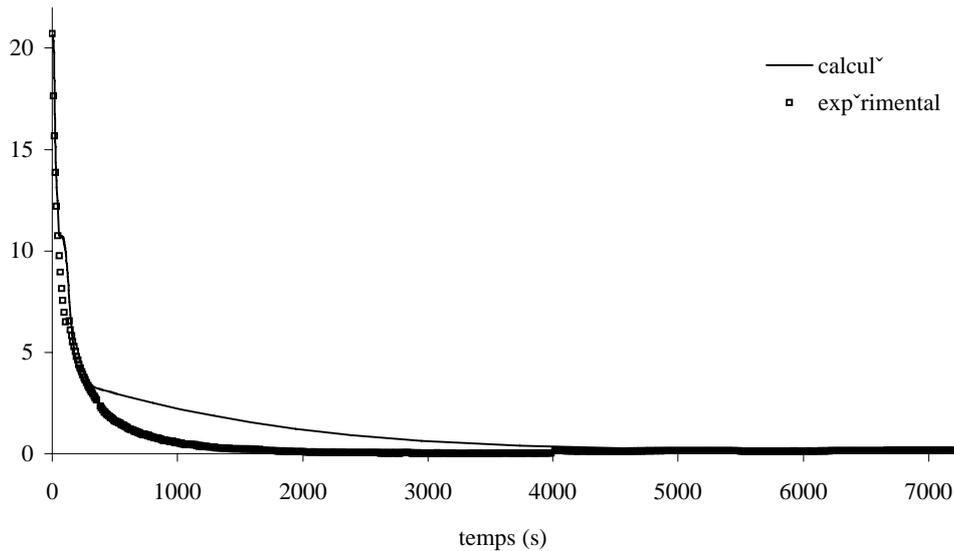


Figure 5.18 – Evolution de la concentration calculée et expérimentale (conditions de précipitation : 25 mol.m⁻³, 50°C, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT).

La modélisation de la précipitation de la population (F) s'avère plus complexe que celle des bipyramides. Nous avons été amené à considérer les fuseaux comme des entités formées par croissance cristalline. Les cristallites composant les fuseaux présentent probablement une vitesse d'agglomération brownienne et laminaire plus importante que celle imposée dans le modèle. En revanche, la vitesse d'agglomération en régime laminaire des agglomérats primaires (fuseaux) est surestimée car toutes les distributions calculées sont plus resserrées. De façon à retrouver les DTPs expérimentales, il faudrait aussi introduire dans le modèle le calcul d'efficacité d'agglomération laminaire en fonction de la taille de particules et de la vitesse de croissance. Comme l'échelle de taille de Kolmogoroff semble trop restrictive (DTP calculée en butée), il serait préférable de choisir comme condition limite la borne supérieure de la DTP expérimentale.

Conclusion

Les recherches développées dans le cadre de ce travail avaient comme motivation initiale la modélisation de l'agglomération multi-échelles lors d'une croissance cristalline rapide. Notre choix s'est porté sur le molybdate de strontium, lequel présente, d'après la littérature, une morphologie multi-échelles. Ceci nous a amené à l'étude paramétrique de la précipitation du SrMoO_4 dans un système discontinu : les paramètres dont l'effet a été étudié sont la concentration initiale en SrMoO_4 , la température et la vitesse d'agitation.

Une étude préalable sur les effets de micro-mélange dans le réacteur a été effectuée. Ceci nous a permis de conclure que les effets de micro-mélange n'étaient pas observables.

L'objectif de l'étude paramétrique est de mettre au point un modèle d'agglomération couplé avec la nucléation et la croissance, permettant de prédire la granulométrie et la morphologie des agglomérats. Cependant, la découverte de la morphologie spécifique du SrMoO_4 variable en fonction de la sursaturation nous a amené à approfondir l'étude de la croissance cristalline. A faible sursaturation, on observe des bipyramides (monocristallines) ; à forte sursaturation, les particules formées ont la forme de fuseaux (polycristallines). Des expériences spécifiques montrent que le passage de la bipyramide au fuseau se fait par une transition rugueuse que l'on qualifie de cinétique (due à la sursaturation).

Les poudres de SrMoO_4 ont été étudiées et trois populations peuvent être distinguées : population de bipyramides (B), population de fuseaux (F) et une troisième qui combine ces deux morphologies (BF). Dans ces populations, constituées d'agglomérats, ceux-ci présentent deux degrés d'agglomération : un premier pour les particules de taille jusqu'à 20 μm et un deuxième pour les particules entre 20 et 200 μm . Le premier degré d'agglomération correspond aux bipyramides et aux fuseaux.

L'obtention de la conductivité en ligne au cours du temps et le calcul des concentrations, crucial pour la validation du modèle, semblait simple au début, mais a nécessité beaucoup de temps et d'efforts. La faible quantité de données de solubilité disponibles dans la littérature sur le système SrMoO_4 – eau et son incohérence ont conduit à la réalisation d'une étude expérimentale complémentaire sur la solubilité du SrMoO_4 dans l'eau en fonction de la température et de la concentration en NaCl (25°C). La solubilité de SrMoO_4 est peu sensible à la température. L'étude de la reproductibilité des mesures de conductivité nous a aidé à développer le modèle correct pour obtenir un profil de décroissance de la concentration reproductible.

Nous avons étudié les profils de concentration et l'évolution de la morphologie des particules pour différentes vitesses d'agitation, sursaturations initiales et températures. La poudre de SrMoO_4 obtenue en fin de précipitation a été caractérisée par microscopie électronique, granulométrie, porosimétrie, mesure de

surface spécifique et diffraction de rayons X. Cet ensemble de données a été confronté à une modélisation des phénomènes lors de la précipitation du SrMoO_4 .

La modélisation de l'agglomération a été réalisée avec le logiciel commercial Parsival qui permet la résolution continue des bilans de population pour le cas spécifique de la cristallisation. Ce logiciel a l'avantage d'être confortable d'utilisation en donnant la liberté à l'utilisateur d'introduire des équations différentes et adaptées au système étudié.

Une première approche de la modélisation de la précipitation du SrMoO_4 a été proposée. Le modèle prend en compte la nucléation, la croissance et l'agglomération en régime brownien et laminaire pour les deux populations (B) et (F).

La modélisation de la précipitation de la population (B) dans un domaine de concentration inférieur à 8 mol.m^{-3} a permis de montrer que les bipyramides ont une vitesse de croissance relativement faible de l'ordre de $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ et d'identifier une tension interfaciale cristal/solution de l'ordre de 65 mJ.m^{-2} cohérente avec la littérature [40]. Il semblerait de plus que la vitesse d'agglomération en régime brownien est constante quelque soit la concentration initiale (8 ou 4 mol.m^{-3}) et que la vitesse d'agglomération laminaire est très faible et qu'elle augmente en fonction de la concentration initiale.

Pour des concentrations supérieures à 8 mol.m^{-3} , la modélisation a été réalisée sur deux domaines de concentration afin de simplifier le problème : $0-8$ et $8-25 \text{ mol.m}^{-3}$.

Dans le cas de la population F, nous avons pris des efficacités d'agglomération brownienne et laminaire égale à 1 à 25 et à 50 °C. L'accord sur les courbes de distribution de taille et d'évolution de la concentration calculée et expérimentale n'a pas été bon parce que nous avons admis l'efficacité laminaire constante alors qu'elle devrait varier avec la taille des particules et la vitesse de croissance. En revanche l'efficacité d'agglomération brownienne peut être considérée comme constante et égale à 1 parce qu'il n'y a pas de forces de répulsion entre les particules, ni d'effet de cisaillement sur les particules.

L'efficacité laminaire est selon David et al [32] fonction de la taille des particules, de la puissance dissipée et de la vitesse de croissance (Eq.2.57). Ceci dit quand la taille des particules augmente l'efficacité d'agglomération laminaire diminue. Nous avons pu constater que les distributions de taille calculées étaient toujours plus étroites et décalées vers l'échelle de Kolmogoroff par rapport aux distributions expérimentales. Ceci est une conséquence de la non-dépendance de la taille des particules. L'utilisation de l'efficacité d'agglomération laminaire dépendant de la taille fera ralentir l'agglomération à l'approche des grandes tailles et évitera l'écrasement de la DTP dans l'échelle de taille de Kolmogorov.

La modélisation de la précipitation de la population B pour les domaines de concentrations initiales supérieures à 8 mol.m^{-3} a permis de confirmer les valeurs de tension interfaciale et de vitesse de croissance obtenue préalablement pour la population B pour les domaines de concentrations initiales inférieures à 8 mol.m^{-3} .

Les perspectives de ce travail relèvent à la fois de l'expérimentation et de la modélisation. Dans un premier temps, il serait nécessaire de prendre en compte dans la modélisation l'efficacité d'agglomération laminaire dans les populations B et F en fonction de la vitesse de croissance et de la taille des particules à agglomérer de façon à superposer les courbes expérimentales et calculées de distribution de taille de particules et d'évolution de la concentration. Ensuite, les expériences réalisées en faisant varier la vitesse d'agitation seront aussi interprétées avec la même définition d'efficacité d'agglomération laminaire qui dépend de la puissance dissipée. Ceci sera suivi de la modélisation des expériences avec ensemencement.

Dans un deuxième temps, du point de vue expérimental, une meilleure exploitation des résultats reposerait sur l'analyse quantitative des images issues de la microscopie électronique. Ceci permettrait de déterminer la structure interne de chaque agglomérat de type B, F ou BF et donc la relation quantitative entre les images et les mesures de porosité et de surface spécifique. Il conviendrait aussi d'établir, de façon plus complète, la relation entre la sursaturation critique correspondant à la transition B/F et la température.

La modélisation pourra alors être améliorée en considérant plus de paramètres internes caractérisant les objets précipités (au lieu de 1 actuellement) comme : le nombre de particules primaires par agglomérat, la porosité, la dimension fractale et la proportion B/F dans un agglomérat. On cherchera aussi à quantifier de façon précise la dynamique des agglomérations : $B + B \rightarrow BB$, $F + F \rightarrow FF$ et $B + F \rightarrow BF$.

L'extension du modèle d'agglomération développé à d'autres précipités multi-échelles viendrait compléter cette étude et satisfaire les besoins industriels.

Bibliographie

- [1] A. Mersmann, in: A. Mersmann (Ed.), *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1994, 157
- [2] Mullin, J. W., *Crystallization*, Butterworth Heinemann, 4th Edition, 2001
- [3] Bennema P., D.T.Hurle, *Handbook of crystal growth – 1a Fundamentals : Thermodynamics and kinetics*, Elsevier, 1993, 481-577
- [4] Mersmann, A., Braun, B., Löffelmann, *Prediction of crystallization coefficients of the population balance*, Chem.Eng.Sci., vol.57, 2002, 4267-4275
- [5] Mersmann, A., *Crystallization and Precipitation*, Chem. Eng. and Processing, vol.38, 1999, 345-353
- [6] Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams R., *Particle Deposition & Aggregation*, Butterworth Heinemann, 1995
- [7] Baldyga, J., Bourne, J., *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*, Jonh Wiley & Sons, 1999
- [8] David R., *Micro-mélange et précipitation : état de l'art*, Cristal 3, Saint-Etienne, France, 2004
- [9] Veessler S., Puel F, Fevotte G., *Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée*, Colloque Polymorphisme et Morphologie, Lyon, décembre 2002
- [10] Chong J. et al, *pH value-dependant growth of α -Fe₂O₃ hierarchical nanostructures*, J. Crystal Growth, 294, 2006, 353-357
- [11] Coudun C., *Effets du dodecylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel*, Ecole des Mines de Paris, France, 2006
- [12] Zhang Y. et al, *CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment*, J. Crystal Growth, 291, 2006, 196-201
- [13] Zhen F. et al, *Oriented attachment growth of LaMn₂O_{5+ δ} nanorods*, Materials Letters, 60, 60, 2006, 1347-1349

- [14] Grimbergen R.F.P. et al., *On the prediction of crystal morphology I, The Hartman-Perdok Theory Revisited*, Acta Cryst., A54, 1998, 491-500
- [15] Arsic J. et al, *Growth and characterization of cesium halides with cubic morphologies*, J. of Crystal Growth, 253, 2003, 472-480
- [16] Xiao R.F., *Computer Simulation of surface growth*, J. Crystal Growth, 174, 1997, 531-538
- [17] Hartman P., Perdok W.G., *On the relations between structure and morphology of crystals I*, Acta Cryst., 8, 1955, 49-52
- [18] Smoluchowski M., *Versuch eine matematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*, Zeitschrift für physikalische Chemie, 92, 1917, 129-168
- [19] Fuchs, N., *Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole* , Zeitschrift für Physik, 89, 1934, 736-743
- [20] Meakin P., *Fractal aggregates*, Advances in Colloid and Interface science, 28, 1988, 249-331
- [21] Torres F. et al, *Floc structure and growth kinetics for rapid shear coagulation of polystyrene colloids*, J. of Colloid and Interface Science, 142, 2, 1991, 554-574
- [22] Gmachowski, L., *Hydrodynamics of Aggregated Media*, J. of Colloid and Interface Science, 178, 1996, 80-86
- [23] Kusters K., *The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels*, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 1991
- [24] Kusters et al, *Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels*, Chem. Eng. Sci., 52, 1, 1997, 107-121
- [25] Saint-Raymond, H., Gruy, F., Cournil, M., *Turbulent aggregation of alumina in water and n-heptane*, J. Colloid and Interface Science, 202, 1998, 238-250
- [26] Cugniet P., *Etude de l'agrégation de particules solides en milieu non-mouillant-interpretation et modelisation*, PhD Thesis, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2003

- [27] Higashitani, K., Yamauchi, K., Hosokawa, G., Matsuno, Y., *Kinetic Theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid*, J. Chem. Eng. Jpn., 15, 299, 1982
- [28] Vanni M., *Creeping flow over spherical permeable aggregates*, Chem. Eng.Sci., 55, 2000, 685-698
- [29] Brakalov L.B., *A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size*, Chem.Eng. Sci., 42, 1987, 2373-2383
- [30] Glasgow L.A., Liu X., *Response of aggregate structures to hydrodynamics stress*, AIChE J., 37 , 1991, 1411-1414
- [31] Mumtaz, H.S., Hounslow, M.J., *Aggregation during precipitation from solution : an experimental investigation using Poiseuille flow*, Chem. Eng. Sci., vol. 55, 2000, 5671-5681
- [32] David, R., Espitalier, F., Cameirão, A., Rouleau, L., *Developments in the understanding and modelling of agglomeration of suspended crystals in crystallization from solutions*, KONA Powder and Particle, n°21, 2003, 40–53
- [33] David R., Marchal P., Klein J.P., Villermaux J., *Crystallization and Precipitation Engineering: III.A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a cristallization process*, Chem. Eng. Sci., 46, 1991, 205-213
- [34] Hounslow et al, *A micro-mechanical model for the rate of aggregation during precipitation from solution*, Chem. Eng. Science, 56, 2001, 2543-2552
- [35] Liew T.L., Hounslow M.J., *A micro-mechanical model for the rate of aggregation during precipitation from solution*, Chem. Eng. Technol., 26, 3, 2003, 282-285
- [36] David R., Marchal P., Klein J.P. and Villermaux, *Crystallization and precipitation engineering-VI. Kinetic Model of Adipic Acid Crystallization*, J. Chem. Eng. Sci.,46, 1991, 205
- [37] Zauner, R., Jones, A., *Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system*, Chem. Eng. Sci., 55, 2000, 4219-4232

[38] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XIV, Masson, Paris, 1959, 553

[39] <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/CaWO4.htm>

[40] Söhnel O., Mullin J., *Crystallization and agglomeration kinetics in the batch precipitation of strontium molybdate*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27, 1721-1728

[41] Zwietering Th. N., *Aggregation and Agglomeration in precipitative crystallization*, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 1958, 244-253

[42] Robinson R.A., Stokes R.H., *Electrolyte Solutions*, Butterworths, 1959, 143-149

[43] Weast R. C., *CRC Handbook of chemistry and physics*, 68th éd., CRC Press, Florida, 1987-1988

[44] Braun B., *Aggregation and Agglomeration in precipitative crystallization*, Shaker Verlag, 2003

[45] Kaschiev D., Rosmalen G.M., *Review : Nucleations in solutions revisited*, *Cryst. Res. Technol.* 38, 7-8, 2003, 555-574

[46] Bayle S., *Etude de suspensions hétérogènes pour le contrôle d'un procédé papetier*, Thèse de l'Université de Montpellier, 2004

ANNEXES

Annexe 2.1 – Suspension Monodisperse

Une suspension monodisperse en début d’agglomération présente une variation de concentration de particules primaires N_I due à des collisions entre les particules primaires. La vitesse initiale de diminution de la concentration totale de particules N_T peut être calculée en supposant que chaque collision conduit à perdre une particule (comme deux particules primaires permettent de gagner un agrégat) où k_{II} est la constante de vitesse pour la collision de particules primaires [6].

$$\left(\frac{dN_T}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\frac{k_{II}N_I^2}{2} \quad (\text{A2.1.1})$$

La constante $k_{II}/2 = k_a$ est appelée constante de vitesse d’agrégation, de floculation ou même de coagulation [6].

La vitesse de variation du nombre total de particules, pour toutes les classes, est calculée par l’Eq.A2.1.2 en admettant que toutes les constantes k sont égales [6].

$$\frac{dN_T}{dt} = -k_a N_T^2 \quad (\text{A2.1.2})$$

L’intégration de l’Eq. A2.1.2 est réalisée avec la condition initiale $t=0 : N_T=N_0$ (N_0 est la concentration initiale de particules primaires) et l’introduction du temps de coagulation ou temps de demi-vie de l’agrégation d’une particule, $\tau_{1/2}$, qui est le temps moyen entre deux collisions successives [6] :

$$N_T = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{\tau_{1/2}}} \quad (\text{A2.1.3})$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_a N_0} \quad (\text{A2.1.4})$$

La concentration en nombre de chaque type d’agrégats peut être calculée au cours du temps par l’Eq. A2.1.5[6].

$$N_k = \frac{N_0 \left(\frac{t}{\tau_{1/2}}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau_{1/2}}\right)^{k+1}} \quad (\text{A2.1.5})$$

Annexe 3.1 - Calcul du facteur de correction

Le coefficient de correction de la conductivité par rapport à la température a été calculé à travers de l'équation A3.1.1 à partir des conductivités mesurées à deux températures différentes. Les mesures utilisées et le résultat du calcul effectué sont montrés dans le Tableau A3.1.1.

$$\theta_c = \frac{(cond_T - cond_{T_{ref}}) 100}{(T - T_{ref}) cond_{T_{ref}}} \quad (A3.1.1)$$

Tableau A3.1.1 – Mesures de conductivité à T et T_{ref} et calcul du coefficient θ_c .

C_{SrMoO4, Tref} (mol.m⁻³)	cond_{Tref} (S/cm)	T_{ref} (°C)	C_{SrMoO4,T} (mol.m⁻³)	cond_T (S/m)	T (°C)	θ_c
0,134	3,31E-03	22,3	0,159	5,36E ⁻⁰³	46,2	1,5411
0,142	3,43E-03	21,2	0,155	5,24E ⁻⁰³	46,2	1,5443
0,143	3,45E-03	21,0	0,164	5,45E-03	45,2	1,4141
0,130	3,14E-03	20,9	0,148	4,92E-03	45,0	1,5012
					Moyenne	1,50
					Ecart-type	0,05

Le coefficient θ_c a été calculée égale à 1,5 pour le SrMoO₄ pour une gamme de température comprise entre 20 et 50°C.

Annexe 3.2 - Mesures de la conductivité du NaCl à différentes concentrations

La mesure de la conductivité en solution du NaCl à concentrations différentes a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le Tableau suivant avec la conductivité théorique calculée.

Tableau A3.2.1- Conductivité expérimentale et conductivité théorique du NaCl à différentes concentrations différentes.

Concentration du NaCl mol/m ³	Température °C	Conductivité Expérimentale Corrigée (S/cm) 25°C	Conductivité Théorique (25°C) (S/cm)	Conductivité Théorique / Conductivité Expérimental
100,2	25,3	0,009310	0,010841	1,16
96,7	23,0	0,009377	0,010479	1,12
48,3	23,7	0,004863	0,005433	1,12
24,0	23,8	0,002513	0,002780	1,11
15,8	23,0	0,001657	0,001854	1,12
8,1	22,7	0,000880	0,000972	1,10
7,2	22,6	0,000787	0,000865	1,10
6,1	22,6	0,000669	0,000736	1,10
4,4	22,5	0,000487	0,000532	1,09
3,0	22,5	0,000272	0,000369	1,36
2,3	22,5	0,000153	0,000284	1,85
1,9	22,2	0,000077	0,000230	3,00
1,6	21,9	0,000041	0,000193	4,75

Nous avons ajusté le coefficient de correction de température et il est égal à 1,5.

Nous avons vérifié que la conductivité expérimentale est de 16% inférieure à la conductivité calculée pour des concentrations du NaCl supérieures à 3 mol.m⁻³. Ceci est montré dans le graphe de la figure A.3.2.1.

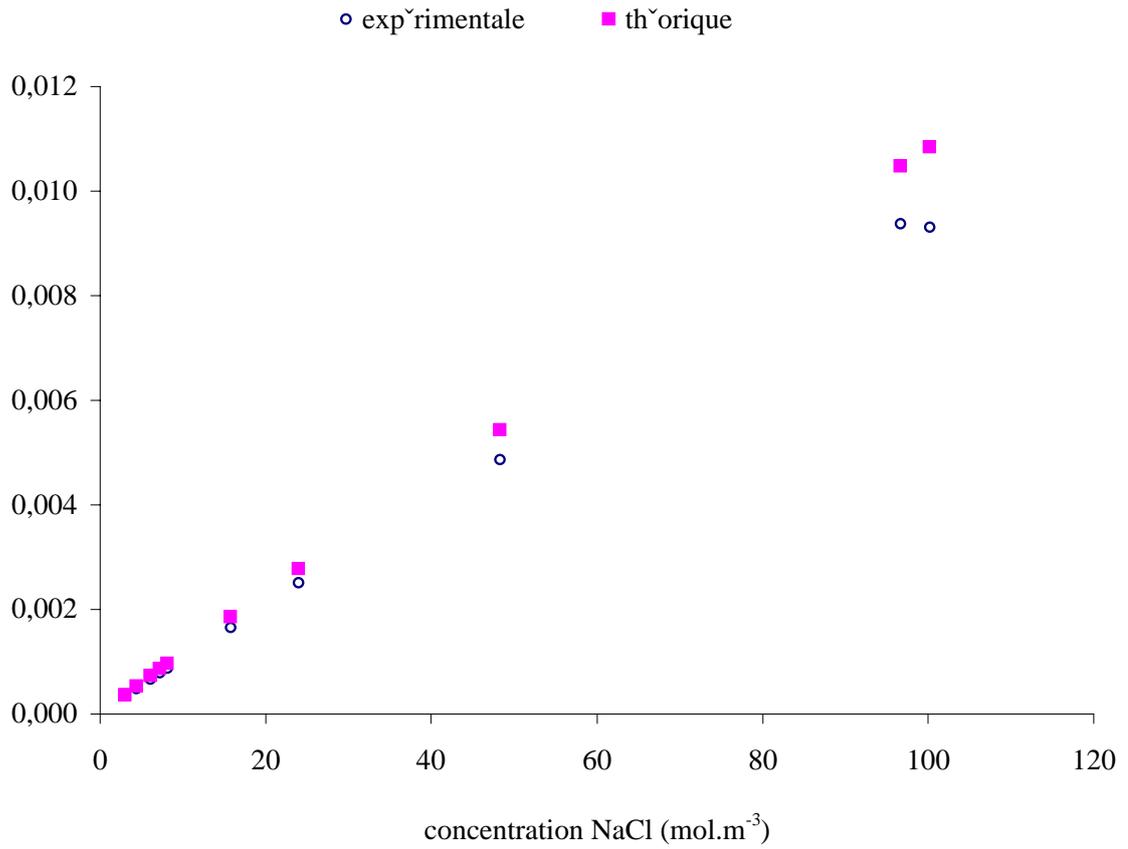


Figure A.3.2.1. – Rapport de la conductivité calculée et expérimentale en fonction de la concentration en NaCl.

Annexe 3.3 – Mesures Absorption Atomique (ICP)

Les mesures de absorption atomique ont été réalisées avec un spectromètre ICP de la marque Jobin-Yvon Horiba modèle Ultima 2.

La spectroscopie atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde λ sur forme d'un photon.

Le spectre d'émission atomique est composé de lignes spectrales discrètes, et le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré. Pour être excité l'échantillon doit être atomisé. Les phénomènes d'émission ont lieu dans un plasma qui dans ce cas a été le gaz argon ionisé mais électriquement neutre.

L'analyse quantitative relie l'énergie émise au nombre d'atomes contenus dans l'échantillon. Pour cela il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui relie l'intensité émise par une raie et la concentration de l'élément associé. L'avantage de l'ICP est que les courbes d'étalonnage sont linéaires sur plusieurs ordres de grandeur de concentration pour la plupart des atomes.

Tableau A3.3.1. – Mesures ICP

Mo (mol.m ⁻³)	Sr (mol.m ⁻³)	Na (mol.m ⁻³)
0,09 ± 0,001	0,09 ± 0,001	1,03 ± 0,01
0,17 ± 0,003	0,18 ± 0,002	23,57 ± 0,11
0,18 ± 0,005	0,21 ± 0,002	58,28 ± 0,68
0,2 ± 0,006	0,24 ± 0,002	85,10 ± 0,49
0,09 ± 0,003	0,08 ± 0,001	0,15 ± 0,001

Étude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium.
par Ana Cameirao

Résumé

L'étude expérimentale effectuée sur la précipitation du SrMoO_4 a montré qu'il présente plusieurs morphologies (bipyramide et fuseaux) possibles sous forme d'agglomérats multi-échelles. Les paramètres opératoires: concentration initiale en SrMoO_4 , température et vitesse d'agitation ont une influence sur la morphologie et la taille des cristaux et agglomérats. La précipitation du SrMoO_4 a été suivie en phase liquide par conductimétrie dans un réacteur discontinu. En fin de précipitation, la forme des cristaux et des agglomérats a été observée au MEB/FEG et la distribution de taille de particules (DTP) mesurée. La poudre a été analysée par DRX, BET et porosimétrie Hg. L'objectif de ce travail est le développement d'un modèle d'agglomération couplé avec la nucléation et la croissance cristalline de façon à déterminer la morphologie des agglomérats obtenus. Le logiciel Parsival a été utilisé pour résoudre les bilans de population et ainsi obtenir les DTP et les profils de désursaturation.

Mots clés : étude expérimentale, modélisation, agglomération, morphologie, cristallisation, précipitation, bilan de population

Experimental study and modelling of a precipitation combined with agglomeration between crystals of different morphologies : case of strontium molybdate.
By Ana Cameirao

Abstract

Experimental results about precipitation of strontium molybdate particles show several possible morphologies (bipyramids and ellipsoids) and hierarchical agglomerates. Initial concentration of strontium molybdate has a strong effect on the crystals and agglomerates morphology, and temperature and stirring rate as well. The precipitation of strontium molybdate was studied and monitored by conductimetry in the liquid phase in a batch reactor. The shape of crystals and agglomerates was observed by SEM and the PSD was measured at the end of precipitation. The powders were also analysed by XRD, surface area (BET) and porosimetry. The final goal of this study was to establish a model of agglomeration coupled with nucleation and crystal growth in order to predict the morphologies of the hierarchical agglomerates. The commercially available solver for population balance Parsival was used to simulate precipitation and obtain PSDs and desupersaturation profiles.

Keywords : experimental study, modelling, agglomeration, morphologies, cristallization, precipitation, population balance