Etude expérimentale et théorique des processus déterminant l'évolution des systèmes solide-liquide avec ou sans création de phase

Pierre Gohar

▶ **To cite this version:**

Pierre Gohar. Etude expérimentale et théorique des processus déterminant l'évolution des systèmes solide-liquide avec ou sans création de phase. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1984. Français. NNT : . tel-00509778

HAL Id: tel-00509778

https://theses.hal.science/tel-00509778

Submitted on 16 Aug 2010

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

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

N° d'ordre : 1 D.

THESE

présentée par

PIERRE G O H A R

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

pour obtenir le titre de DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET DE

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Spécialité : Génie des Procédés

E T U D E E X P E R I M E N T A L E E T T H E O R I Q U E D E S P R O C E S S U S D E T E R M I N A N T L'E V O L U T I O N D E S S Y S T E M E S S O L I D E - L I Q U I D E A V E C O U S A N S C R E A T I O N D E P H A S E.

Date de soutenance : 4 JUIN 1986

Composition du Jury :

M.	*SOUSTELLE*	*Président*
MM.	*BENHASSAINE*	
	BOISTELLE	
	COURNIL	*Examinateurs*
	RENAUD	
	SANTARINI	

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE.

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de SAINT-ETIENNE, dirigé par Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE à qui j'exprime ici ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé.

Les quelques mots qui suivent témoignent de mes remerciements concernant la compétence et la disponibilité dont a toujours fait preuve M. COURNIL, directeur de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur M. RENAUD DE l'Institut National Polytechnique de Grenoble ET Monsieur R. BOISTELLE du Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline de Marseille trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur travail de rapporteur et les critiques constructives qu'ils m'ont adressé à l'issue de ma soutenance.

Je remercie Monsieur A. BENHASSAINE de l'Ecole des Mines d'Alés d'avoir accepté de s'associer à ce jury.

J'exprime ici particulièrement ma reconnaissance à Monsieur G. SANTARINI du Commissariat à l'Energie Atomique pour sa participation à ce jury.

Enfin, tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail, en particulier Monsieur G. TOURNIER, n'échapperont pas à cette page de remerciements.

Je ne saurais oublier Madame A. BLANC pour son travail de dactylographie dont elle s'est, toujours avec bonne humeur, acquittée.

PLAN de la THESE

CHAPITRE I

Etude de la dissolution d'un solide pulvérulent de granulométrie non uniforme

- I-A) Introduction
- I-B) Etude expérimentale
  - I-B-1) Détermination expérimentale de la cinétique de dissolution et de ses paramètres pour des échantillons de granulométrie relativement étroite
    - I-B-1-1) Cinétique d'évolution de la phase liquide: influence de la masse
    - I-B-1-2) Influence de la granulométrie à surface initiale constante
- I-C) Résultats par simulation: évolution de la concentration
  - I-C-1) Cinétique d'évolution du spectre granulométrique
  - I-C-2) Cinétique de dissolution d'échantillons de granulométrie quelconque
- I-D) Conclusion

CHAPITRE II

Etude théorique et simulation numérique du processus de mûrissement

- II-A) Introduction
- II-B) Etude théorique
- II-C) Simulation numérique
- II-D) Conclusion

CHAPITRE III

Agglomération: étude expérimentale et simulation numérique réalisée sur un système liquide-solide pulvérulent

- III-A) Introduction
- III-B) Etude bibliographique théorique
- III-C) Etude expérimentale
  - III-C-1) Etude bibliographique
  - III-C-2) Etude expérimentale
    - III-C-2-1) Choix du produit
    - III-C-2-2) Mode opératoire
    - III-C-2-3) Etude de l'influence de certains paramètres
      - A) Etude de la cinétique d'agglomération par conductivité
      - B) Etude de la cinétique d'agglomération par analyse du signal représentant l'obscurcissement de la solution
      - C) Interprétation des résultats obtenus par les deux types d'expériences
    - III-C-2-4) Etude de la cinétique d'agglomération par granulométrie laser
- III-D) Simulation numérique de la cinétique d'agglomération
- III-E) Discussion et conclusion

CHAPITRE IV

Etude éxpérimentale et modélisation cinétique du processus de germination secondaire

- IV-A) Etude bibliographique
  - IV-A-1) Les différents mécanismes de germination secondaire
  - IV-A-2) Paramètres d'action
  - IV-A-3) Etudes expérimentales
- IV-B) Etude expérimentale
  - IV-B-1) Mode opératoire
  - IV-B-2) Résultats expérimentaux
    - IV-B-2-1) Influence de la sursaturation
    - IV-B-2-2) Influence de la taille des cristaux
    - IV-B-2-3) Influence du nombre de cristaux d'ensemencement
    - IV-B-2-4) Influence de la vitesse d'agitation
  - IV-B-3) Interprétation et conclusion
- IV-C) Eléments de modélisation cinétique et thermodynamique du processus de germination secondaire de type catalytique

CHAPITRE V

Etude bibliographique et expérimentale de la germination primaire

- V-A) Etude thermodynamique
  - V-A-1) Théorie thermodynamique
    - V-A-1-1) Introduction
    - V-A-1-2) Présentation de la théorie
    - V-A-1-3) Discussion et conclusion
  - V-A-2) Théorie cinétique
    - V-A-2-1) Introduction
    - V-A-2-2) Présentation de la théorie
    - V-A-2-3) Discussion sur l'existence d'une distribution d'embryons
  - V-A-3) Autres théories
- V-B) Etude bibliographique expérimentale
  - V-B-1) Les différents systèmes hétérogènes étudiés et les techniques expérimentales utilisées
  - V-B-2) Les paramètres d'action
- V-C) Etude expérimentale: influence de l'histoire de la solution
  - V-C-3) Etude expérimentale
    - V-C-3-1) Mode opératoire
    - V-C-3-2) Influence de l'histoire de la solution
    - V-C-3-3) Influence de la préhistoire de la solution
      - A) Inflence de la granulométrie du solide
      - B) Influence de la quantité de solide
      - C) Influence des cycles de précipitation-dissolution
  - V-C-4) Interprétation et conclusion

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

INTRODUCTION

Les opérations industrielles de cristallisation adoptent en général une démarche phénoménologique qui consiste à choisir en fonction de la qualité recherchée du produit les valeurs des paramètres d'action sans réellement maîtriser, à l'échelle élémentaire, l'ensemble des processus à l'origine de la cristallogénèse. Une des conséquences de cette démarche est un surcoût de production qu'une maîtrise ou du moins une meilleure connaissance des mécanismes de la cristallisation pourrait partiellement éviter.

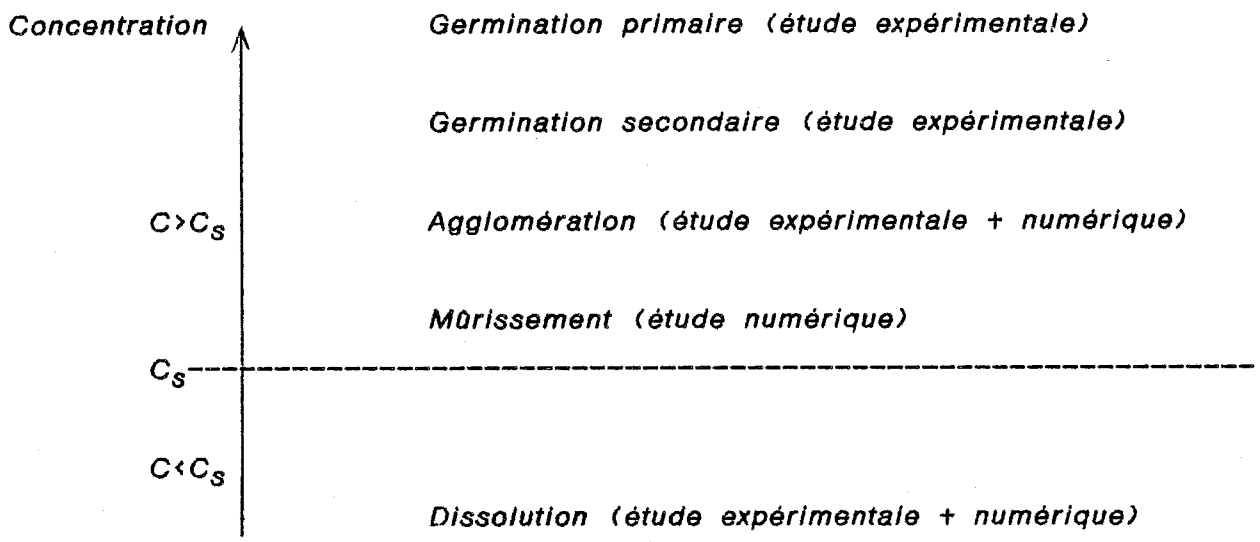
A l'échelle du laboratoire, l'étude fondamentale de la précipitation doit nécessairement concerner un système simple où l'ensemble des caractéristiques des phases liquide et solide peuvent être aisément déterminées. Celui-ci doit, d'autre part, permettre l'étude des processus concourant à la formation de la phase solide.

Les travaux exposés ont pour but de déterminer l'influence de certains paramètres d'action et/ou d'effectuer une modélisation numérique, cinétique ou thermodynamique des étapes unitaires de la cristallisation. Celles-ci sont présentées à travers ce mémoire indépendamment les unes des autres ce qui permet au lecteur de se référer à un processus déterminé sans avoir acquis la connaissance des autres parties de cette thèse.

Les parties bibliographiques sont importantes. En effet, les études de synthèse concernant les mécanismes de la cristallisation sont, dans la littérature de langue française, rares ou inexistantes.

Les processus, dont ce travail fait état, ont été déterminés dans des conditions thermodynamiques différentes en raison de la nécessité de les étudier indépendamment les uns des autres lorsque cela fût possible.

Le schéma suivant expose leur classement par rapport au paramètre fondamental, constitué par la concentration de la solution au sein de laquelle la phase solide pulvérulente évolue.



Les symboles C et C_S représentent la concentration de la solution et la concentration de celle-ci à saturation.

Les caractéristiques cinétiques ou thermodynamiques des processus, déterminés dans des conditions particulières, ne sont pas dans tous les cas généralisables à des systèmes dont les paramètres d'action sont sensiblement différents. Le lecteur devra donc considérer avec prudence les résultats expérimentaux relatifs à un système particulier.

Enfin, les études expérimentales de certains processus ont contribué à établir des modèles cinétiques dont la validité a été testée par simulation numérique.

Ainsi, dans le chapitre I, l'étude de la dissolution d'un solide pulvérulent de granulométrie non uniforme est présentée. L'évolution de la distribution granulométrique et la variation de concentration de la solution sont déterminées. Une simulation numérique concernant ces variables est également effectuée.

Le chapitre II expose le processus de mûrissement ou disparition des plus petites particules au profit de la croissance des plus grosses au sein d'une suspension homogène. Cette étude est exclusivement numérique.

Le chapitre III traite de l'agglomération d'un solide finement divisé au voisinage de l'équilibre de saturation. A l'issue de l'étude expérimentale, un modèle cinétique d'agglomération est proposé. Une simulation numérique du processus est également réalisée.

La germination secondaire en solution faiblement sursaturée est présentée chapitre IV. L'étude expérimentale détermine, entre autres, l'influence des propriétés morphologiques des cristaux d'ensemencement sur la cinétique du processus. Un modèle cinétique et une interprétation thermodynamique sont proposés.

Enfin le chapitre V expose l'étude de la germination primaire. Après une importante présentation des théories thermodynamique et cinétique, la partie expérimentale présente l'influence de l'histoire de la solution sur la cinétique du processus.

Les techniques expérimentales utilisées sont exposées dans chacun des chapitres présentés. Le lecteur nous excusera de ces redites, mais celles-ci lui permettront de s'intéresser à un chapitre particulier indépendamment des autres parties de ce mémoire.

CHAPITRE I

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE DISSOLUTION DE SOLIDES PULVERULENTS DE GRANULOMETRIE NON-UNIFORME

I-A) INTRODUCTION

Les différentes situations, naturelles, expérimentales ou industrielles dans lesquelles intervient un processus de dissolution, concernent ordinairement des échantillons de solides pulvérulents à large répartition granulométrique. Or, conséquence des méthodes d'investigations expérimentales et d'une modélisation simplifiée, l'interprétation des résultats néglige souvent l'influence d'une dispersion en taille sur la cinétique de dissolution. Cette influence existe et est déterminante dans de nombreux cas concrets parmi lesquels on peut citer : le comportement de nombreux produits pharmaceutiques dans l'organisme humain [1], l'hydratation des sulfates de calcium semihydratés qui dépend largement de la taille et de la répartition des particules de plâtre [2], la dissolution d'alumines industrielles dans la cryolithe, processus intervenant dans la synthèse de l'aluminium, qui est effectuée à partir de poudres de granulométrie très étalée [3,4]. La carence, constatée tant au niveau expérimental que théorique, provient d'une part de la difficulté de caractériser la granulométrie d'un solide en évolution, d'autre part de l'attrait de modélisations très simples.

L'étude cinétique de la dissolution d'un solide pulvérulent se déduit, en effet, simplement du comportement des particules individuelles dans les cas représentés par les hypothèses suivantes :

A chaque instant, tous les cristaux sont identiques entre eux. Ils ont même taille et même géométrie.

La forme des cristaux ne varie pas au cours de la dissolution.

Si ces hypothèses sont vérifiées, l'avancement de la réaction peut être complètement caractérisé à partir de l'enregistrement d'un paramètre décrivant la concentration au sein de la solution, la conductivité électrique par exemple. Par contre, dans le cas plus réaliste d'un solide pulvérulent à large distribution, la connaissance de la variation de la distribution au cours de la dissolution est indispensable pour déterminer la cinétique du processus. On peut pressentir que cette variation sera représentée par un grand nombre de paramètres, autant que de classes de grains de différentes tailles, la distribution n'étant naturellement pas conservée au cours de la dissolution. Le problème devient plus complexe si l'échantillon pulvérulent contient des particules de très faible taille, celles-ci pouvant intervenir par leur temps de dissolution très court, par leur "effet de surface" (augmentation de la solubilité des particules de très faible taille), ou par d'autres processus moins connus, tel que l'agglomération. Il est donc évident que la connaissance de la phase solide au cours de la dissolution est nécessaire pour la prévision de la cinétique du processus.

Au niveau élémentaire, un tel processus résulte de la coexistence de deux mécanismes que l'on désigne généralement par "diffusion volumique" et "réaction de surface" ou "d'interface". Le premier de ces mécanismes est bien connu ; c'est le transfert des différents constituants ou produits de la réaction vers la zone réactionnelle ou vers la masse de la solutions. La " réaction de surface" désigne l'étape (ou les étapes) de séparation des unités de dissolution (atomes, ions, molécules) de la surface du cristal. Curieusement, il n'existe pour ce dernier processus que des lois empiriques, souvent du deuxième "ordre", rendant compte formellement des résultats expérimentaux. Un modèle décomposant ce processus en étapes élémentaires reste à construire, comme cela existe dans le cas du processus de croissance [5,6].

D'une façon expérimentale, on constate que les cristaux ioniques à grande solubilité possèdent une cinétique de dissolution limitée par un mécanisme de diffusion volumique, tandis que ceux dont la solubilité est faible ou très faible satisfont au deuxième processus exposé [7,8]. L'étude présentée consiste en la caractérisation et la modélisation du comportement d'un solide pulvérulent de granulométrie non uniforme lors de sa dissolution dans l'eau. Le produit retenu a été le sulfate de potassium. Le choix d'un tel produit résulte des différentes considérations suivantes :

a) La synthèse du Sulfate de Potassium sous forme granulométrique particulière est aisée.

b) Nécessité d'obtenir des monocristaux de taille relativement grande et uniforme.

c) Existence d'une seule phase solide (pas d'hydrate et une seule variété allotropique) dans une large gamme de température.

d) Le régime limitant la dissolution est la diffusion volumique [9].

e) La solubilité du produit est telle que l'étude de sa cinétique de dissolution est réalisable, dans une large gamme de sous-saturation, pour les appareillages expérimentaux utilisés.

Cette étude expérimentale a été menée à partir de deux méthodes se différenciant par la nature des paramètres auxquels elles donnent accès. La première, la conductivité électrique, permet d'obtenir la concentration des espèces ioniques en solution. Il s'agit donc d'un paramètre lié à la phase liquide. La seconde, la granulométrie-laser, permet de caractériser l'évolution de la phase solide au cours de la dissolution.

Les études portant sur la cinétique de dissolution de solides pulvérulents à large distribution granulométrique sont peu nombreuses. La théorie généralement développée repose sur le comportement d'un grain unique, en général sphérique, en solution [10]. Elle est construite sur les hypothèses suivantes :

- La "réaction de surface" est représentée par une loi du premier ordre (ou modèle de BERTHOUD [11]) faisant intervenir l'équilibre entre la phase solide et liquide.
- La diffusion est stationnaire à travers la couche interfaciale, d'épaisseur constante.

Cette théorie peut être étendue à des grains de forme quelconque et une étude de l'influence de la forme des particules sur la cinétique de dissolution peut être effectuée [12]. Peu d'études tiennent compte de l'influence de la distribution granulométrique sur la cinétique de dissolution. CHRISTOFFERSEN [13] a cependant développé une théorie où l'influence de la répartition des grains intervient. Il obtient ainsi une expression simplifiée de la vitesse de dissolution que satisfont ses résultats expérimentaux. Les études classiques sont, en outre, menées sur des masses de produit très supérieures à celles nécessaires à la saturation de la solution [14-18]. La variation de surface du solide pulvérulent et l'évolution de la distribution granulométrique peuvent être alors négligées. Enfin, le comportement particulier des particules de petite taille doit être souligné. De rares études portant sur la solubilité des particules de faible taille ont déterminé que la loi d'OSTWALD-FREUNDLICH est vérifiée dans certains cas [19,20]. D'autre part, une modification des régimes cinétiques pour de telles particules a été remarquée [10,21].

I-B) ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale porte sur la cinétique de dissolution du sulfate de potassium, en réacteur fermé, agité, à température constante. La mesure de la conductivité électrique de la suspension est effectuée en y plongeant une cellule de mesure du type "TACUSSEL CD810". Les essais sont effectués sous agitation magnétique dans un vase à double paroi, étanche, thermorégulé, de capacité 5ml. Une courbe d'étalonnage conductivité-concentration est établie pour le composé étudié. La mesure de la répartition granulométrique est effectuée par diffraction d'un faisceau laser He-Ne de puissance 5 mW et de longueur d'onde λ=0,632 μm, sur le granulomètre-laser "MALVERN AUTOSIZER 1.1.". Cette méthode repose sur le

phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique par les contours géométriques des particules en suspension dans un gaz ou un liquide. L'analyse de l'intensité, traitée sur un micro-ordinateur couplé au granulomètre-laser, conduit à la répartition granulométrique de l'échantillon. La cellule de mesure, de capacité 16ml, dispose d'une agitation magnétique et peut être thermorégulée. Sur les deux appareillages mentionnés, les expériences sont effectuées en maintenant le rapport solvant/solide constant pour une même expérience et un même échantillon solide. Cette précaution permet de vérifier la cohérence entre l'évolution de la concentration et l'évolution de la distribution granulométrique (bien que la forme des réacteurs soit différente). Toutes les expériences ont été, en outre, menées sur des quantités de solide inférieures à celle nécessaire à la saturation. Dans tous les cas, la dissolution sera totale. Conjointement aux expériences réalisées par conductivité et granulométrie-laser, nous avons mené une étude par simulation numérique, à partir des constantes expérimentales et des modèles existants, de la variation de la concentration et de l'évolution de la répartition granulométrique au cours de la dissolution. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux permet de vérifier la validité des modèles et de déterminer des conditions expérimentales particulières.

Le sulfate de potassium cristallise anhydre dans le système orthorhombique. Sa densité à 20°C est de 2,66 g/cm^3 et sa solubilité de 110,8 g/l [22]. La densité relativement élevée nécessite une agitation énergique pour la mise en suspension des cristaux. La méthode de préparation par cristallisation consiste à refroidir lentement, sous agitation, une solution saturée à température élevée et exempte de cristaux. Ceux-ci se présentent, une fois obtenus, sous forme de longs prismes. La préparation d'échantillon de granulométrie désirée est effectuée par tamisage sur table vibrante. La connaissance de la répartition granulométrique exacte est ensuite effectuée par granulométrie-laser. La préparation de cristaux de taille très faible peut être effectuée par broyage modéré (broyeur du type Planétaire ou Dangoumau). Toutes les expériences sont effectuées à la température de 20°C. Le but ultime de cette étude est de mettre au point un protocole expérimental et une modélisation permettant de suivre et comprendre l'évolution d 'une granulométrie quelconque. Cependant, une première étape concerne nécessairement l'étude d'un échantillon de granulométrie uniforme afin de vérifier les lois cinétiques prévues, d'évaluer les paramètres utilisés dans la suite de cette étude et de tester la validité d'une première modélisation.

I-B-1) Détermination expérimentale de la cinétique de dissolution et de ses paramètres pour des échantillons de granulométrie relativement étroite.

Certaines précautions expérimentales sont nécessaires. Le mécanisme limitant étant en effet diffusionnel, la vitesse d'agitation et les conditions hydrodynamiques du système sont importantes [21]. On se placera donc à vitesse d'agitation telle que tous les cristaux soient en suspension au cours de l'évolution, quelle que soit leur taille (environ 400 tours/mn). Les cristaux de taille supérieure à 500 microns entrent cependant difficilement en suspension ; on se limitera donc à des tailles plus faibles. D'autre part, toutes les expériences nécessitant des comparaisons entre elles sont menées à partir d'une même préparation. On évite ainsi l'influence éventuelle de l'histoire du solide sur son comportement au cours de la dissolution. Deux séries d'expériences ont été réalisées :

I-B-1-1 - Cinétique d'évolution de la phase liquide : influence de la masse.

Si on adopte comme loi de dissolution celle indiquée par la théorie de NERNST [23]

$$\frac{dC}{dt} = \frac{SD}{V\delta}(C_E - C)$$

où C est la concentration à l'instant t, S la surface de l'échantillon à t, V le volume de la solution, D le coefficient de diffusion du soluté à travers la couche d'épaisseur δ et C_E la concentration d'équilibre cristaux-solution à saturation de celle-ci, on constate qu'à t=0, on a :

$$\left[\frac{dC}{dt}\right]_{t=0} = \frac{DS_O}{V\delta} C_E$$

Dans le cadre de cette loi, la pente initiale doit être proportionnelle à la surface initiale, ce que nous allons vérifier expérimentalement. La mesure de la surface des échantillons a été déterminée à partir de leur spectre granulométrique obtenu au granulomètre-laser. La méthode B.E.T, par adsorption de Krypton, indique des surfaces spécifiques voisines de 0,09 m^2/g, par ailleurs peu reproductibles en raison des faibles valeurs obtenues. Elle n'a donc pas été retenue pour caractériser les surfaces spécifiques des échantillons. Les cristaux se présentent sous forme monocristalline non poreuse et on supposera que les résultats obtenus par granulométrie-laser représentent la surface réelle de l'échantillon. Un des inconvénients majeurs de la méthode granulométrie-laser est que la résolution de celle-ci ne descend pas au dessous de 2μm. La surface des échantillons présentant des particules appartenant à ce domaine de taille sera donc sous-évaluée et ce d'autant plus que le pourcentage de ces particules sera important. On reviendra par la suite sur le rôle des fines particules. On obtient la valeur de la surface par granulométrie-laser par l'expression :

$$S' = 6 \frac{M}{\rho} \sum \frac{\Delta D}{a}$$

où M est la masse de produit, ρ la masse volumique, ΔD la proportion de grains dans la classe caractérisée par le diamètre a.
L'intervalle granulométrique de l'échantillon est déterminé grossièrement par tamisage sur table vibrante, à l'aide de tamis. Ces valeurs serviront à l'identification de l'échantillon pour la suite de cette étude.

Des échantillons de granulométrie constante (50 à 100 μm) et de masses connues et différentes (40, 20 et 10 mg) sont soumis à la dissolution et l'évolution de la conductivité (ou concentration) est déterminée par l'appareillage conductimétrique décrit. On constate sur la figure 1 que les pentes initiales des courbes représentant les cinétiques de dissolution sont proportionnelles aux masses des échantillons.

I-B-1-2 - Influence de la granulométrie à surface initiale constante

Les cinétiques de dissolution d'échantillons de différentes granulométries, mais de surface initiale identique (donc de masse initiale différente), ont été également déterminées afin de vérifier la constance des coefficients cinétiques pour

les différentes tranches granulométriques. La mesure de la surface d'un échantillon est effectuée comme indiqué, par granulométrie-laser. On constate figure 2 que les pentes initiales des différents échantillons sont identiques, ce qui semble confirmer les résultats obtenus par granulométrie-laser. Ceux-ci sont donc satisfaisants et reflètent la distribution réelle des échantillons. La figure 3 représente le pourcentage en masse des différentes tranches granulométriques en fonction du diamètre des particules, pour chacun des spectres granulométriques étudiés. On constate que les bornes inférieure et supérieure des distributions ne correspondent pas à l'intervalle indiqué par tamisage. Cette méthode de fractionnement ne permet, en effet, qu'une sélection grossière d'un échantillon granulométrique (ceci d'autant plus que les grains s'éloignent de la forme sphérique). Ces résultats permettent de déterminer le paramètre $\frac{D}{\delta}$ ou rapport du coefficient de diffusion à l'épaisseur de la couche de diffusion.

En effet :

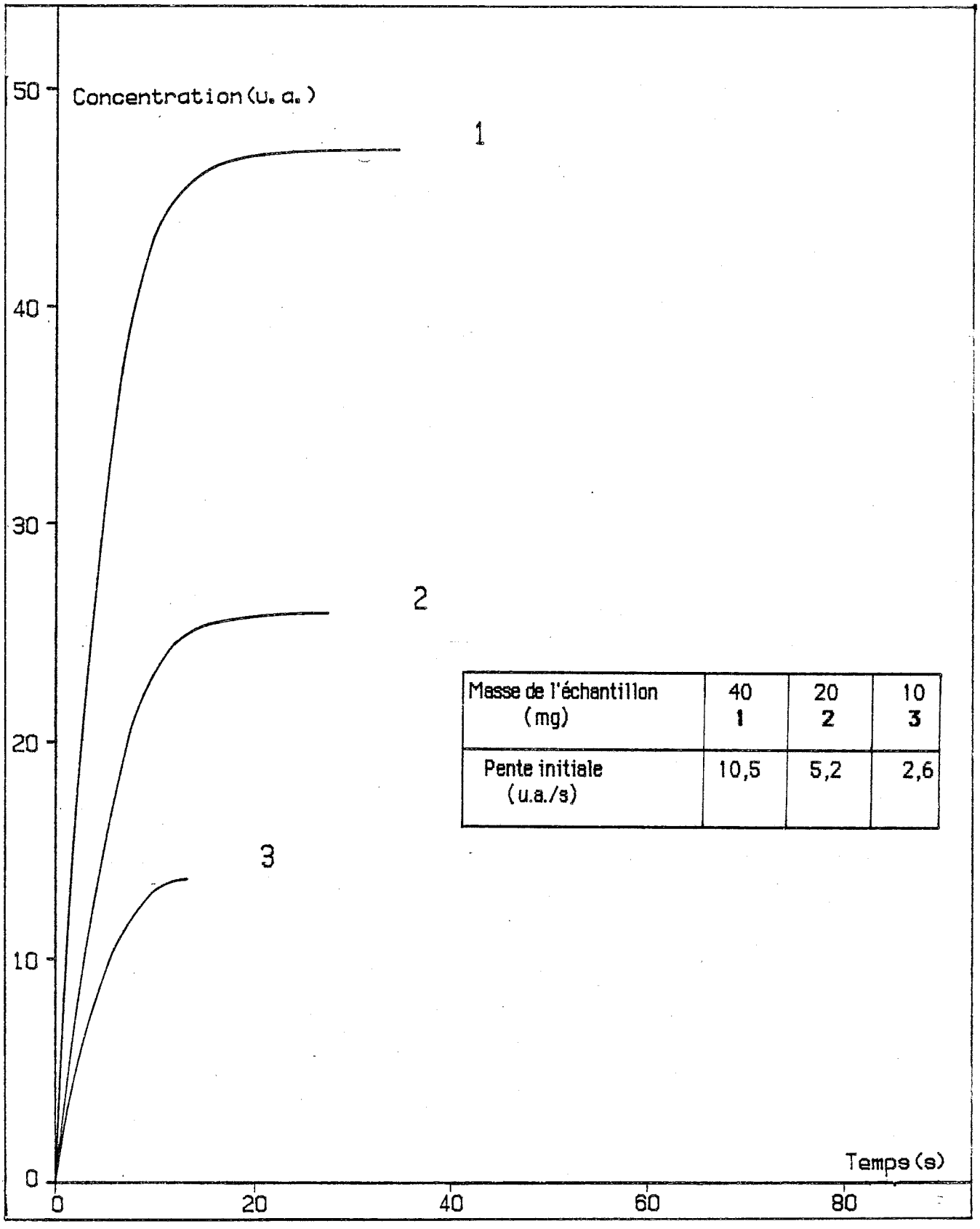
$$\frac{D}{\delta} = \frac{dC}{dt}\Bigg]_{t=0} \cdot \frac{V}{C_E S_O} = 5,25.10^{-5} m/s$$

Nous adoptons cette valeur, cohérente avec celles que l'on rencontre généralement en phase liquide [24]. Certaines études font état d'une variation du paramètre $\frac{D}{\delta}$ ou "coefficient de transfert") avec la taille des cristaux et la vitesse d'agitation [8]. L'effet de la taille du cristal demeure cependant controversé et les variations observées semblent plutôt inhérentes aux conditions hydrodynamiques du système qu'aux propriétés intrinsèques des cristaux. Les deux expériences précédentes ont permis de confirmer la loi cinétique de dissolution et d'en calculer les paramètres. Nous allons maintenant exploiter les résultats de l'analyse granulométrique afin de simuler l'évolution de la distribution des échantillons.

I-C) RESULTATS PAR SIMULATION : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION

Les résultats obtenus par simulation numérique de la cinétique de dissolution reposent en partie sur les hypothèses déjà exposées. D'autre part, on supposera que les particules sont sphériques. Le système étant fermé, on peut exprimer sa condition de fermeture sous la forme :

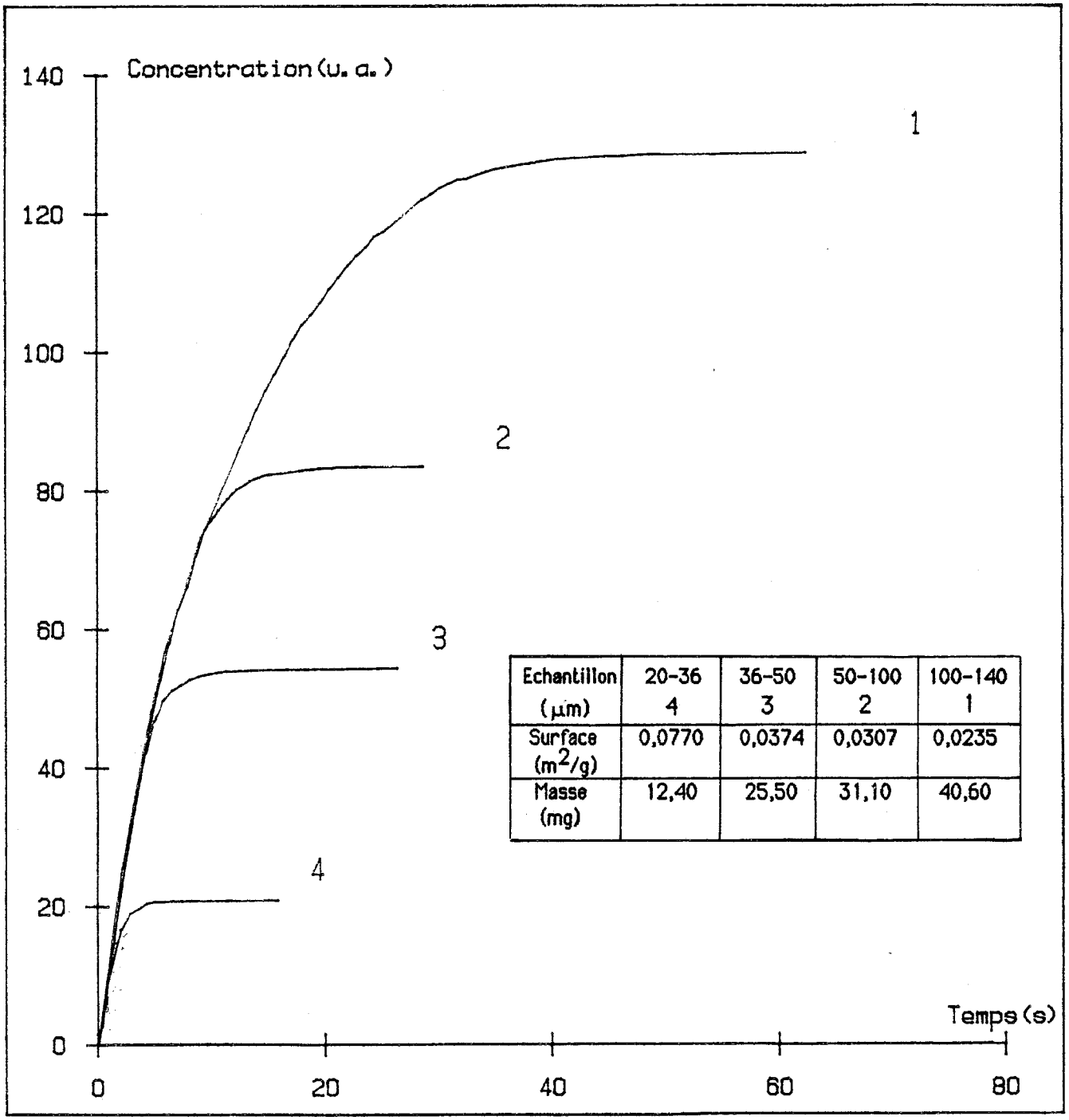
$$VC(t) + \frac{4}{3v} \Pi \sum_i N_i r_i^3 = \frac{4}{3v} \Pi \sum_i N_{i_o} r_{i_o}^3$$



Masse de l'échantillon (mg)	40 **1**	20 **2**	10 **3**
Pente initiale (u.a./s)	10,5	5,2	2,6

FIGURE 1

Influence de la masse initiale sur la cinétique de dissolution d'un échantillon (50-100)µm



Echantillon (µm)	20-36 4	36-50 3	50-100 2	100-140 1
Surface (m^2/g)	0,0770	0,0374	0,0307	0,0235
Masse (mg)	12,40	25,50	31,10	40,60

FIGURE 2

Infuence de la granulométrie, à surface initiale identique, sur la cinétique de dissolution.

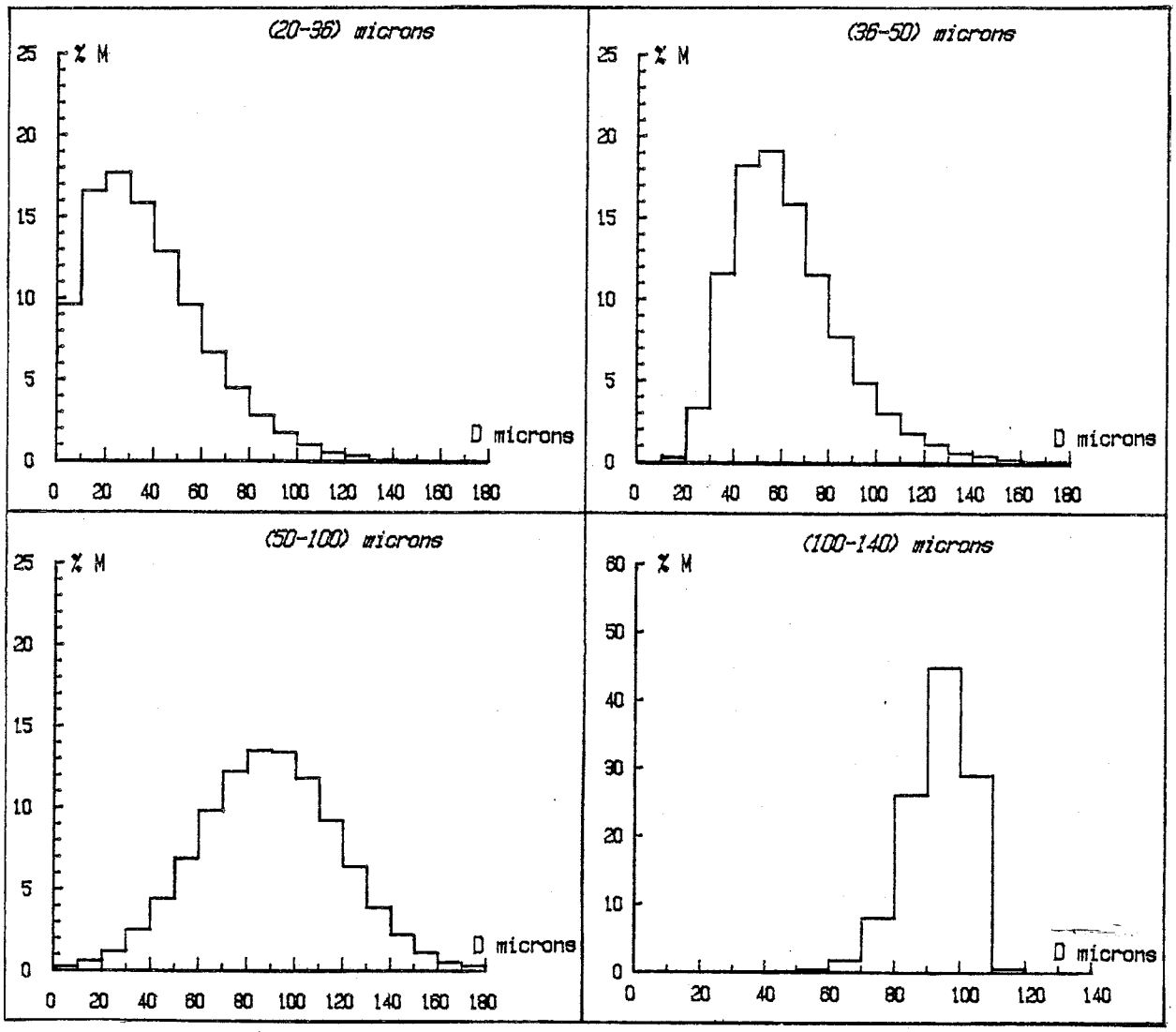


FIGURE 3

Distributions granulométriques de différents échantillons.

où N_i représente le nombre de particules de rayon r_i et les indices $\circ$ symbolisent l'instant initial. D'autre part, l'application de la première loi de Fick au système particule-solution, à l'état stationnaire, fournit l'équation suivante :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{\delta}(C-C_E) \qquad v : \text{volume molaire}$$

En dérivant par rapport au temps la condition de fermeture, on obtient une deuxième équation permettant d'effectuer la simulation :

$$V\frac{dC}{dt} = -\frac{4\pi}{v}\sum_i N_i r_i^2 \frac{dr_i}{dt} \quad ,$$

le nombre de particules étant constant pour chacune des i classes, au cours de la dissolution. Les conditions limites sont : C=o à t=o et C=C∞ à t∞. Une telle simulation de l'évolution de la concentration au cours de la dissolution peut être effectuée en tenant compte de la distribution réelle de l'échantillon, ce qui a priori semble être la méthode la plus réaliste bien que la plus complexe, ou à partir d'un rayon moyen, ce qui revient à ne considérer qu'une seule classe de particules de rayon uniforme et jugé représentatif. On peut définir un rayon moyen à partir de la surface réelle de l'échantillon. Celui-ci sera alors donné par l'expression :

$$R = \frac{3M}{\rho S}$$

où M représente la masse de l'échantillon et S sa surface. Cette notion de rayon moyen a une grande importance pour les cinétiques de dissolution, celui-ci pouvant en effet ne pas convenir du fait de la dissymétrie de la distribution granulométrique. Pour l'échantillon de (100,140)μm à partir duquel l'expérience est réalisée, le rayon moyen R est de 48 μm. La figure 4 confronte les différents résultats théoriques et expérimentaux obtenus. On constate que les cinétiques simulées sont peu différentes que l'on tienne compte ou non de la distribution granulométrique réelle de l'échantillon. Les paramètres de la simulation (masse de l'échantillon, coefficient de

transfert, ...) sont identiques à ceux de la cinétique expérimentale. Les temps de dissolution totaux sont de 22 secondes environ pour la cinétique expérimentale et de 24 secondes environ pour les cinétiques théoriques. Pour des granulométries relativement étroites, la substitution d'un rayon moyen au spectre total ne nuit donc pas à la bonne représentation de la cinétique d'évolution de la concentration.

I-C-1) Cinétique d'évolution du spectre granulométrique

La méthode granulométrie-laser permet en outre d'effectuer une étude discontinue de la cinétique d'évolution d'un spectre granulométrique. La masse de produit soumis à l'étude étant, dans notre cas, nécessairement faible et les temps de dissolution totale très courts, les spectres représentant l'évolution d'un échantillon sont peu nombreux. La figure 5 est une représentation des résultats expérimentaux obtenus. Le temps de dissolution totale est très approximativement de 16 secondes. La méthode de simulation décrite peut également s'appliquer à l'étude théorique de l'évolution de la distribution granulométrique. Les paramètres (coefficient de transfert, masse, volume) étant identiques à ceux employés pour les simulations de l'évolution de la concentration. La figure 6 représente l'évolution simulée de la distribution granulométrique de l'échantillon étudié expérimentalement précédemment. On constate l'analogie des deux représentations expérimentales et théoriques. Il est intéressant de noter que la distribution demeure relativement étroite jusqu'à la dissolution totale (environ de 15 à 18 secondes). La figure 7 représente la même évolution, mais sous un aspect différent. L'histoire de la distribution du solide, au cours de sa dissolution, est en effet représentée dans ce seul graphique. Les courbes annotées 11,10 représentent la disparition des tranches granulométriques constituées des grains les plus gros. On constate pour ces tranches une disparition continue, tandis que les courbes annotées 9,8,7,6,5,4,3,2,1(4,3,2,1 étant initialement vides : voir spectre initial) présentent dans les premiers instants une croissance du pourcentage en masse, puis diminution, jusqu'à disparition totale.

Les résultats expérimentaux obtenus par granulométrie-laser nous ont permis d'effectuer une modélisation de l'évolution des répartitions granulométriques au cours de la cinétique de dissolution d'un composé, dont le processus limitant est la diffusion. La représentation de l'évolution de la concentration, tenant compte des distributions réelles, repose sur une telle simulation. Cette étude permettra, lorsque

les méthodes expérimentales s'avéreront impuissantes à délivrer des résultats significatifs, d'effectuer diverses simulations de processus où la dissolution d'un échantillon possédant une répartition granulométrique joue un rôle déterminant.

Il y a, d'autre part, lieu de souligner l'intérêt des études théoriques dans la recherche des valeurs des paramètres intervenant dans les processus étudiés et déterminant certains comportements particuliers.

I-C-2) Cinétique de dissolution d'échantillons de granulométrie quelconque.

L'étude précédente montre que l'évolution de la concentration d'un solide pulvérulent est représentée de façon satisfaisante à partir d'un rayon moyen. Cet accord ne concerne cependant que les échantillons de granulométrie étroite.

Le cas extrême d'un échantillon de granulométrie quelconque est représenté par une distribution à plusieurs maxima. Nous limiterons notre étude à la présence de deux maxima. Une remarque préliminaire concernant l'influence de l'écart-type d'une distribution s'impose cependant. Nous avons ainsi simulé la dissolution de distributions de différentes largeurs (différence des bornes de leur intervalle granulométrique), mais de rayon moyen identique. Le pourcentage de petites particules va donc croissant de la largeur la moins élevée à la plus élevée. La figure 8 représente les distributions retenues pour la simulation ainsi que les cinétiques théoriques de dissolution. Le temps de dissolution totale est plus élevé pour la répartition de plus grande largeur (environ 132 secondes), tandis que la répartition de plus faible largeur présente le plus faible temps (environ 61 secondes). Il y a donc lieu de considérer avec prudence tout résultat concernant les répartitions de particules symbolisées sous forme de rayon moyen. Une valeur moyenne peut, en effet, occulter la forme réelle d'une distribution ; or la cinétique de dissolution dépend étroitement de cette forme.

Le mélange de deux échantillons de granulométrie à maximum unique, mais différents, produit une distribution à deux maxima. L'expérimentation démontre rapidement la nécessité d'effectuer celui-ci avec deux répartitions très éloignées, l'une dans le domaine des particules de plusieurs centaines de microns (400 à 500 μm), l'autre dans le domaine des particules de très petites tailles (inférieure à 20μm). Les résultats expérimentaux significatifs sont peu nombreux. Il apparaît cependant systématiquement que dans les mêmes conditions de masse initiale, température, volume de solution, agitation, la durée de dissolution totale d'un

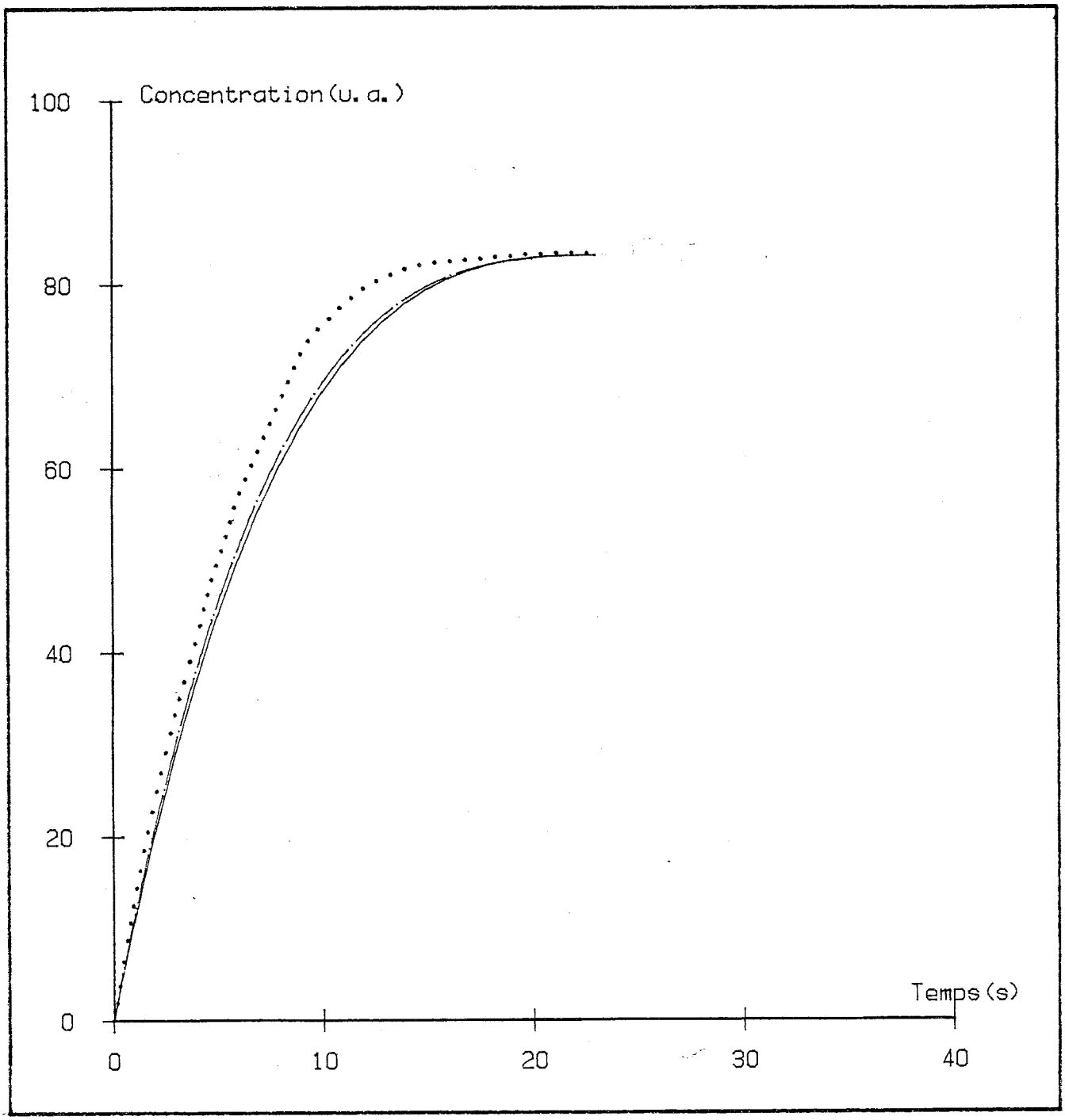


FIGURE 4

Comparaison entre dissolution expérimentale et simulée d'un échantillon de (100-140) µm; (masse initiale:40,5 mg).

. Expérimentale.

_ . _ Simulée avec distribution.

___ Simulée sans distribution.

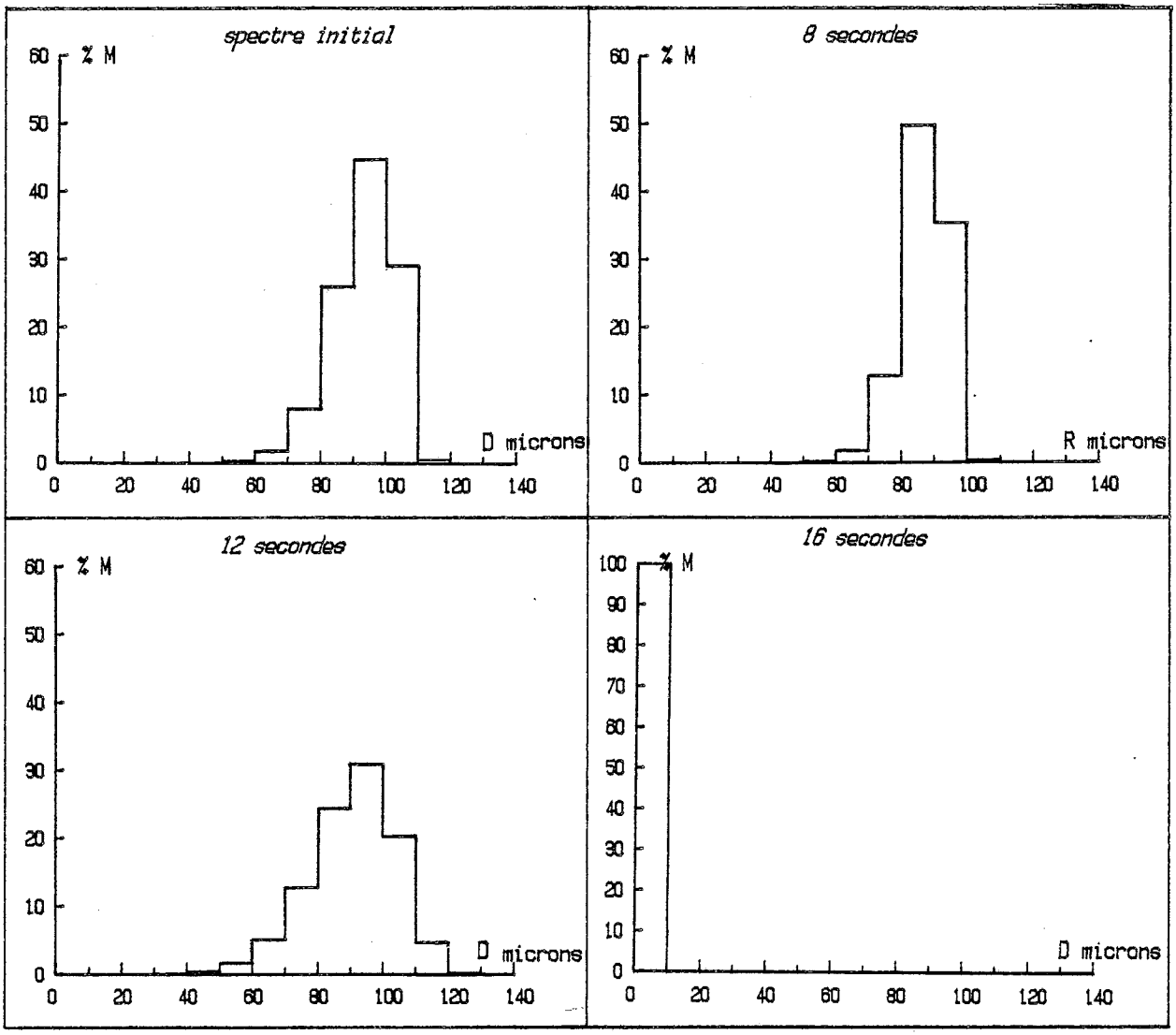


FIGURE 5

Evolution de la distribution granulométrique d'un échantillon (100-140) µm durant sa dissolution.

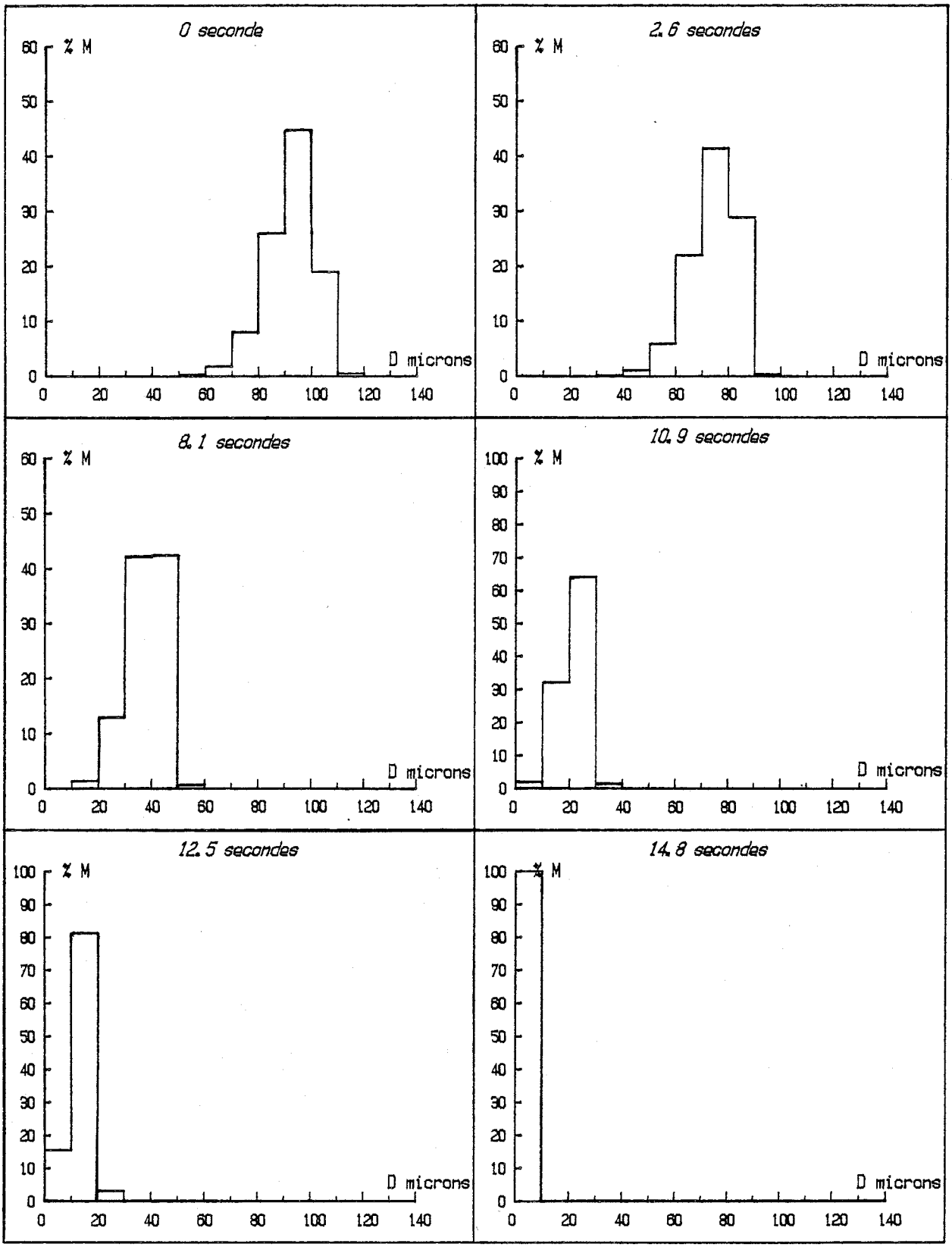


FIGURE 6

Evolution simulée de la distribution granulométrique d'un échantillon (100-140) µm durant sa dissolution.

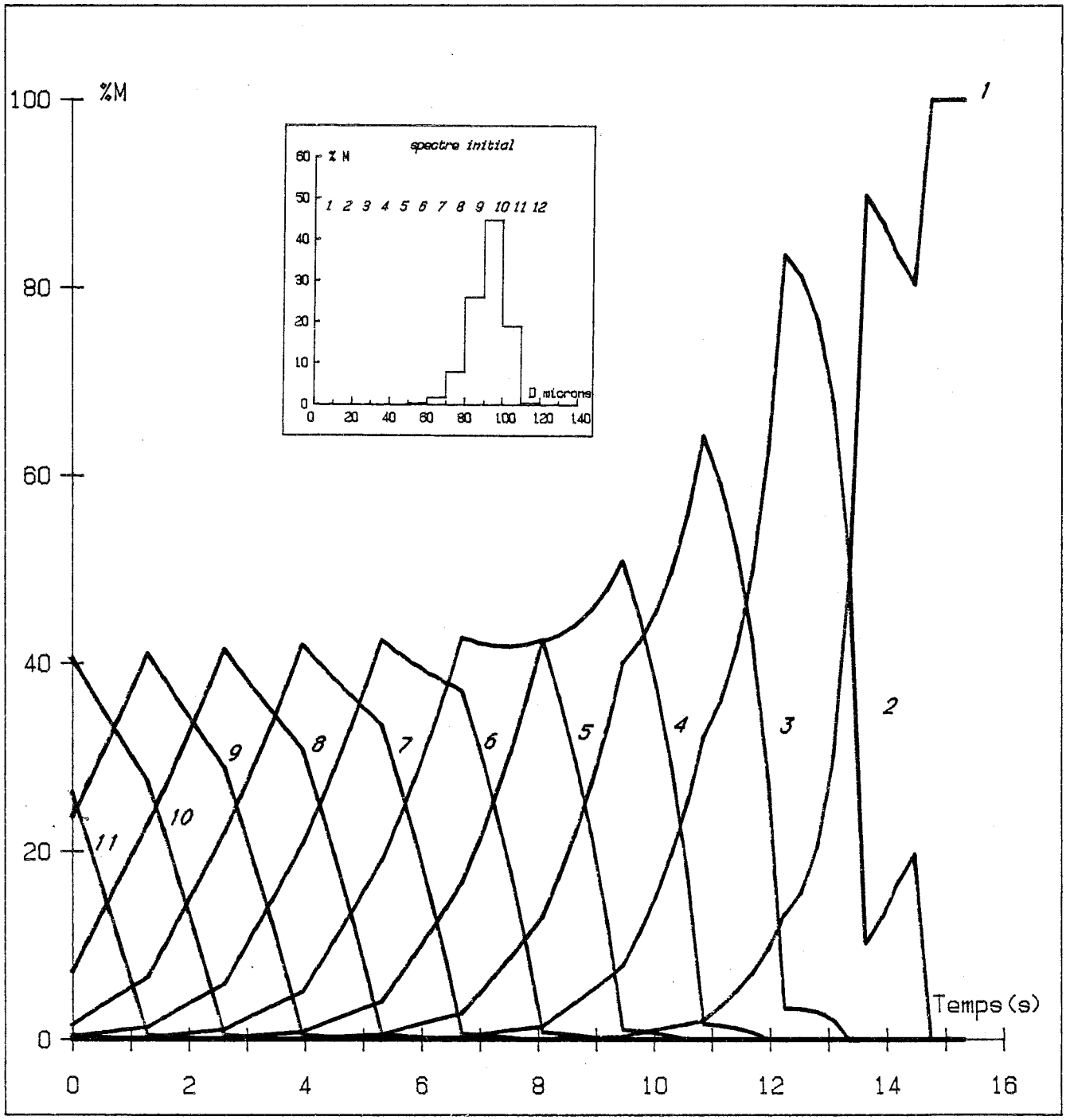


FIGURE 7

Evolution des différentes tranches granulométriques durant la dissolution d'un échantillon (100-140) µm.

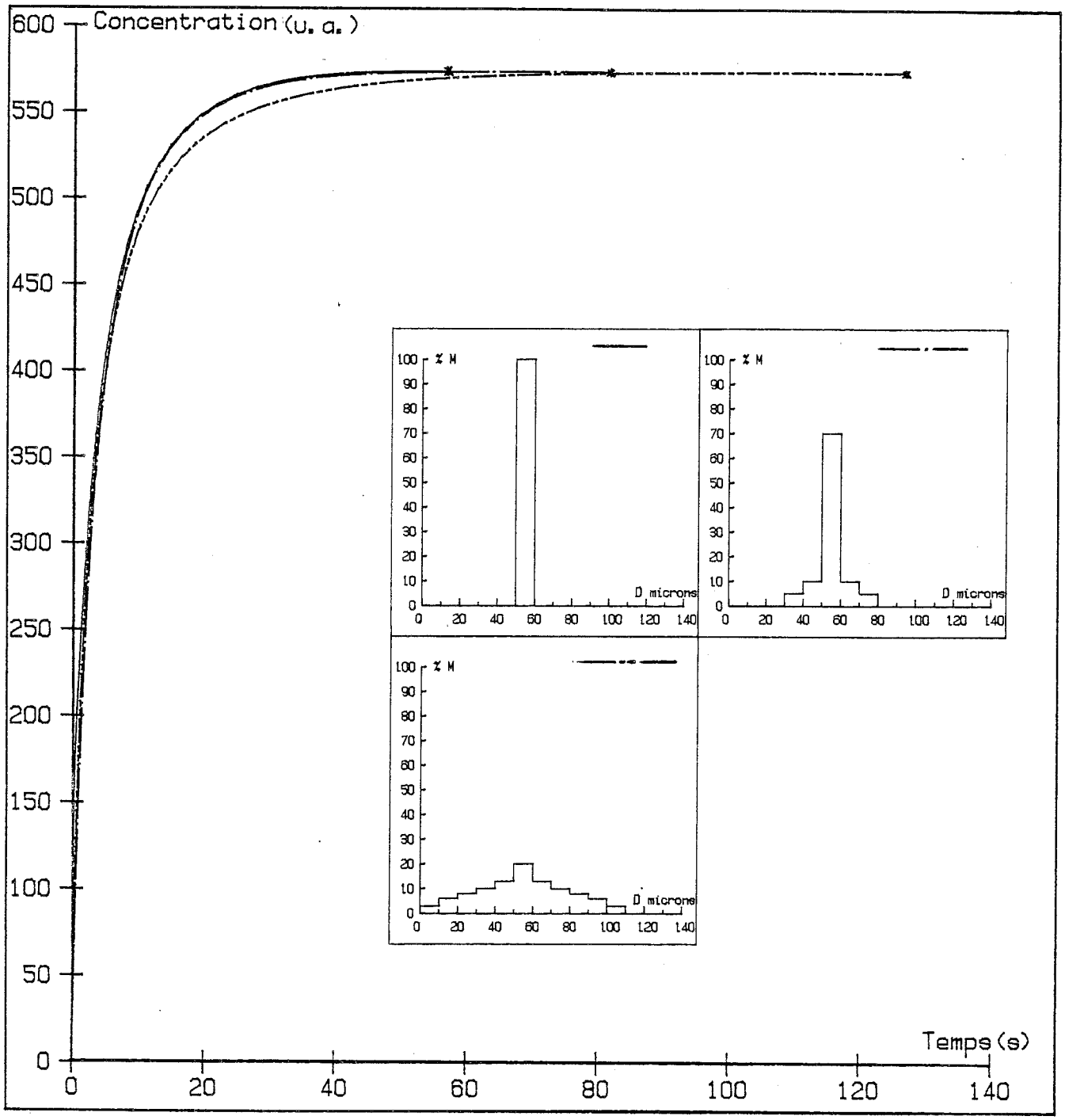


FIGURE 8

Représentation des cinétiques simulées de dissolution pour différentes distributions à rayon moyen identique.
(Masse initiale: 554 mg).Le temps de dissolution totale est marqué d'une étoile sur chacune des courbes:
—— : 61 secondes.
—.— : 86 secondes .
—..— : 132 secondes.

échantillon constitué de deux granulométries différentes est plus longue que celle observée pour l'échantillon constitué uniquement des particules de plus grande taille. Il y a donc là un résultat remarquable, puisque dans le premier cas, nous serions en mesure d'escompter une cinétique de dissolution plus rapide, et donc un temps de dissolution totale plus court, la surface initiale étant plus importante. La cinétique de dissolution est en effet plus rapide initialement dans le cas du mélange, mais l'on constate figure 9, les premiers instants passés, une inversion à concentration fixée et donc un temps de dissolution totale plus élevé dans le cas du mélange. Cette figure représente la dissolution d'un mélange à 50% en masse d'un échantillon broyé 80 secondes au broyeur Dangoumau et d'un échantillon de granulométrie (400,500)μm ; la masse initiale étant de 200 mg. Les temps de dissolution totale sont approximativement de 90 secondes pour l'échantillon de (400,500)μm et de 160 secondes pour le mélange. Il eût été intéressant d'effectuer le même type d'expérience avec une fraction granulométrique de plus faible taille (broyage plus poussé) et une masse initiale plus élevée. Pour le produit, un broyage poussé implique cependant une agglomération systématique des particules, dont le comportement au cours de la dissolution diffère sensiblement de celui des particules individuelles, et une masse initiale plus élevée provoque une réponse perturbée de la mesure. Ces deux effets ont donc limité le nombre et l'intérêt significatifs des expériences.

La simulation de l'évolution de la conductivité au cours de la dissolution est effectuée sur une distribution symbolisée par deux rayons uniques (à 10 et 120 μm), chacun d'eux représentant une distribution granulométrique à maximum unique. Nous adoptons cette représentation car les comparaisons effectuées ne concernent que des résultats théoriques. La figure 10 représente les résultats obtenus. La figure 11 expose le temps de dissolution totale en fonction du pourcentage en petites particules. Les cas limites correspondent à 100% en grosses particules et à 100% en petites particules. Les expériences et simulation de l'évolution d'un spectre granulométrique représentant la dissolution d'un mélange n'ont pas été représentées du fait de l'identité de l'évolution des spectres dans le cas des distributions isolées et des mélanges de deux granulométries. La présence des petites particules ne modifie donc pas l'évolution spectrale des répartitions de granulométrie plus élevée.

La cinétique de dissolution d'un mélange de particules de faible taille et de grosses particules, plus lentes que celles d'un échantillon constitué uniquement de grosses particules, est un phénomène a priori surprenant du fait de la plus grande

surface spécifique disponible dans le premier cas. Cet exemple de dissolution met l'accent sur l'importance de la distribution granulométrique comme paramètre déterminant. L'interprétation qualitative des phénomènes observés est la suivante. Dans le cas du mélange, la fraction de l'échantillon constitué de petites particules disparaît rapidement. Les particules de taille plus importante sont ainsi soumise à la dissolution dans un milieu possédant une force motrice de dissolution (C-C saturation) plus faible, équivalent à un milieu sous-saturé. Les particules disparaitront au bout d'un temps plus élevé que si celles-ci avaient été soumises initialement à une solution de concentration nulle. Ce comportement est observé si les particules de petite taille adoptent un comportement individuel, c'est à dire si les processus d'agglomération cités sont évités.

I-D) CONCLUSION

Notre étude démontre l'influence de la distribution granulométrique sur la cinétique de dissolution d'un échantillon pulvérulent. Celle-ci établit ainsi l'insuffisance d'une étude purement conductimétrique et l'intérêt que représente un appareillage granulométrie-laser pour l'étude des systèmes hétérogènes solides pulvérulents-liquides. Les simulations effectuées ont montré l'intérêt de celles-ci, notamment dans le cas de la recherche de conditions expérimentales intéressantes. Nous avons souligné l'existence d'un processus influençant l'évolution d'un système constitué de fines particules, au cours de la dissolution. Le phénomène d'agglomération apparaît également lors d'expériences de cristallisation. L'évolution d'une phase solide soumise à un tel processus se présente alors dans des conditions différentes et l'intérêt du phénomène justifie une étude particulière.

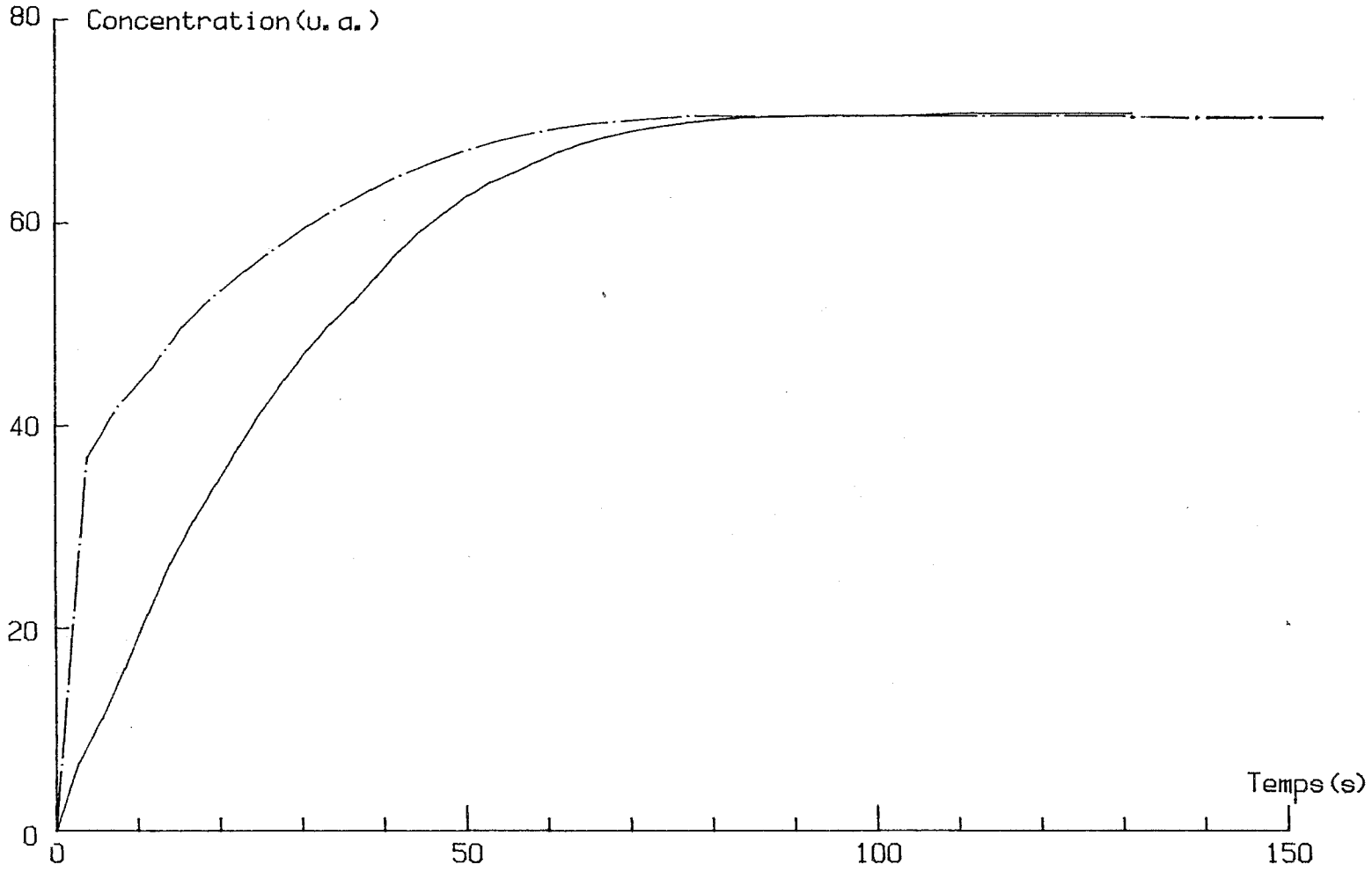
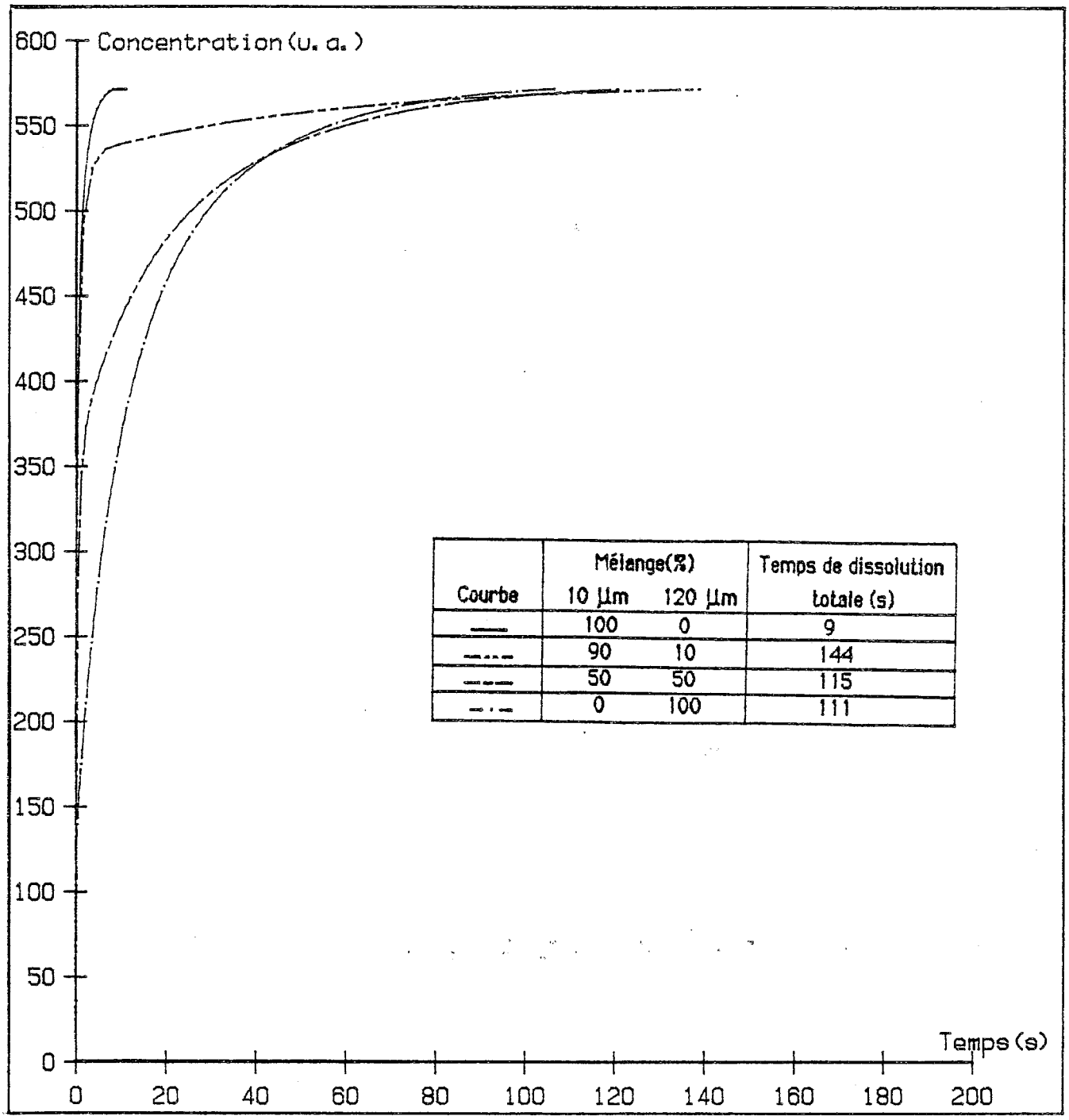


FIGURE 9

Cinétique expérimentale de la dissolution d'un mélange.
(Masse initiale: 200 mg)
____ : (400-500) µm uniquement.
_ . _ : Mélange à 50% en masse de (400-500) µm + broyée 80 secondes .



Courbe	Mélange(%) 10 µm	120 µm	Temps de dissolution totale (s)
——	100	0	9
—·—·	90	10	144
— —	50	50	115
—·—	0	100	111

FIGURE 10

Cinétiques simulées de la dissolution de différents mélanges.

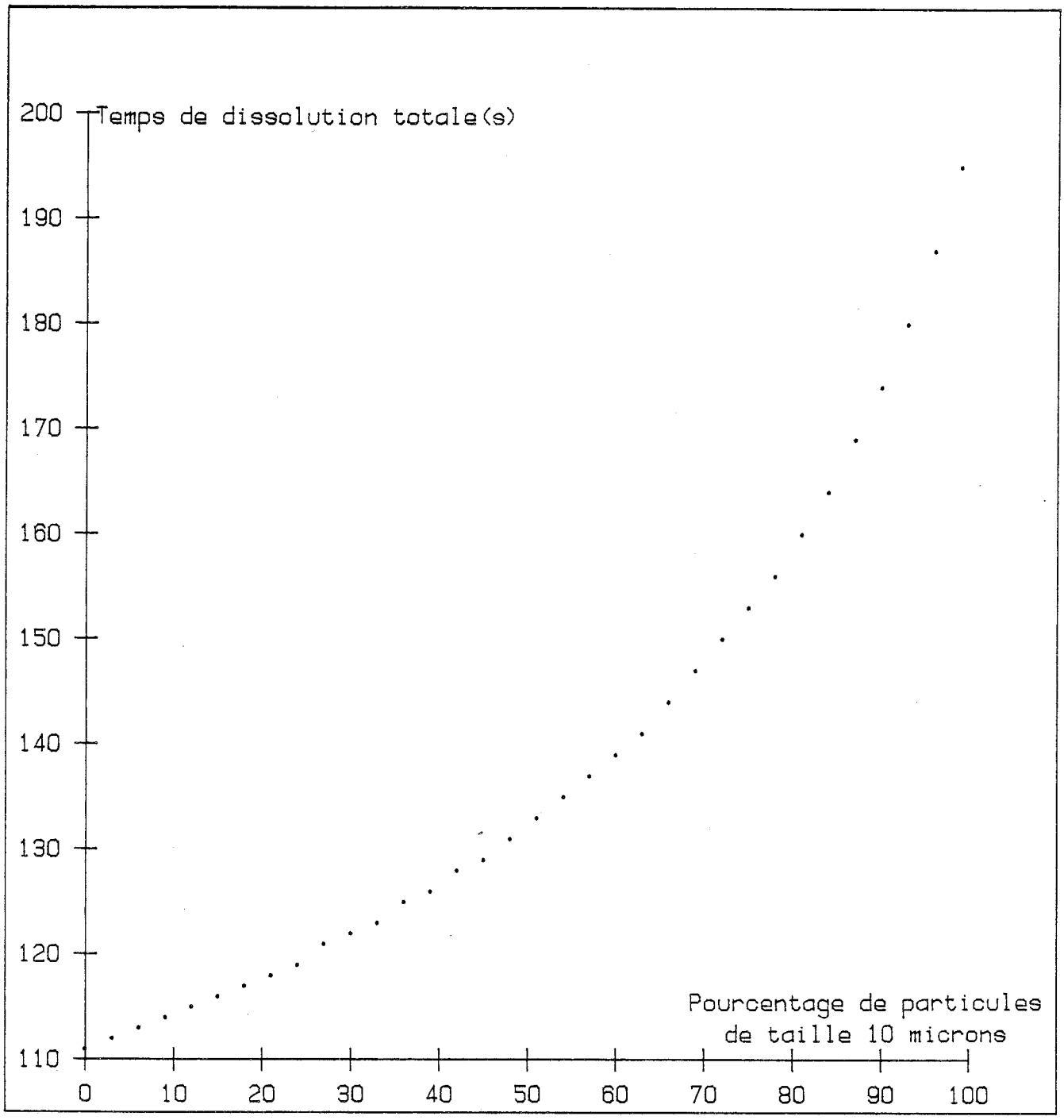


FIGURE 11

Temps de dissolution totale en fonction du pourcentage en grosses et petites particules constituant le mélange.

(Temps de dissolution totale d'un échantillon 100% petites particules = 9 secondes)

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. AL-SAIEQ
Pharmazie, 38, 882, (1983)

[2] E. KARMAZIN
Thesis, Lyon (1978)

[3] G. TOURNIER, M. COURNIL, M. SOUSTELLE, Y. BERTAUD
J. Electrochem. Soc., sous presse : mai 1986

[4] G. TOURNIER, M. COURNIL, M. SOUTELLE, Y. BERTAUD
J. Chim. Phys., 82(9), 919, (1985)

[5] D. ELWELL, H. J. SCHEEL
Crystal Growth from High-Temperature Solutions, Academic press, (1975)

[6] W. K. BURTON, N. CABRERA, F. FRANK
Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299, (1951)

[7] A. R. KONAK
Chem. Engng. Sci. 29, 1785, (1974)

[8] P. JENIN
2nd thesis, Lyon, (1968)

[9] J. GARSIDE, J. W. MULLIN, S. N. DAS
Ind. Eng. Chem. Fundam, 13, 299, (1974)

[10] D. E. ROSNER
J. Phys. Chem., 73, 382, (1969)

[11] A. BERTHOUD,
J. Chim. Phys., 10, 624, (1912)

[12] D. O. COONEY
AICHE J., 18, 446, (1972)

[13] J. CHRISTOFFERSEN, M. CHRISTOFFERSEN
J. Cryst. Growth, 49, 29, (1980)

[14] J. R. CAMPBELL, G. H. NANCOLLAS
J. Phys. Chem., 73, 1735, (1969)

[15] C. W. DAVIES, G. H. NANCOLLAS
Trans. Farad. Soc., 51, 818, (1955)

[16] S. T. LIU, G. H. NANCOLLAS,
J. Colloïd Interface Sci., 52, 582, (1975)

[17] J. W. MULLIN, C. GASKA
Can. J. Chem. Eng., 47, 483, (1969)

[18] B. SIMON
J. Cryst. Growth, 52, 789, (1981)

[19] B. V. ENUSTUN, J. TURKEVITCH
J. Radioisotope Phys. Sci. Ind., Proc. Conf. USCP, Copenhagen 1960, 531-48, Pub. 1962

[20] L. F. KNAPP
Trans. Farad. Soc., 17, 457, (1922)

[21] A. W. NIENOW
Can. J. Chem. Eng., 47, 249, (1969)

[22] P. PASCAL
Nouveau traité de Chimie minérale, T-II, (1963)

[23] W. NERNST
Z. Phys. Chem., 47, 52, (1904)

[24] A. F. M. BARTON, N. M. WILDE
Trans. Farad. Soc. G. B., 33, 2311, (1971)

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE ET SIMULATION NUMERIQUE DU PROCESSUS DE MURISSEMENT.

II-A) INTRODUCTION

Un système en état thermodynamique instable évolue jusqu'à ce que le potentiel thermodynamique le caractérisant atteigne sa valeur minimale. Il en est ainsi pour un système biphasique constitué d'un solide pulvérulent dispersé au sein d'une solution. L'aire interfaciale élevée contribue de manière positive à la valeur du potentiel thermodynamique et celui-ci peut décroître par réduction de la surface de l'interface total. Cette évolution est la conséquence de deux processus : l'agglomération des particules en suspension (cf. chapitre III) ou le mûrissement (Ostwald ripening) de la phase solide pulvérulente. Ce dernier terme illustre l'évolution de la répartition granulométrique par processus de dissolution-croissance. Le mûrissement existe dans des systèmes sursaturés en cours de précipitation (on le dénomme préférentiellement : processus de recristallisation) et concerne également les systèmes saturés. Dans ce dernier cas on assiste à la modification de la configuration interne de la phase solide par dissolution-croissance, les phases solide et liquide étant constamment à l'état d'équilibre de saturation.

La théorie du processus de mûrissement est connue [1,2]. Celle-ci est élaborée à partir de certains lois fondamentales de dissolution, croissance ou d'Ostwald-Freundlich.

Les études expérimentales sont rares ou inexistantes. La difficulté consiste à étudier directement l'évolution de la phase solide par une méthode continue. De telles techniques, bien qu'elles existent actuellement, sont peu répandues.

II-B) ETUDE THEORIQUE

La force motrice du processus de mûrissement est la différence de solubilité des particules d'une suspension. Ce fait est une conséquence de la loi d'Ostwald-Freundlich qui décrit la relation solubilité-taille de la particule :

$$C(r) = C_\infty \exp \frac{a}{r} \qquad (1)$$

où C(r) est la solubilité d'une particule de rayon r, C_∞ la solubilité d'une particule de taille infinie ou solubilité vraie, a est homogène à une longueur et représente les termes $2v\gamma/RT$ où v est le volume molaire du précipité ; γ la tension superficielle de l'interface solide-liquide, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue.

Considérons un système constitué de particules sphériques en suspension. Supposons que les processus de croissance et dissolution soient du premier ordre par rapport à la différence de concentration (C-C(r)) où C représente la concentration de la solution. La vitesse de variation du rayon d'une particule en fonction du temps peut donc s'écrire :

$$dr/dt = kv(C-C(r)) \qquad (2)$$

où k, coefficient cinétique dépend du processus de dissolution ou de croissance, v volume molaire du solide.

On peut reformuler l'équation(2) de la façon suivante, en remarquant que :

$$C(r) - C\infty = C\infty\ (\exp(a/r)-1) \approx C\infty.\ a/r \qquad (a<<r)$$

soit $$dr/dt = kv(\Delta C - C\infty\ a/r) \qquad (3)$$

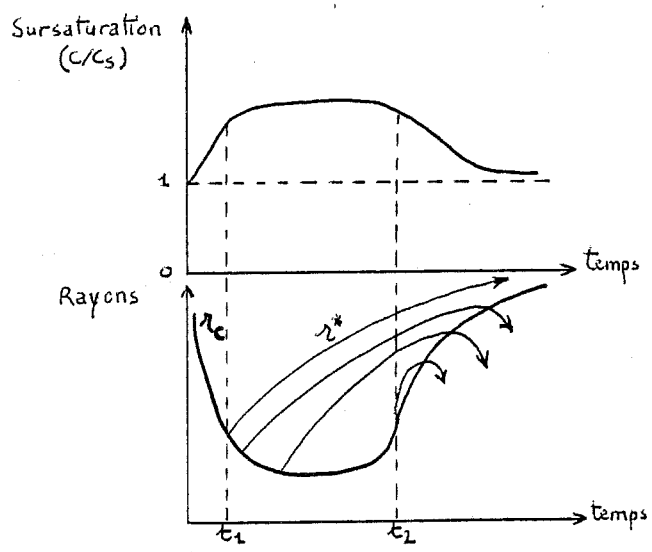
où $$\Delta C = C - C\infty$$

En cours de précipitation, le terme ΔC est toujours positif, ce qui implique que le signe de l'équation (3) dépende du signe de la différence $(\Delta C - C\infty\ a/r)$, lui-même déterminé par la valeur du rayon r_c, définie par :

$$r_c = a\ C\infty/\Delta C \qquad (4)$$

Ainsi toute particule dont le rayon est inférieur à r_c doit disparaitre par dissolution ; celle dont le rayon est supérieure à r_c évoluera par croissance. Cette situation implique une augmentation continue du rayon moyen des particules et une diminution du nombre de particules par unité de volume. Le rayon r_c s'apparente au rayon du germe critique (cf : chapitre V) et celui-ci joue donc un rôle déterminant tout au long du processus de précipitation.

Les deux figures suivantes illustrent l'évolution de la sursaturation, dont le profil est identique, par exemple, à celui d'une solution initialement saturée que l'on refroidit, et l'évolution des rayons des particules par rapport au rayon critique [1].



Le premier schéma représente l'évolution de la sursaturation en fonction du temps. Celle-ci évolue de la concentration de saturation jusqu'à sa valeur maximale, puis décroît par processus de précipitation. Le second schéma expose l'évolution du rayon critique. Sont également représentés les rayons des particules, apparues par germination, entre les instants t_1 et t_2. Les rayons des particules qui apparaissent sont toujours supérieurs au rayon critique r_C. Ils croissent jusqu'à une valeur déterminée par l'intersection de leur courbe d'évolution et de celle représentant le rayon r_C. Au delà de cet instant, le rayon d'une particule est inférieur au rayon critique. Elle doit donc disparaitre par dissolution. Théoriquement à l'issue de l'évolution, la phase solide est constituée d'une seule famille de particules (rayon r*), dont l'apparition a précédé, dans le temps, celle des autres particules (instant t_1). Cette compétition entre rayons des particules et rayon critique dépend de la cinétique des processus de croissance, dissolution et de l'évolution de la sursaturation. Le bilan de matière permet de déterminer la taille de la particule r* à l'issue du processus de précipitation, soit :

$$r^*(t = \infty) = r_c\ (t = \infty) = \left[\frac{3vV}{4\pi} (C_t - C_\infty) \right]^{1/3} \qquad (5)$$

où C_t désigne la concentration totale en soluté dans le système supposé fermé.

Des développements théoriques, concernant le processus de mûrissement, ont été effectués par LIFSHITZ et SLYOZOV [3] qui considèrent que la cinétique de croissance des particules est contrôlée soit par la diffusion au sein d'une solution stagnante, soit par une "réaction de surface" (modèle de Berthoud : cf chapitre I) d'ordre un. KAHLWEIT reprend le raisonnement des précédents auteurs et généralise sa démonstration à des cinétiques de croissance d'ordre supérieur [1,4]. La littérature expose en effet que, par exemple, pour le sulfate de potassium, l'étude de la cinétique de croissance permet d'obtenir des ordres dont les valeurs varient de 1,17 [5] à 2 [6]. Les résultats des travaux des différents auteurs démontrent entre autres que la distribution en taille des grains soumis au processus de mûrissement devient indépendante des conditions initiales du système lorsque la valeur du temps est élevée. C'est là un résultat peu surprenant du fait que l'ensemble des particules, à l'issue de l'évolution (lorsque r^* tend de façon asymptotique vers r_c) possèdent le même rayon.

Enfin certains auteurs étudient la stabilité des systèmes liquide-solide divisé en cours d'évolution ou à l'équilibre de saturation. COURNIL [7] s'intéresse à l'influence de perturbation, en milieu fermé, de la répartition granulométrique d'un solide pulvérulent en cours d'évolution (croissance, dissolution). GREENWOOD [8] démontre que dans un système à l'état de saturation la phase solide évolue vers une configuration où toutes les particules ont même taille, à la limite un seul gros grain en équilibre avec la solution.

L'évolution de tels systèmes est représentée par un ensemble d'équations intégro-différentielles non linéaires et son étude est principalement effectuée par simulation numérique.

II-C) SIMULATION NUMERIQUE

Les simulations numériques effectuées concernent, dans tous les cas, un système initial constitué d'un solide pulvérulent (taille uniforme ou non) et d'une phase liquide pure. L'équilibre (saturation) est donc atteint par dissolution du solide. L'existence de fines particules est susceptible de produire dans certains cas des effets de sursaturation (conséquence de la loi d'Ostwald-Freundlich). Le processus de mûrissement existe cependant au voisinage de l'équilibre, quelle que soit la façon dont celui-ci est atteint.

Influence des fines particules sur l'évolution de grains de plus grande taille : exemple d'un processus de dissolution croissance.

L'étude expérimentale de la dissolution d'une répartition bimodale d'un solide pulvérulent, où le pourcentage en fines particules est important, démontre que, dans le cas où la masse initiale du produit est plus importante que la masse nécessaire à la saturation de la solution, l'équilibre est toujours atteint par dissolution des particules. En aucun cas, nous n'avons observé un phénomène de sursaturation, conséquence de la présence importante des particules de faible taille. Il aurait dû, cependant, en être ainsi si les petites particules avaient adopté un comportement individuel. Celles-ci, présentes sous forme d'agglomérats, dès que leur taille devient trop faible, induisent une évolution différente du système (cf : chapitres I et III). Une simulation numérique du processus de dissolution d'un échantillon constitué de deux populations de taille différente, réalisée à partir des lois cinétiques de la dissolution et de la croissance , permet de prévoir l'évolution d'un système (concentration de la solution et taille des particules) dans le cas d'un comportement "idéal" de la phase solide (pas d'agglomérats).

La figure 1 représente une simulation d'une telle évolution. Le schéma 1a expose l'évolution de la concentration d'une solution au sein de laquelle se dissolvent une population bimodale de particules, chacune d'entre elles étant représentée par son pourcentage en masse et une taille homogène. Les légendes des figures indiquent les valeurs des paramètres de la simulation. La concentration augmente, dépasse sa valeur de saturation (0,632 mole/litre pour le sulfate de potassium) et atteint un palier stationnaire. A l'issue d'une échéance de temps dont la valeur est déterminée par la masse initiale de l'échantillon et les caractéristiques des deux populations, la concentration diminue vers sa valeur de saturation. Les rayons des deux populations de particules (0,1 et 0,15 μm) évoluent selon les schémas 1b et 1d. On constate qu'initialement ceux-ci décroissent rapidement (vitesse de dissolution élevée sur la courbe C(t)). Les plus petites particules disparaissent après une faible puis rapide variation de leur taille ; tandis que le rayon des particules de taille plus importante (0,15 μm) augmente durant un premier stade rapidement, puis plus lentement. Il est aisé de remarquer que le palier de concentration stationnaire correspond à une évolution opposée des tailles des deux populations. La contribution, par dissolution des petites particules, à l'augmentation de la concentration, est annihilée par la croissance des plus grosses. Il s'agit là d'un comportement réel d'un système au sein duquel la vitesse de diffusion du soluté est rapide devant les vitesses de dissolution et croissance.

Généralisation à l'ensemble d'une distribution granulométrique

La généralisation de l'étude précédente à l'évolution d'une répartition semi-continue de particules est effectuée figure 2. La distribution initiale est représentée figure 2a : elle a pour limite de taille 0,1 μm et 0,4 μm et ses caractéristiques sont celles d'une population répartie selon une loi normale. Les figures suivantes (2b, 2c, 2d) exposent l'évolution de cette répartition. On constate un déplacement global de celle-ci vers le domaine des particules de petites tailles, tandis que le nombre de classes (représentées par des points sur les figures) diminuent, conséquence du processus de dissolution. Au delà de la figure 2c l'évolution s'effectue en sens inverse et l'on observe ainsi la croissance d'une population de particules dont les caractéristiques seront définies plus loin. L'écart-type de la distribution augmente donc au cours de cette évolution (2d).

Evolution des rayons par rapport au rayon critique.

La croissance ou la dissolution d'une petite particule est déterminée par la valeur de son rayon par rapport au rayon critique. Toute particule dont la taille est inférieure à ce dernier disparaît, celle dont la taille est supérieure au rayon critique croît. L'évolution de la distribution précédente peut ainsi être représentée par le comportement des particules la constituant vis à vis du rayon critique. La figure 3 expose l'évolution de la concentration de la distribution précédente (3a) ainsi que le comportement de certaines tranches granulométriques (la distribution en comporte 190). Les premiers instants du processus de dissolution sont représentés figure 3b. Celle-ci illustre le principe du "mécanisme de survie" ou processus de mûrissement loin de l'équilibre. Le rayon critique dont l'existence n'a de sens physique que lorsque le système est sursaturé, décroît d'une valeur infinie, dès que la concentration est supérieure à la concentration de saturation atteint une valeur minimale pour la sursaturation maximale puis croît à nouveau dès que ce paramètre diminue. Certains rayons de valeurs plus faibles que r_c disparaissent, tandis que ceux dont la valeur excède celle de r_c croissent. La figure 3c schématise cette évolution sur une échéance de temps plus importante. La valeur du rayon critique augmente (la concentration revient à sa valeur de saturation) condamnant ainsi certaines classes de particules à disparaître après une éphémère période de croissance. On assiste alors au processus de mûrissement au voisinage de l'équilibre de saturation.

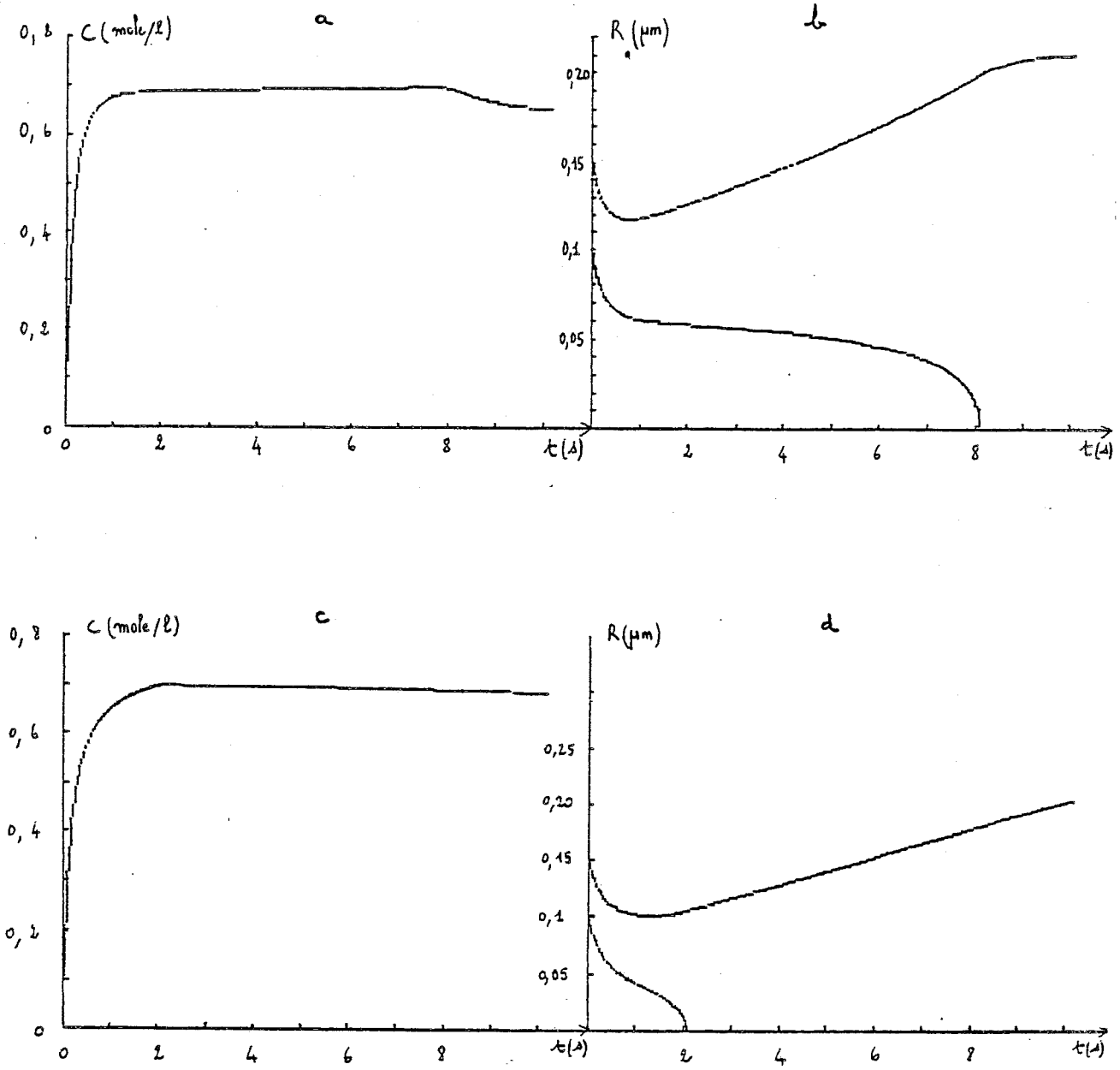


FIGURE 1

Evolution de la concentration par dissolution d'un échantillon constitué de deux populations de particules de différente taille(1a, 1c).
Evolution des rayons des populations (1b, 1d).
Conditions: 1a, 1b : 1,03 mole/l; rayons populations: 0,1 et 0,15 µm
pourcentages en masse: 0,9 et 0,1
1c, 1d : 0,80 mole/l; rayons populations: 0,1 et 0,15 µm
pourcentage en masse: 0,99 et 0,01

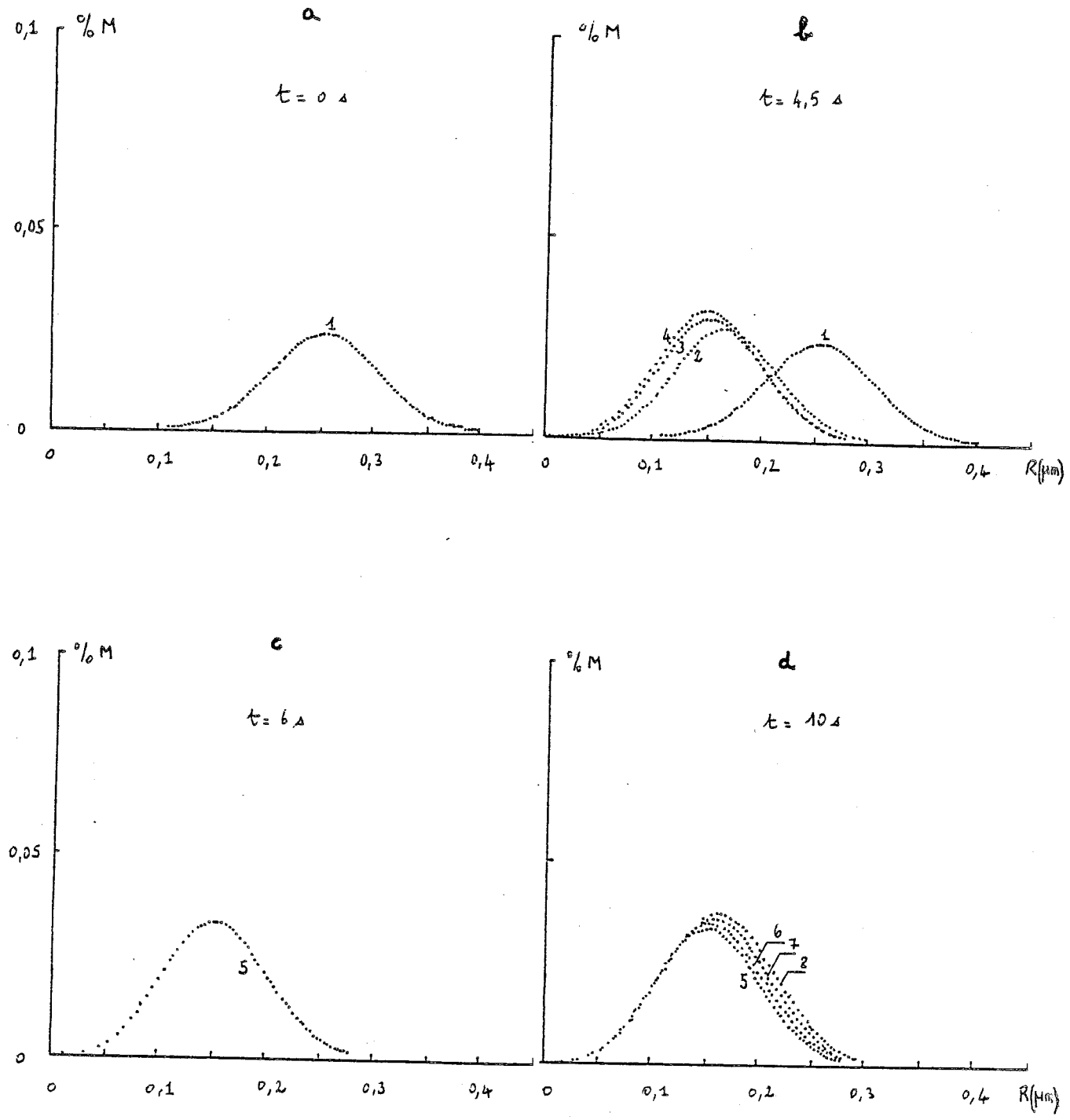
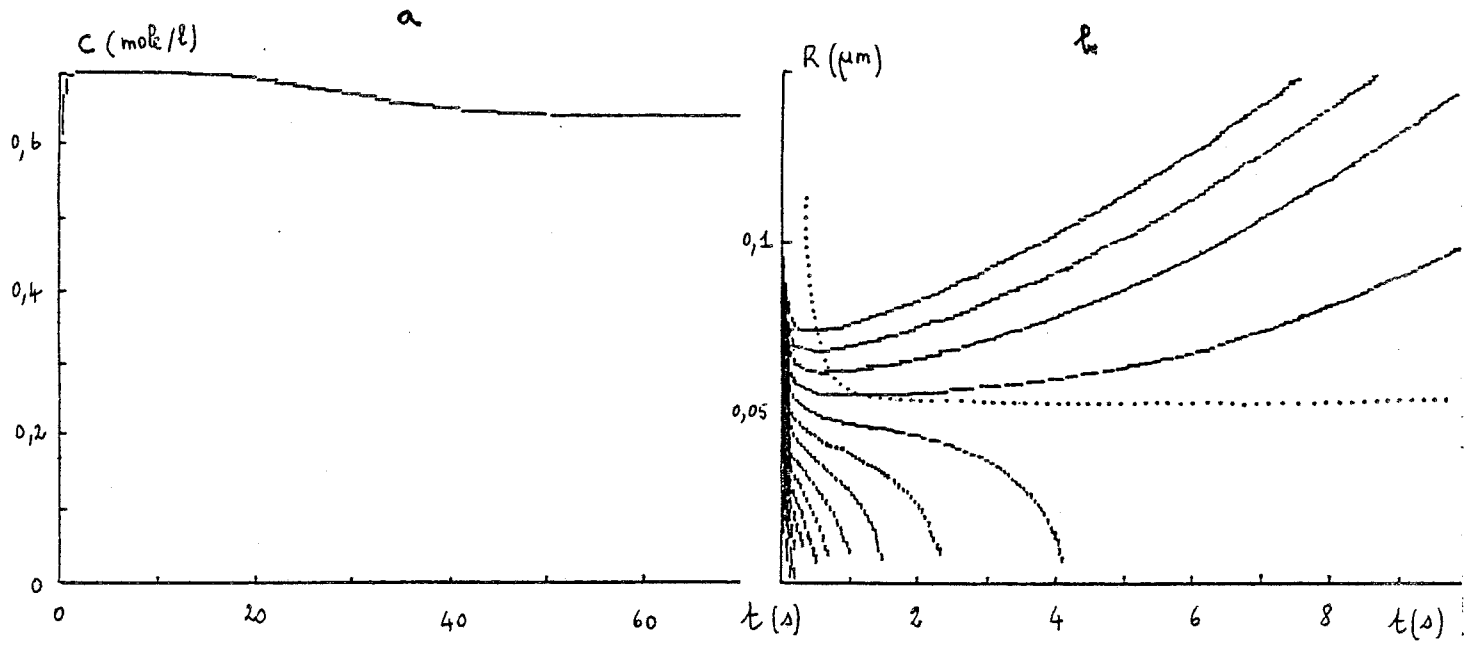


FIGURE 2

Simulation de l'évolution d'une répartition normale au cours d'un processus de dissolution-croissance.
Conditions: masse initiale 1,03 mole(/l).



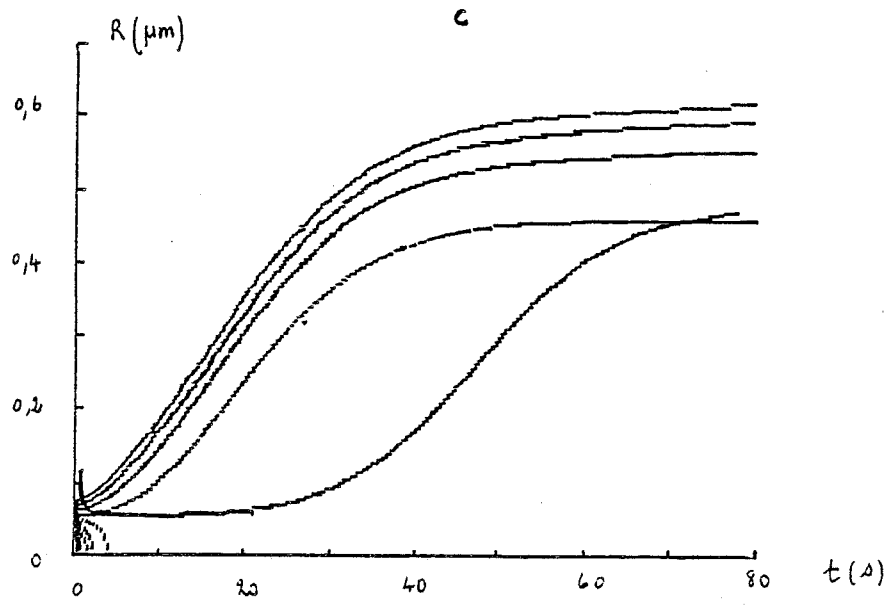


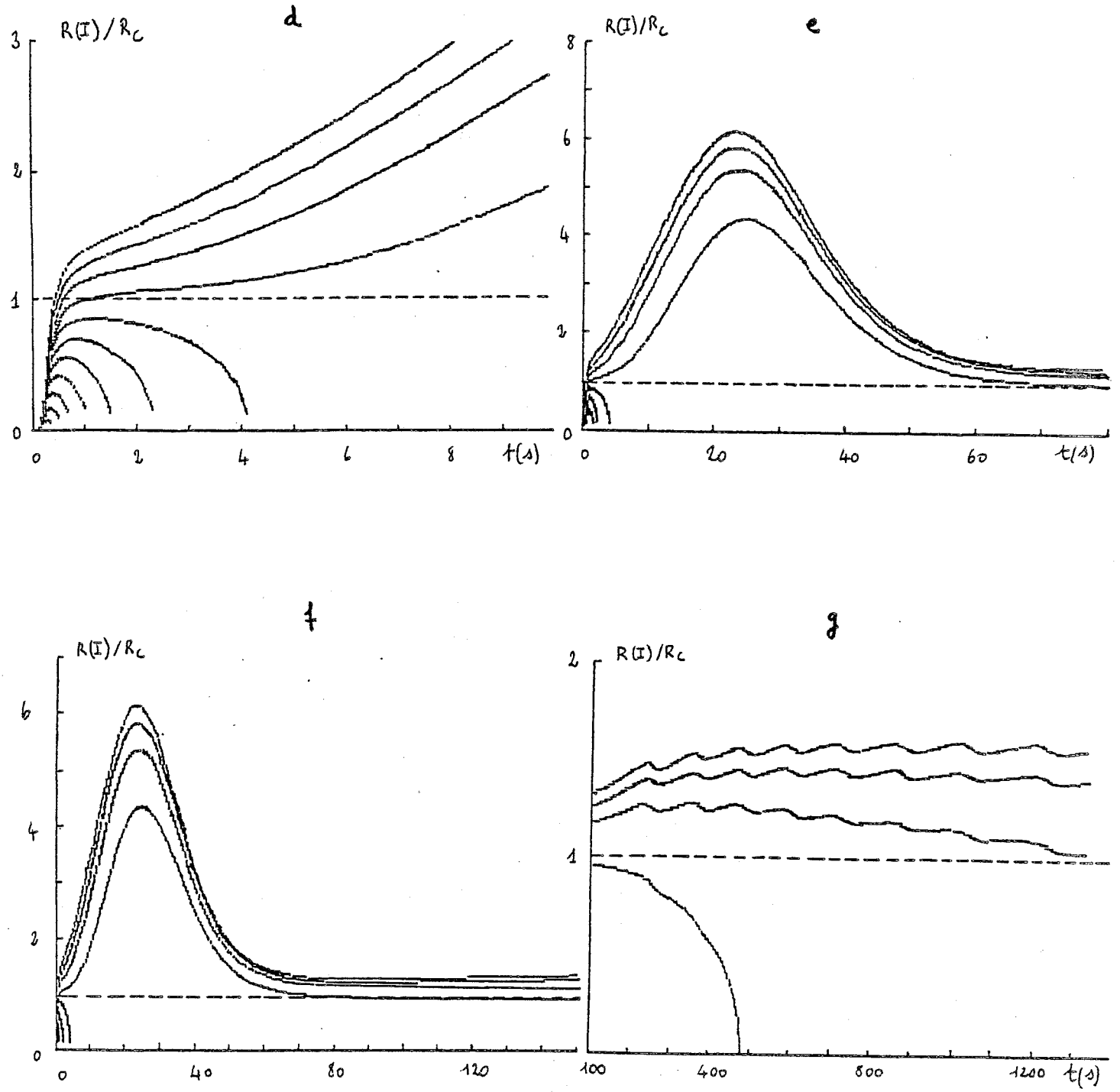
FIGURE 3

3a-Evolution de la concentration par dissolution d'un échantillon constitué de fines particules (conditions et distributions: cf figure 2).

3b-Evolution de certains rayons de la distribution en fonction du rayon critique (en pointillé).

3c-Idem, mais sur une plus grande échelle de temps.

3d,3e,3f,3g-Représentation de $R(I)/R_c$ en fonction du temps (I: N° de la tranche granulométrique)


d
R(I)/Rc
3
2
1
0
0
2
4
6
8
t(s)
e
R(I)/Rc
8
6
4
2
0
0
20
40
60
t(s)
f
R(I)/Rc
6
4
2
0
0
40
80
120
g
R(I)/Rc
2
1
100
400
800
1200
t(s)

Les figures suivantes (3d, 3e, 3f, 3g) représentent le comportement de la distribution granulométrique sous forme adimensionnelle. Constatons en effet qu'à partir de l'équation (3), on peut écrire en posant : $\rho = r/r_c$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{b}{r_c} \frac{\rho-1}{\rho} \qquad (6)$$

où $b = a.C\infty.k.v$

Le comportement d'un rayon r est donc déterminé par le signe de $\rho-1$. On constate donc que la valeur de ρ passe par un maximum pour les rayons initialement croissant ($r>r_c$) puis décroît de façon asymptotique vers la valeur unité, limite des domaines de croissance et décroissance. La figure 3g concerne l'évolution du système après une importante échéance de temps. Certaines classes sont condamnées à disparaître, tandis que la valeur de la concentration est celle de saturation.

Influence d'une perturbation sur l'évolution d'une répartition initialement monodispersée, au voisinage de la saturation

La figure 4 représente l'évolution d'un système dont la phase solide est initialement monodispersée (rayon moyen 0,8 μm). La perturbation se traduit par l'apparition d'une distribution de particules au sein de la population initiale. Ces caractéristiques sont celles d'une loi normale (rayon minimum = 0,5μm, rayon maximum = 1,3μm). D'autre part, on fixe le moment d'apparition de la fluctuation des rayons de telle façon que le système soit au voisinage de l'équilibre de saturation, soit pour l'exemple exposé, la perturbation apparaît lorque la concentration a pour valeur 90% de sa valeur de saturation. La représentation 4b n'expose que quelques valeurs de rayons appartenant à la distribution normale. On constate que le système évolue selon un processus de mûrissement dont les caractéristiques ont été précédemment évoquées.

II-D) CONCLUSION

L'existence de particules de faible taille au sein d'un système hétérogène induit des comportements particuliers, dont le mûrissement est un exemple.

Les opérations industrielles de cristallisation, où la répartition granulométrique est un critère de qualité, doivent donc nécessairement tenir compte de ce processus, surtout si les phases solide et liquide coexistent durant de longues échéances de temps.

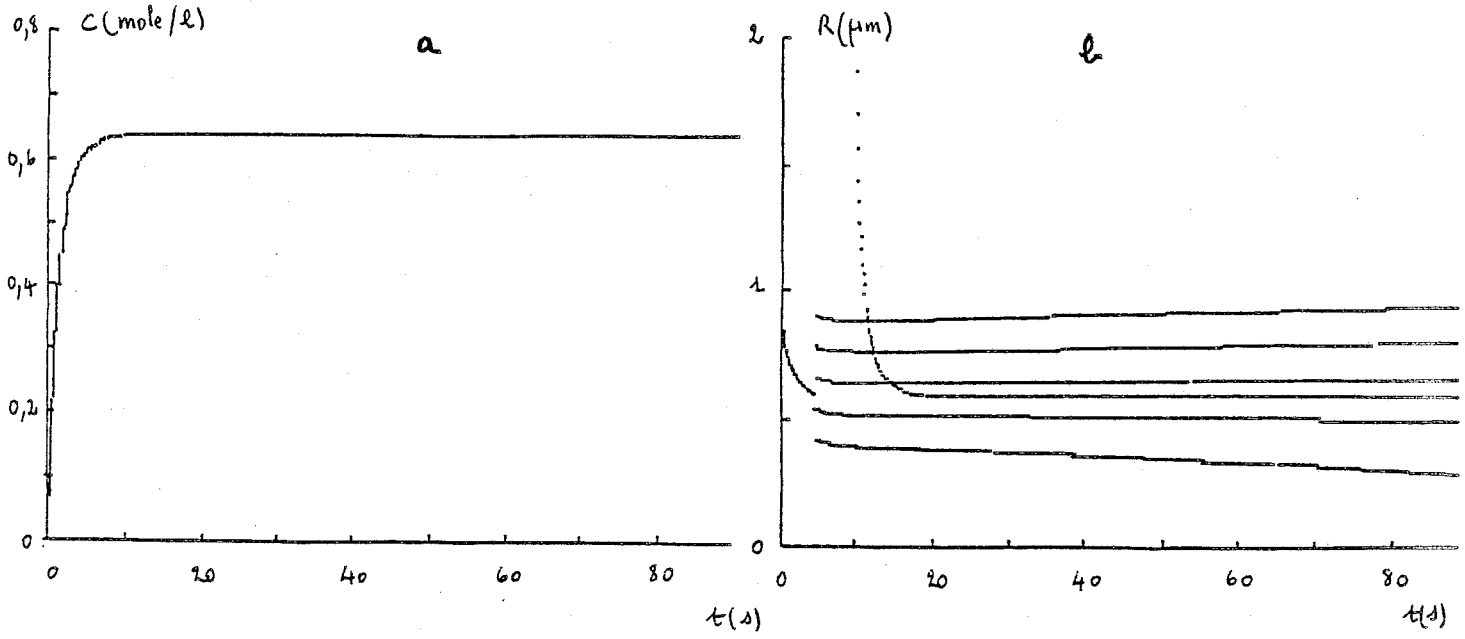


FIGURE 4

Influence d'une perturbation des rayons, initialement homogènes, sur leur évolution ultérieure.

Conditions: 1,03 mole/l, rayon moyen initial=0,8 µm, rayon max et min de la distribution normale aprés perturbation: 0,5 et 1,3 µm.

% de la saturation au moment d'apparition de la perturbation: 0,9.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. KAHLWEIT
Advances in Colloïd and Interface Science 5, 1, 1975

[2] G. VENZL
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 318, (1983)

[3] I. M. LIFSHITZ, V. V. SLYOZOV
J. Phys. Chem. Solids, n°1/2, 35, (1961)

[4] M. KAHLWEIT
Physical Chemistry, vol. 10, Academic Press, (1970)

[5] B. G. PALWE, M. R. CHIVATE, N. S. TAVARE
Chem. Eng. Sci., 39(5), 903, (1984)

[6] J. GARSIDE, J. W. MULLIN, S. N. DAS
Ind. Eng. Chem. Fundam., 13(4), 301, (1974)

[7] M. COURNIL
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 297(II), 463, (1983)

[8] G. W. GREENWOOD
Acta Metallurgica, 4, 243, (1956)

CHAPITRE III

AGGLOMERATION : ETUDE EXPERIMENTALE ET SIMULATION NUMERIQUE REALISEE SUR UN SYSTEME LIQUIDE-SOLIDE PULVERULENT

III. A) INTRODUCTION

Les systèmes obtenus par dispersion d'un liquide dans un autre liquide (émulsion) ou d'un solide divisé au sein d'un liquide (suspension), sont susceptibles d'évoluer sous l'effet du processus de floculation ou agglomération. Le terme "agglomération" désigne la formation d'entités compactes dont les propriétés sont différentes des unités élémentaires qui les constituent. Dans leur association, celles-ci ne subissent aucun réarrangement géométrique. Cette définition permet d'effectuer une distinction entre différents processus dont les comportements bien que voisins du processus d'agglomération n'en sont pas moins différents. On désignera en effet par le terme "coalescence" une association de particules élémentaires où celles-ci perdent leur identité géométrique pour former une entité homogène [1]. Les termes "coagulation" et "floculation" désignent dans le premier cas une association de particules finement divisées en suspension, lorsqu'il n'y a en solution que des électrolytes simples, tandis que dans le second cas, cette association s'effectue sous l'effet de polymères solubles susceptibles de s'adsorber à la surface des particules et fournissant ainsi des groupements propices à établir des liaisons interparticulaires [2]. Les entités obtenues à l'issue de ces processus peuvent être des "agglomérats" ou ensembles d'unités compactes et hétérogènes, des "conglomérats", terme employé par les minéralurgistes pour désigner un certain degré d'uniformité d'espèce ou de taille, ou des "agrégats" qui désignent des ensembles d'unités peu compactes susceptibles de se diviser facilement (les termes agglomération et agrégation ayant la même signification).

Les processus de coagulation, coalescence, agglomération existent en général dans les systèmes dispersés : colloïdes, aérosols atmosphériques, suspensions, ... Leur importance réside dans le fait qu'ils influencent de façon déterminante l'évolution de la distribution granulométrique. Ainsi, l'élimination de très fines particules en suspension, par filtration ou sédimentation est impossible à l'échelle industrielle ; cette opération est donc souvent précédée du processus de floculation (floculation des fines dans la fabrication de l'Alumine selon le procédé Bayer, traitement de l'eau, ...). Certaines opérations industrielles recherchent cependant la suppression de la formation d'agglomérats ou conglomérats. La fabrication du sucre, de cristaux par précipitation, où la présence d'agrégats peut

entraîner une élévation des coûts de production (refonte des conglomérats, dans le cas du sucre [3]) et des difficultés de stockage, sont des exemples où leur formation n'est pas souhaitée. Les opérations de cristallisation doivent satisfaire principalement deux critères : maximum de quantité de précipité et distribution en taille adéquate. Celle-ci influe directement sur l'étape de séparation du précipité de la phase-mère. En général, les conditions expérimentales sont choisies de telle façon que le processus d'agglomération soit minimisé, ce qui explique le peu d'informations disponibles à ce sujet et sur le rôle que joue l'agglomération dans la formation du précipité [4].

L'étude de ces processus concerne généralement les systèmes colloïdaux, où des particules de faible taille (inférieure au micron) sont en suspension dans un liquide. Le traitement des eaux usées, la biofloculation (agrégation de bactéries) dans les processus de traitements biologiques, le processus de filtration, sont autant d'opérations qui dépendent étroitement de l'agrégation, coagulation et coalescence [5]. Les études expérimentales sont cependant limitées par la difficulté de déterminer les tailles et répartitions granulométriques des particules submicroniques. Les aérosols sont également concernés par le processus d'agglomération. Les recherches expérimentales et théoriques effectuées dans ce domaine mettent en évidence l'intérêt des météorologues pour ce processus [6]. Les systèmes liquide-liquide constituent une importante partie des études expérimentales. L'extraction liquide-liquide, les réactions chimiques en réacteurs biphasiques constituent des opérations nécessitant la dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide. L'évolution du système dispersé est tributaire de la cinétique de coalescence et son étude est facilitée par la nature du système [7], [8].

Des travaux récents ont été menés sur les sytèmes solide-liquide en évolution. La précipitation de cristaux à partir d'une solution sursaturée montre, dans de nombreux cas, une agglomération des particules au cours du processus de germination-croissance [9]. L'étude de l'agglomération, dans ce cas, n'est pas aisée du fait des nombreuses variables et différents processus (recristallisation ou "Ostwald ripening", dissolution, ...) qui influencent l'évolution du système.

L'étude que nous avons effectuée concerne un système fermé, isotherme, agité, liquide-solide finement divisé, soit en équilibre stable, soit tendant vers un état d'équilibre stable. Si les transferts de matière entre phases sont exclus dans le premier cas, la configuration interne de la phase solide est cependant susceptible d'évoluer. Cette évolution est uniquement constituée par l'agglomération des particu-

les ; le processus de recristallisation étant exclu (cf. étude expérimentale). Dans le second cas, l'existence d'une concentration initiale élevée en fines particules impose une concentration d'équilibre particule-solution supérieure à la concentration de saturation. L'agglomération des fines entraîne une augmentation du rayon moyen des particules provoquant ainsi un déplacement d'équilibre par croissance des agrégats. Les moyens expérimentaux employés doivent nécessairement déterminer l'évolution des paramètres relatifs à la phase solide : la distribution granulométrique ou le nombre de particules en solution. La granulométrie-laser, la mesure de l'intensité lumineuse transmise par le système par phototrode, la conductimétrie électrique sont les trois méthodes expérimentales utilisées, la conductivité de la solution étant un paramètre relatif à la phase liquide, susceptible d'indiquer s'il y a changement de phase ou non. Les résultats obtenus permettent d'effectuer une étude cinétique et de déterminer le ou les mécanismes représentant le processus de l'agglomération.

III-B) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE THEORIQUE.

La cinétique du processus d'agglomération peut être symbolisée par la réaction suivante :

$$A_m + A_p \underset{K(m+p)}{\overset{K(m,p)}{\rightleftharpoons}} A_{m+p}$$

où A_m représente une entité composée de m particules élémentaires, K(m, p) le coefficient cinétique de la réaction de formation de l'espèce A_{m+p}, K(m+p), le coefficient cinétique de la réaction de fractionnement de l'espèce A_{m+p}. On peut exprimer d'une façon plus explicite la réaction précédente :

$$A_{j-i} + A_i \underset{K(j)}{\overset{K(j-i,i)}{\rightleftharpoons}} A_j \qquad (1) \qquad v_1 = K(j-i,i) C_{A_{j-i}} C_{A_i} - K(j) C_{A_j}$$

avec

$$A_j + A \underset{K(j+k)}{\overset{K(j,k)}{\rightleftharpoons}} A_{j+k} \qquad (2) \qquad v_2 = K(j,k) C_{A_j} C_{A_k} - K(j+k) C_{A_{j+k}}$$

La première équation représente la formation d'une espèce A_j à partir des espèces de taille inférieure A_i et A_{j-i} qui s'agglomèrent. La seconde représente la disparition de l'espèce A_j par agglomération avec toute espèce en solution. On a donc les conditions suivantes :

$$i \leqslant j-1$$
$$1 \leqslant k \leqslant M$$

où M représente la plus grande taille d'agglomérat existant au moment de l'agglomération A_j+A_k. Ces réactions sont écrites de façon réversible, ce qui suppose l'existence d'un processus de fractionnement.

L'évolution de la concentration A_j s'écrit alors :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = v_1 - v_2$$

Soit en effectuant une sommation sur i et k

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{j=1} K(i,j-i)C_{A_i}C_{A_{j-1}} - K(j)C_{A_j} - \sum_{k=1}^{M} K(j,k)C_{A_j}C_{A_k} + \sum_{k=1}^{M} K(j+k)C_{A_{j+k}}$$

ou encore:

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{j=1} K(i,j-i)C_{A_i}C_{A_{j-i}} - K(j)C_{A_j} - C_{A_j}\sum_{k=1}^{M} K(j,k)C_{A_k} + \sum_{k=1}^{M} K(j+k)C_{A_{j+k}} \qquad (3)$$

Si l'on considère le processus de fractionnement négligeable, l'évolution de la concentration A_j s'écrit :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{j=1} K(i,j-i)C_{A_i}C_{A_{j-i}} - C_{A_j}\sum_{k=1}^{M} K(j,k)C_{A_k} \qquad (4)$$

équation identique à celle obtenue par SMOLUCHOWSKI [10]. La collision entre espèces A_i et A_{j-i} étant identique à celle concernant les espèces A_{j-i} et A_i, on introduit lors de la sommation, un facteur $\frac{1}{2}$ tenant compte de cette symétrie. La

plupart des études apportent à M, taille du plus grand agglomérat, à l'instant t, une valeur infinie. En toute rigueur, M est une variable fonction du temps ; cependant la résolution exacte d'une telle équation intégro-différentielle à coefficients et bornes variables apparaît impossible. Les coefficients cinétiques K(i,j) dépendent du processus à l'origine de la collision entre les espèces A_i et A_j. Ce facteur est souvent considéré comme le produit de la probabilité de collision par l'efficacité de celle-ci (laquelle peut dépendre des masses des particules, de leur état de surface,...). Enfin, l'équation (3) ou (4) suppose l'homogénéité spatiale de la répartition des particules, ce qui implique une indépendance de la concentration des particules vis à vis des coordonnées spatiales (cas d'un réacteur parfaitement agité). SMOLUCHOWSKI [10] propose une résolution de l'équation (3) ou (4) dans le cas où le coefficient cinétique K(i,j) est identique pour toutes tailles particules et l'auteur suppose que cette condition est vérifiée durant l'évolution du système. Cette hypothèse est exacte dans le cas où toutes les particules ont même taille. Celle-ci ne peut cependant s'appliquer qu'aux stades initiaux du processus, où la répartition demeure monodispersée ou faiblement dispersée.

En supposant le coefficient cinétique également indépendant, des caractères intrinsèques des particules (état de surface, densité, ...), on peut écrire, après résolution :

$$\frac{dN}{dt} = -KN^2 \qquad (5)$$

Dans cette expression, K est fonction du diamètre d de la répartition supposée monodispersée. N représente la concentration totale en particules. L'analyse de résultats expérimentaux effectuée par certains auteurs [11] montre néanmoins que la loi proposée est susceptible de s'appliquer à l'ensemble d'une expérience et non pas uniquement aux stades initiaux de celle-ci. Le coefficient cinétique est dans ce cas réellement indépendant de la taille (et autres caractères) des particules. Dans le cas d'un déplacement des particules par mouvement Brownien, SCHOLUCHOWSKI propose par analogie avec la théorie cinétique des gaz :

$$K = \frac{2kT}{3\mu} \quad \frac{(d_i + d_j)^2}{d_i\, d_j}$$

où k représente la constante de Boltzmann, T la température, d_i et d_j les diamètres des particules s'agglomérant et μ la viscosité absolue du fluide. Dans le cas d'un échantillon monodispersé, on obtient :

$$K = \frac{4kT}{3\mu}$$

Le nombre de particules A_i peut s'exprimer sous la forme :

$$C_{A_i}(t) = C_{A_1}(t=o)\left(\frac{t}{\tau}\right)^{i-1}\left(1+\frac{t}{\tau}\right)^{-(i+1)}$$

$$\text{avec } \lim_{t \to \infty} C_{A_i}(t) = C_{A_1}(t=o)\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-2} e^{-\frac{k}{t}} \quad \text{et} \quad \sum_i C_{A_i}(t) = C_{A_1}(t=o)\left(1+\frac{t}{\tau}\right)^{-1}$$

où τ est une grandeur ayant la dimension d'un temps,
ce qui permet de déterminer le comportement asymptotique des concentrations en particules [12], [13]. HULBURT et KATZ [14] ont effectué une approche très générale du processus d'agglomération. Leur raisonnement tient en effet compte d'une distribution spatiale des particules et des vélocités de celles-ci au sein du système. L'expression qu'ils obtiennent se réduit notamment à

$$\frac{dm_o}{dt} = -\frac{1}{2} K m_o^2 \text{ où } m_o = \int_o^\infty C_{A_i}(t) d_i = N$$

ceci dans le cas d'un système parfaitement agité, le coefficient cinétique K étant supposé constant [15].

Cette loi simple est communément employée dans les études cinétiques concernant l'agglomération [16], [17]. LEE et CHEN [16], [18] proposent une solution analytique pour l'équation (4) en effectuant l'hypothèse d'une distribution log-normale. Les solutions proposées pour différentes valeurs du nombre de KNUDSEN sont identiques à l'expression (5), où le coefficient K dépend alors de l'écart-type et du rayon moyen des distributions. Leur analyse concernant la cinétique du processus d'agglomération démontre que la vitesse d'agglomération augmente lorsque la dispersion en taille augmente et lorsque le nombre de KNUDSEN croît (petites particules). KENNETH, VALENTAS et autres [19], [20], SOVOVA et PROCHAZKA [21] généralisent la formalisation cinétique au processus de fractionnement. Leur analyse porte sur les systèmes liquide-liquide dispersés, mais leur raisonnement cinétique

trouve une application plus générale. Les derniers auteurs cités effectuent une comparaison entre formalisation discrète et continue obtenant dans ce dernier cas une équation integro-différentielle non linéaire. L'emploi du formalisme continu est assez fréquent [14], [16], [18]. L'erreur de discrétisation apparaît comme une fonction du nombre de classes et de la largeur de chacune des classes du formalisme discret.

Les expressions précédentes font apparaître un coefficient cinétique dont l'expression est constituée par le produit de deux termes : le premier est inhérent à la fréquence des collisions des particules, le second se rapporte à l'efficacité de celles-ci et sa valeur est comprise entre 0 (pas d'agglomération) et 1 (agglomération pour chaque collision). L'introduction empirique de ce facteur traduit en fait la méconnaissance du mécanisme fondamental et réel de l'agglomération. Les recherches expérimentales effectuées par certains auteurs sur la genèse du processus concernent principalement les systèmes liquide-liquide. SHINNAR [22] étudie l'agglomération de gouttelettes en réacteur fermé, agité. Selon sa théorie, le processus d'agglomération n'est pas immédiat entre particules ; celles-ci adoptant une structure cohésive immédiatement après la collision, l'apparition de l'agglomération étant conditionnée par la disparition d'un film de solution les séparant. La cohésion entre gouttelettes est attribuée à l'existence de forces attractives moléculaires à l'origine des phénomènes de tension superficielle. Toujours au sein du même système, HOWARTH [23] attribue l'origine du processus à l'existence d'une vitesse de collision critique, en deça de laquelle les particules adoptent une structure cohésive et au dela de laquelle l'agglomération est immédiate. Son raisonnement repose sur le fait expérimental selon lequel une gouttelette liquide heurtant une surface liquide de même composition ne s'y incluera immédiatement que si son énergie cinétique excède une valeur critique déterminée. Un tel raisonnement semble susceptible d'expliquer les faits expérimentaux concernant l'accroissement de la cinétique d'agglomération avec la vitesse d'agitation. SOVOVA [21] tente d'associer les deux théories, la première étant relative à l'histoire du processus après la collision, la seconde déterminant celle-ci avant le choc des particules. Ces théories élémentaires permettant d'expliquer l'influence de certains paramètres sur la cinétique d'agglomération ne déterminent cependant pas la nature et l'origine des interactions interparticulaires.

On distingue généralement trois types d'interactions interparticulaires au sein d'un système de type colloïdal [24]. La première est constituée par les forces d'attraction de LONDON-VAN DER WAALS. Celles-ci sont dues à l'existence de dipôles permanents de particules polaires ou de dipôles induits de particules polarisables. Cette interaction est toujours attractive et son intensité dépend de la permittivité relative de la solution, de la tailles des particules et de la distance interparticulaire. La seconde est déterminée par les forces coulombiennes de répulsion. Elle concerne les particules possédant une double couche électrique ayant de multiples origines, dont la dissolution préférentielle d'un ion de la particule, l'adsorption préférentielle d'un ion de la solution.... On admet que dans le cas d'un cristal ionique ne possédant aucun potentiel de surface, en solution aqueuse, où les ions adoptent un comportement identique vis à vis du cristal, un tel phénomène est inexistant. Enfin, on distingue également une force d'interaction répulsive ou attractive dont l'origine est liée à l'existence de couches adsorbées (molécules organiques, par exemple) à la surface des particules. La nature de l'interaction est parfois liée à la concentration en produits organiques. Les intensités relatives de chacune des interactions, si elles existent simultanément au sein d'un système colloïdal, permettent de déterminer si celui-ci adopte un comportement stable ou non. La stabilité est définie par la constance du nombre total de particules [24]. Cette définition de la stabilité est propre au processus d'agglomération, la signification thermodynamique de ce terme ayant un sens différent.

Si la nature des interactions interparticulaires au sein d'un système dispersé constitue une préoccupation dominante des études concernant l'agglomération, l'exploitation cinétique des résultats nécessite l'existence d'expressions analytiques exprimant la fréquence de collision et l'efficacité de celle-ci. Certains auteurs proposent de telles expressions où l'hydrodynamique et les propriétés physiques du système sont prises en compte [25], [26]. Leurs raisonnements reposent sur l'hypothèse d'une analogie avec la collision intermoléculaire selon la théorie cinétique des gaz [27]. En première approximation, une telle analogie nécessite que les densités de la phase dispersée et de la phase étendue soient voisines.

Cette approximation ne s'applique plus si la phase dispersée est constituée de particules solides dont le mouvement au sein de la solution diffère du mouvement Brownien. Le déplacement Brownien ne concerne cependant que les tailles de particules comprises entre 10 Å et 1 μm. Il s'agit donc en général des solutions colloïdales. Les autres types de déplacement envisagés sont dus soit à l'écoulement de cisaillement de la solution sous l'effet d'une agitation, soit à un processus de sédimentation différentielle dû aux différentes masses de particules. Ainsi, si l'on exprime le nombre de collisions par unité de temps et de volume à laquelle les particules de taille d_i entre en collision avec les particules de taille d_j, sous la forme :

$$v = K\, N_{d_i}\, N_{d_j}$$

où k est le coefficient cinétique inhérent au processus envisagé, N_{d_i} la concentration en particules de diamètre d_i, on obtient [28] :

- pour un processus de déplacement du type "mouvement Brownien" :

$$K(i,j) = \frac{2kT}{3\mu}\,\frac{(d_i+d_j)^2}{d_i d_j} \quad \text{ou} \quad K = \frac{4kT}{3\mu} \text{ si } d_i = d_j \tag{6}$$

- pour un processus du type "écoulement de cisaillement" :

$$K(i,j) = G\,\frac{(d_i+d_j)^3}{6} \quad \text{ou} \quad K = \frac{2}{3}\,G\,d^3 \text{ si } d_i = d_j = d \tag{7}$$

- pour un processus du type "sédimentation différentielle" :

$$K(i,j) = \frac{\Pi g(\mu-1)}{72\nu}\,(d_i+d_j)^3\,(d_i-d_j) \text{ ou } K = 0 \text{ si } d_i = d_j \tag{8}$$

k est la constante de Boltzmann, μ la viscosité absolue, ν la viscosité cinématique, g l'accélération de la pesanteur, G la vitesse d'écoulement de cisaillement, μ la densité du solide. L'étude des résultats expérimentaux pourrait alors permettre de déterminer le processus de déplacement des particules au sein de la solution.

III-C) ETUDE EXPERIMENTALE

III-C-1. Etude bibliographique

Les études expérimentales concernent en majorité les systèmes liquide-liquide dispersés. L'intérêt de ces systèmes réside dans le fait que la distribution initiale de gouttelettes est déterminée par l'expérimentateur; Celle-ci dépend en effet de l'intensité de la contrainte mécanique (agitation), de sa durée, à laquelle on soumet le système. D'autre part, le processus d'agglomération concerne également les gouttes de tailles importantes (quelques dizaines de microns), ce qui permet une étude expérimentale aisée. Certains faits expérimentaux concernant de tels systèmes semblent admis. Ainsi, la cinétique d'agglomération augmente lorsque la vitesse d'agitation croît [23], confirmant ainsi l'importance de l'intensité de l'énergie cinétique (et de la fréquence de collisions) au moment de l'impact entre particules.

D'autre part, la cinétique de fractionnement apparaît localisée dans une zone proche de l'agitateur où l'intensité des chocs particules-agitateur induit ce processus [29]. Remarquons que les caractéristiques de fractionnement dépendent de la nature de l'association interparticulaire. En effet, dans le cas d'une agglomération (aucun réarrangement géométrique), le fractionnement consistera préférentiellement à séparer les unités élémentaires constitutives de l'agglomérat. On assiste en fait à une "désagglomération". Par contre l'entité issue d'une coalescence produira, par fractionnement, un ensemble de particules dont les caractéristiques sont totalement différentes des unités élémentaires qui ont donné naissance à l'agglomérat. L'évolution expérimentale de la distribution granulométrique et éventuellement sa modélisation sera donc propre au mécanisme de fractionnement envisagé. L'efficacité des collisions et donc la cinétique d'agglomération semblent, chez certains auteurs, indépendants de la taille des gouttelettes [29], [30]. Cette hypothèse simplificatrice implique une cinétique du processus fonction uniquement du coefficient cinétique de collision.

Peu d'études ont été réalisées sur les systèmes liquide-solide divisé, à l'état d'équilibre thermodynamique (saturation). La plupart de celles-ci concernent, en effet, le processus de cristallisation, où l'agglomération constitue un mécanisme dont l'influence est déterminante [31]. Cependant, l'étude directe du processus au sein

d'un tel système, hors d'équilibre du fait des nombreuses variables évoluant, s'avère difficile. Les résultats sont à considérer dans ce cas avec prudence. Ainsi, les paramètres influençant le processus sont nombreux ; citons entres autres : la vitesse d'agitation, la densité de solide divisé, la sursaturation, la distribution en taille, la température, ... Certains auteurs constatent, pour un système en cours d'évolution (précipitation), que la cinétique du processus d'agglomération est fortement dépendante de la valeur de la sursaturation, le processus cessant lorsque le retour à l'équilibre est réalisé [32]. L'échange de matière entre phases est ainsi souvent considérée comme accélérateur de la cinétique d'agglomération. L'origine de cette influence demeure cependant inconnue, bien que l'on puisse aisément imaginer que le changement de phase produise un état de surface propre à établir des liaisons interparticulaires à la suite des collisions. KUBOTA et MULLIN [33] étudient l'influence de la vitesse d'agitation sur la distribution granulométrique d'un sel cristallisant à partir d'une solution sursaturée. Ils en déduisent une accélération du processus d'agglomération avec la vitesse d'agitation. L'effet de celle-ci est cependant controversé. Certains observent, en effet, que la production d'agglomérats au cours du processus de cristallisation est plus élevée si la vitesse d'agitation est faible. Celle-ci a également une influence sur la période initiale de cristallisation, durant laquelle elle induit une augmentation des collisions interparticulaires (donc le nombre d'agglomérats) dont seuls certains résistent au fractionnement durant l'évolution ultérieure du processus. Ainsi, le nombre d'agglomérats selon cette dernière hypothèse n'augmente que faiblement avec la vitesse d'agitation [34].

Peu de faits expérimentaux déterminent l'influence de la distribution en taille des particules sur la cinétique d'agglomération. Ainsi MOLLER [34] dans une étude concernant la synthèse du sucre, trouve que la distribution en taille des particules a un effet marqué sur la cinétique d'agglomération. L'auteur rapporte que la cinétique du processus est négligeable au dessus de 150 μm. WAHL et BAKER [35] étudient l'agglomération de deux pigments d'oxyde de titane, dispersés dans une solution faiblement saline, sous agitation. Ils constatent que la cinétique du processus est plus élevée pour des distributions initiales de plus grande dispersion. D'autre part, l'ajout de grosses particules dans une suspension constituée de fines semble accélérer le processus d'agglomération de l'ensemble de la suspension [28]. Lors des opérations de précipitation concernant l'Alumine à partir de solutions caustiques d'Aluminate, il a été constaté que la densité de matière joue un rôle prépondérant sur la cinétique du processus d'agglomération durant l'évolution du système [30]. Il apparaît en outre que la distribution granulométrique des cristaux d'ensemencement est susceptible

d'influencer sensiblement le processus d'agglomération, par l'intermédiaire de la germination secondaire. Enfin, si la présence d'additifs durant les opérations de cristallisation permet un contrôle de la taille et forme des cristaux, elle permet également l'agglomération ou la dispersion de ceux-ci au sein de la solution [36]. L'adsorption à la surface des cristaux des molécules d'additifs influence la répartition des ions au voisinage de la surface en modifiant, par exemple, la structure de la double couche électrique.

Une étude du processus d'agglomération doit donc nécessairement concerner un système où le plus grand nombre de paramètres et variables sont absents ou demeurent constants. Un tel système est constitué d'une phase liquide exempte de molécules organiques ou surfactants, et d'une phase solide dispersé. L'équilibre thermodynamique est obtenu si la phase solide ne se dissout ni ne précipite, ce qui est le cas lorsque les cristaux sont en solution saturée par les ions qui les constituent.

III-C-2. Etude expérimentale

III-C-2-1) Choix du produit.

Le sulfate de potassium a été choisi pour mener l'étude expérimentale. L'étude réalisée précédemment sur ce produit, concernant sa dissolution sous forme pulvérulente en milieu aqueux, expose les raisons de ce choix [37]. L'échantillon soumis à l'expérience est constitué d'une poudre issue du broyage modéré du produit commercial, au broyeur planétaire. En variant le temps de broyage, on obtient un échantillon de granulométrie plus ou moins fine. Certains auteurs ont montré que lorsque l'échantillon est constitué de fines particules, la cinétique du processus d'agglomération augmente [16].

III-C-2-2) Mode opératoire

Le système étudié est constitué d'une part du solide pulvérulent décrit précédemment, d'autre part d'une solution saturée en sulfate de potassium et exempte de cristaux, préparée à partir d'eau déminéralisée. Cette solution placée dans le réacteur, de volume 40 ml, est agitée durant toute l'expérience à une vitesse de 400t/min à l'aide d'un agitateur à pales, monté verticalement dans la cellule. Une masse déterminée de l'échantillon est ajoutée à la solution, puis l'on soumet le réacteur à l'action des ultrasons durant 8 secondes. Après cessation de ceux-ci, on

place dans le réacteur l'électrode de conductivité de type "TACUSSEL CD810" et/ou la phototrode (METTLER DP 660). Cet instrument permet d'effectuer in situ des mesures de densité optique. Un faisceau de fibres optiques conduit le rayonnement lumineux (λ=660nm), lequel traverse un faible volume de solution avant d'être réfléchi par un miroir parabolique ; un second faisceau de fibres optiques achemine le signal à analyser jusqu'au détecteur. Les expériences sont réalisées de façon identique au granulomètre à laser "MALVERN AUTOSIZER 1.1". La capacité de la cellule est alors de 15 ml et l'agitation de type magnétique. Le granulomètre laser repose sur le phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique par les contours géométriques de particules en suspension dans un gaz ou un liquide. L'analyse de l'intensité des mesures de diffraction, traitée sur un micro-ordinateur couplé au granulomètre à laser, conduit à la répartition granulométrique de l'échantillon.

III-C-2-3) Etude de l'influence de certains paramètres

La littérature montre que, quel que soit le système étudié, l'agglomération dépend de :

- la vitesse d'agitation,
- la taille et la densité de particules par unité de volume
- la forme du réacteur et de l'agitateur ainsi que de leur position respective,
- la concentration en soluté de la solution,
- l'existence d'autres espèces en solution (sels dissous, molécules organiques)
- l'apparition ou disparition de particules dans le système (germination, systèmes ouverts,...)
- autres facteurs : viscosité, température,....

Au cours de nos expériences, les seuls paramètres sujets à modification sont : la taille des particules et leur nombre initial à taille initiale déterminé (densité de particules). L'étude expérimentale étant, par ailleurs, réalisée à l'aide de techniques différentes, déterminant soit un paramètre relatif à la phase solide (intensité lumineuse transmise ou diffractée par phototrode ou granulométrie-laser) soit un paramètre inhérent à la phase liquide (conductivité), les conditions expérimentales (densité de particules par unité de volume) seront nécessairement différentes selon la technique utilisée. Des expériences réalisées sur des appareillages différents ne sont donc pas directement comparables.

A) - Etude de la cinétique d'agglomération par conductivité

L'échantillon soumis à la dissolution est broyé 40 minutes au broyeur planétaire. Sa surface spécifique mesurée par méthode B.E.T. avec adsorption d'azote est de 3,08 $m^2/g \pm 0,05 m^2/g$. Les cristaux non broyés ne présentant aucune porosité, on supposera qu'il en est de même pour l'échantillon pulvérulent broyé.

La conductivité de la solution caractérise la concentration en espèces ioniques. Elle permet donc de suivre l'évolution de la concentration en celles-ci au cours de l'expérience. On constate une augmentation de la conductivité initiale, immédiatement après cessation des ultrasons, lorsque la quantité de matière mise en solution saturée croît. Cette évolution devenant significative d'un phénomène de sursaturation pour des masses d'échantillons excédant 100 mg (figure 1). Ainsi si l'expérience est réalisée à partir d'une masse initiale de 500 mg, l'écart à la saturation atteint une valeur voisine de $0,8 \Omega^{-1}.cm^{-2}.cm$. L'amplitude de la variation est donc de 1% et celle-ci n'augmente plus pour des masses excédant 500 mg. La valeur du signal décroît, lorsque cesse l'action des ultra sons, jusqu'à celle correspondant à la saturation de la solution ($82,4 \Omega^{-1}.cm^{-2}.cm$). La durée de cette décroissance est de 11 à 12 minutes environ pour une masse initiale de 500 mg (figure 2). Ce phénomène de sursaturation, ou déplacement d'équilibre, est dû à l'existence de nombreuses petites particules dont la concentration d'équilibre est supérieure à la concentration de saturation en vertu de la loi d'OSTWALD-FREUNDLICH. La baisse de conductivité est attribuée à l'agglomération des particules, de façon indirecte. En effet, la phase solide étant constituée de grains de très petites tailles, la concentration d'équilibre de ceux-ci est supérieure à celle déterminée par des particules de taille plus importante. Lors de l'agglomération, il y a apparition de particules de taille supérieure aux particules initiales. La concentration en petites particules diminuant (nombre par unité de volume), le retour à l'équilibre de saturation s'effectue. Le système étant fermé, deux équations permettent de représenter l'état du système à chaque instant :

- ***La condition de fermeture*** :

$$\frac{4\,\Pi}{3\,v}\,\bar{r}(t)^3\,N(t) + V\,C(t) = \frac{4\,\Pi}{3\,v}\,\bar{r}_o^3\,N_o + V\,C_S \qquad (9)$$

$\bar{r}(t)$: rayon "moyen" de la distribution à l'instant t

$N(t)$: nombre de particules de rayon moyen $r(t)$

$C(t)$: concentration de la solution (mole/unité de volume)

C_S : concentration de la solution à saturation

v : volume molaire de la phase solide

V : volume de la solution.

Les indices o symbolisant l'état de l'échantillon avant sa mise en solution.

Le choix de $\bar{r}(t)$ et $N(t)$ est déterminé par l'égalité :

$$\sum_i N_i(t)\, r_i^3(t) = N(t)\, \bar{r}^{\,3}(t) \qquad (10)$$

où N_i et r_i sont les nombres et rayons des particules de la $i^{ième}$ tranche granulométrique, pour une distribution représentée sous forme discrète. Les fonctions N_i et r_i ne sont pas des fonctions continues du temps ; le fait de proposer une équivalence entre système réel et système à grandeurs moyennes permet de remplacer des fonctions non continues par des fonctions continues et dérivables.

– La loi d'OSTWALD–FREUNDLICH :

$$C(t) = C_S \exp \frac{2v\gamma}{r_e RT} \qquad (11)$$

où γ est la tension superficielle du solide, R la constante des gaz parfaits, T la température du système. r_e représente le rayon d'équilibre particule–solution à l'instant t, tel que la loi (11) soit vérifiée. Nous supposerons l'identité du rayon "moyen" de la distribution et du rayon d'équilibre r_e à chaque instant. En effet, la cinétique du processus d'agglomération étant plus lente que le processus de diffusion du soluté au sein de la phase liquide, l'hypothèse proposée est justifiée. Le signal de conductivité permet d'obtenir $C(t)$. D'autre part, la masse initiale de l'échantillon ($\frac{4}{3}\pi \bar{r}_o^{\,3} N_o$) est connue. On obtient donc, à partir de (11) :

$$\bar{r}(t) = \left(\mathrm{Ln}\ \frac{C(t)}{C_S}\right)^{-1} \cdot \frac{2v\gamma}{RT}$$

Or (9) permet d'écrire :

$$N(t) = \frac{3v}{4\Pi} \left(\frac{M_o + VC_S - VC(t)}{\bar{r}(t)^3} \right)$$

où M_o représente la masse initiale de l'échantillon (en mole).

En combinant les deux expressions précédentes, on obtient :

$$N(t) = \frac{3v}{4\Pi} \left(\frac{RT}{2v\gamma} \right)^3 \left(\text{Ln} \frac{C(t)}{C_S} \right)^3 (M_o + VC_S - VC(t)) \qquad (12)$$

a) Détermination de la tension superficielle γ :

Connaissant la surface spécifique Sp de l'échantillon, on en déduit le rayon moyen des particules initiales, à partir de l'expression

$$\bar{r_o} = 3/\rho S_p \qquad (13)$$

avec p : masse volumique du produit (2,662g/cm^3). D'où r_o=0,36 μm.

D'après l'expression (11) où :

C_S = 110 g/l
v = 65,46 cm^3/mole
R = 8,31.10^{7}erg/mole/$^\circ$K
T = 298°K

On obtient :

$$\gamma = r_i \frac{RT}{v} \text{Ln} \frac{C_i}{C_S} \qquad (14)$$

où C_i=C(t=o) et r_i rayon initial des particules immédiatement après cessation des

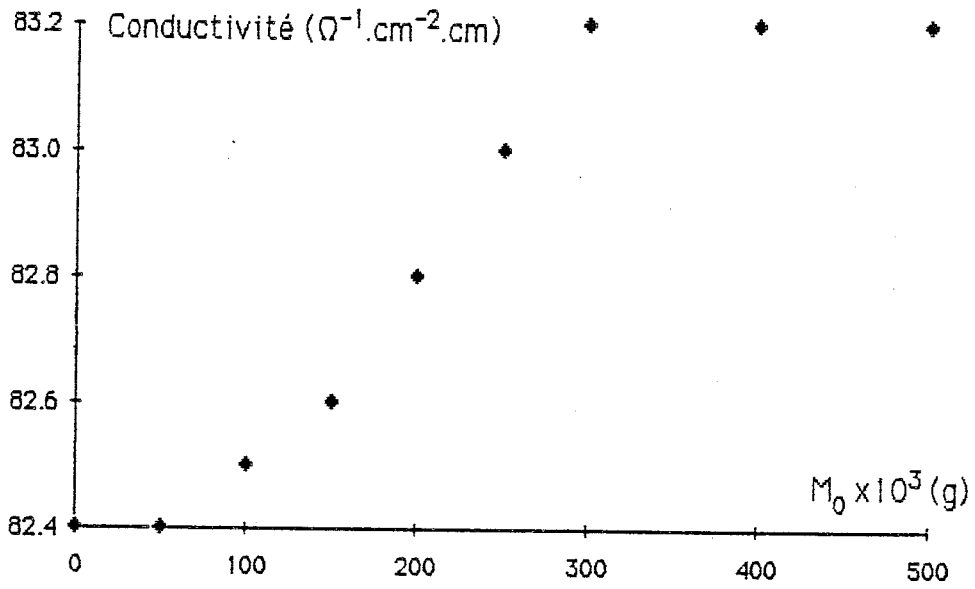


FIGURE 1

Influence de la masse initiale d'un échantillon constitué de fines particules sur la conductivité initiale de la solution

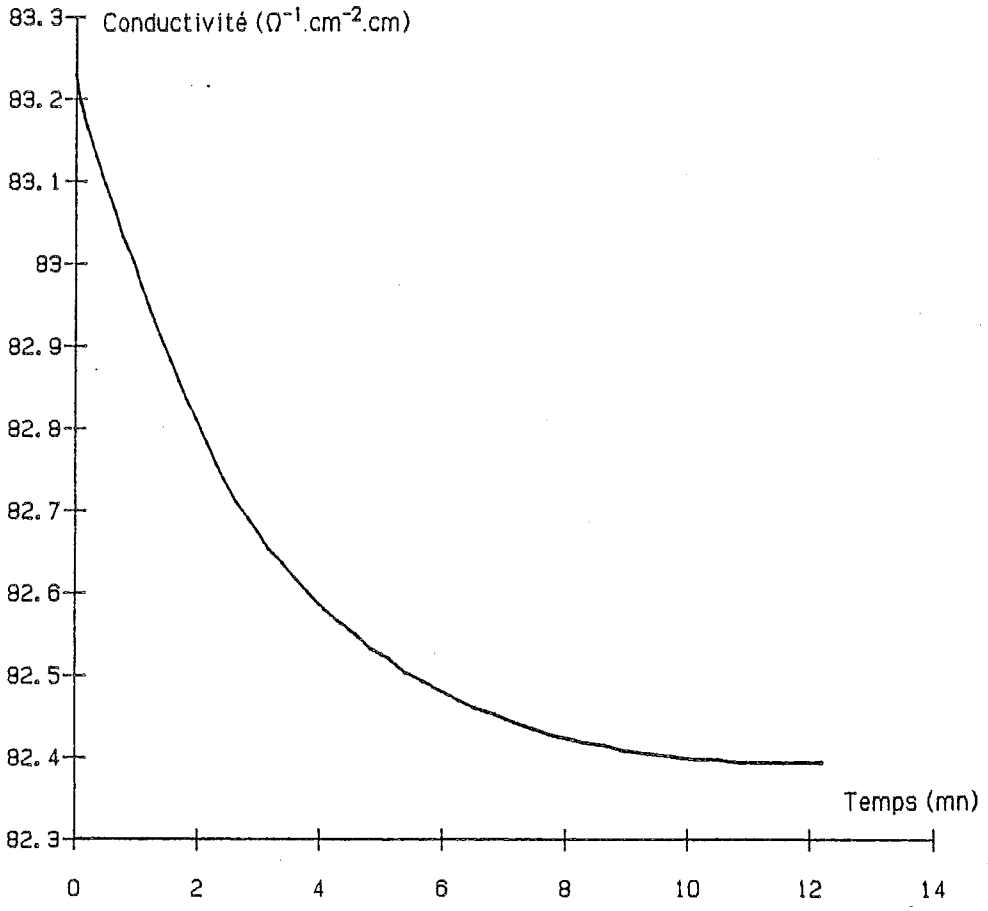


FIGURE 2

Evolution de la conductivité aprés cessation des ultrasons (masse initiale: $2,87.10^{-3}$ mole)

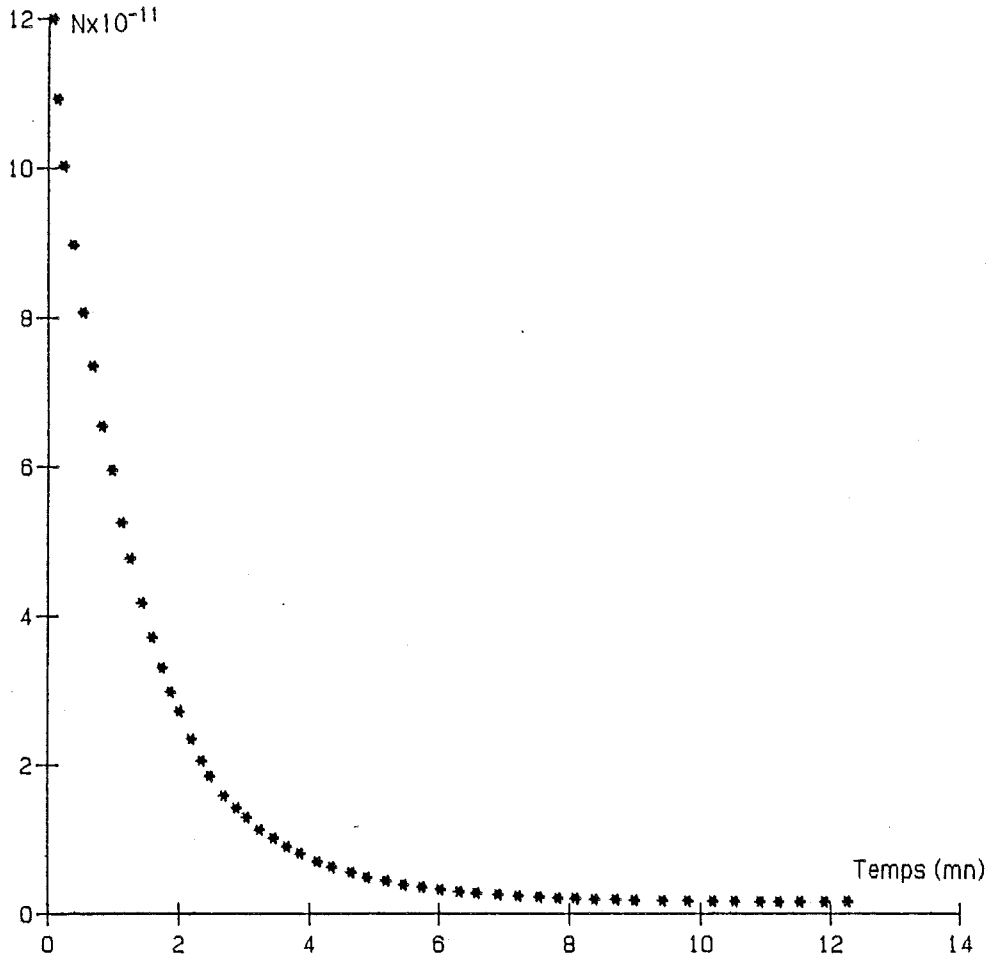


FIGURE 3

Evolution du nombre de particules aprés cessation des ultrasons (masse initiale: $2,87.10^{-3}$ mole)

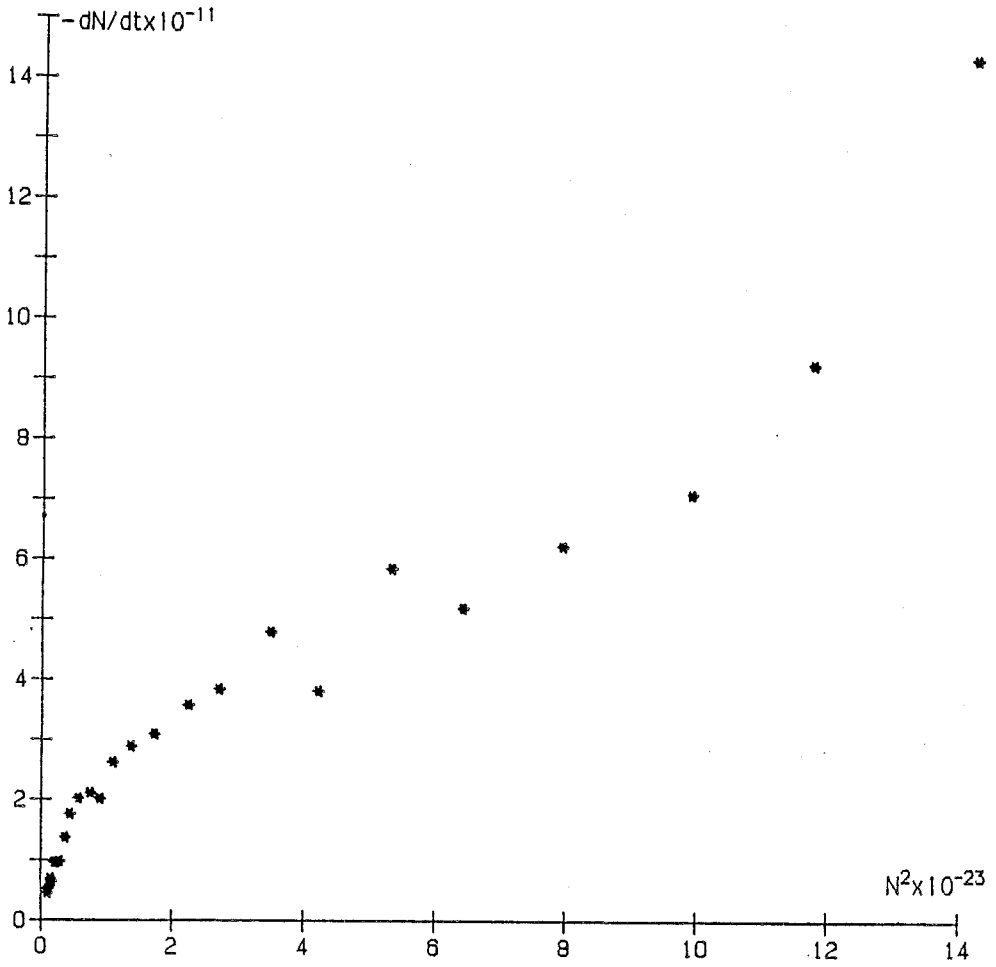


FIGURE 4

Application de la loi $dN/dt=-KN^2$ aux résultats expérimentaux obtenus par conductivité

ultrasons. La valeur de r_i est identifiée à celle de r_o, approximation qui suppose que les particules ne se dissolvent que très peu après dispersion en solution saturée. La courbe d'étalonnage conductivité-concentration détermine la concentration C_i, soit pour C_i=83,2(±0,05)$\Omega^{-1}.cm^{-2}.cm$: C_i=111,6 (±0,09)g/l. D'où :

$\gamma \cong 98$ (±5) erg/cm^2(dyne/cm)

La valeur de γ est voisine des données concernant la tension superficielle relative aux cristaux ioniques[38].

b) Détermination de l'évolution du nombre de particules et de la vitesse d'agglomération.

L'étude de N = f(t) s'effectue par application de l'expression (12). En effet, l'évolution de la concentration étant connue, il est possible de déterminer l'évolution du nombre de particules. La représentation graphique (figure 3) montre clairement que le nombre de particules diminue au cours du temps. Au delà de 11 minutes, celui-ci demeure pratiquement constant, traduisant ainsi la fin du processus.
Le nombre de particules initiale (12.10^{11}) est voisin de la valeur déterminée par l'expression :

$$N = \frac{3v\ M_o}{4\Pi\ \bar{r}_o}\ (9,6.10^{11})$$

On constate que la vitesse d'agglomération (dérivée de la courbe N=f(t) en chaque point) décroît rapidement de l'instant initial jusqu'à une valeur du temps d'environ 3 minutes. Au delà de ce temps, la vitesse du processus évolue faiblement et s'annule au delà de 12 minutes.

c) Comparaison des résultats expérimentaux avec une loi du type $dN/dt = -KN^2$

Cette loi adoptée par de nombreux auteurs, représente la vitesse d'agglomération d'un échantillon supposé monodispersé initialement. Elle est donc

susceptible de corréler les résultats expérimentaux obtenus si la dispersion en taille demeure faible ou si le coefficient cinétique ne dépend pas de la taille des particules s'agglomérant. La figure 4 montre l'application de cette loi aux résultats expérimentaux. On constate que la représentation graphique n'apparaît pas linéaire. L'inadéquation de la loi proposée peut être due soit au processus de fractionnement non négligeable dès les premiers instants de l'expérience, soit à l'inconstance du coefficient cinétique qui dépend des caractères de la phase solide, lesquels évoluent en cours de l'expérience. Dans le cas d'un déplacement de particules par mouvement brownien, mécanisme généralement adopté en solution non agitée et lorsque les particules sont de très faible taille (inférieure au micron), le coefficient cinétique est indépendant des propriétés de la phase dispersée (cf : équation (6)). Cette condition disparait si le mécanisme à l'origine du mouvement des grains est déterminé par un processus "d'écoulement de cisaillement". Celui-ci apparaît dominant dans le cas de taille de particules comprises entre 1 micron et 10 microns [28]. Le dernier processus évoqué, "sédimentation différentielle", (cf. équation (8)), peut être considéré comme minimisé en solution parfaitement agitée et pour de faibles tailles de particules. L'expression (7) propose la formulation du coefficient cinétique suivante, pour le mécanisme envisagé :

$$K = \frac{2}{3} G d^3$$

Or

$$d = 2 \left(\frac{3M}{4\Pi\rho N}\right)^{1/3}$$

où M et N représentent la masse et le nombre des particules à l'instant t. En reportant cette expression dans (7), on obtient :

$$K = \frac{4GM}{\Pi\rho N} \qquad (15)$$

d'où en vertu de (5) :

$$\frac{dN}{dt} = -4 \frac{GM}{\Pi\rho} N \qquad (16)$$

Physiquement, une loi du premier ordre en N s'obtient de la façon suivante :

$$i + j \rightarrow k$$

soit

$$\frac{dN_i}{dt} = -K\, N_i\, N_j$$

Si l'on suppose que la concentration N_j en espèce j demeure constante au cours de l'évolution du processus, on peut écrire :

$$\frac{dN_i}{dt} = -K'N_i$$

D'où en effectuant une sommation sur l'ensemble des espèces i :

$$\sum_i \frac{dN_i}{dt} = -K' \sum_i N_i$$

ce qui permet d'obtenir :

$$\frac{dN}{dt} = -K'N \qquad (17)$$

Les espèces j sont des agglomérats dont la concentration n'évolue pas ou peu au cours du processus ; existant dès l'instant initial, leur fractionnement sous l'action des ultrasons n'ayant pas eu lieu. Leur nombre est faible durant l'évolution du système, particulièrement durant les instants initiaux. La représentation de la loi (17) est effectuée figure 5. On constate qu'il y a linéarité sur l'ensemble des points expérimentaux, et ceci jusqu'aux instants finaux du processus. Ainsi, si la répartition des particules ne demeure pas monodispersée, celle-ci n'a pas d'influence sur l'évolution du système. D'autre part, le processus de fractionnement éventuel ne concerne que les agglomérats dont la taille est suffisamment importante. Si leur concentration est faible devant le nombre total de particules, l'influence de ce processus peut être négligée. La pente de la représentation graphique permet d'obtenir le coefficient cinétique K' de la loi (17). On trouve :

$$K' = 26,4 \text{ cm}^3/\text{s}$$

La valeur théorique de K' indiquée par l'expression (16) est :

$$K'_{th} = 10 \text{ cm}^3/\text{s}$$

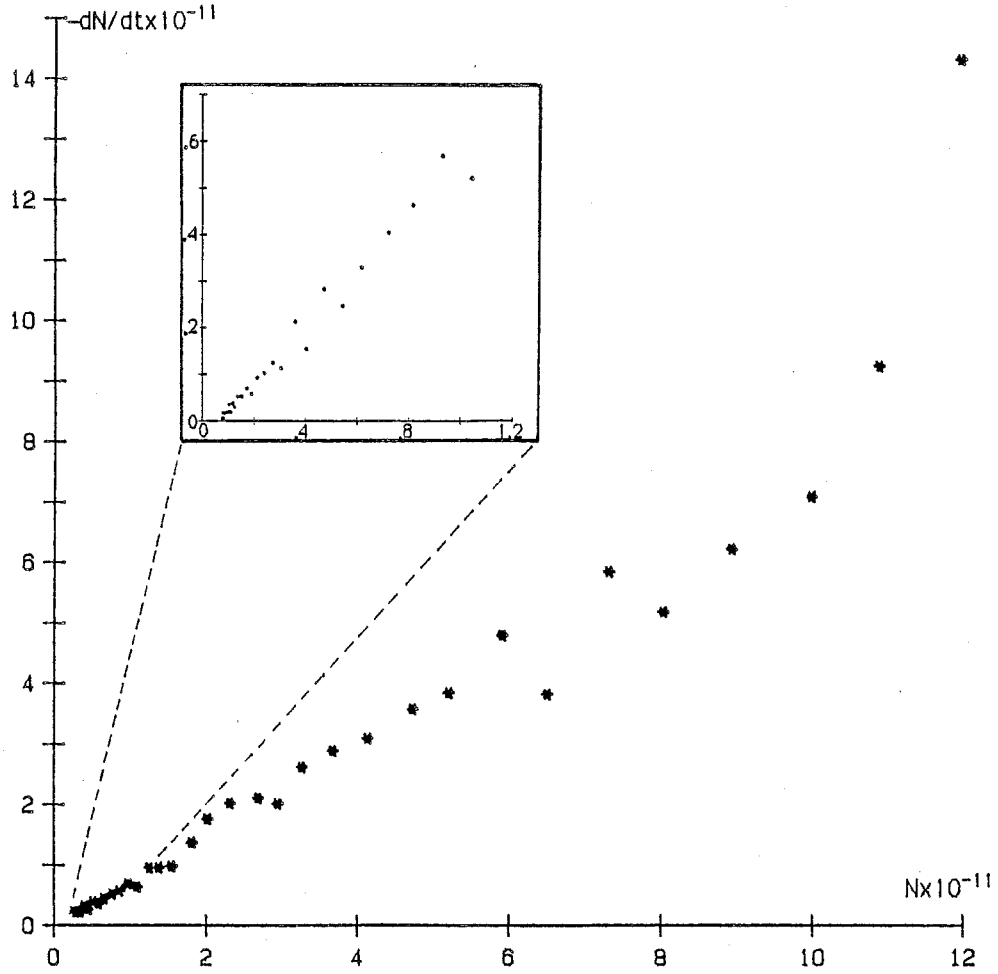


FIGURE 5

Application de la loi dN/dt=-KN aux résultats expérimentaux obtenus par conductivité

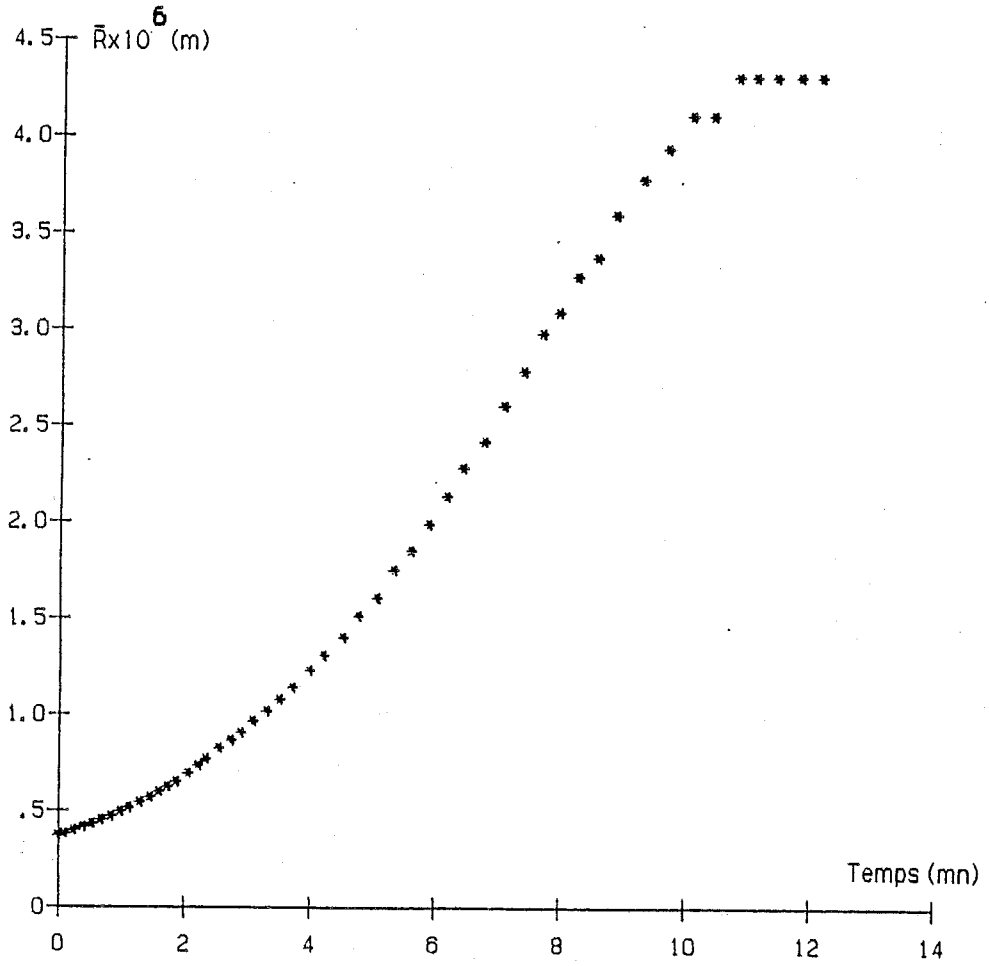


FIGURE 6

Evolution du rayon moyen (résultats expérimentaux obtenus par conductivité)

où l'on a supposé que $M(t) \cong M_o$ et $G=41,5\ s^{-1}$. Le mécanisme proposé (agglomération par écoulement de cisaillement) n'est donc certainement pas exclusivement à l'origine du processus d'agglomération. Cette constatation ne remet cependant pas en cause la loi du premier ordre en N proposée (cf : équation (17)).

La littérature propose quelques valeurs de coefficients cinétiques, obtenus à partir d'expériences menées selon des conditions expérimentales différentes, où les densités de matière (masse/unité de volume) sont faibles, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} g/cm^3 [17]. Les résultats proposés ne sont donc pas comparables.

d) Evolution du rayon moyen au cours du processus d'agglomération

L'évolution du rayon moyen est déterminée à partir de l'expression (11), soit :

$$\bar{r} = \frac{2v\gamma}{RT} \ln \frac{C(t)}{C_S}$$

Rappelons que le rayon moyen est obtenu en vertu de l'égalité (10). Celle-ci permet de constater que la valeur du rayon moyen peut être très faible si le pourcentage en masse des petites particules est élevé par rapport à celui des particules de taille plus importante. On conçoit donc que, si à l'issue du processus d'agglomération, le pourcentage en masse des petites particules est élevé, la valeur du rayon moyen sera faible. La figure 6 représente l'évolution de celui-ci en fonction du temps. La partie finale à pente nulle (au delà de 10 minutes) traduit la fin du processus. On constate que la valeur finale du rayon moyen est voisine de 0,43 μm.

B) - Etude de la cinétique d'agglomération par l'analyse du signal représentant l'obscurcissement de la solution

a) Evolution de la réponse de la phototrode en fonction du nombre de particules

Le but de cette étude est de déterminer la réponse de la phototrode, laquelle est fonction de l'obscurcissement ou la clarté de la solution pour différentes masses d'échantillon totalement dispersés au sein de la solution, les caractéristiques des particules étant maintenues identiques. Le signal obtenu n'est cependant pas directement proportionnel à la turbidité de la solution, telle que celle-ci est communément définie.

En effet, la turbidité d'une solution contenant une suspension de particules est obtenue par la mesure de la perte d'intensité d'un faisceau lumineux traversant la cellule contenant la solution. Soit :

$$t = \frac{1}{\ell} \text{Ln} \left[\frac{I_o}{I} \right]$$

avec ℓ : longueur du faisceau traversant la cellule

I_o : intensité incidente

I : intensité transmise

Cette relation permet d'obtenir :

$$\lim_{I \to I_o} t \to o \quad \text{et} \quad \lim_{I \ll I_o} t \to \infty$$

Or le signal τ délivré par la phototrode, en volts, est tel que :

$$\lim_{I \to I_o} \tau \to 1 \quad \text{et} \quad \lim_{I \ll I_o} \tau \to o$$

L'exploitation des résultats, c'est à dire la recherche d'une relation liant le nombre de particules N à la valeur τ, ne nécessite pas que l'on établisse, préalablement, une relation liant τ à t, turbidité. Les résultats obtenus pour des masses d'échantillons de 3 à 300 mg sont représentés figure 7. Les valeurs du signal de phototrode sont celles correspondant à l'instant initial du processus d'agglomération, c'est à dire immédiatement après cessation des ultrasons. On constate, figure 8, qu'il y a linéarité entre N et Ln τ pour des masses d'échantillons inférieures à 100 mg. La relation exacte liant ces deux grandeurs est :

$$N = -7,22.10^{10} \text{Ln } \tau \qquad (18)$$

Il est alors possible d'analyser les résultats obtenus pour le processus d'agglomération, moyennant certaines approximations. L'étude précédente est, en effet, effectuée pour les échantillons supposés monodispersés. Les valeurs indiquées figure 8 sont obtenues immédiatement après cessation des ultrasons ; nous pouvons supposer que le processus d'agglomération n'ayant pas débuté, la dispersion en taille des particules est faible. Il est nécessaire, d'autre part, de supposer que la variation de taille des agglomérats (dont la concentration est faible au cours de l'évolution du système : cf (A-c)) n'influence pas le signal délivré par la phototrode, celui-ci ne dépendant alors que du nombre de particules en solution.

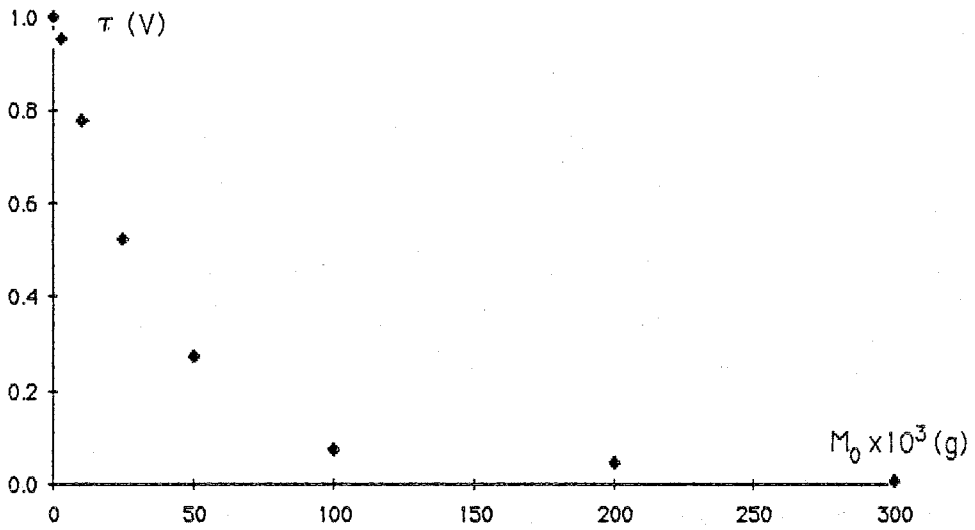


FIGURE 7

Signal obtenu par phototrode en fonction de la masse initiale

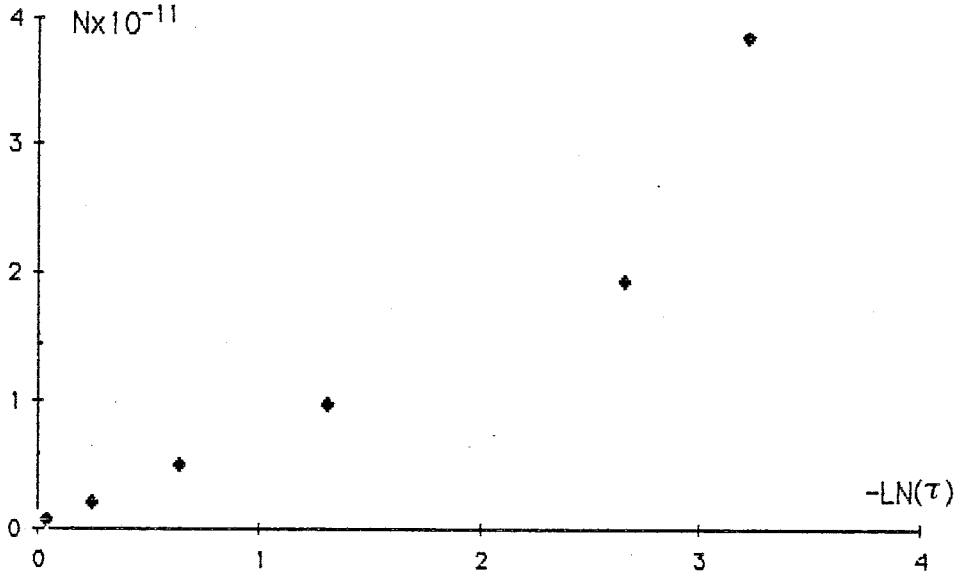


FIGURE 8

Détermination de la loi de variation du signal de phototrode en fonction du nombre de particules

Si cette dernière approximation n'est pas totalement vérifiée, la variation du nombre de particules sera sous évaluée. En effet, exprimons la relation liant τ à N et r sous la forme :

$$\tau = f(N, r)$$

d'où :

$$d\tau = \frac{\partial f}{\partial N} dN + \frac{\partial f}{\partial r} dr$$

En intégrant la relation précédente entre deux états voisins 1 et 2 du système, on obtient :

$$\Delta\tau = \frac{\partial f}{\partial N} \Delta N + \frac{\partial f}{\partial r} \Delta r$$

Si le rayon des particules n'évolue pas, on a :

$$\Delta N_1 = \frac{\Delta\tau}{\frac{df}{dN}}$$

S'il évolue :

$$\Delta N_2 = \frac{\Delta\tau - \frac{\partial f}{\partial r} \Delta r}{\frac{\partial f}{\partial N}}$$

L'expérience montre que

$$\frac{\partial f}{\partial r} < 0 \text{ et } \frac{\partial f}{\partial N} < 0$$

De plus $\Delta r>0$, donc :

$$|\Delta N_2| > |\Delta N_1| \text{ avec } \Delta N_1 \text{ et } \Delta N_2 < 0$$

On constate expérimentalement que le signal τ évolue faiblement en fonction du rayon des particules, selon une loi affine. On peut négliger cette variation d'autant plus que τ évolue en fonction de N d'une façon exponentielle.

b) Evolution du nombre de particules et cinétique d'agglomération

Les expériences effectuées concernent un échantillon de Sulfate de Potassium, broyé 40 minutes au broyeur planétaire. La masse soumise à l'étude est de 50 mg. La mise en suspension des particules, à l'état individuel, est effectuée de façon identique à celle décrite lors des expériences de conductivité. L'évolution du signal de la phototrode est représentée figure 9. Le signal est monotone croissant, traduisant l'éclaircissement de la solution, dû au processus d'agglomération. L'application de la relation (18) permet de déterminer le nombre de particules en solution, à chaque instant. La figure 10 permet de constater que celui-ci décroît rapidement durant les premiers instants. On constate que, initialement,

$$N=7,22.10^{10}\,\mathrm{Ln}\left(\frac{1}{\tau_i}\right)$$

où τ_i représente la valeur du signal immédiatement après cessation des ultrasons, soit : $N=0,97.10^{11}$ particules ($\tau_i=0,26$ V).
A partir de ces résultats, la vitesse d'agglomération dN/dt est aisément obtenue. Celle-ci décroît de façon monotone continue pour les instants initiaux du processus puis n'évolue plus au delà d'un temps de 8 minutes.

c) Comparaison des résultats avec une loi du type **dN/dt = -KN**

Cette loi adoptée à l'issue de l'étude conductimétrique est appliquée aux résultats expérimentaux et sa représentation est effectuée figure 11. On constate que la linéarité est respectée sur l'ensemble des points expérimentaux, ce qui traduit la validité de cette loi. Le mécanisme proposé précédemment s'applique donc également aux faibles masses d'échantillons, pour lesquelles la concentration de la solution

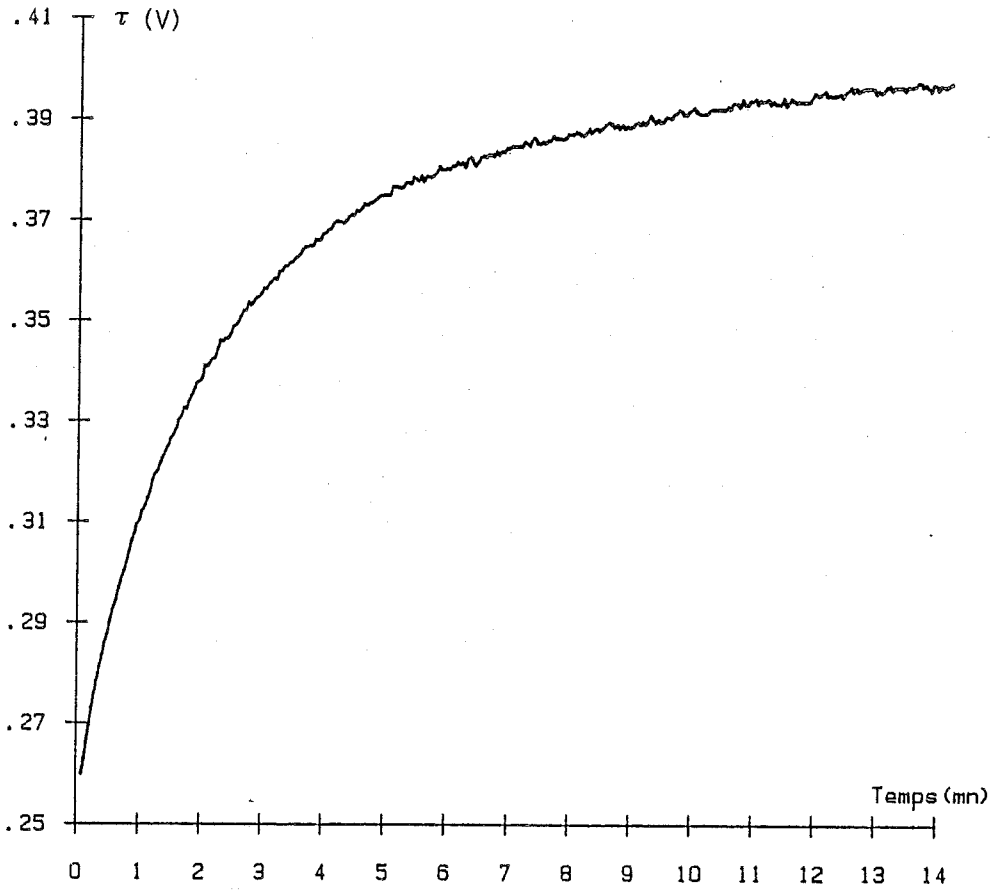


FIGURE 9

Evolution du signal de phototrode aprés cessation des ultrasons (masse initiale: $2,87.10^{-4}$ mole)

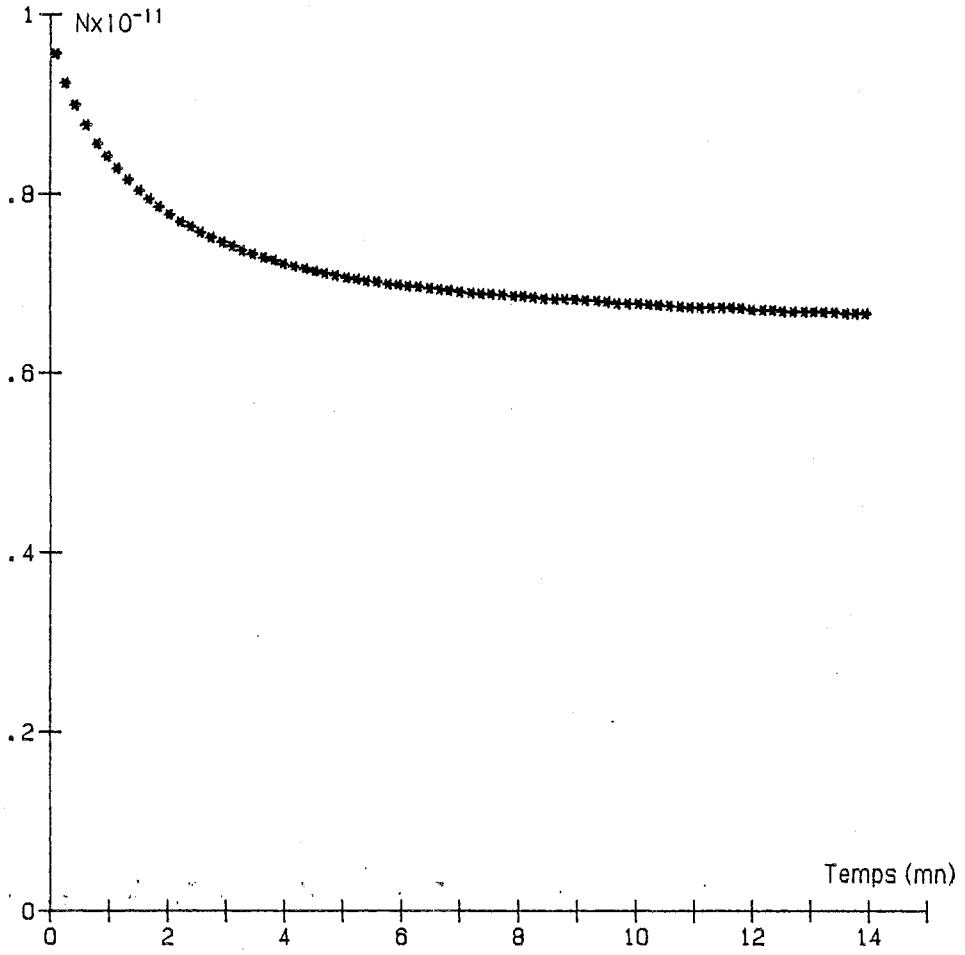


FIGURE 10

Evolution du nombre de particules après cessation des ultrasons

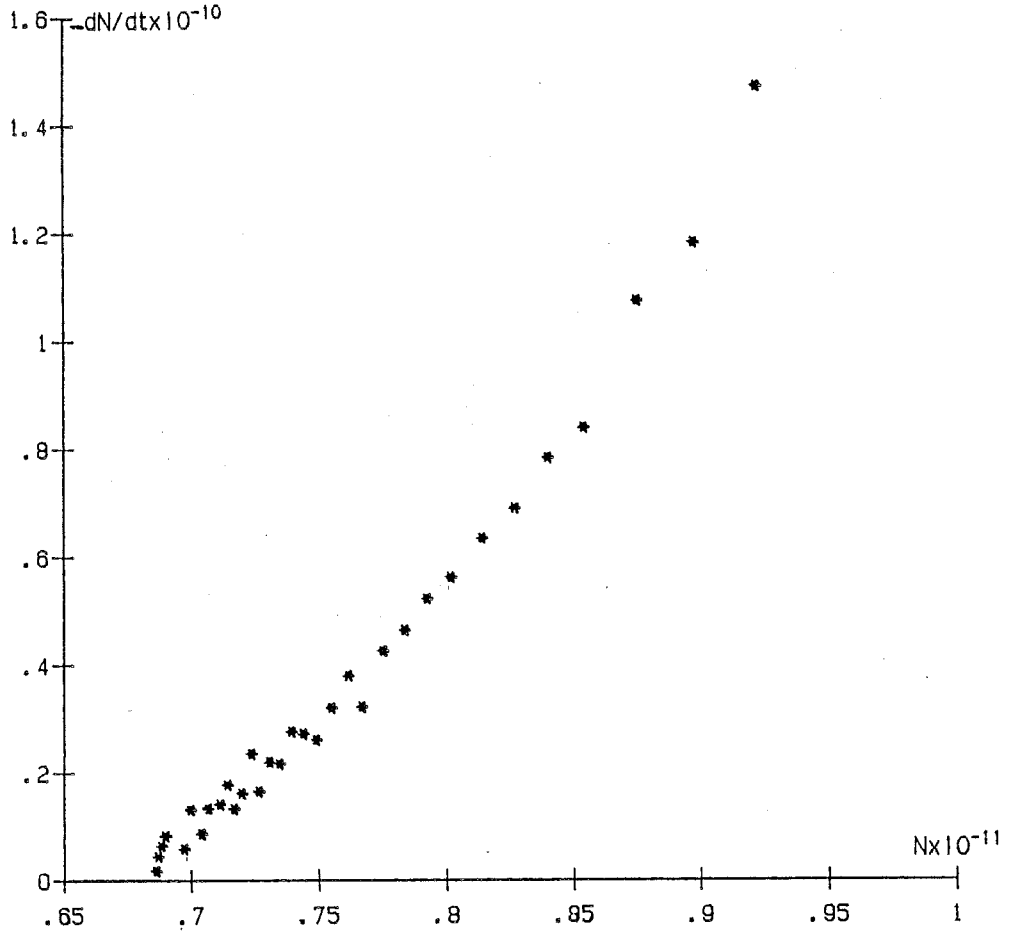


FIGURE 11

Application de la loi dN/dt=-KN aux résultats expérimentaux obtenus par phototrode

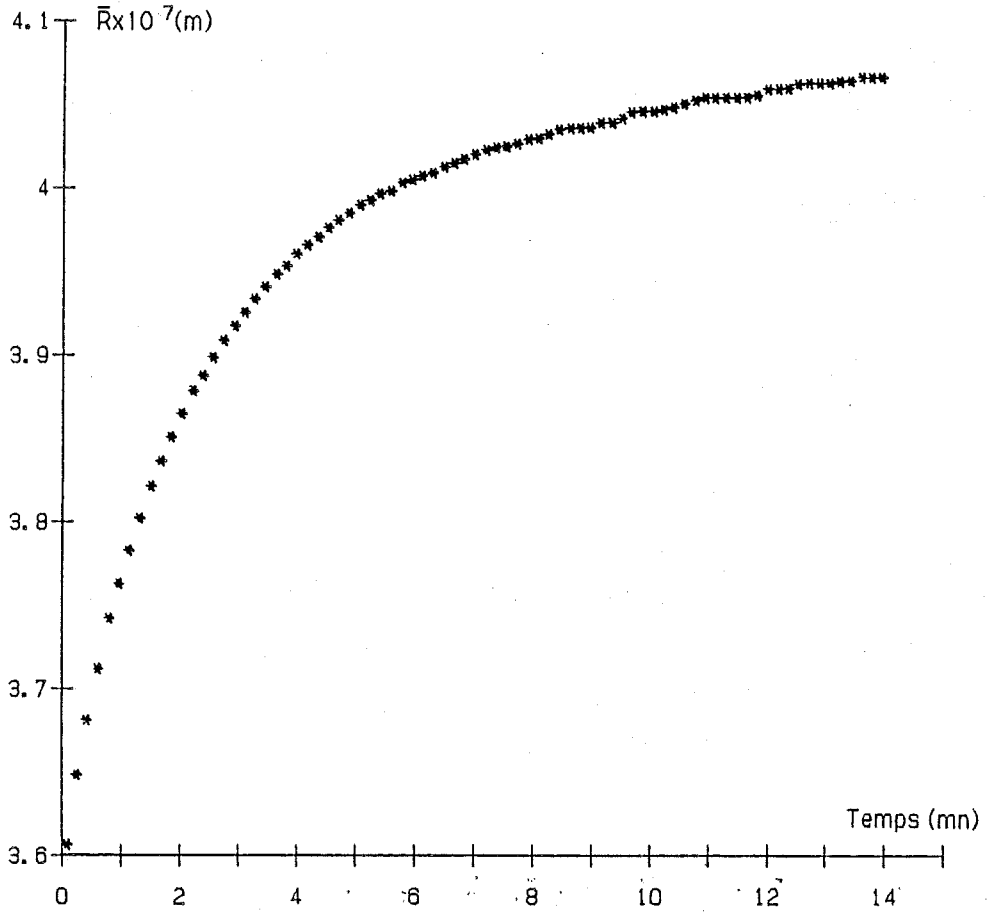


FIGURE 12

Evolution du rayon moyen (résultats obtenus par phototrode)

demeure à sa valeur de saturation, ou concentration d'équilibre stable. La valeur de l'abscisse pour dN/dt = 0 permet d'obtenir le nombre de particules finales lorsque le processus d'agglomération est achevé, soit $N=0,7.10^{11}$particules. La pente de la représentation indique une valeur de 16 cm^3/s, valeur nettement supérieure à celle obtenue par l'expression (16), soit $K_{th}=1cm^3/s$. Les mêmes remarques effectuées au paragraphe *(A-**c**)* sont également susceptibles d'expliquer le désaccord constaté entre résultats théoriques et expérimentaux. La valeur expérimentale obtenue est de l'ordre de grandeur du résultat exposé à l'issue de l'étude conductimétrique.

d) Evolution du rayon moyen

L'évolution du rayon moyen obtenue à partir de l'expression :

$$\bar{r} = \left(\frac{M_o}{\frac{4}{3}\frac{\Pi}{v} N} \right)^{1/3}$$

est représentée figure 12. Celui-ci évolue de sa valeur initiale 0,36μm jusqu'à une valeur finale de 0,4μm. Cette évolution, monotone croissante, diffère cependant de celle observée à partir des expériences conductimétriques. Sa faible valeur est une conséquence des hypothèses effectuées en début d'étude, consistant à négliger l'influence de la variation de taille des agglomérats et donc leur éventuel effet sur le signal de phototrode.

C) Interprétation des résultats obtenus pour les deux types d'expériences

a) Influence de la masse initiale.

Les expériences de conductivité et phototrode effectuées avec des masses d'échantillons différentes (500 et 50 mg) présentent la même évolution, conséquence du processus d'agglomération. Les états thermodynamiques sous lesquels ont évolué ces systèmes, diffèrent cependant. La conductivité a mis en évidence un phénomène de sursaturation, le retour à la saturation étant effectué par déplacement d'équilibre. La phototrode a déterminé le processus d'agglomération au sein d'un système en équilibre thermodynamique stable ou très faiblement sursaturé. La densité de particules différentes dans les deux types d'expérience est à l'origine des comportements observés.

b) Détermination du degré d'avancement concernant le nombre de particules pour les deux types d'expériences.

Le degré d'avancement du processus d'agglomération se définit par :

$$\alpha(t) = \frac{N_i - N(t)}{N_i}$$

où N_i représente le nombre de particules à l'instant initial et N(t) à l'instant t. La représentation des degrés d'avancement dans les deux cas d'expériences est effectuée figure 13. On constate que dans le cas de la conductivité le degré d'avancement varie sensiblement plus que dans le cas de l'expérience réalisée à partir de la phototrode. Le tableau suivant réunit quelques valeurs de nombres de particules et degrés d'avancement à différentes valeurs du temps.

	Conductivité				Phototrode			
t(min)	0	1	3	9	0	1	3	9
N(x 10^{11})	12	5,25	1	0,04	0,96	0,84	0,74	0,68
α	0	0,56	0,91	0,99	0	0,12	0,23	0,30

L'évolution du processus d'agglomération apparaît plus rapide dans le cas de l'expérience conductimétrique. En outre, le nombre de particules, initialement plus important, apparaît moins élevé en fin d'expérience. Cette constation semble confirmer une remarque effectuée par certains auteurs selon laquelle le processus d'agglomération est favorisé lorsqu'il y a changement de phase, c'est à dire lorsque le système est hors d'état d'équilibre [25,32]. On peut également supposer que la concentration en agglomérats de taille importante (cf : *A-c)* est plus élevée dans le cas de l'expérience de conductimétrie (masse initiale 500 mg) que dans le cas de l'expérience de phototrode (masse initiale 50 mg). Ce facteur, que nous avons considéré constant est donc susceptible de favoriser la cinétique du processus dans le cas de l'expérience conductimétrique (Remarquons que pour cette expérience, le coefficient cinétique est plus élevé que dans le cas des résultats obtenus par phototrode).

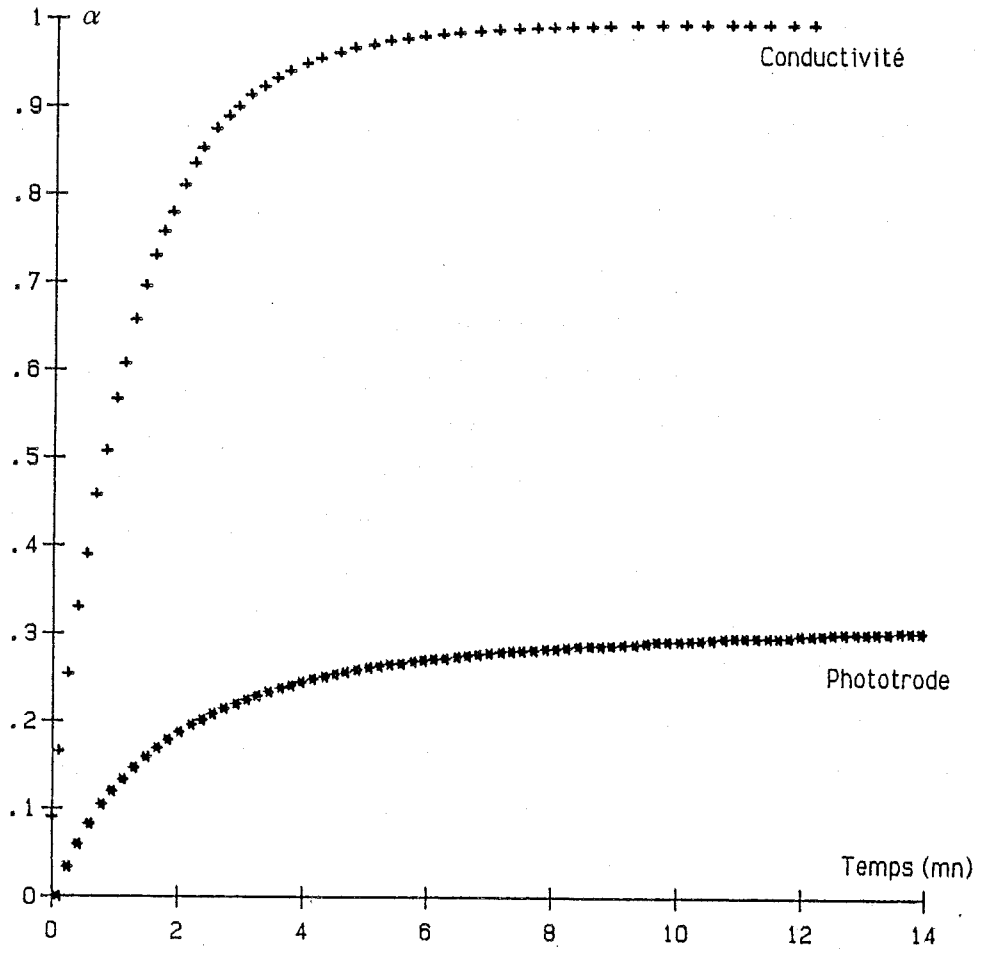


FIGURE 13

Evolution du degré d'avancement pour les expériences de conductivité et phototrode

c) Influence de la taille des particules

Une étude identique a été effectuée à l'aide d'un échantillon de sulfate de potassium, broyé 1 minute au broyeur planétaire. La mesure de sa surface spécifique par méthode B.E.T. avec adsorption de Krypton indique une valeur de 0,46 m^2/g. La relation (13) permet alors de déterminer le rayon moyen de l'échantillon, soit :

$$r = 2,44\ \mu m$$

En tenant compte de l'expression (11), on obtient :

$$\exp\frac{2v\gamma}{rRT} = 1,002$$

soit $C(t=o)=82,46\ \Omega^{-1}.cm^{-2}.cm$, valeur peu différente de $82,4\Omega^{-1}.cm^{-2}.cm$, correspondant à la saturation de la solution. Une telle différence ne peut être significative d'un phénomène de sursaturation. On constate, en effet, expérimentalement, que la valeur de la conductivité ne varie pas après dispersion par ultrasons de l'échantillon (quelle que soit sa masse) au sein de la solution, celle-ci demeurant à l'état de saturation. Le signal représentant l'obscurcissement de la solution, délivré par la photrode, évolue de façon identique à celle précédemment décrite dans le cas d'un échantillon dont les particules ont une taille moyenne de 0,36 μm, en présentant cependant une amplitude de variation plus faible(à masse dispersée identique). Ces expériences à différentes tailles de particules soulignent le comportement particulier des grains de très petite taille, dont l'influence sur l'état d'équilibre thermodynamique d'un système, donc son évolution, est déterminante.

Une remarque importante concerne l'histoire des fines particules après leur broyage. La durée de stockage, sous atmosphère sèche, des produits broyés modifie leur comportement lorsqu'ils sont dispersés en solution. Une période de stockage d'une dizaine de jours permet de constater que le phénomène de sursaturation disparaît lorsque l'on effectue la dispersion d'un échantillon, broyé finement, en solution.

III-C-2-4) Etude de la cinétique d'agglomération par granulométrie ***laser.***

Les conditions expérimentales optimales, en granulométrie-laser, ne permettent pas de variation sensible de la quantité de matière soumise à l'étude.

D'autre part, sur l'appareillage utilisé, la détermination de la répartition granulométrique est limitée aux tailles supérieures à 2 μm. Pour les particules de taille inférieure, le système indique leur pourcentage en masse cumulé. Les conditions hydrodynamiques étant différentes entre réacteur de conductivité et phototrode, nous ne tenterons pas de comparaison quantitative entre les résultats obtenus sur ces appareillages.

La capacité de la cellule est de 16 ml ; on y ajoute 30 mg de l'échantillon ayant servi à l'étude précédente que l'on disperse sous l'action d'ultrasons dans une solution thermorégulée à 20°C soumise à une agitation magnétique. Les spectres granulométriques représentés figure 14 exposent l'état de la distribution en particules à différentes échéances de temps. On constate sur le premier spectre, représentant la distribution à l'instant initial (quelques secondes après cessation des ultrasons), l'existence d'une fraction granulométrique constituée de particules ou agrégats non dispersés de plusieurs microns à quelques dizaines de microns (1,9 μm à 53,5 μm). Les pourcentages en masse des particules situées dans cet intervalle granulométrique représentent 62,3% de la masse totale en particules. La tranche granulométrique de taille inférieure à 1,9μm détermine la cumulation de l'ensemble des particules dont le diamètre est inférieur à cette valeur et représente donc 37,7% de l'ensemble de la masse totale. En nombre de particules, on obtient environ 10^3 fois plus de particules, soit 99,9% de l'ensemble des particules, en considérant la moyenne de taille à 0,36μm pour la tranche inférieure à 1,9μm. La figure 15 où l'évolution du pourcentage en masse en fonction du temps pour quelques tranches granulométriques est représentée, démontre que les pourcentages en masse des petites particules (inférieures à 7,9μm) diminuent en fonction du temps, de façon globalement continue. Les particules de taille supérieure à 10,1μm ont un pourcentage en masse faiblement croissant puis constant, ou très légèrement décroissant. La tranche 7,9 à 10,1μm présente une évolution similaire et détermine la transition entre tranches initialement croissantes et initialement décroissantes. Le rapport solide/solvant étant insuffisant pour que le phénomène de sursaturation, constaté en conductivité, apparaisse, on ne peut supposer qu'il y a croissance des particules. L'évolution de la phase solide s'effectue à la concentration de saturation, c'est à dire à l'état d'équilibre thermodynamique solide-solution.

Il est aisé de vérifier que les pourcentages en masse des tranches granulométriques varient dans le même sens que le nombre de particules se situant dans ces tranches, la masse totale étant constante. Ainsi, dans le cas de figure proposée, l'agglomération est dominante pour les particules inférieures à 7,9μm, ces particules disparaissant par association avec d'autres entités. Le modèle proposé à l'issue des expériences de conductivité et phototrode démontre que ces entités sont de taille plus importante, du fait de la faible variation de leur nombre au cours de l'évolution. Ainsi, à l'issue de l'expérience le nombre cumulé des particules de taille inférieure à 1,9μm (rayon moyen $\simeq$ 0,36 μm) représente 99% du nombre total de particules. Le processus de fractionnement, s'il existe, n'est pas aisément décelable. En effet, un tel processus ne peut être mis en évidence par granulométrie-laser que si le pourcentage en masse des tranches de plus grande taille baisse sans qu'apparaissent de nouvelles tranches granulométriques. Une étude théorique du seul processus d'agglomération démontre de plus que le nombre de particules d'une tranche granulométrique (proportionnel au pourcentage en masse, à masse totale constante), initialement croissant, diminue lentement au delà d'une valeur déterminée du temps tandis que de nouvelles tranches granulométriques apparaissent [39]. Le pourcentage en masse cumulée des particules de taille supérieure à 37,6 μm ne cessant d'augmenter, on considérera donc que le processus de fractionnement, s'il existe, est négligeable devant le processus d'agglomération. L'évolution du nombre total de particules en fonction du temps est effectuée figure 16. On constate une baisse continue du nombre de particules. Celle-ci s'atténue au delà d'un temps de 250 secondes environ. L'application de la loi (17) est effectuée figure 17. La corrélation est satisfaisante hormis le point expérimental déterminant l'instant initial. Le calcul de la pente indique une valeur :

$$K = 0,34 \text{ cm}^3/\text{s}$$

On peut estimer la valeur théorique à :

$$K_{th} = 0,56 \text{ cm}^3/\text{s}$$

La différence entre valeur théorique et expérimentale apparaît ici plus faible que celles constatées sur les précédents résultats. Les conditions hydrodynamiques différentes, moins efficaces dans le cas de l'agitation magnétique, sont susceptibles d'être à l'origine des différents ordres de grandeurs des valeurs expérimentales observées, le processus d'agglomération étant favorisé généralement par une forte agitation [23].

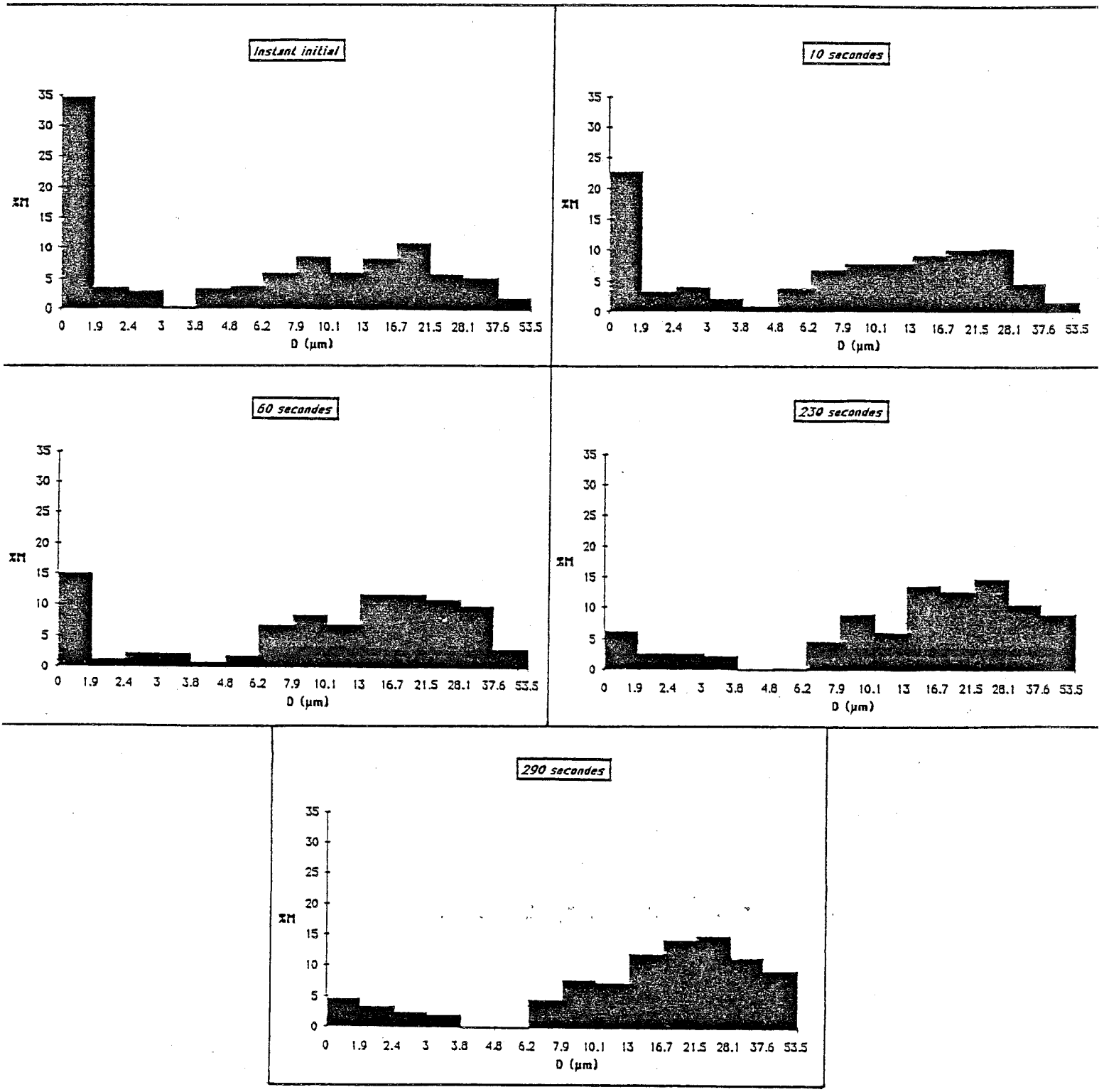


FIGURE 14

Spectres granulométriques à différentes valeurs du temps (masse initiale $1,72.10^{-4}$ mole)

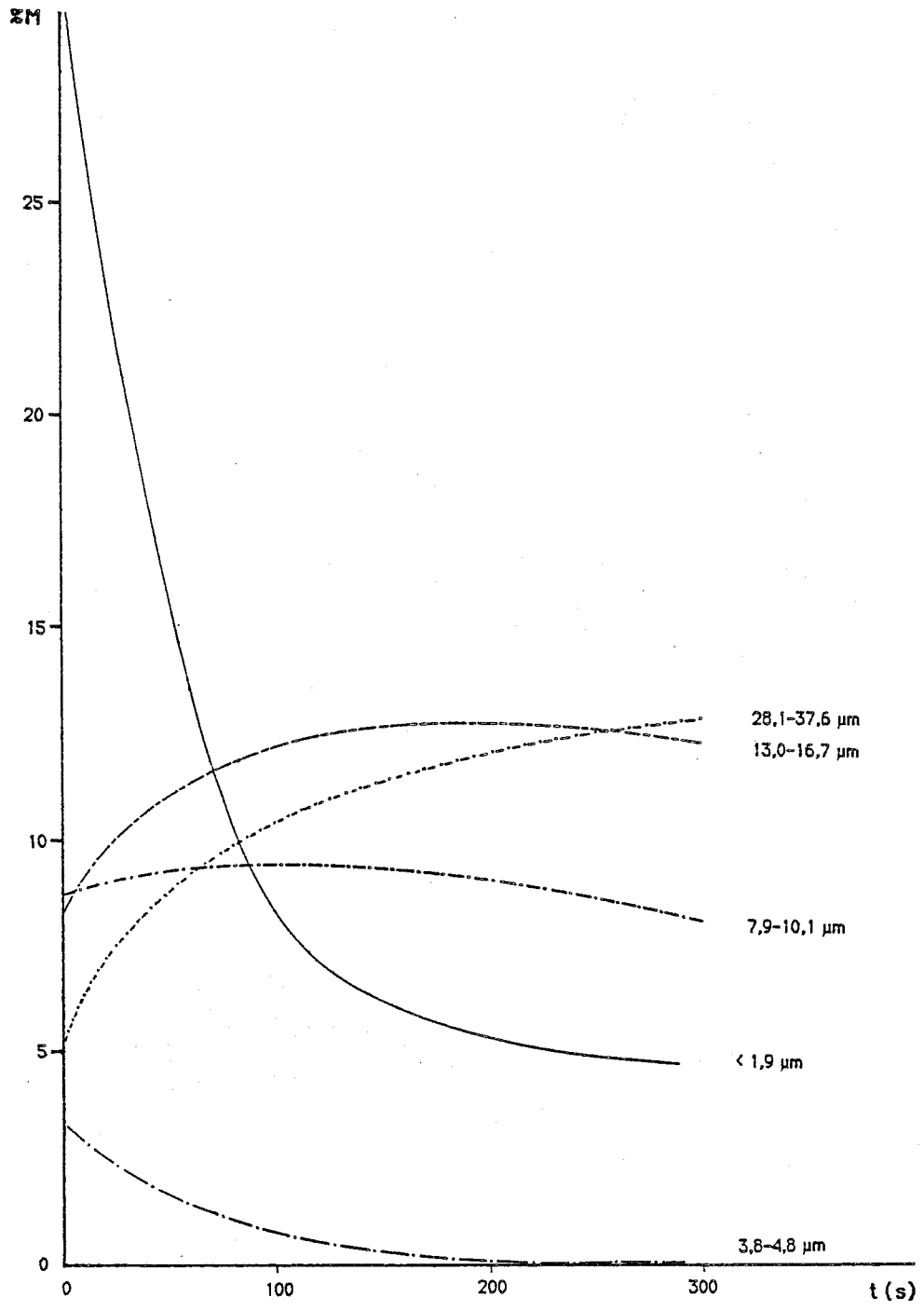


FIGURE 15

Evolution du pourcentage en masse de quelques tranches granulométriques (masse initiale: $1,72.10^{-4}$ mole)

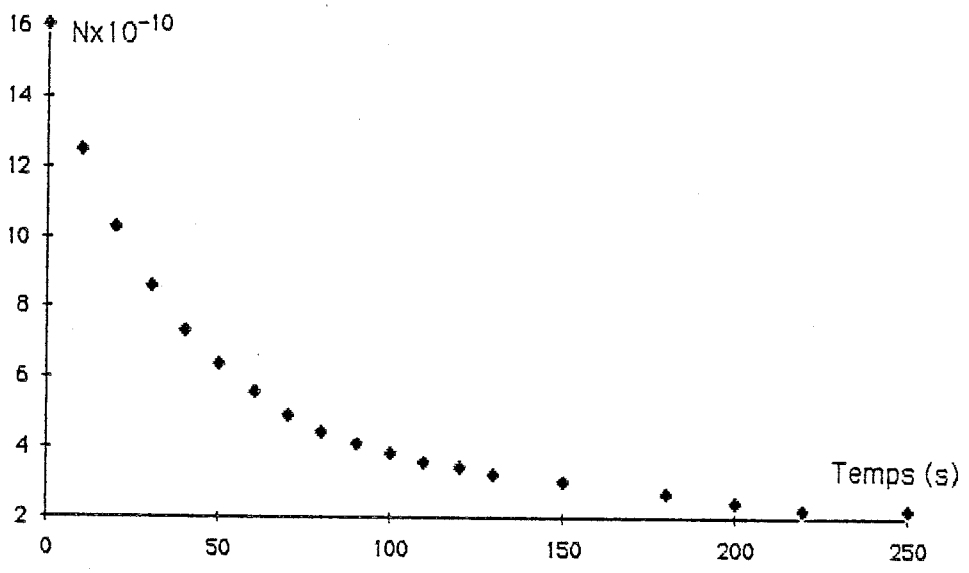


FIGURE 16

Evolution du nombre total de particules au cours du temps (masse initiale: 1,72.10^{-4} mole)

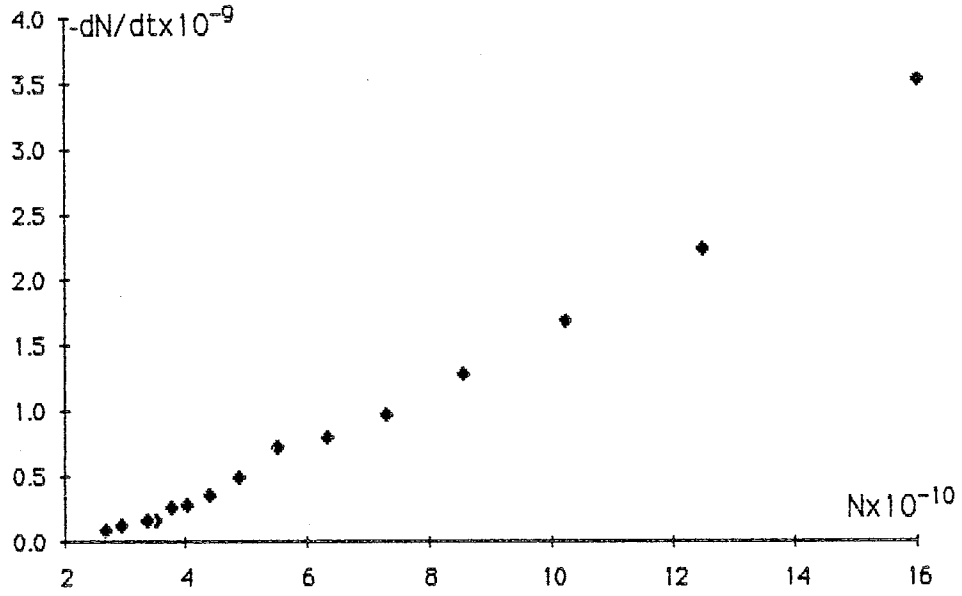


FIGURE 17

Application de la loi dN/dt=-KN aux résultats expérimentaux (masse initiale: $1,72.10^{-4}$ mole)

III-D) SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE D'AGGLOMERATION

La simulation de la cinétique d'agglomération est élaborée à partir des relations (9) et (11). En effet, en différenciant (9) et (11), on obtient :

$$dC = -2 \frac{V\gamma}{RT} \cdot \frac{C d\bar{r}}{\bar{r}^2}$$

et

$$\frac{4\Pi}{v} N \bar{r}^2 d\bar{r} + \frac{4}{3} \frac{\Pi}{v} \bar{r}^3 dN + V dC = 0$$

soit pour des faibles variations ΔC, Δr et ΔN de C, r et N :

$$\Delta C = -2 \frac{V\gamma}{RT} \frac{C}{\bar{r}^2} \Delta\bar{r} \qquad (19)$$

et

$$\frac{4\Pi}{v} N \bar{r}^2 \Delta\bar{r} + \frac{4}{3} \frac{\Pi}{v} \bar{r}^3 \Delta N + V\Delta C = 0 \qquad (20)$$

D'autre part, la loi (17) s'écrit également :

$$\Delta N = -KN\Delta t \qquad (21)$$

Le système d'équations (19), (20), (21) permet d'obtenir, connaissant les valeurs initiales de r, C et N, l'évolution de ces variables au cours du temps. La valeur du coefficient cinétique retenu pour les représentations théoriques est celle déterminée à l'issue de l'étude par granulométrie-laser, soit : K=0,34 cm^3/s ou K=0,02 s^{-1} pour un volume de 15 cm^3. La figure 18 expose les résultats expérimentaux et théoriques concernant l'évolution de la concentration et du nombre total de particules en fonction du temps. La corrélation apparaît satisfaisante. La figure 19 représente l'évolution du nombre de particules en fonction du temps, obtenue expérimentalement par phototrode et de façon théorique. Dans ce dernier cas, seule l'équation (21) est nécessaire à la simulation. Les cinétiques théorique et expérimentale sont sensiblement différentes. On constate cependant que la corrélation est améliorée pour une valeur de coefficient cinétique vingt fois plus faible.

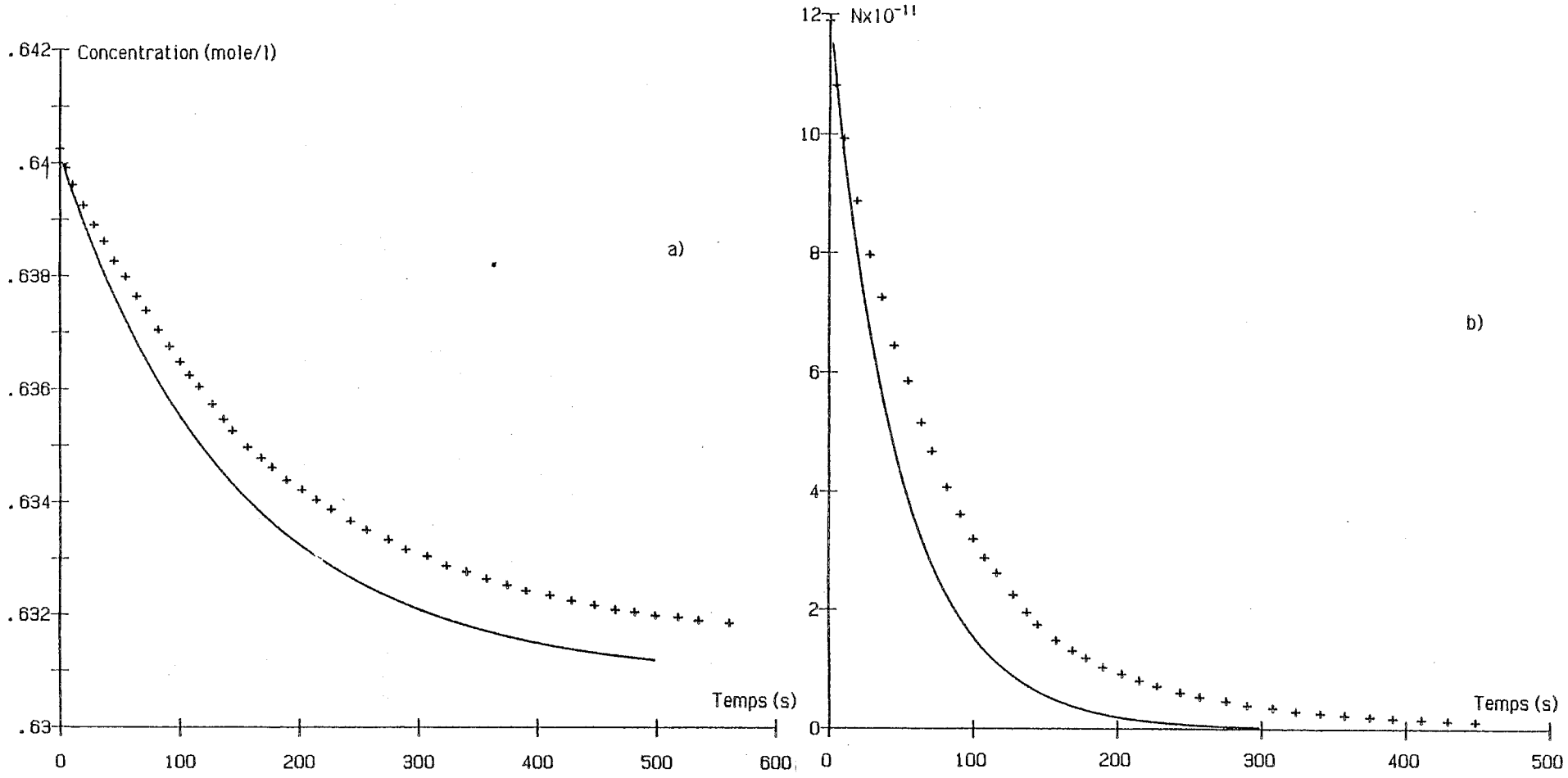


FIGURE 18

Simulation de l'évolution de la concentration de la solution (a) et du nombre total de particules (b). $K=0,02\ s^{-1}$.

_____ : théorique

+ + + : expérimentale

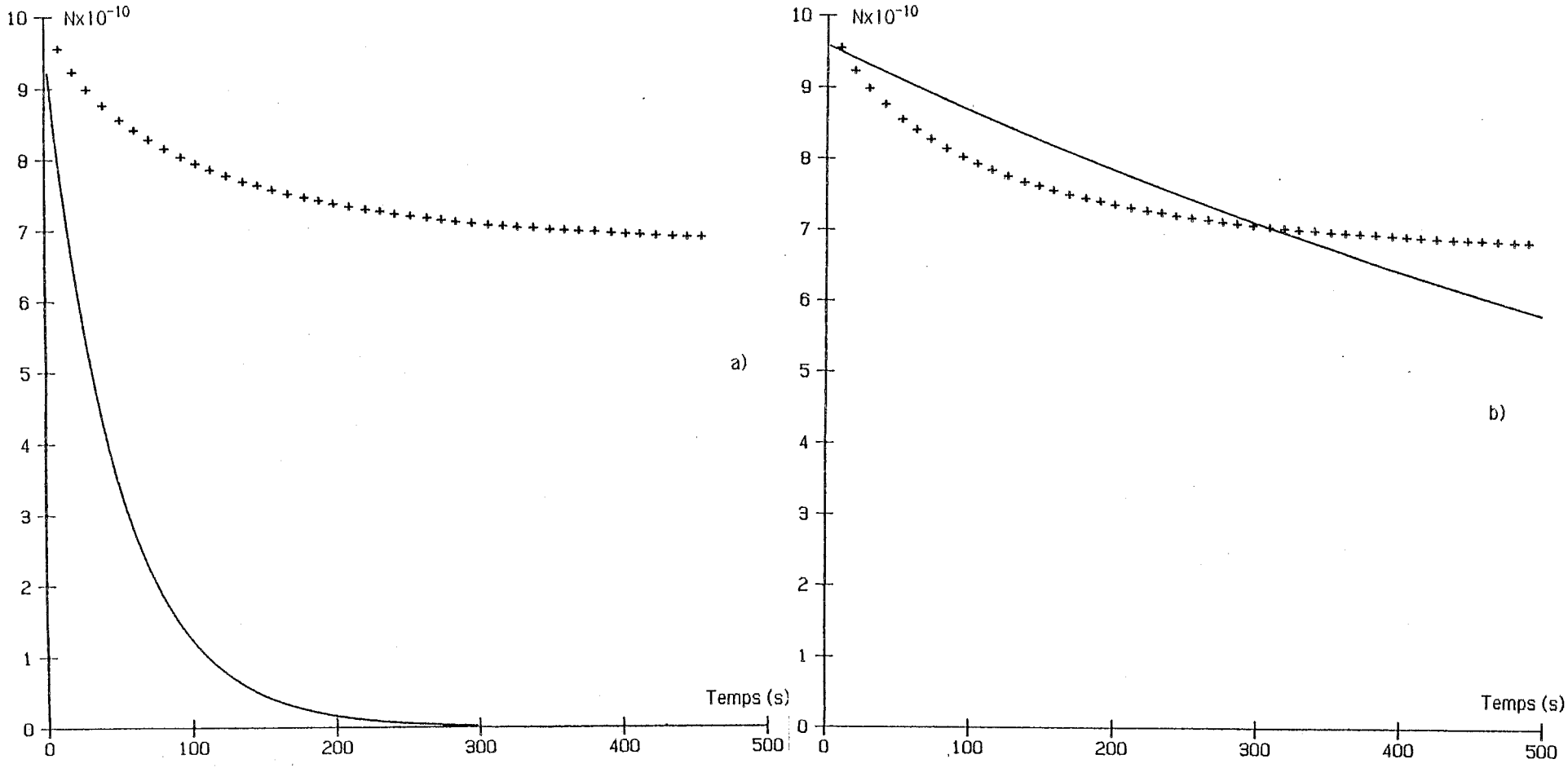


FIGURE 19

Simulation de l'évolution du nombre total de particules
a) $K=0,02\ s^{-1}$
b) $K=0,001\ s^{-1}$
_____ : théorique
+ + + : expérimentale

Physiquement, introduire un facteur multiplicatif inférieur à l'unité dans l'expression (21) équivaut à soustraire un facteur au deuxième membre de l'équation (21), facteur représentant la cinétique du processus du fractionnement des agglomérats. En effet, si l'on reformule l'expression (17) en y faisant intervenir un processus de fractionnement, on obtient en symbolisant la concentration totale en agglomérats par N_k :

$$\frac{dN}{dt} \cong KN - K'N_k \qquad (19)$$

où l'on a supposé que K', coefficient cinétique du processus de fractionnement est indépendant de la taille des agglomérats. La figure 5 permet d'évaluer la valeur du terme $K'N_k$ à partir de l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique linéaire, soit :

$$K'N_k \simeq 0,05.10^{11}\ s^{-1}$$

Nous avons constaté (cf : III-2-4) que la concentration en agglomérats N_k est faible ou très faible au cours de l'évolution du système. Ainsi, si l'on adopte, par exemple, $N_k = 10^{-3}N$,

on obtient pour $N = N_i = 12.10^{11}$ particules :

$$K' = 167\ cm^3/s \qquad (4,17\ s^{-1})$$

d'où : $K'N_k = 5.10^9\ s^{-1}$ $\qquad (KN_i = 8.10^{11}\ s^{-1})$

soit :

$$K'N_k < \frac{1}{100} KN_i$$

On constate donc que le processus de fractionnement est, ainsi que nous l'avions supposé, négligeable devant le processus d'agglomération. Celui-ci ne peut donc justifier des écarts entre représentations théoriques et expérimentales.

III-E) DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons exclu implicitement dans l'interprétation des résultats expérimentaux l'existence de toute croissance des particules à l'état individuel (monomère). En effet, les études concernant la cinétique de croissance du sulfate de potassium démontrent que celle-ci évolue sur des échelles de temps plus importantes que dans le cas du processus d'agglomération [39].

D'autre part, les spectres granulométriques présentent un ensemble de tranches granulométriques (3,8 à 6,2 μm) dont le pourcentage en masse est quasi nul au cours de l'évolution du système. Or, si les particules individuelles de petite taille évoluent selon un processus de croissance, celles-ci doivent transiter par les tranches granulométriques de diamètre immédiatement supérieur à leur taille, ce qui n'est pas le cas. Enfin, le processus de mûrissement ("Ostwald ripening") de la phase solide, ou dissolution des plus petites particules au profit de la croissance des plus grosses [40], [41] est également exclu, celui-ci n'intervenant que sur des échelles de temps importantes. Ces deux hypothèses permettent d'attribuer l'évolution du système au seul processus d'agglomération.

Le signal de conductivité a mis en évidence un phénomène de déplacement d'équilibre ou sursaturation dû à la présence de particules de petite taille. L'évolution de celui-ci est attribuée au processus d'agglomération entre particules élémentaires et agglomérats, non dissociés, de plus grande taille. La cinétique de ce processus est, de façon satisfaisante, déterminée par une loi du premier ordre en nombre de particules. Cependant les coefficients cinétiques expérimentaux et théoriques, déterminés par un mécanisme du type écoulement de cisaillement, diffèrent, ce qui traduit que l'origine du processus d'agglomération n'est pas due exclusivement au mécanisme de déplacement proposé. Le signal de phototrode permet d'obtenir l'évolution du nombre de particules en solution, en supposant cependant la constance de la taille des particules. Une étude du signal de phototrode à différents rayons de particules, en nombre constant, démontre que le signal varie faiblement en fonction du rayon, selon une loi linéaire, ce qui justifie l'approximation effectuée. L'étude des degrés d'avancement détermine que la variation relative du nombre de particules est plus élevée dans le cas de la conductivité que dans le cas du signal de phototrode, confirmant ainsi certains travaux expérimentaux où le processus d'agglomération semble sensiblement plus élevé lorsque le système est hors d'équilibre. Enfin, l'étude de l'évolution de la phase solide par granulométrie-laser a permis de confirmer le modèle proposé et à justifier les approximations effectuées. Les résultats obtenus sur cet appareillage sont identiques dans leur évolution globale, aux résultats théoriques concernant l'étude du processus d'agglomération [13].

Les résultats numériques obtenus par simulation démontrent dans certains cas que les valeurs expérimentales des coefficients cinétiques sont élevées, la corrélation devenant satisfaisante pour certaines valeurs de ceux-ci.

L'analyse de l'influence du processus d'agglomération dans les systèmes nettement hors d'équilibre, où la croissance des particules individuelles n'est plus négligeable, constitue l'étape ultérieure de la présente étude.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. FLETCHER, A. SMITH
Electrochimica Acta, vol. 25, 1019, (1980)

[2] D. K. W. SMITH, J. A. KITCHENER
Chem. Eng. Sci., n°12, 1631, (1978)

[3] A. L. WEBRE
The International Sugar Journal, 55, 6, (1953)

[4] A. MARUSCAK, C. G. J. BAKER, M. A. BERGOUGNOU
Can. J. Chem. Eng, 49, 742, (1971)

[5] W. STUMM
Environ. Sci. Technol., 11, 1066, (1977)

[6] H. R. PRUPPACHER, J. D. KLETT
Microphysics of clouds, D. Reidel pub. Company, Dordrecht, Holland, (1978)

[7] J. Y. PARK, L. M. BLAIR
Chem. Eng. Sci., 30, 1057, (1975)

[8] C. A. COULALOGLOU, L. L. TAVLARIDES
AICHE J., 22, 289, (1976)

[9] M. B. SHAH
Ph. D. Thesis, University of London, (1980)

[10] M. V. VON SMOLUCHOWSKI
Physik Chem., 92, 129, (1917)

[11] K. W. LEE
J. of Colloïd Interface Sci., 92, 315, (1983)

[12] A. A. LUSHNIKOV
J. of Colloïd Interface Sci., 45, 549, (1973)

[13] M. KAHLWEIT
Physical Chemistry and advanced treatise, vol VII, H. Eyring, New-York, (1975)

[14] H. M. HULBURT, S. KATZ
Chem. Eng. Sci., 19, 655 (1964)

[15] D. RANDOLPH, M. A. LARSON
"Theory of particulate processes", Academic press, New-York, (1971)

[16] K. W. LEE, H. CHEN
Aerosol Sci. Technol., 3, 327 (1984)

[17] D. L. SWIFT, S. K. FRIEDLANDER
J. Colloïd Sci., 19, 621 (1964)

[18] K. W. LEE, H. CHEN, J. A. GIESEKE
Aerosol Sci. Technol., 3, 53 (1984)

[19] K. J. VALENTAS, O. BILOUS, N. R. ADMUNSON
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 271 (1966)

[20] K. J. VALENTAS, N. R. ADMUNSON
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 633 (1966)

[21] A. SOVOVA, J. PROCHAZKA
Chem. Eng. Sci., 36, 163 (1981)

[22] R. SHINNAR
J. Fluid Mech., 31, 365 (1961)

[23] W. J. HOWARTH
Chem. Eng. Sci., 19, 33 (1964)

[24] G. D. PARFITT
"Dispersion of powders in Liquids",
2nd ed. Applied Sci. pub. London, (1973)

[25] H. SOVOVA
Chem. Eng. Sci., 36, 1567, (1981)

[26] C. A. COULALOGLOU, L. L. TAVLARIDES
Chem. Eng. Sci., 32, 1289, (1977)

[27] I. RIETEMA
Advances in Chem. Eng. Sci., 5, 237, (1964)

[28] W. STUMM, J. J. MORGAN
"Aquatic Chemistry", John Wiley and sons, New-York, (1981)

[29] J. Y. PARK, L. M. BLAIR
Chem. Eng. Sci., 30, 1057, (1975)

[30] R. K. BAJPAI, D. RAMKRISHNA
Chem. Eng. Sci., 31, 913 (1976)

[31] C. G. J. BAKER, M. A. BERGOUGNOU
Can. J. Chem. Eng., 52, 246, (1974)

[32] A. HALFON, S. KALIAGUINE
Can. J. Chem. Eng., 54, 168, (1976)

[33] N. KUBOTA, J. W. MULLIN
J. of Crystal Growth, 66, 676, (1984)

[34] C. MOLLER
Sugar, 49, (1954)

[35] E. F. WAHL, C. G. J. BAKER
Can. J. Chem. Eng., 49, 742, (1971)

[36] M. C. Van der LEEDEN, G. M. Van ROSMALEN
"Industrial Crystallization 84" S. J. Jancic, E. J. de Jong, Elsevier Sci. Pub. B. V., Amsterdam, (1984)

[37] P. GOHAR, M. COURNIL
Materials Chemistry and Physics 14(5), 427, (1986)

[38] A. E. NIELSEN, O. SOHNEL
J. of Crystal Growth, 11, 233-242, (1971)

[39] J. W. MULLIN, C. GASKA
J. Chem. Eng. Data, 18, 217, (1973)

[40] M. KAHLWEIT
Advances in Colloïd and Interface Science, 5, 1-35, (1975)

[41] L. B. BRAKALOV
Chem. Eng. Sci., 40, 305, (1985)

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION CINETIQUE DU PROCESSUS DE GERMINATION SECONDAIRE.

INTRODUCTION

La germination d'un solide cristallin au sein d'un liquide sursaturé est la conséquence de différents processus. On distingue, en effet, la germination homogène primaire ou spontanée, en l'absence d'interface solide (particules étrangères....) favorisant le processus, la germination hétérogène primaire où la présence d'une interface solide facilite le processus et la germination secondaire, par essence hétérogène, où le support solide est déterminé par la surface du cristal qui précipite [1]. Ce dernier processus intervenant de façon prépondérante dans la plupart des opérations industrielles de cristallisation menées à partir de cristalliseurs continus ou discontinus [2], a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Celles-ci mettent en évidence l'influence déterminante de la sursaturation, de la densité de cristaux en suspension, de la vitesse d'agitation ; la cinétique du processus étant exprimée d'une façon empirique en fonction de ces paramètres [3]. Ainsi, une formalisation cinétique par étapes élémentaires, susceptible d'exprimer le mécanisme de la germination secondaire, reste à faire.

IV-A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

IV-A-1) -Les différents mécanismes de germination secondaire

Le processus de germination secondaire n'est cependant pas inhérent à l'existence d'un seul mécanisme. En effet, les auteurs distinguent communément quatre principales causes à l'origine de l'apparition de germes secondaires :

- Le détachement de microcristaux ou d'irrégularités cristallines solidaires de la surface des cristaux d'ensemencement lorsque ceux-ci sont introduits dans la solution sursaturée [4].

- Le fractionnement des cristaux, conséquence des collisions interparticulaires ou des chocs particules-agitateur, particules-parois du réacteur. Le fractionnement peut concerner également une entité constituée de cristaux initialement agglomérés ou polycristallins qui se séparent en solution [5].

- L'existence d'un gradient de concentration en impuretés entre la surface du cristal et la solution. Ce mécanisme de germination secondaire est déduit de l'observation expérimentale selon laquelle une faible concentration en impuretés suffit à inhiber la germination hétérogène primaire du composé. L'existence d'un gradient de concentration en impuretés, croissant dans le sens cristal-solution, favorise donc le processus de germination homogène au voisinage de la surface des cristaux, du fait de la plus faible concentration en impuretés en ce lieu [6].

- La formation de germes secondaires bidimensionnels qui se détachent de la surface des cristaux sous l'effet des forces de frottement à l'interface fluide-cristal. La germination bidimensionnelle est thermodynamiquement plus aisée que le processus de germination tridimensionnelle et la surface des cristaux d'ensemencement constitue un support privilégié favorisant ce type de germination. Un embryon (germe sous-critique) peut s'y absorber, croître et se détacher au delà d'une taille critique déterminée, par exemple, par le couple de paramètres (sursaturation, vitesse d'agitation). On assiste donc à un processus de type auto-catalytique. D'autre part les germes bidimensionnels non détachés contribuent à la croissance du cristal ; il y a donc compétition entre croissance et germination secondaire. Les observations de certains auteurs [7] confirment cette hypothèse.

IV-A-2)-Paramètres d'action

En général, dans le cadre des opérations industrielles de cristallisation, l'ensemble des mécanismes coexistent. Certains sont cependant plus sensibles à des paramètres particuliers tels que la concentration en impuretés, la morphologie et le nombre de cristaux d'ensemencement, la sursaturation, la vitesse d'agitation, l'histoire de la solution, ... L'influence de ce dernier paramètre est démontrée dans le cas de la germination primaire [8]. Ainsi dans le cas des mécanismes de germination secondaire par processus autocatalytiques, les paramètres d'action seront plus particulièrement la sursaturation, l'histoire de la solution, la morphologie et le nombre de cristaux d'ensemencement [9,10]. Les autres mécanismes sont plus particulièrement sensibles à la vitesse d'agitation, la concentration en impuretés, l'état de surface des cristaux d'ensemencement. Certains auteurs observent cependant que certaines valeurs des paramètres cités favorisent un mécanisme particulier, alors que d'autres valeurs des mêmes paramètres engendrent un processus de germination secondaire différent [10,11].

La vitesse d'agitation est certainement le paramètre dont l'influence est la plus connue, du moins pour les réacteurs discontinus, fermés. L'effet de ce paramètre sur le processus de germination secondaire est en effet, dans la plupart des cas, important. Le choix de la valeur de la vitesse d'agitation a une influence non seulement sur le mécanisme du processus, mais également sur l'homogénéité du système soumis à l'étude. La littérature et l'expérience démontrent qu'une trop faible valeur entraine la sédimentation des plus gros cristaux, donc une inhomogénéité spatiale de la suspension ayant pour conséquence une modification des régimes cinétiques de transfert de matière cristal-solution [11]. Son influence sur le mécanisme de germination secondaire par fractionnement est largement démontrée [10]. Un tel processus étant déclenché par les chocs particules-particules ou particules-élément du réacteur, on conçoit aisément que la probabilité des collisions efficaces est d'autant plus élevée que l'énergie cinétique des particules est importante. Le qualificatif "efficace" signifie que certaines études ont mis en évidence l'existence d'une valeur critique d'agitation en deçà de laquelle la germination secondaire est négligeable et au delà de laquelle la vitesse du processus est élevée. Celle-ci est également influencée par le caractère plus ou moins inélastique des collisions, propriété dépendant de la nature des éléments du réacteur. Une grande dureté des éléments favorise l'efficacité des chocs [10,12]. Certains auteurs ont quantifié l'influence de l'énergie de contact et obtiennent les expressions suivantes [11].

- Chocs cristal-cristal $N = k_1 A(\alpha-1)E$
- Chocs cristal-élément du réacteur $N = k_2 A^{1/2}(\alpha-1)E$

où N est le nombre de cristaux créés par collision, A, l'aire de contact, E, l'énergie de contact, k_1 et k_2 constantes, α rapport C/C_S où C est la concentration de la solution et C_S la concentration à saturation.

La vitesse d'agitation a également une action sur la germination secondaire par processus catalytique. Le mécanisme à l'origine de la multiplication des cristaux est différent du précédent ; les données expérimentales concernant celui-ci sont peu nombreuses. La naissance d'un germe secondaire s'effectue, dans ce cas, par l'intermédiaire d'un cristal "source". Dans le cas de l'hypothèse d'une germination bidimensionnelle, par succession d'étapes élémentaires que nous développerons plus loin, l'on conçoit aisément qu'un germe ou excroissance, situé à la surface du cristal, est susceptible de s'en détacher dans certaines conditions, c'est à dire lorsque les paramètres influençant cette séparation possèdent les valeurs requises.

La vitesse d'agitation qui détermine la vélocité relative cristal-solution est l'un de ces paramètres. Certains auteurs [9] ont cependant imaginé un processus catalytique différent par sa nature, de la germination bidimensionnelle. Leur théorie repose sur l'existence en solution d'embryons ou de germes "désactivés". La présence d'un cristal permet la "réactivation" de ces particules, c'est à dire la possibilité pour celles-ci d'acquérir les propriétés d'un germe secondaire. Cette activation semble plus efficace lorsque la vitesse d'agitation est faible, l'interaction cristal-particule "désactivée" existe dans ce cas, d'une façon insuffisante pour lier celle-ci à la surface du cristal, mais suffisante pour la transformer en particule "active". L'existence d'embryons en solution (agrégats d'ions) par exemple, est démontrée [13, 14] et l'étude de l'influence de l'histoire de la solution met en évidence le rôle déterminant que joue ce paramètre sur l'évolution du système au cours du processus de germination-croissance [15].

L'état de surface des cristaux d'ensemencement constitue également un paramètre important. Naturellement, son influence ne concerne que les germes secondaires de première génération, c'est à dire les premiers cristaux secondaires issus des cristaux d'ensemencement. A l'échelle macroscopique, la surface d'un cristal apparait lisse et sans défaut, mais en réalité, celle-ci est constituée par un certain nombre d'irrégularités (marches, trous, germes bidimensionnels,...). Certaines irrégularités peuvent être de nature extrinsèque, des poussières atmosphériques, par exemple, dont la concentration à la surface des cristaux dépend de leur histoire. Lors de l'introduction de tels cristaux en solution, ces irrégularités sont susceptibles de s'en détacher et de favoriser la germination secondaire. Certains auteurs ont démontré expérimentalement que des cristaux ayant subi un traitement de nature à développer la rugosité de leur surface donnent initialement naissance à un grand nombre de germes secondaires [16]. Si l'on fait subir à de tels cristaux une préparation particulière ayant pour but d'éliminer, du moins partiellement, de leur surface ces irrégularités, par exemple par une série de cycles de dissolution partielle-croissance partielle, l'on constate que ceux-ci produisent un nombre nettement plus faible de cristaux secondaires. L'état de surface des cristaux dépend non seulement de leur histoire, mais également de certains paramètres du système tels que la sursaturation, la présence d'impuretés, la température. Cet état de surface semble également dépendre de la solubilité du produit considéré. Cans ce dernier cas, cet état de surface est caractérisé par un facteur α, dénommé "facteur entropique de surface" dont l'expression est :

$$\alpha = \tfrac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \tfrac{1}{2}\,\Phi_{sf}$$

où Φ_{ss}, Φ_{ff}, Φ_{sf} représentent les énergies de liaison solide-solide, fluide-fluide, solide-fluide [17,1]. La valeur de α détermine la nature de l'interface ; ainsi pour $\alpha < 3$, l'interface est rugueux (ou a un profil accidenté) et la croissance cristalline est continue ; pour $3 < \alpha < 4$, celle-ci est relativement lisse et la croissance a lieu par germination bidimensionnelle; pour $\alpha < 4$, l'interface est lisse et la croissance s'effectue à partir de dislocations [18]. Il est d'autre part possible d'établir une corrélation liant la valeur de α et la solubilité du composé ; de faibles valeurs du facteur entropique correspondant ainsi à une solubilité élevée [19]. Il est établi expérimentalement que les produits à forte solubilité, donc à interface rugueuse, présentent une cinétique de germination secondaire sensible à la vitesse d'agitation [20,21]. Les composés à interface lisse ou très lisse, selon cette classification produiront donc préférentiellement des germes secondaires par germination bidimensionnelle (en l'absence d'autres mécanismes tels que le fractionnement, ...). Ce processus de germination secondaire nécessite cependant une valeur relativement élevée de la sursaturation. L'expérience démontre néanmoins que le mécanisme du processus n'apparait pas aussi clairement en corrélation avec les paramètres du système et les propriétés morphologiques des cristaux.

La sursaturation influence donc la germination secondaire, soit directement au niveau du mécanisme du processus (germination bidimensionnelle ou autres) soit indirectement au niveau de la survie des germes secondaires en solution. En effet, en fonction de la valeur de ce paramètre, un cristal secondaire est susceptible de croître ou de disparaître par dissolution totale. Cet effet est la conséquence de la loi d'Ostwald-Freundlich qui détermine un rayon d'équilibre cristal-solution correspondant à chaque valeur de la concentration

$$r_e = K/\log\frac{C}{C_s} \qquad (1)$$

où K est une constante homogène à une longueur, C la concentration de la solution, C_S la concentration à saturation. Ainsi un germe secondaire autonome possédant un rayon inférieur au rayon d'équilibre disparaitra, tandis qu'une valeur de rayon supérieure à r_e entraînera sa croissance. On constate selon l'expression ci-dessus que la valeur de r_e est une fonction fortement décroissante de la concentration de sursaturation C. La taille critique au delà de laquelle un germe secondaire peut survivre est donc d'autant plus faible que la sursaturation est élevée. Cette constatation théorique est donc susceptible d'expliquer le fait expérimental selon lequel la production de cristaux secondaires est d'autant plus élevée que la sursaturation est importante [21,22]. La sursaturation a d'autre part un effet marqué sur l'état de

surface des cristaux. En effet, parmi les processus concourant à la cristallogénèse, les processus d'adsorption et de diffusion superficielle interviennent de façon importante. Si ce dernier processus est lent vis à vis des autres, on conçoit aisément que l'apparition de structures tridimensionnelles par adsorption en multicouches d'unités de croissances est susceptible de se produire, ceci d'autant plus rapidement que la sursaturation est élevée [10]. Certaines études expérimentales démontrent ainsi que la rugosité de surface est une fonction croissante de la sursaturation [23].

Les propriétés des surfaces cristallines sont également fonction de la présence ou de l'absence d'impuretés ou additifs en solution. Ceux-ci peuvent être d'origine ionique ou organique et induisent des effets différents selon leur nature.

Si la germination secondaire dépend des caractéristiques de surface des cristaux en suspension, la présence de corps étrangers susceptibles de s'adsorber aura pour conséquence une modification de la cinétique du processus. Ainsi certaines expériences concernant la cristallisation de KNO_3 en présence de $CoCl_2$ démontrent que la présence de ce composé a pour conséquence une augmentation de la vitesse de croissance mais une diminution de la vitesse de germination secondaire [24]. Ces résultats confirment, pour le système étudié, que le processus de formation de cristaux secondaires dépend de l'état de surface du cristal. La présence d'impuretés ioniques adsorbées sur celle-ci inhibe la formation de germes bidimensionnels susceptibles de fournir les cristaux secondaires, mais favorise certains des processus élémentaires concourant à la croissance cristalline. L'effet d'additifs organiques est différent. Pour le système cité, les auteurs constatent que la présence de ceux-ci inhibe la croissance et favorise la multiplication de cristaux secondaires. La répartition granulométrique est donc constituée principalement de fines particules. Ces faits expérimentaux sont cependant relatifs au système soumis à l'étude et au type d'impuretés utilisées. Si les impuretés affectent les propriétés des surfaces cristallines, leur présence est susceptible de déterminer un mécanisme particulier de germination secondaire, exposé succinctement plus haut. Leur influence sur la cinétique de précipitation intervient donc à différents niveaux, dont la compréhension constitue actuellement l'objet de nombreuses études.

L'aire de surface et la taille des cristaux d'ensemencement constituent également des paramètres importants. Ainsi l'expérimentation met en évidence le fait que pour deux échantillons de même masse, constitués de particules

monocristallines, celui possédant la plus faible aire de surface induit la formation d'un plus grand nombre de germes secondaires [11]. La masse étant identique dans les deux cas, les cristaux sont donc de taille plus élevée dans le cas de l'échantillon de faible surface. La conséquence de cette observation est que les plus gros cristaux produisent plus favorablement des germes secondaires. Des expériences effectuées sur le système sulfate d'ammonium-eau aboutissant à des remarques intéressantes. En effet, les auteurs observent pour une sursaturation de 2°C (sursaturation par refroidissement) qu'une faible quantité de cristaux d'ensemencement induit une production abondante de cristaux secondaires possédant une large répartition granulométrique (67% des cristaux ont une taille inférieure à la taille initiale des cristaux d'ensemencement), tandis que pour une quantité plus importante, le nombre de germes secondaires est nettement plus faible et leur distribution granulométrique étroite présente une négligeable quantité de cristaux dont la taille est inférieure à la taille initiale des germes d'ensemencement [2]. La germination secondaire est donc réduite par accroissement de la surface globale offerte par les cristaux d'ensemencement. Ces fait expérimentaux peuvent être interprétés en tenant compte des cinétiques de croissance et germination secondaire. En effet, si le processus de croissance est le plus rapide, on conçoit aisément que la vitesse de germination secondaire est une fonction décroissante de l'aire de surface des cristaux d'ensemencement. Cette hypothèse est cependant relative à certaines valeurs des paramètres du système. En effet, les mécanismes de la croissance et de la germination secondaire dépendent de la valeur de la sursaturation, de la vitesse d'agitation, de la concentration en impuretés, ... Ainsi lorsque la sursaturation croît, nous avons vu que la surface d'un cristal est susceptible d'acquérir une certaine rugosité, ce qui peut impliquer dans certaines conditions, une formation plus importante de germes secondaires (par exemple diminution de la taille critique déterminant la dissolution ou la croissance d'un cristal). La cinétique des processus est donc susceptible d'évoluer en fonction des conditions opératoires. Enfin, ces études font apparaître la notion de taille "critique" des cristaux d'ensemencement, taille en deça de laquelle un cristal ne peut produire de germes secondaires et au delà de laquelle cette production devient possible. Ceci peut être dû à un effet stérique induit par une petite surface cristalline qui ne peut dans ce cas, produire de cristaux secondaires de taille supérieure à la taille critique déterminée par la sursaturation de la solution. Cette hypothèse permet d'interpréter les expériences selon lesquelles la production de germes secondaires a lieu sporadiquement durant les stades initiaux du processus [22]. Afin d'illustrer la relativité des résultats exposés, citons certaines études concernant la germination secondaire du sulfate

mixte d'aluminium et de potassium selon lesquelles le nombre de cristaux secondaires est une fonction linéaire croissante du nombre de cristaux d'ensemencement et de leur aire de surface, lorsque ceux-ci sont monodispersés et possèdent la même histoire [16].

L'histoire de la solution est un paramètre généralement négligé. Des expériences menées sur la germination secondaire du sulfate de magnésium démontrent qu'après filtration de la solution initiale et surchauffe de celle-ci, le nombre de particules créés est nettement plus faible que dans le cas où ces traitements de la solution ne sont pas effectués [9]. Les auteurs en déduisent que certains corps en solution sont susceptibles d'être à l'origine du processus de germination secondaire de type catalytique. La surchauffe "désactiverait" ces corps et la présence de cristaux d'ensemencement les réactiverait.

Les paramètres décrits ont donc une influence dominante et certaines valeurs de ceux-ci sont susceptibles d'induire préférentiellement un mécanisme particulier de germination secondaire. En général, au cours d'une opération industrielle de cristallisation, les différents mécanismes envisagés coexistent. Une étude originale de SHIMIZU et autres [25] tente d'établir l'importance relative des différents mécanismes. Des cristaux de sulfate mixte d'aluminium et de potassium sont dopés au D_2O dans ce but. Leur montage expérimental permet d'étudier l'apparition de germes secondaires pour chacun des processus, ceci de façon indépendante. Ils observent que la présence de l'isotope est la plus importante au sein des cristaux secondaires dans le cas d'un processus de germination secondaire par microfractionnement des germes d'ensemencement. Les germes secondaires créés par détachement de microcristaux adhérents à la surface des cristaux d'ensemencement, lorsque ceux-ci sont introduits en solution, présentent une concentration en D_2O plus faible ; ceux créés par germination bidimensionnelle sont pratiquement exempts de cet isotope. Cette étude permet donc de constater que les processus de microfractionnement et détachement de microcristaux contribuent à l'apparition des germes secondaires. Cependant leur étude n'ayant pas pour but de comptabiliser le nombre de germes secondaires induits par chacun des processus, on ne peut en déduire l'importance relative des différents mécanismes. La plupart des études sont donc qualitatives ; elles ont pour but d'élucider quel mécanisme est à l'origine du processus de germination secondaire, ou semi-quantitatives, conséquence des multiples tentatives visant à prévoir les cinétiques du processus par les lois empiriques.

Celles-ci sont nombreuses et leurs expressions reflètent l'influence des paramètres susceptibles d'intervenir dans la cinétique du processus. Elles dépendent également du mécanisme originel. Ainsi, dans le cas d'une germination par microfractionnement de cristaux, conséquence de chocs interparticules ou particules-élément du réacteur, l'expression suivante formalise la vitesse de germination secondaire [3] :

$$v_{gs} = E_t \times N_1 \times N_2$$

où E_t est l'énergie, par unité de temps, transférée à un cristal par collision ;
N_1 le nombre de particules générées par unité d'énergie transférée ;
N_2 la fraction de particules destinées à devenir des germes.

E_t est fonction de la vitesse d'agitation, de la viscosité du fluide, de la dureté des éléments entrant en collision, de l'orientation de ces éléments au moment de la collision, ... ;
N_1 est fonction de l'état de surface des particules, de l'aire de surface de collision, de l'énergie de transfert E_t, ... ;
N_2 est fonction de la sursaturation, de la taille des particules secondaires.
Les fonctions N_1 et N_2 sont, dans les expressions cinétiques, remplacées en général par des facteurs représentant les paramètres d'action élevés à une certaine puissance.
La vitesse de germination secondaire peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$v_{gs} = k\ \eta\ M(\Delta C)^n$$

où k est une constante incluant l'inverse du nombre de puissance,
η est la puissance moyenne d'agitation par unité de masse de suspension,
M est la concentration massique en cristaux,
ΔC représente la différence concentration de la solution-concentration à saturation (appelée parfois sursaturation),
n puissance ou "ordre" de la germination secondaire.

D'autres formulations empiriques expriment la vitesse du processus en introduisant dans son expression la vitesse de croissance cristalline v_{cc}. On obtient ainsi :

$$v_{gs} = K\ N^h\ v_{cc}^i\ M^j$$

où K est un coefficient cinétique ; N la vitesse d'agitation ; h, i, j des paramètres empiriques. Ceux-ci sont déterminés à partir des courbes expérimentales et l'on observe fréquemment que :

$$0 \leqslant h \leqslant 8,\ 0 \leqslant i \leqslant 3 \text{ et } 0,4 \leqslant j \leqslant 2$$

L'étude expérimentale de la germination secondaire concernant le système sulfate d'ammonium-eau au sein d'un cristalliseur continu, fournit ainsi les valeurs suivantes [2] :

$$K = 1,04 \times 10^{-18},\ h = 7,84,\ i = 1,22,\ j = 0,98$$

Enfin, les données expérimentales concernant la germination secondaire du sulfate de potassium sont corrélées de façon satisfaisante par une loi du type :

$$v_{gs} = k \exp(k_1/T)\ s^i\ m_j^\ell\ R_e^n$$

où k est une constante cinétique, k_1 une constante, T la température, i, l, m des paramètres, s la sursaturation, m_j le $j^{ième}$ moment de la distribution granulométrique, R_e le nombre de Reynolds, représentant la vitesse d'agitation.

Les auteurs [20] obtiennent ainsi :

$$v_{gs} = \exp(-65,8)\ \exp(-5440/T)\ s^{0,56} m_4^{1,126} R_e^{5,78}$$

La plupart des résultats expérimentaux démontrent donc l'influence déterminante de la vitesse d'agitation.

Les mécanismes susceptibles d'intervenir dans le processus de germination secondaire ainsi que l'influence des divers paramètres d'action viennent d'être exposés. A travers la littérature, on rencontre certains modes opératoires originaux, établis dans le but de déterminer le ou les mécanismes à l'origine du processus, qui méritent que l'on s'y attarde.

IV-A-3) - Etudes expérimentales

Ainsi, la germination secondaire du sulfate de magnésium est étudiée en soumettant un cristal unique à une solution sursaturée [26]. La conception du système expérimental permet de déterminer la vélocité relative solution-cristal et élimine, par fixation du cristal, tous chocs le concernant. La solution en contact avec le cristal est ensuite transférée dans un bain contenant une solution secondaire de sursaturation élevée, ce qui permet la croissance des éventuels germes secondaires en vue de les comptabiliser. Les résultats démontrent que le nombre de cristaux secondaires formés est une fonction très sensible de la sursaturation. Pour une sursaturation inférieure à 3°C (température de saturation : 40°C) aucun cristal secondaire n'apparaît quel que soit la sursaturation du bain secondaire (celle-ci demeure, bien évidemment, inférieure à la valeur suscitant l'apparition de la germination homogène). Cette température "critique" en deçà de laquelle le processus est inexistant rappelle selon les auteurs le caractère métastable de la germination homogène.

Enfin, les résultats démontrent que la valeur de la sursaturation de la solution secondaire, nécessaire à l'apparition des cristaux, est une fonction décroissante de la sursaturation de la solution au sein de laquelle est immergé le cristal. Ce fait remarquable suggère que la taille des embryons secondaires obtenus, par les forces de frottement fluide-cristal, est une fonction croissante de la sursaturation de la solution primaire. Remarquable, car la théorie thermodynamique classique de la germination homogène (volumique) nous indique que la taille du germe critique est une fonction décroissante de la sursaturation. L'influence de la vélocité relative cristal-solution est également étudiée. L'expérience démontre qu'une diminution de celle-ci induit la formation d'embryons secondaires de plus petite taille. Les auteurs étudient également la germination secondaire du sulfate mixte d'aluminium et de potassium et observent que ce composé n'exhibe pas de comportement "critique". L'apparition de cristaux secondaires s'effectue, en effet, à des sursaturations faibles de la solution primaire (0,5°C).

Les composés tels que le sulfate de magnésium, le chlorate de sodium possèdent l'intéressante propriété d'exister sous deux formes énantiomorphes. Le type

de mécanisme à l'origine du processus de germination secondaire est obtenu en déterminant les propriétés dextogyre ou levogyre des cristaux en solution. Certains auteurs ont effectué une étude originale concernant la germination du sulfate de magnésium et caractérisent les propriétés optiques de la suspension cristalline par un facteur k représentant le rapport : nombre de cristaux dextogyre/nombre de cristaux levogyre [9]. Ainsi, la germination primaire induit l'existence d'un plus grand nombre de cristaux levogyres (k=0,17) ; il n'apparaît pas de corrélation directe entre k et la sursaturation. Des résultats différents sont cependant observés lorsque la solution légèrement sursaturée est ensemencée par les cristaux dextogyres. Le nombre de cristaux dextogyres apparaissant dépend de la sursaturation. Ainsi, le facteur k décroît considérablement lorsque la sursaturation augmente ; cependant à de très faibles valeurs de ce paramètre, k tend vers 1. D'autre part, la tendance à produire des cristaux de même nature décroît lorsque la vélocité relative cristal-solution augmente. Ce dernier fait infirme donc l'idée selon laquelle le nombre de cristaux issus de microfractures augmente lorsque croît la vitesse d'agitation (auquel cas, les cristaux seraient de même nature). Ces résultats démontrent donc que les mécanismes de germination secondaire de type catalytique influencent de façon dominante la vitesse du processus pour certains composés.

Des conclusions expérimentales différentes sont obtenues lorsque les études concernent le chlorate de sodium [6]. Lorsque le système est stagnant (pas d'agitation), la germination secondaire débute au delà d'une valeur critique de sursaturation (3°C). Au delà de cette valeur, 60% des particules secondaires ont même structure que les cristaux d'ensemencement (3 à 6°C). Pour des valeurs plus élevées de ce paramètre, tous les cristaux produits possèdent la même structure que les cristaux d'ensemencement. Dans ce dernier cas, la germination secondaire semble dûe à l'apparition de structures irrégulières (dendrites, par exemple) se développant sur la surface des cristaux. Or lorsque la germination homogène a lieu, des quantités égales de cristaux dextogyres et levogyres sont produites et d'autre part, le nombre de cristaux produits varie linéairement en fonction de la sursaturation. Les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité démontrent que si aux faibles vitesses d'agitation les résultats sont identiques aux précédents, ils diffèrent notablement aux vitesses élevées. Ainsi les auteurs constatent que l'ensemble des cristaux produits sont de même nature que les cristaux d'ensemencement. Enfin, la surface des cristaux ne semble pas présenter d'irrégularités ou excroissances au cours de l'expérience.

Ces résultats expérimentaux confirment que la germination secondaire est due d'une façon non négligeable à un processus de type catalytique, amorcé à la surface des cristaux (germination bidimensionnelle). L'effet de la vitesse d'agitation sur ce mécanisme est ambigue. En effet, celui-ci existe dans un système non agité ou faiblement agité et semble disparaitre dans les sytèmes fortement agités. Le détachement d'un germe secondaire de la surface cristalline serait donc une fonction peu sensible de la velocité relative cristal-solution, bien que ce dernier paramètre ait une influence sur la taille du cristal secondaire.

IV-B) ETUDE EXPERIMENTALE

IV-B-1) - Mode opératoire

Le sulfate de potassium a été choisi pour mener l'étude expérimentale. L'étude réalisée précédemment sur ce produit, concernant sa dissolution sous forme pulvérulente en milieux aqueux, expose les raisons de ce choix [27]. La solution saturée, exempte de cristaux, est préparée de façon suivante : On ajoute dans un volume connu d'eau déminéralisée, une quantité connue de l'échantillon pulvérulent, à température de 20°C. Après un temps suffisant pour amener la solution à saturation, (la cinétique de dissolution du produit est rapide), celle-ci est filtrée (filtres Sartorius Minisart) à 0,45 μm puis 0,20 μm. La solution ainsi obtenue est alors soumise à la température de 30 °C pendant une période de temps de 25 minutes, puis refroidie à 16 °C ou 13°C. La vitesse d'agitation est, en général, fixée à 500 t/min. La capacité du réacteur est de 40 ml et la régulation en température (température de surchauffe, température de sursaturation) est réalisée à l'aide de deux bains thermostatés. La période de refroidissement (température de surchauffe - température de sursaturation) est de 8 minutes environ. On vérifie que pour des sursaturations de 4°C et 7°C la solution est indéfiniment stable. L'ensemencement est réalisé par l'introduction dans la solution sursaturée d'une masse connue d'un échantillon de granulométrie connue.

Les techniques expérimentales permettant de déterminer l'évolution du système sont de deux natures. La première, la conductimétrie électrique (conductimètre TACUSSEL CD810) permet d'obtenir la concentration en soluté au sein de la solution, paramètre relatif à la phase liquide. La seconde, dont le principe repose sur l'affaiblissement de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant la solution, permet d'observer qualitativement l'évolution de la taille et du nombre de particules en solution (phototrode METTLER DP660).

IV-B-2) - Résultats expérimentaux

Les paramètres étudiés sont les suivants : effet de la sursaturation (4°C ou 7°C), la taille et le nombre de cristaux d'ensemencement (environ 500-800 µm ou fines particules issues du broyage du produit commercial), la vitesse d'agitation.

IV-B-2-1 - Influence de la sursaturation -

La sursaturation est donc créé par refroidissement à 16°C ou 13°C d'une solution saturée à 20°C, filtrée, surchauffée. Dans le premier cas, l'écart à la saturation est de 7g de K_2SO_4 par litre d'eau ; dans le second cas, elle est de 12,5g par litre d'eau. L'effet de ce paramètre sur la précipitation provoquée par les cristaux d'ensemencement de différentes surfaces spécifiques est représenté figures 1,2,3 et 4. On constate, de façon évidente, que la cinétique du processus est plus rapide, dans le cas d'une sursaturation de 7°C. Les courbes relatives au signal de conductivité démontrent, en effet, que les degrés d'avancement correspondant à 50% de la réaction de précipitation apparaissent à des échéances de temps plus faibles dans le cas d'une sursaturation de 7°C. Le tableau suivant expose les valeurs obtenues :

Echantillon		1 grain 500µm 800µm	5mg B5P	5mg 500µm 800µm
sursaturation	4°C	>1000		670
	7°C	330	60	300

Les valeurs indiquées dans le tableau sont exprimées en minutes. Le symbole B5P signifie que l'échantillon est obtenu à l'issue du broyage modéré du produit commercial, pendant 5 minutes (B5P, expérience à 7°C), au broyeur planétaire. Le degré d'avancement s'exprime de façon suivante :

$$\alpha = \frac{C_i - C}{C_i - C_s}$$

où C_i est la concentration initiale (110 g/l à 20°C) ; C la concentration de la solution à l'instant t et C_s la concentration de saturation à température finale (104 g/l à 16°C, 98,5 g/l à 13°C).

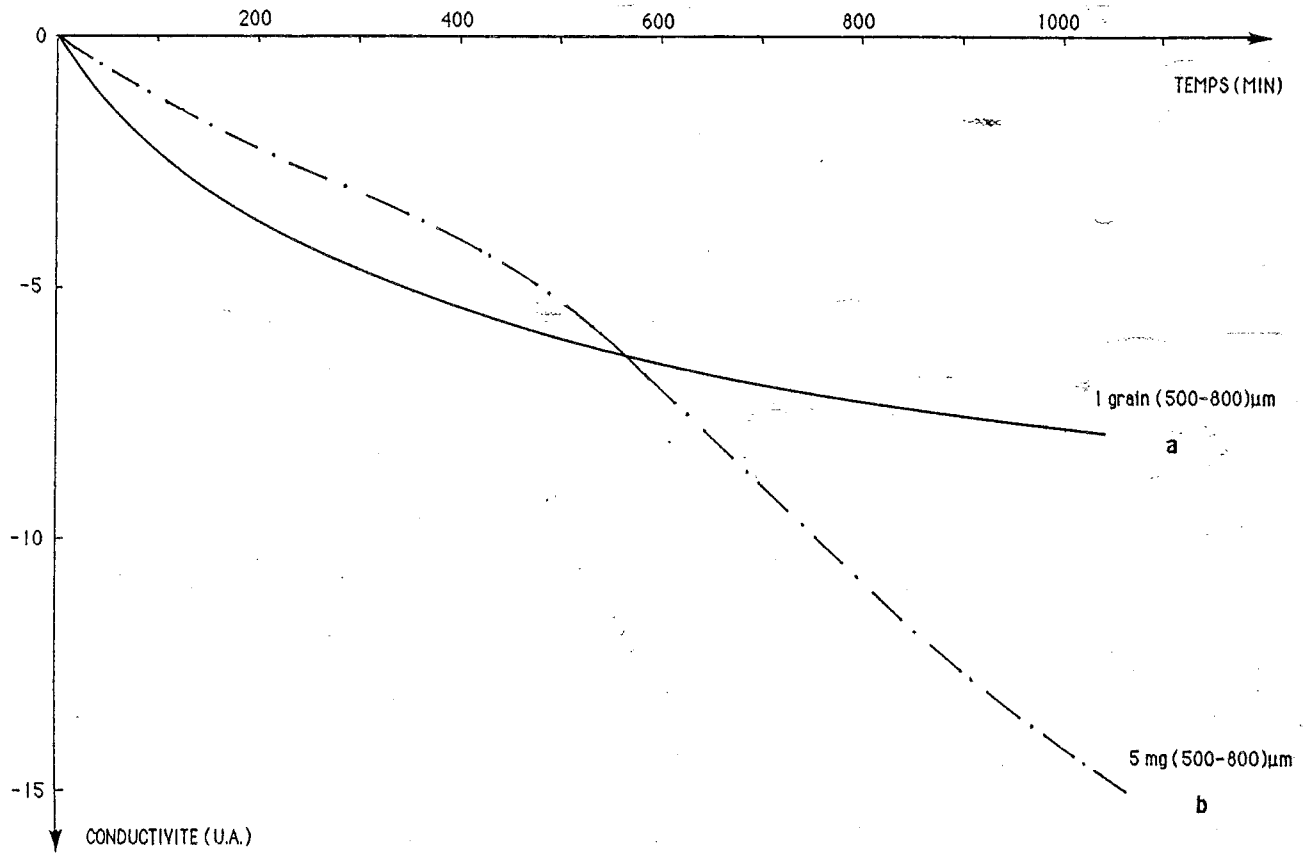


FIGURE 1

Evolution de la conductivité d'une solution sursaturée de 4°C (température de saturation: 20°C; température de sursaturation: 16°C) aprés ensemencement. Vitesse d'agitation: 500 t/min.

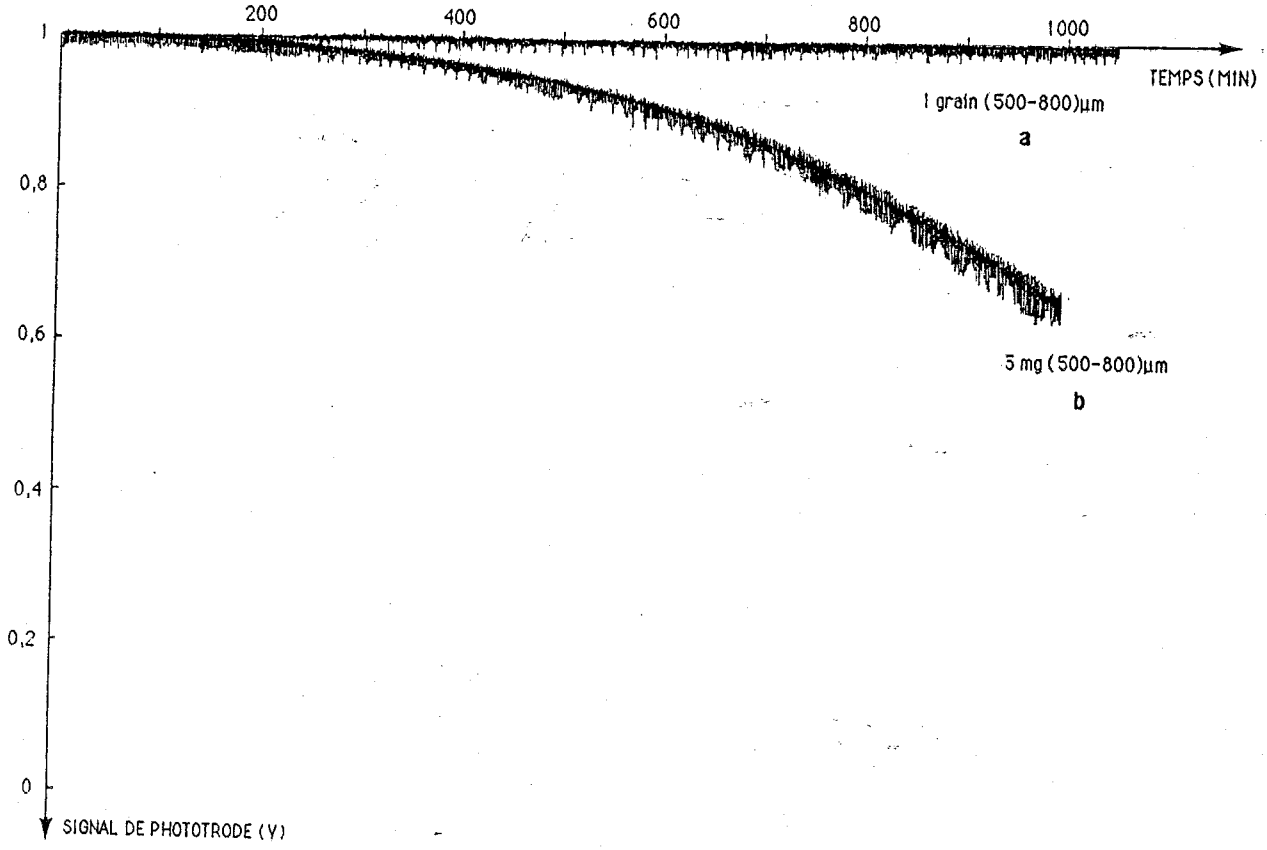


FIGURE 2

Evolution du signal de phototrode aprés ensemencement d'une solution sursaturée de 4°C.

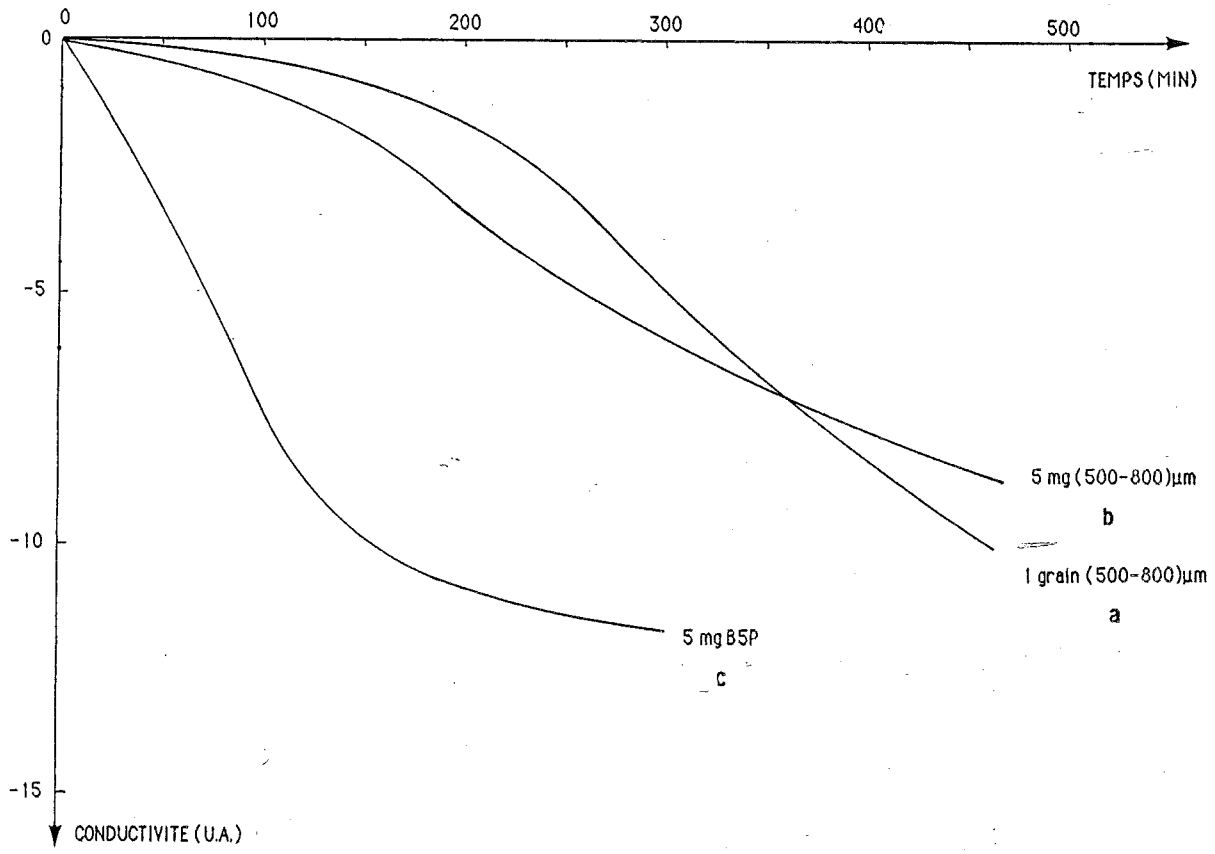


FIGURE 3

Evolution de la conductivité d'une solution sursaturée de 7°C (température de saturation: 20°C; température de sursaturation: 13°C) aprés ensemencement. Vitesse d'agitation: 500 t/min.

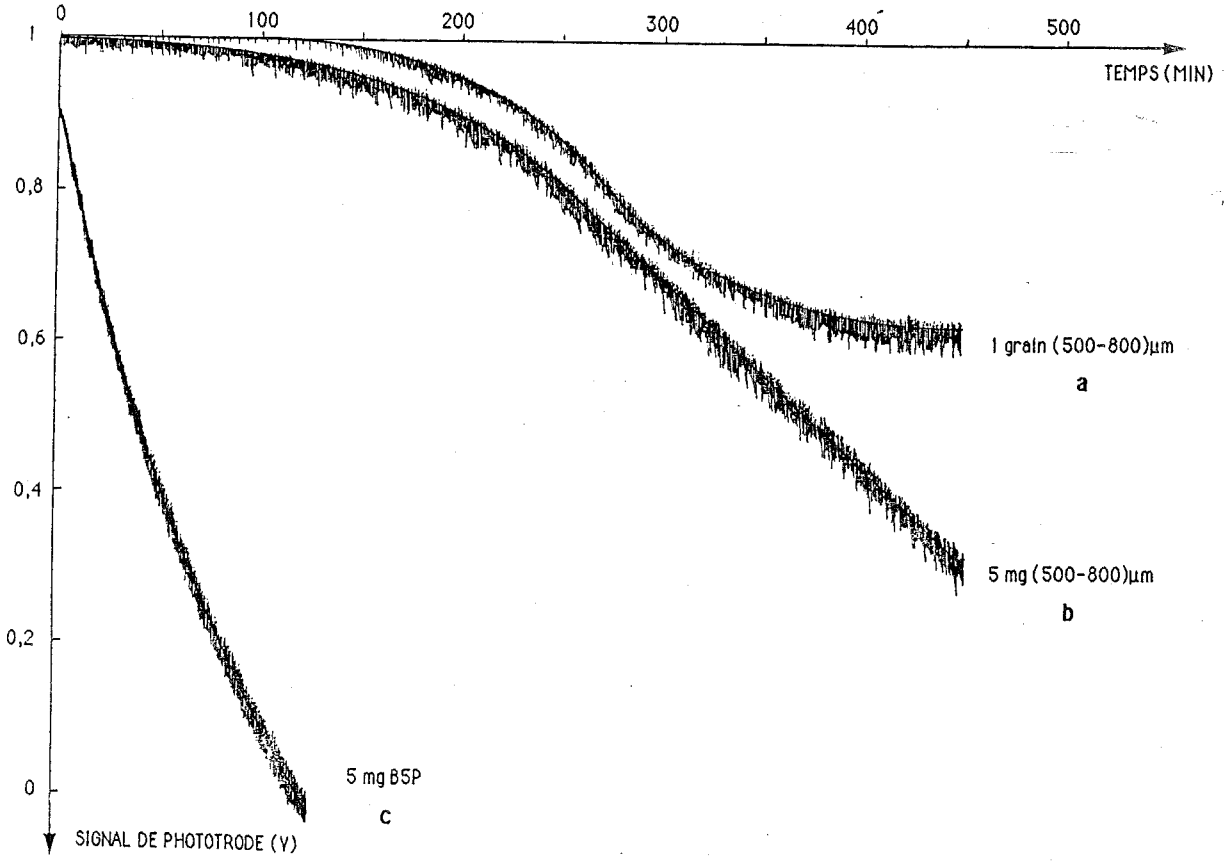


FIGURE 4

Evolution du signal de phototrode apres ensemencement d'une solution sursaturee de 7°C.

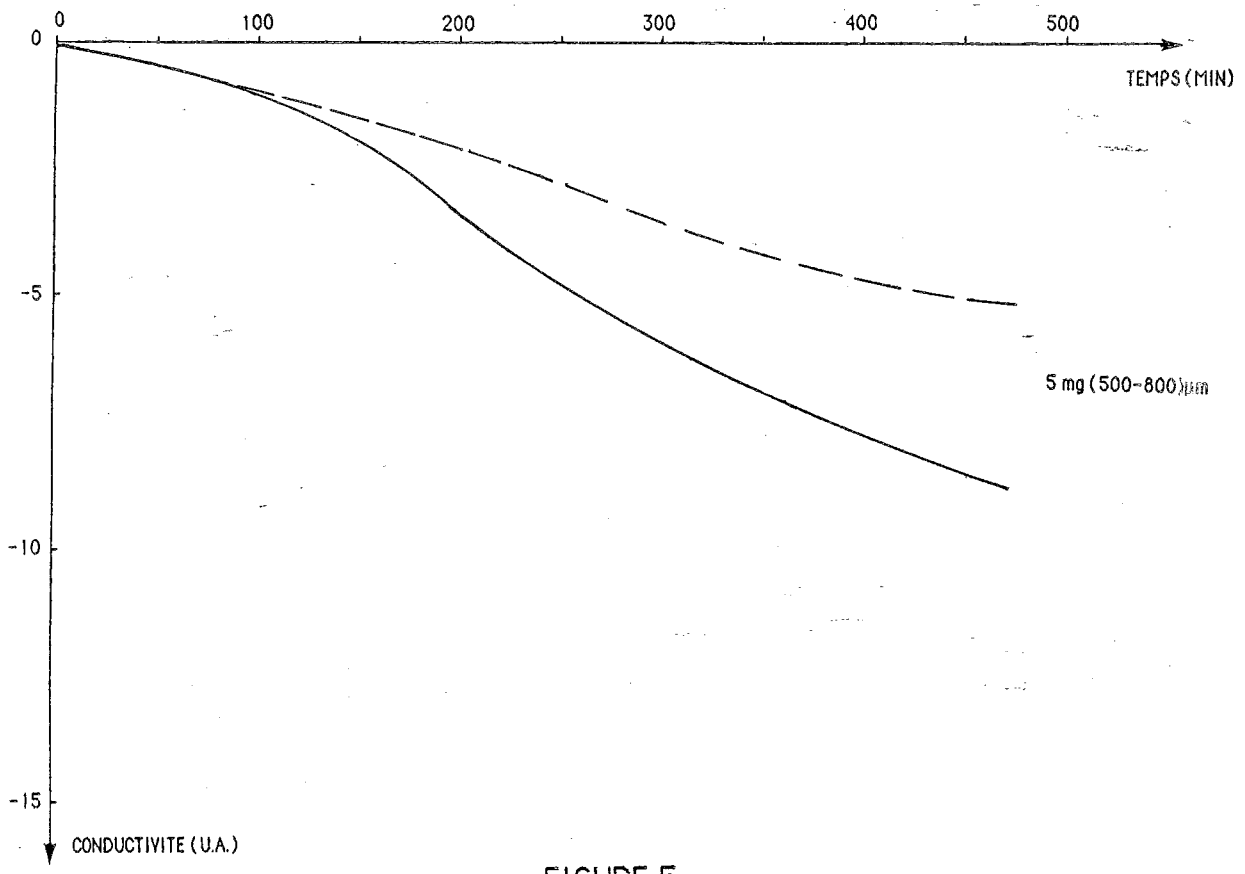


FIGURE 5

Influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la conductivité d'une solution sursaturée de 7°C, ensemencée par 5 mg (500-800)µm.
Courbe en pointillé: 400t/min; courbe en continu: 500t/min.

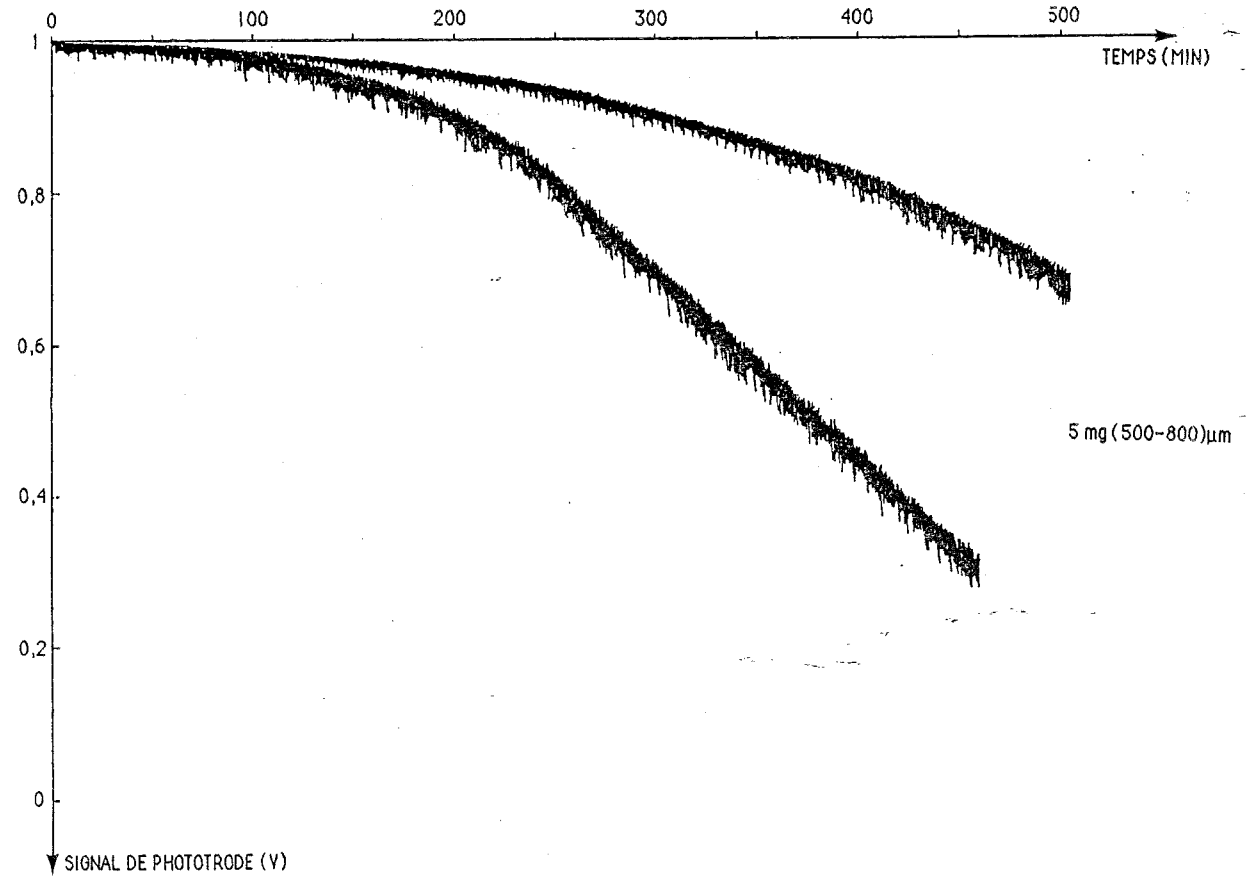


FIGURE 6

Influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution du signal de phototrode d'une solution sursaturée de 7°C, ensemencée par 5 mg (500-800)µm.
Courbe supérieure: 400t/min; courbe inférieure: 500t/min.

Si la cinétique de précipitation est plus rapide dans le cas d'une sursaturation de 7°C quel que soit l'échantillon considéré, l'évolution du processus relatif à chaque échantillon diffère notablement lorsque la valeur de la sursaturation varie de 7°C à 4°C.

Ainsi dans le cas d'expérience où l'ensemencement est déterminé par un seul cristal (500,800)μm, on constate à sursaturation de 4°C sur la courbe de conductivité, que la vitesse du processus est une fonction continue décroissante du temps (fig.1a). Le signal de phototrode est constant (peu de particules en suspension) ; on distingue cependant de plus nombreuses fluctuations d'amplitude élevée au delà d'un temps de 600 minutes environ (fig.2a). La valeur de la sursaturation est donc trop faible pour induire une multiplication significative des cristaux par germination secondaire.

Lorsque l'expérience d'ensemencement, par un cristal de taille (500,800)μm, est réalisé à la sursaturation de 7°C, on constate que la courbe de conductivité (fig.3a) adopte une forme sigmoïdale dont le point d'inflexion apparaît tôt (environ 180 minutes). La forme sigmoïdale est caractéristique d'un processus de germination-croissance ; cet aspect étant déterminé par une première étape où la vitesse de précipitation (dérivée en chaque point de la courbe de conductivité) croît, caractérisant ainsi la multiplication des cristaux par germination (homogène, hétérogène), puis une étape à vitesse de précipitation décroissante où le processus de croissance des cristaux devient dominant dans la cinétique du changement de phase. Le signal de phototrode (fig.4a) traduit un obscurcissement progressif de la solution (particules de plus en plus nombreuses) par des cristaux dont la taille augmente au cours du temps (fluctuations de plus grande amplitude). Cette diminution de l'intensité du signal, qui apparaît au delà d'une période d'induction de 100 minutes environ, est déterminée par la multiplication des cristaux et démontre clairement durant les premiers instants de l'expérience l'existence du cristal unique introduit (fluctuations isolées, répétitives, d'amplitude élevée).

La sursaturation a également un effet sur les valeurs relatives des cinétiques de croissance et germination secondaire. Ce fait apparaît à travers les différentes

formes de courbes obtenues, relativement à chaque échantillon, lorsque la sursaturation est modifiée. Ainsi la courbe de conductivité relative à l'expérience d'ensemencement par un seul cristal (fig. 1a) décroît de façon continue, pour une sursaturation de 4°C, ce qui traduit la croissance des quelques particules en solution dont le nombre insuffisant ne permet pas une décroissance du signal de phototrode. Lorsque la sursaturation est de 7°C la forme sigmoïdale des courbes relatives à cette expérience, traduisent un processus de germination secondaire-croissance (fig. 3a, b).

IV-B-2-2 - Influence de la taille des cristaux -

Les courbes de conductivité démontrent que cette influence est significative lorsque la sursaturation est de 7°C (fig. 3). La cinétique du processus est ainsi plus rapide dans le cas de l'échantillon B5P, avec un retour à la saturation s'effectuant aux environs de 300-350 minutes. Le signal de phototrode, dont la valeur initiale plus faible que pour les autres signaux traduit l'existence de nombreuses petites particules obscurcissant la solution, démontre une croissance très rapide des cristaux en suspension (les fluctuations toujours nombreuses sont d'amplitude de plus en plus élevée). L'existence du processus de germination secondaire n'apparait pas, de façon évidente, dans ce cas d'expérience. Par contre lorsque l'expérience concerne les échantillons constitués par des cristaux de taille importante, le processus de multiplication de ceux-ci est évident. Les courbes de conductivité sont clairement sigmoïdales et les signaux de phototrode témoignent, sans ambiguité, de l'apparition de cristaux secondaires (fig. 2 et 4). Ces faits sont susceptibles de confirmer une hypothèse effectuée lors de l'introduction bibliographique. Celle-ci est relative à l'existence d'une taille critique des cristaux en suspension, au delà de laquelle ceux-ci sont susceptibles d'induire l'apparition de cristaux secondaires par un mécanisme de type catalytique. On peut cependant supposer que si la cinétique de croissance des cristaux est rapide devant la cinétique de germination secondaire, une quantité importante de cristaux en suspension favorisera, du fait de l'aire de surface importante, le premier processus cité.

IV-B-2-3 - Influence du nombre de cristaux d'ensemencement-

Le nombre de cristaux d'ensemencement apparaît à travers l'aire de surface de l'échantillon considéré.

A faible sursaturation (4°C), on constate que l'expérience d'ensemencement réalisée par 5mg de cristaux de taille (500,800)µm évolue en présentant un processus de germination secondaire évident (courbe de phototrode, fig.2b). La courbe de conductivité (fig.1b) présente une première étape où la vitesse de variation de la concentration diminue, puis une partie sigmoïdale où la vitesse de la cinétique de changement de phase passe par un maximum à environ 700 minutes (point d'inflexion). On peut attribuer le premier stade (0 à 300 minutes) au processus de croissance des cristaux d'ensemencement. Le stade ultérieur traduit la multiplication des cristaux (accélération de la vitesse du changement de phase) par processus de germination secondaire. Le signal de phototrode est continuement décroissant ; le point d'inflexion du signal est rejeté au delà de 1000 minutes. Il est cependant nécessaire d'effectuer une remarque importante concernant la valeur qualitative du signal de phototrode. En effet, s'il est certain que durant les premiers instants d'une expérience, celui-ci traduit, par sa valeur, l'obscurcissement de la solution (nombre de cristaux en suspension homogène) et par l'intensité des fluctuations, leur taille, il est évident qu'aux stades ultérieurs d'une expérience de germination-croissance, la valeur de ce signal n'est pas représentative de l'état physique réel du système du fait de l'inhomogénéité spatiale de la suspension dûe à la sédimentaiton des plus grosses particules.

L'ensemencement réalisé par un seul cristal de (500,800)µm n'induit pas de processus apparent de germination secondaire. Le signal de phototrode (fig.2a) représente des fluctuations qui apparaissent au cours du temps mais traduisent cependant l'existence de cristaux en suspension, peu nombreux. Ces cristaux doivent leur existence au détachement de microcristaux adhérents à la surface des particules, au moment de leur introduction en solution. Il s'agit là d'un des mécanismes de germination secondaire évoqué dans la partie bibliographique. Ce fait n'exclut pas la formation de cristaux par germination secondaire, mais ceux-ci demeurent peu nombreux. La décroissance continue du signal de conductivité traduit la croissance de cet ensemble de cristaux de diverses origines.

Les expériences réalisées à la sursaturation de 7°C, présentent des résultats différents, concernant les échantillons : 1 cristal (500,800)µm et 5mg (500,800) µm. On observe en effet, à partir des spectres de conductivité que la cinétique de précipitation est plus rapide initialement pour un nombre de cristaux d'ensemencement plus important. Cette évolution s'inverse cependant, au delà d'un temps de 250 secondes, tandis que la courbe représentative de l'expérience réalisée par

ensemencement d'un seul cristal présente alors une cinétique de changement de phase plus rapide. Cette évolution, a priori surprenante, signifie que la cinétique de précipitation est représentative d'un processus de croissance plus important dans le cas 5mg de (500,800) µm pour les stades initiaux de l'expérience. Ceci confirme donc l'observation expérimentale selon laquelle l'introduction en solution moyennement sursaturée d'une quantité importante de cristaux induit un changement de phase dû plus particulièrement au processus de croissance. Les courbes de phototrode traduisent, d'une façon évidente, la multiplication des cristaux dans le cas d'expérience réalisée par un seul cristal d'ensemencement.

IV-B-2-4 - Influence de la vitesse d'agitation

Une série d'expériences de germination secondaire réalisées sur des solutions sursaturées de 7°C, soumises à une agitation de 400 t/min, permettent de déterminer l'influence de ce paramètre sur la cinétique du processus. Les figures 5 et 6 exposent les résultats obtenus par conductimétrie et phototrode. On constate aisément que la cinétique du processus est plus faible lorsque décroît la vitesse d'agitation. Le signal de phototrode démontre clairement que le nombre et la taille des particules en suspension sont plus faibles dans le cas d'une vitesse d'agitation de 400t/mn

IV-B-3) - Interprétation et conclusion

Cette étude démontre que la cinétique du processus de germination secondaire dépend étroitement des paramètres thermodynamique (sursaturation), hydrodynamique (vitesse d'agitation) et des propriétés morphologiques des cristaux d'ensemencement. Les interactions entre paramètres sont susceptibles d'être du second ordre, impliquant ainsi une interprétation ardue des résultats expérimentaux. L'influence des propriétés morphologiques des cristaux intervient directement au niveau des mécanismes fondamentaux de germination secondaire. Nous avons ainsi constaté que l'ensemencement d'une solution faiblement sursaturée par un seul cristal de taille importante, induit l'apparition de cristaux secondaires peu nombreux dont l'origine peut être attribuée , en partie, à l'existence de monocristaux adhérents à la surface du cristal d'ensemencement et susceptibles de s'en détacher lorsque ceux-ci sont introduits en solution. Toujours à faible sursaturation l'ensemencement réalisé par de

fines particules n'induit pas immédiatement l'apparition de germes secondaires. Les particules doivent, en effet, atteindre une taille suffisante pour que se produise le processus. Dans ce cas d'expérience, la cinétique de germination secondaire est tributaire de la cinétique de croissance des particules. Les expériences d'ensemencement réalisées par des cristaux de granulométrie identique, mais en nombre différent, démontre que dans le cas d'une aire de surface importante, la cinétique de précipitation est la conséquence partielle du processus de croissance. Ce fait confirme l'hypothèse selon laquelle un nombre important de cristaux d'ensemencement induit un changement de phase dû en partie au processus de croissance, du fait de la concentration élevée en dislocations de structure dont le rôle de centres de croissance cristalline est connu. L'apparition de germes secondaires par processus catalytique est donc moins abondante.

IV-C) ELEMENTS DE MODELISATION CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE GERMINATION SECONDAIRE DE TYPE CATALYTIQUE.

APPROCHE CINETIQUE

Si les mécanismes de germination secondaire par détachement de microcristaux ou par fractionnement des cristaux d'ensemencement sont quantifiés par des expressions empiriques, ce qui se conçoit aisément du fait des origines "mécaniques" de tels processus, la germination secondaire de type catalytique peut être formalisée par un raisonnement en étapes élémentaires s'inspirant des différents mécanismes à l'origine du processus de croissance cristalline. Ainsi l'adsorption, la diffusion de surface, la solvatation ou désolvatation d'unités adsorbées, la germination bidimensionnelle, constituent des étapes élémentaires concourant à la formation du germe secondaire ou à la croissance cristalline. La difficulté de l'approche cinétique consiste à modéliser la surface cristalline de façon simplifiée mais réaliste afin d'en efffectuer un approche cinétique aisée.

Les théories de la croissance cristalline proposent de telles modélisations. Les travaux précurseurs de BURTON, CABRERA et FRANCK (théorie BCF) exposent une schématisation simplifiée du processus [18]. La rugosité de surface (marches, recoins,...) ou l'existence de défauts de structure (dislocations)

constituent les centres priviligiés du processus de croissance. Celui-ci est la conséquence d'une succession d'étapes élémentaires, successives ou parallèles, qui sont déterminées par (fig. 7).

- l'adsorption d'une unité de croissance (ion, molécules, agrégats d'ions) sur un site quelconque de la surface cristalline (II),
- la diffusion de site en site équivalents (III, IV)
- l'adsorption sur une marche (irrégularité de la surface) (V)
- la diffusion le long de cette marche (VI)
- l'adsorption dans un recoin ou l'intégration au réseau (VII).

Les étapes citées sont susceptibles d'être reversibles et chacune d'elles s'accompagne d'une désolvatation partielle ou totale de l'unité de croissance. La croissance s'effectue donc par avancée d'une marche à la surface du cristal, puis par création d'une autre marche lorsque celle-ci aura totalement recouverte la face cristalline. La formalisation cinétique de la germination secondaire s'inspire directement de certaines des étapes citées où l'on peut écrire le mécanisme suivant :

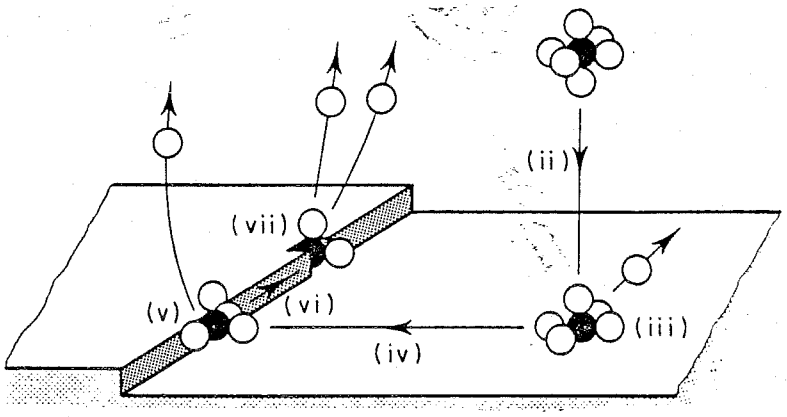


FIGURE 7

(1) $((A)) + s \rightleftarrows \langle A - s \rangle$

(2) $\langle A - s \rangle + s_{cc} \rightleftarrows \langle A - s_{cc} \rangle + s$

(3) $\langle A - s \rangle + (n-1)\ \langle A-s \rangle \rightleftarrows n\langle A - s \rangle$

(4) $n\langle A - s \rangle \rightleftarrows \langle A \rangle_n + n\ s$

où les notations (( )) et < > sont relatives aux espèces en phase liquide ou solide, s représente un site d'adsorption à la surface du cristal, s_{cc} un site de croissance.

Les étapes (1) et (2) symbolisent le processus de croissance par adsorption (1), diffusion superficielle et intégration dans un site de croissance (2). Les étapes (3) et (4) représentent le processus de formation d'un germe secondaire par germination bidimensionnelle (3) et désorption du germe formé à la surface (4). La formation d'un germe bidimensionnel peut initialement s'effectuer sur un site particulier (impureté absorbée à la surface du cristal). L'étape initiale de diffusion des espèces adsorbées vers un tel site n'est pas représentée dans le mécanisme proposé, où seul le mécanisme de croissance du germe (3) est formalisé. La taille n du germe bidimensionnel n'est pas indifférente. Elle représente la taille critique du germe bidimensionnel, taille à laquelle celui-ci est susceptible de se désorber de la surface du cristal (étape (4)). Le germe secondaire formé $\langle A \rangle_n$ évolue alors de façon indépendante soit en disparaissant par dissolution si sa taille est inférieure à la taille obtenue par la loi d'Ostwald-Freundlich, soit en croissant par un processus de croissance si celle-ci est supérieure à la taille obtenue par la relation (1).

Le schéma cinétique proposé expose ainsi le comportement compétitif des processusde croissance et de germination secondaire. La vitesse relative de chacun de ces processus est fonction des paramètres extrinsèques à la phase solide. L'influence de l'état de surface apparaît, entre autres, à travers la concentration en sites de croissance cristalline s_{cc}. La sursaturation, la concentration en impuretés, ont également une influence qui s'exprime à travers certaines des étapes élémentaires (ou pseudo-élémentaires).

APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Le développement d'une théorie thermodynamique de la germination hétérogène s'inspire directement des travaux précurseurs de VOLMER [28], concernant le thermodynamique de la germination homogène. Ainsi SOUSTELLE et GRUFFAT [29] proposent une théorie de la germination hétérogène déterminée par deux étapes : formation de défauts ponctuels au sein de la phase initiale puis précipitation de la deuxième phase par disparition des défauts. Les phases en présence sont donc de nature différente. Très récemment, M. COURNIL a établi une théorie séduisante de la germination secondaire par processus catalytique. Son raisonnement permet d'obtenir le schéma suivant représentant la variation d'enthalpie libre correspondant aux processus de croissance et germination (fig. 8) en fonction de la taille (en nombre d'unité élémentaire) des particules, à faible sursaturation.

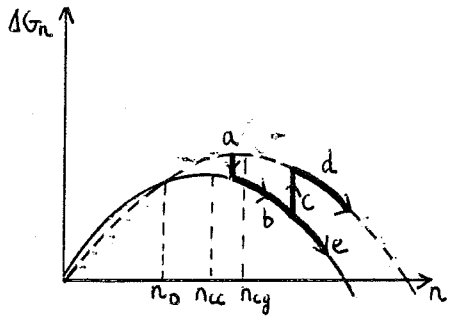


FIGURE 8

La courbe en pointillé est relative au processus de germination, celle en trait plein se rapporte au processus de croissance. Au delà de la taille n_d, point d'intersection des deux courbes, la variation d'enthalpie libre de formation d'un cristal est inférieure, quelle que soit la taille, à la variation d'enthalpie libre de germination. Les processus de croissance du cristal ou du germe ne sont spontanés que pour des abcisses respectives telles que $n > n_{cc}$ et $n > n_{cg}$. Le parcours a, b, c, d représente ainsi une succession de processus décrivant le caractère auto-catalytique de la germination secondaire. Soit, en effet, un embryon (germe sous-critique) de taille déterminée par l'abscisse de la verticale $a(n_a)$. Celui-ci doit son existence à l'histoire de la solution (cf : chapitre suivant) ou à l'existence de fluctuations de concentration. Sa position sur la courbe le condamne à disparaitre ($n < n_{cg}$, $d\Delta G_a / dn > 0$). Par contre, l'adsorption de cette entité sur une surface cristalline est énergétiquement favorable, puisqu'lle s'effectue à variation d'enthalpie libre négative (parcours a). On constate alors que si $n_a > n_{cc}$, cet embryon adsorbé évolue selon un processus de croissance (parcours b) ; en effet $d\Delta G_b / dn < 0$. Ce germe bidimensionnel peut alors se comporter de deux différentes façons. Soit il demeure solidaire de la surface cristalline et participe alors à la croissance du cristal (parcours e), soit il s'en détache (parcours c) et devient alors un germe secondaire. Le détachement n'est pas spontané et est induit, par exemple, par les conditions hydrodynamiques du système.

Si l'abscisse de la verticale $d(n_d)$ est tel que $n_d > n_{cg}$, l'évolution du germe secondaire est spontanée dans le sens de sa croissance (parcours $d\Delta G_d / dn < 0$). Par contre si $n_d < n_{cg}$, le germe détaché est condamné, à nouveau, à disparaître.

Le schéma thermodynamique proposé par M. COURNIL décrit clairement le rôle catalytique d'une surface cristalline. L'histoire de la solution, l'histoire du germe secondaire, la compétition entre processus de croissance et germination secondaire peuvent être aisément interprétés par le raisonnement thermodynamique proposé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. GARSIDE
Chem. Eng. Sci., 40(1), 3, (1985)

[2] G. R. YOUNGQUIST, A. D. RANDOLPH
AICHE J., 18(2), 421, (1972)

[3] E. J. de JONG
Ind. Cryst. 78, E. J. de JONG, S. J. JANCIC,
North-Holland Pub. comp., 1979

[4] R. F. STRICKLAND-CONSTABLE
AICHE J. Symp. Ser., 121, (68), (1972)

[5] J. GARSIDE, N R. J. DAVEY
Chem. Eng. Commun, 4, 393, (1980)

[6] E. D. DENK, G. D. BOTSARIS
J. of Crystal Growth, 13/14, 493, (1972)

[7] R. PLOSS, T. TENGLER, A. MERSMANN
Ind. Cryst. 84, S. J. JANCIC, E. J. de JONG,
Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1984)

[8] J. NYVLT
Ind. Cryst. 84, S. J. JANCIC, E. J. de JONG,
Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1984)

[9] A. V. BELYUSTIN, E. D. ROGACHEVA
Growth of Crystals, 4, 3, (1966)

[10] N. A. CLONTZ, W. L. Mc CABE
Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 67(110), 6, (1971)

[11] M. D. CIZE, A. D. RANDOLPH
AICHE J., Symp. Ser., 121(68), 42, (1972)

[12] R. T. JOHNSON, R. W. ROUSSEAU, W. L. Mc CABE
AICHE J., Symp. Ser., 121(68), 31, (1972)

[13] G. A. HUSSMANN, M. A. LARSON, K. A. BERGLUND
Ind. Cryst. 84, S. J. JANCIC, E. J. de JONG,
Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1984)

[14] P. M. Mc MAHON, K. A. BERGLUND, M. A. LARSON
Ind. Cryst. 84, S. J. JANCIC, E. J. de JONG,
Elsevier Science Publishers B. V, Amsterdam (1984)

[15] N. NUBOTA, Y. FUJISAWA
Ind. Cryst. 84, S. J. JANCIC, E. J. de JONG,
Elsevier Science Publishers B. V Amsterdam (1984)

[16] F. SHIMIZU, N. KUBOTA
J. of Crystal Growth 69, 115, (1984)

[17] R. BOISTELLE
Interfacial Aspects of Phase Transformations,
B. MUTAFTSCHIEV, D. REIDEL Pub. Comp., (1982)

[18] W. K. BURTON, N. CABRERA, F. C. FRANCK
Phil. Trans. Roy. Soc., 243, 299, (1951)

[19] B. SIMON
Interfacial Aspects of Phase Transformations,
B. MUTAFTSCHIEV, D. REIDEL, Pub. Comp. (1982)

[20] A. D. RANDOLPH, M. D. CIZE
AICHE J., 18(4), 798, (1972)

[21] M. S. VIOLA, G. D. BOTSARIS
Chem. Eng. Sci., 34, 993, (1979)

[22] J. W. MULLIN, C. L. LECI
AICHE J., Symp. Ser., 68, 8, (1972)

[23] I. SUNAGAWA
Estudios Geol., 38(3/4), 127, (1982)

[24] S. M. SHOR, M. A. LARSON
AICHE J., Symp. Ser., 110(67), 32, (1971)

[25] K. SHIMIZU, K. TSUKAMOTO, J. HORITA, T. TADAKI
J. of Cryst. Growth, 69, 115, (1984)

[26] R. JAGANNATHAN, C. Y. SUNG, G. R. YOUNGQUIST, J. ESTRIN
AICHE J. SYMP. SER. 193(76), 90, (1980)

[27] P. GOHAR, M. COURNIL
Materials Chemistry and Physics, 14(5), 427, (1986)

[28] M. VOLMER, A. WEBER
Z. PHYS. CHEM., 119, 477, (1925)

[29] J. J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE
Ann. Chim., 9, 277, (1974)

CHAPITRE V

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA GERMINATION PRIMAIRE

V-A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

V-A-1) - Théorie thermodynamique

V-A-1-1 - Introduction -

Durant la période 1876-1878, J.W. GIBBS [1] développa une théorie thermodynamique des surfaces courbes. Une des conséquences de cette théorie permet de calculer le travail réversible nécessaire à la formation d'un germe de taille critique à partir d'une vapeur sursaturée :

$$\Delta W_i^* = \frac{1}{3} \gamma \Omega_i^*$$

où γ est la tension superficielle de la goutte et Ω_i^* son aire de surface. GIBBS stipula que le travail ΔW_i^* est une mesure de la stabilité de la vapeur sursaturée, du fait que $\Delta W_i^* \rightarrow \infty$ pour une vapeur saturée et décroît rapidement lorsque la sursaturation croît.

En 1926, VOLMER et WEBER [2] postulent que le problème de la stabilité d'une vapeur s'inspire de considérations cinétiques. Ils pensent, en accord avec la théorie des fluctuations, que la probabilité d'apparition d'un germe critique est proportionnel au terme exp $(-\Delta W_i^* / kT)$ où k est la constante de Boltzman et T la température. La vitesse de germination doit être proportionnelle à ce terme. Toutefois, VOLMER et WEBER ne déterminent pas le terme préexponentiel et ne développent guère leur modèle cinétique.

En 1939, BAND et FRENKEL [3,4] développent une théorie thermodynamique statistique reposant sur les fonctions de partitions des germes et déterminent ainsi de quelle façon la concentration en germes évolue en fonction de leur taille.

La plupart de ces travaux concernent le système vapeur-liquide et reposent sur une observation fondamentale. En effet, lorsqu'une vapeur dont la pression p est plus faible, égale, ou plus grande que la pression de vapeur de la phase liquide p_∞, celle-ci est dans un état sous-saturé, saturé, ou sursaturé vis à vis de la phase liquide. Or si les états sous-saturé et saturé sont thermodynamiquement stables, l'état sursaturé est instable ; dans cet état, la vapeur en contact avec la phase liquide se condense sur celle-ci, jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. Toutefois, si aucune phase liquide n'est présente, la vapeur peut demeurer dans un état sursaturé pendant une longue période. Cette sursaturation peut même croître de façon importante avant que n'apparaissent les premières gouttelettes de liquide.

Pour quelles raisons une vapeur dans un état hautement sursaturé ne se condense-t-elle pas, alors que son état thermodynamique est instable ? La question est toujours d'actualité malgré les nombreux travaux concernant les processus de germination. Les réponses sont en majorité qualitatives, l'aspect quantitatif étant tributaire des futurs développements technologiques.

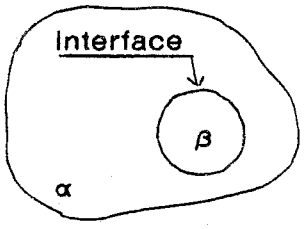
V-A-1-2 - Présentation de la théorie

La théorie thermodynamique de la germination peut s'effectuer selon une approche rigoureuse, reposant sur quelques notions fondamentales de thermodynamique [5].

L'étude théorique d'un système hétérogène nécessite un modèle susceptible d'exprimer de façon satisfaisante la réalité. Nous supposerons que le système considéré est constitué d'une petite partie d'une phase β homogène et sphérique en contact avec une phase α étendue et homogène. Les phases α et β sont séparées par une zone de transition ou "couche d'absorption" : c'est la surface de séparation des deux systèmes ou leur interface. En considérant le modèle représenté sur le schéma suivant, on constate que le nombre total de molécules N dans le système réel n'est égal à celui du système théorique que si l'on tient compte d'un terme N^S, tel que :

$$N = N^{\alpha} + N^{\beta} + N^{S}$$

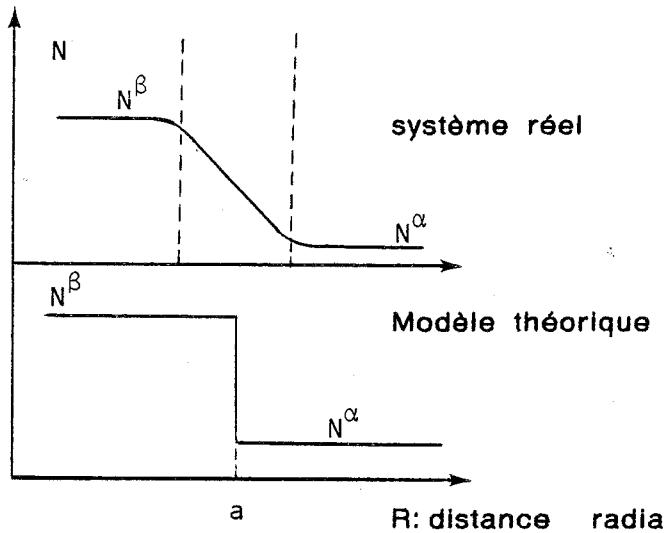
L'équivalence entre modèle théorique et système réel doit donc tenir compte du terme N^S représentant le nombre de molécules appartenant à la couche de transition (ou interface)



De même, toute propriété extensive X du système hétérogène est constituée par la contribution de trois termes :

$$X = X^{\alpha} + X^{\beta} + X^{S}$$

La figure suivante représente la concentration en molécules lorsque l'on effectue la transition phase β → phase α, pour le système réel et son équivalence théorique.



Le lieu "a" où le modèle situe la surface de division n'est pas indifférent. PRIGOGINE et DEFAY [5] considèrent, en effet, que l'équivalence mécanique du modèle et du système réel impose que la surface de division doit être confondue avec la surface de tension, caractérisée par une tension superficielle σ.

Dans la suite de cet exposé, nous adopterons la notation suivante, caractérisant la fonction thermodynamique Y^α relative à la phase α :

$$Y_a^\alpha = Y_a^\alpha(X_a^\alpha)$$

où l'indice a fait référence au choix particulier de la surface de division en a.

Prenons par exemple, l'énergie interne pour fonction potentielle thermodynamique.

Pour la phase α : $U_a^\alpha = U_a^\alpha(S_a^\alpha, V_a^\alpha, N_a^\alpha)$

Pour la phase β : $U_a^\beta = U_a^\beta(S_a^\beta, V_a^\beta, N_a^\beta)$

Pour la phase superficielle s : $U_a^s = U_a^s(S_a^s, A, N_a^s)$

où les termes S et A représentent l'entropie et l'aire de la surface de division.
En écrivant U sous forme différentielle et en considérant que :

$$-p^i = \left(\frac{\partial U_a^i}{\partial V_a^i}\right)_{S_a^i,\, N_a^i}, \quad T_i = \left(\frac{\partial U_a^i}{\partial S_a^i}\right)_{V_a^i,\, N_a^i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U_a^i}{\partial N_a^i}\right)_{S_a^i,\, V_a^i}$$

et

$$\sigma = \left(\frac{\partial U_a^s}{\partial A}\right)_{S_a^s,\, N_a^s}$$

avec I = α ou β (la quantité σ est le paramètre intensif associé au paramètre extensif A), on obtient le système suivant :

$$U_a^\alpha = -p^\alpha V_a^\alpha + TS_a^\alpha + \mu^\alpha N_a^\alpha$$
$$U_a^\beta = -p^\beta V_a^\beta + TS_a^\beta + \mu^\beta N_a^\beta$$
$$U_a^s = \sigma A + TS_a^s + \mu^s N_a^s$$

La fonction U étant potentielle et le système possédant les deux conditions de liaison :

$$N = N^\alpha + N^\beta + N^s = \text{cste}$$
$$S = S_a^\alpha + S_a^\beta + S_a^s = \text{cste}$$

on peut appliquer la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE, qui permet d'obtenir les conditions nécessaires suivantes pour un extremum de la fonction U :

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^s = \mu$$
et $$T^\alpha = T^\beta = T^s = T$$

En appliquant ce résultat à la fonction U, telle que :

$$U(S,V,N) = U_a^\alpha(S_a^\alpha, V_a^\alpha, N_a^\alpha) + U_a^\beta(S_a^\beta, V_a^\beta, N_a^\beta) + U_a^s(S_a^s, A, N_a^s),$$

en accord avec le système précédent, on obtient :

$$U = -p^\alpha V_a^\alpha - p^\beta V_a^\beta + \sigma A + TS + \mu N \qquad (1)$$

Supposons alors que les paramètres intensifs ne dépendent pas de a, sauf σ, et imaginons une variation virtuelle de position de la surface de division a : da (un changement virtuel ne traduit pas de changement physique du système).

On a donc :

$$-p^\alpha dV_a^\alpha - p^\beta dV_a^\beta + \sigma dA + A\left[\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right]da = 0$$

$[\frac{\partial\sigma}{\partial a}]da$ désigne le changement de la valeur de σ accompagnant le déplacement virtuel de la surface de division d'une quantité da, toutes les autres variables physiques étant, par ailleurs, constantes (cette notation permet d'éviter la confusion avec $(\frac{\partial\sigma}{\partial a})$ qui représente la variation de σ avec le rayon de courbure).
Le volume total étant constant :

$$dV_a^\alpha = -dV_a^\beta = Ada$$

or $$dA = 2A\,\frac{da}{a}$$

d'où : $p^\beta - p^\alpha = \frac{2\sigma}{a} + [\frac{\partial\sigma}{\partial a}]$

qui représente l'équation de LAPLACE généralisée. En posant $[\frac{\partial\sigma}{\partial a}]=0$ (équivalence système réel-modèle surface), on, obtient l'équation de Laplace.

$$\boxed{p^\beta - p^\alpha = \frac{2\sigma}{a}} \qquad (2)$$

où σ est la tension superficielle de la phase β
L'équation généralisée tient donc compte d'une couche de transition non homogène. PRIGOGINE et DEFAY arrivent au même résultat en considérant la condition d'équilibre mécanique d'une surface courbe de rayon a.

Si l'on applique l'équation de GIBBS-DUHEM à la phase α, on obtient :

$$S_a^\alpha\, dT - V_a^\alpha dp^\alpha + N_a^\alpha d\mu^\alpha = 0$$

En supposant que la phase α est constituée par de la vapeur, on peut appliquer, en la considérant comme un gaz parfait, l'équation d'état suivante :

$$p^\alpha V_a^\alpha = N_a^\alpha kT$$

Soit en combinant les deux dernières équations :

$$S_a^\alpha dT - [N_a^\alpha\,\frac{kT}{p^\alpha}]dp^\alpha + N_a^\alpha d\mu^\alpha = 0$$

En intégrant à T = cste, on obtient :

$$\mu^\alpha(p^\alpha, T) - \mu^\alpha(p_\infty^\alpha, T)) = kT\ \ln\ \frac{p^\alpha}{p_\infty^\alpha} \qquad (3)$$

où p_∞^α représente la pression de la phase α correspondant à une goutte de rayon infini.

En appliquant la relation de GIBBS-DUHEM à la goutte (phase β) :

$$S_a^\alpha \, dT - V_a^\beta dp^\alpha + N_a^\beta \, d\mu^\beta = 0$$

Supposons que la goutte soit constituée d'un liquide incompressible :

$$v^\beta = \frac{V^\beta}{N_a^\beta} = \text{cste}$$

Et en intégrant à T = cste, on obtient :

$$\mu^\beta(p^\beta, T) - \mu^\beta(p_\infty^\alpha, T) = v^\beta(p^\beta - p_\infty^\alpha) \qquad (4)$$

où $p_\infty^\alpha \cong p_\infty^\alpha$.

En substituant les relations (3) et (4) dans l'égalité :

$$\mu^\beta = \mu^\alpha$$

on obtient :

$$kT \, \text{Ln} \frac{p^\alpha}{p_\infty^\alpha} + \mu^\alpha(p_\infty^\alpha, T) = v^\beta(p^\beta - p_\infty^\alpha) + \mu^\beta(p_\infty^\alpha, T)$$

Or en utilisant le fait que $\mu^\alpha(p_\infty^\alpha) = \mu^\beta(p_\infty^\alpha)$ et l'équation généralisée de LAPLACE, on obtient:

$$kT \, \text{Ln} \, S = v^\beta(p^\alpha - p_\infty^\alpha) + v^\beta\left(\frac{2\alpha}{a^*} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right]_{a=a^*}\right)$$

Or $p^\alpha = p_\infty^\alpha$, d'où

$$\boxed{kT \, \text{ln} \, S = v^\beta\left(\frac{2\sigma}{a^*} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right]_{a=a^*}\right)} \qquad (5)$$

où $S = \frac{p^\alpha}{p_\infty^\alpha}$ et a* désigne le rayon de la goutte en équilibre instable avec la vapeur. L'équation précédente est l'équation généralisée de KELVIN.

Démontrons alors que l'équilibre goutte-vapeur est instable. Supposons que la transformation vapeur pure → vapeur + goutte s'effectue à pression et température constante et que le système global est fermé (N constant). Le potentiel thermodynamique convenant est alors l'enthalpie libre :

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V$$

A l'équilibre goutte-vapeur celui-ci est extrême.

Evaluons ΔU. L'énergie interne de la vapeur pure s'écrit :

$$U' = -p'V' + TS' + \mu(p', T)N'$$

Pour le système vapeur + goutte, on a :

$$U = -p^{\alpha}V^{\alpha} - p^{\beta}V^{\beta} + \sigma A + TS + \mu^{\alpha}N^{\alpha} + \mu^{\beta}N^{\beta} + \mu^{s}N^{s}$$

or $N = N' = N^{\alpha} + N^{\beta} + N^{s}, V' = V^{\alpha} + V^{\beta}, p=p'$

d'où la différence $\Delta U=U-U'$ donne :

$$\Delta U = (-p^{\alpha}+p)V^{\alpha} + (-p^{\beta}+p)V^{\beta} - p(V-V') + \sigma A + T(S-S')$$

En reportant cette équation dans l'expression de ΔG et en tenant compte de l'équation généralisée de LAPLACE, on obtient :

$$\Delta G^{*} = \tfrac{1}{3}(\sigma - [\tfrac{\partial\sigma}{\partial a}]^{a})\ A \quad \text{pour } a = a^{*}$$

En tenant compte de l'équation généralisée de KELVIN, on a finalement :

$$\Delta G^{*} = \frac{16\pi}{3}\left(\frac{v^{\beta}}{kTLnS}\right)^{2}\left(\sigma + \frac{a}{2}\left[\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right]\right)^{2}\left(\sigma - a\left[\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right]\right)$$

Pour $[\frac{\partial\sigma}{\partial a}] = 0$, il est évident que $\Delta G^{*}>0$ et que le système goutte vapeur est en équilibre instable :

$$\boxed{\Delta G^{*} = \frac{16\pi}{3}\left(\frac{v^{\beta}}{kTLnS}\right)^{2}\sigma^{3}} \qquad (6)$$

D'une façon générale, la variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation du système est :

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = (p-p^{\beta})V^{\beta} + \sigma A + (\mu^{\beta}-\mu^{\alpha})N^{\beta} + (\mu^{s}-\mu^{\alpha})N^{s}$$

En choisissant une surface de division telle que $N^{s} = 0$, ou "surface de division équimoléculaire", on obtient :

$$\Delta G = (p-p^{\beta})V_{e}^{\beta} + \sigma_{e}A_{e} + (\mu^{\beta}-\mu^{\alpha})N_{e}^{\beta}$$

où l'indice "e" fait référence au choix de la surface de division.

Or : $V^{\beta} = v^{\beta}N^{\beta}$

et $\mu^{\beta}(p^{\beta}, T) = v^{\beta}(p^{\beta}-p^{\alpha}) + \mu^{\beta}(p^{\alpha}, T)$

d'où $$\boxed{\Delta G = \sigma_{e}A_{e} + [\mu^{\beta}(p^{\alpha}, T) - \mu^{\alpha}(p^{\alpha}, T)]\ N_{e}^{\beta}} \qquad (7)$$

Cette expression de ΔG démontre l'importance d'un postulat fondamental de la thermodynamique. En effet, le potentiel thermodynamique d'un système hétérogène est additif sur les sous-systèmes qui le constituent, pourvu que les paramètres intensifs, caractérisant le potentiel thermodynamique, de chacun de ces sous-systèmes, soient constants et égaux aux valeurs de ces paramètres dans les réservoirs englobant ces sous-systèmes. Ici, la pression interne de la goutte (p^β) est plus grande que celle de la vapeur (et donc du réservoir de vapeur) ; ce serait donc une erreur de poser que la variation d'enthalpie libre du système goutte-vapeur est simplement égale à la variation d'enthalpie libre des sous-systèmes qui le constitue. On aurait dans ce cas :

$$\Delta G = \sigma_e A_e + [\mu^\beta(p^\beta, T) - \mu^\alpha(p^\alpha, T)]\ N_e^\beta$$

Or μ^β doit être évalué à p^α et non à p^β.

Remarque

Certaines études thermodynamiques [6] sont réalisées en considérant que le potentiel thermodynamique est l'énergie libre F. En toute rigueur, cela est justifié dans le cas où la transformation s'effectue à T et V constants. Mais on peut cependant remarquer que l'on obtient pour la variation d'énergie libre accompagnant la transformation vapeur → vapeur + goutte :

$$\Delta F = (p'-p^\beta) V_e^\beta + \sigma_e A_e + (\mu^\beta-\mu^\alpha) N_e^\beta$$

Cette expression peut être obtenue en supposant que ΔF est la somme de la variation de cette grandeur sur chacun des sous-systèmes, puisque ce potentiel ne nécessite pas une égalité des pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. Seule l'égalité de la température est nécessaire. En comparant l'expression de ΔF avec celle de ΔG, on constate qu'elles ne diffèrent que par le facteur $(p'-p^\beta)$ et $(p-p^\beta)$. En fait les deux expressions sont identiques, dans le cas d'une transformation vapeur → vapeur + goutte, où la pression de la vapeur est identique avant et après transformation $(p=p')$.

Evolution de la variation d'enthalpie libre avec la taille des gouttes

Le terme entre crochets, de l'expression (7), représente la variation d'enthalpie libre dûe au processus de condensation de part et d'autre d'un interface

plan. Notons le ΔG° ; pour une vapeur sursaturée ΔG° est négatif. Pour une goutte sphérique, la tension superficielle σ et le nombre de molécules N constituant la goutte, sont liés par la relation :

$$\sigma = (4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} N^{2/3}$$

où v s'identifie à v^β et N à N_e.

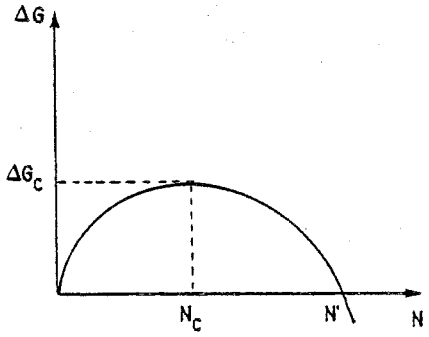
Par conséquent, ΔG s'exprime de façon suivante :

$$\boxed{\Delta G = -a\ N + b\ N^{2/3}} \qquad (8)$$

où a et b sont des constantes positives telles que :

$$a = -\Delta G^\circ ;\ b = (36\pi\ v^2)^{1/3}\ \sigma$$

La courbe $\Delta G(N)$ est représentée sur la figure suivante :



Les coordonnées du maximum et l'abscisse du point zéro sont aisément calculables. La notion de germe critique peut être définie à partir d'une telle représentation. Au sens de VOLMER, c'est la plus petite goutte susceptible de croître spontanément ; le germe critique est donc constitué de N_c molécules et sa création nécessite un apport énergétique de valeur ΔG_c. Cependant GRUFFAT et SOUSTELLE [7] définissent plutôt le germe critique comme la plus petite gouttelette susceptible d'apparaître spontanément et lui attribuent la taille N'.

La plupart des études théoriques concernent le processus de germination au sein de systèmes hétérogènes liquide-gaz. Les relations fondamentales obtenues concernent donc également ce système. La transposition à d'autres systèmes (liquide-solide) est établie de façon analogique avec les raisonnements existants. Une étude récente de COURNIL et GALTIER [8] présente le processus de la germination dans le cas d'un système liquide-solide. La phase solide est pure, la phase liquide est une solution aqueuse de fraction molaire x.

Le potentiel chimique de cette dernière s'écrit alors :

$$\mu^\alpha(p^\alpha,\ T) = \mu^{\alpha *} + kT \log x$$

où $\mu^{\alpha*}$ est un potentiel chimique de référence du corps pur. On peut écrire ainsi pour ΔG :

$$\Delta G = N(\Delta G^{\circ} - kT \log x)\ \sigma A$$

D'autre part, la relation liant la variation d'enthalpie libre et l'affinité de précipitation, $\mathcal{A}$ est la suivante :

$$\mathcal{A} = \frac{d\Delta G}{dN}$$

Ainsi, la pente des tangentes à la courbe précédente $\Delta G(N)$ est égale à l'affinité de précipitation. Le germe critique de VOLMER est donc en équilibre avec la solution ($\frac{d\Delta G}{dN} = 0$). La taille et la variation d'enthalpie libre critiques nécessaires à la formation du germe critique sont des fonctions décroissantes de la sursaturation.

Remarques : Certains auteurs qualifient la solution de métastable. Selon la définition de DE DONDER, la métastabilité est réelle lorsque l'affinité de précipitation est non nulle et la vitesse du processus est nulle. PRIGOGINE et DEFAY [9] emploie une définition de la métastabilité de caractère phénoménologique. Pour ces auteurs, une phase métastable est une phase stable par rapport à toutes les phases infiniment voisines, mais il existe au moins une phase non infiniment voisine par rapport à laquelle elle est instable. Une phase est instable lorsqu'elle l'est par rapport aux phases infiniment voisines. L'emploi de ce terme est une conséquence de l'observation expérimentale effectuée par d'aucuns qui constatent que le processus de germination existe au delà d'une sursaturation critique et en deçà de laquelle rien ne se passe. Le domaine de métastabilité est donc constitué par l'ensemble des états du système où la sursaturation appartient au domaine [saturation, sursaturation critique]. La théorie de la germination semble, selon certains, en mesure d'expliquer l'existence de ce domaine de métastabilité. En effet, le germe n'est stable que s'il se forme à partir d'un amas suffisamment gros. Cette grosseur critique, au dessous de laquelle le germe n'est pas stable, diminue rapidement quand la sursaturation augmente. Pour les faibles sursaturations, ne peuvent se développer que des germes de grande taille dès leur apparition. La probabilité de formation d'un germe de grande taille est très faible. Ces deux causes (qui se multiplient) font que la probabilité de formation de germes stables est extrêmement faible (négligeable) pour les solutions faiblement sursaturées.

V-A-1-3 - Discussion et Conclusion

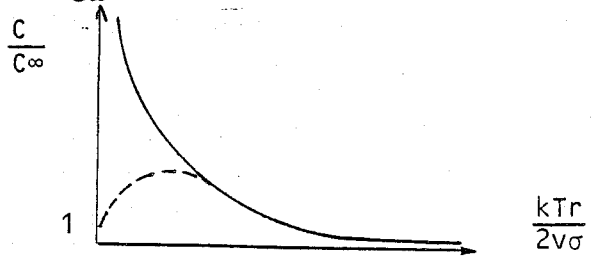
La théorie classique de la germination permet donc de déterminer la possibilité d'existence ou de non-existence d'un germe selon la valeur du couple (ΔG, N). Remarquons, cependant, que toute variation énergétique du système

possédant une valeur $\Delta G < \Delta G_c$ permet également la genèse d'un embryon de taille sous-critique dont l'évolution ultérieure se fera dans le sens de sa disparition. L'existence de tels embryons est tout à fait concevable [10,11], puisque leur formation nécessite une variation d'enthalpie libre plus faible que celle aboutissant à l'existence du germe de taille critique. La disparition spontanée de tels embryons pourra, par exemple, s'effectuer monomère par monomère, et si avant disparition totale apparaît une nouvelle fluctuation, l'embryon pourra être transposé dans le domaine de croissance spontanée. D'après ce raisonnement, un germe de taille supérieure à N_c pourra apparaître et croître spontanément sans qu'il y ait existence nécessaire de fluctuations dont la valeur énergétique soit ΔG_c. L'existence d'une distribution d'embryons, dont la cinétique d'évolution dépend de leur cinétique de disparition, de la fréquence et de l'intensité énergétique des fluctuations, est donc tout à fait concevable.

Un postulat fondamental sur lequel repose la théorie de la germination est que la tension superficielle de l'entité de la nouvelle phase, de faible rayon de courbure, ne varie pas avec celui-ci. C'est cette approximation que d'aucuns contestent [12] en affirmant que le processus de germination ainsi décrit est discontinu et donc ne reflète pas la réalité d'un processus naturel. Ce problème repose également sur l'évolution vers une valeur infinie de la concentration d'équilibre particule → solution pour de très faibles valeurs du rayon de celle-ci, en vertu de la loi de GIBBS-KELVIN (ou OSTWALD-FREUNDLICH). L'équation(5) peut, en effet, s'écrire dans le cas d'une solution idéale et pour le choix de la surface de division tel que $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right] = 0$:

$$\frac{C}{C\infty} = \exp \frac{2v\sigma}{kTr}$$

où C est la solubilité d'une goutte de rayon r, C∞ la solubilité vraie ($r \to \infty$). Le schéma suivant représente $\frac{C}{C\infty}$ en fonction de r.



Or des contre-exemples expérimentaux (cf : chapitre sur le mûrissement) démontrent que la solubilité ne devient pas infiniment grande lorsque les grains deviennent extrêmement petits. Selon certains auteurs, l'une des causes est l'apparition de charges électriques de surface. Les molécules superficielles sont chargées

d'électricité positive ou négative, en tout cas de même signe. Par conséquent, elles se repoussent et la tension superficielle est diminuée. L'effet (appelé effet "électro-capillaire") est peu sensible lorsque le rapport surface/volume est faible. Il devient plus sensible lorsque celui-ci est considérable. Cet effet peut même dépasser l'effet "GIBBS-KELVIN" [13]. L'évolution de $C/C\infty$ en fonction du rayon est alors représentée par la courbe en pointillé du schéma ci-dessus. D'autres [14] reformulent l'expression de la tension superficielle en y incluant un terme dépendant du rayon de courbure des particules :

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} (1 - \delta/r)^2$$

où σ_{∞} est la tension superficielle correspondant à un interface plan et δ une constante égale au rayon d'un monomère. Les auteurs font remarquer, à juste titre, que la théorie classique de la germination repose sur des considérations thermodynamiques de l'équilibre, alors que dans le cas de la germination homogène les systèmes considérés sont nettement hors d'équilibre.

Depuis VOLMER, la théorie thermodynamique de la germination a peu évolué. En raison de sa simplicité, et malgré certaines approximations, celle-ci continue actuellement à s'imposer dans la plupart des raisonnements théoriques concernant la germination.

V-A-2) - Théorie cinétique

V-A-2-1 - Introduction

En 1927, FARKAS [15] établit, dans le cadre d'une étude sur la cinétique des changements de phase, une théorie quantitative de la vitesse de germination à l'état stationnaire. Celle-ci constitua le fondement des études ultérieures réalisées par BECKER-DORING [16], ZELDOVICH [17] et FRENKEL [10]. La théorie "classique" de la cinétique de germination est directement inspirée des travaux de BECKER-DORING. Plus récemment, les travaux de KATZ [18] reprennent le formalisme cinétique en le développant de façon rigoureuse, ce qui lui permet d'obtenir des expressions de vitesse de germination en s'affranchissant d'approximations grossières.

V-A-2-2 - Présentation de la théorie

La cinétique de la germination suppose que les germes croissent et décroissent par acquisition ou perte d'un seul monomère. Cette approximation n'est plus valable dans le cas de vapeurs ou solutions associées. Le schéma cinétique suivant exprime les étapes élémentaires du processus

$$A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2$$
$$A_2 + A_1 \rightleftarrows A_3$$
$$A_i + A_1 \rightleftarrows A_{i+1}$$

où l'espèce A_i représente un germe constitué de i monomères, $k_1(i)$ et $k_2(i+1)$ les coefficients cinétiques de la réaction d'association et de dissociation ci-dessus. La vitesse de cette réaction peut donc s'écrire :

$$v(i) = k_1(i)\ n(i) - k_2(i+1)\ n(i+1) \qquad (1)$$

où le terme n(i) représente la concentration en germes de taille i. Le coefficient $k_1(i)$ inclut la concentration en monomères n(1) que l'on peut supposer constante.

Le coefficient cinétique $k_1(i)$, dans le cas de la réaction de condensation d'une vapeur sursaturée, est connu ; pour un gaz idéal constitué de germes sphériques on a, en effet :

$$k_1(i) = \beta\ a(i) \qquad (2)$$

où $\beta = \alpha p/(2\pi\ m\ kT)^{1/2}$ (3) et $a(i) = 4\pi\ r^2$ (3')

Le coefficient α, ou coefficient de condensation, représente la fraction de monomères qui condense réellement sur le germe de taille i, p est la pression, m la masse moléculaire, r le rayon du germe.

Par contre, le coefficient cinétique de dissociation $k_2(i+1)$ est une inconnue, dont on ne peut aisément s'affranchir. La théorie cinétique classique

(NIELSEN [191], afin de contourner cette difficulté, suppose alors l'existence instantanée d'un équilibre "contraint" entre les germes de différentes tailles. Cet équilibre contraint fictif impose à la phase-mère un équilibre dans lequel les variables thermodynamiques du système sont identiques à celles du système sursaturé. D'autre part, les germes ayant dépassé une certaine taille (strictement supérieure à la taille du germe critique) sont redissociés en monomères, alimentant ainsi le système qui peut dans ce cas atteindre un état stationnaire [20]. L'existence de l'équilibre contraint permet de déterminer la constante cinétique de dissociation $k_2(i+1)$. En effet, d'après l'expression de la vitesse $v(i)$, on obtient :

$$k_2(i+1) = k_1(i)\ n^c(i)/n^c(i+1) \qquad (4)$$

où la notation $n^c(i)$ représente la concentration en germes de taille i si l'équilibre contraint était réalisé. En substituant l'équation (4) dans l'expression (1), et en effectuant une sommation sur i, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{v(i)}{k_1(1)n^c(i)} = \frac{n(1)}{n^c(1)} - \frac{n(j+1)}{n^c(J+1)} \qquad (5)$$

où k représente la plus grande taille du germe existant. La thermodynamique permet d'obtenir la concentration $n^c(i)$. Celle-ci croît, sans limite, lorsque i augmente. Or la concentration réelle en germe, $n(i)$ est nécessairement finie ; ce qui implique que le dernier terme du second membre de l'équation (5) tende vers zéro lorsque i devient grand. De plus, on considère en général que la concentration en monomère dans l'état contraint est identique à celle existant réellement au sein de la vapeur sursaturée : $n^c(1) = n(1)$.

Pour un processus de germination où la phase-mère est un gaz, l'état stationnaire est rapidement atteint. La variation de la concentration en germes $n(i)$ est, d'autre part, donnée par l'expression :

$$\frac{dn(i)}{dt} = v(i-1) - v(i)$$

qui permet, à l'état stationnaire, d'obtenir :

$$v(i-1) = v(i) = V = \text{cste quel que soit } i.$$

Ceci implique donc que la vitesse de germination s'écrit, d'après (5) :

$$V = 1 \Big/ \sum_{i=1}^{j} \frac{1}{k_1(i)\, n^c(i)} \qquad (6)$$

En tenant compte de (2), (3), (6) et en remarquant que :

$$n^c(i) = N \exp\,(i \,\mathrm{Ln}\, P/P\infty - \sigma\, a(i)/kT)$$

où N est un facteur de normalisation, P la pression de la phase vapeur, P∞ la pression d'équilibre (cf : exposé thermodynamique), et d'autre part :

$$a(i) = 4\pi\,(3v/4\pi)^{2/3}\, i^{2/3}$$

on obtient finalement après transformation de la sommation en une intégrale :

$$V = \frac{2N\alpha\rho v}{\sqrt{2\pi m k T}} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{1/2} \exp\left\{ -\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^3 \left(\frac{v}{\mathrm{Ln}\, p/p\infty}\right)^2 \right\} \qquad (7)$$

où v est le volume molaire de la goutte.

La valeur du terme préexponentiel est d'environ 10^{30} (NIELSEN [19]).

Récemment KATZ [18,21] expose un raisonnement où l'équilibre contraint n'apparaît pas nécessaire. Il introduit la relation récursive :

$$Z(i+1) = Z(i)\, \frac{k_2\,(i+1)}{k_1\,(i+1)} \qquad \text{pour } i > 1 \qquad (8)$$

$$\text{et } Z(1) = 1$$

$$\text{donc : } Z(i) = \prod_{j=2}^{i} k_2(j) \,/\, k_1(j) \qquad (9)$$

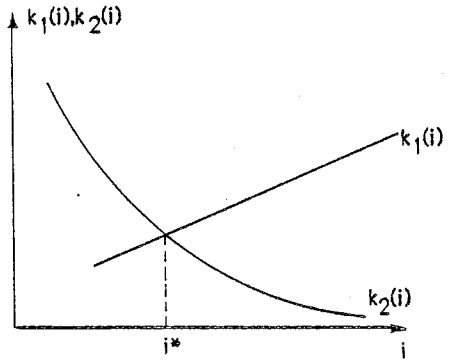
En multipliant l'expression de la vitesse (1) par (9) et en sommant, on obtient

$$\sum_{i=1}^{j} v(i)\, Z(i) = \sum_{i=1}^{j} \left[k_1(i)\, n(i)\, Z(i) - k_1(i+1)\, n(i+1)\, Z(i+1)\right]$$

En effectuant la sommation jusqu'à j, taille suffisamment grande pour que le terme Z(j+1) tende vers zéro, on obtient finalement :

$$\sum_{i=1}^{j} v(i)Z(i) = k_1(1)n(1)$$

En effet, alors que dans le cas de la théorie classique les coefficients k_1 et k_2 étaient supposés indépendants de l'état du système, l'auteur suppose ici que ceux-ci sont fonctions de la taille des germes et de la sursaturation. Pour des tailles importantes de germes, le coefficient de dissociation devient très petit devant le coefficient d'association. Certains effectuent une étude de l'évolution de ces coefficients en fonction de la taille des germes et obtiennent la représentation suivante :



On constate en effet que $k_1(i) \gg k_2(i)$ pour $i \gg i^*$.

A l'état stationnaire, la vitesse V est la même, quel que soit i :

$$V = k_1(1)n(1)\ (1 + \sum_{i=2}^{k} \prod_{j=2}^{i} k_2(j)/k_1(j))^{-1} \qquad (10)$$

On obtient ainsi l'expression générale de la cinétique de germination à l'état stationnaire sans hypothèse ou approximation abusives.

A ce stade du raisonnement, la nécessité de déterminer $k_2(i)$ se pose.

L'auteur fait alors remarquer que, en solution diluée, les interactions soluté-soluté sont négligeables devant les interactions solvant-soluté. Ceci implique que le coefficient k_2 est le même pour tout état du système, c'est à dire quelle que soit la concentration en soluté. Ainsi, si ce coefficient peut être déterminé à toute concentration, il peut l'être à l'équilibre vrai.

D'où : $0 = k_1^e(i)n^e(i) - k_2^e(i+1)n^e(i+1)$

avec $k_2^e(i+1) = k_2(i+1)$

Connaissant $k_2(i+1)$, on en déduit à l'état stationnaire :

$$V = k_1(1)n(1)/ \{1 + \sum_{i=2}^{k} \frac{k_1(1)n^e(1)}{k_1(1)n^e(i)} \prod_{j=2}^{i} \frac{k_1^e(j-1)}{k_1(j-1)}\}$$

On obtient finalement, si l'on suppose que le rapport k/k^e est indépendant de la taille du germe, approximation qui est justifiée si l'on remarque que dans l'expression (3) aucun des termes ne dépend de la taille de la particule

$$V = \frac{n(1)\beta^e}{n^e(1)\beta} / \sum_{i=1}^{j} [a(i)\beta\, n^e(i)(\beta/\beta^e)^i]^{-1}$$

Remarque

La dernière aproximation effectuée impose que le coefficient de condensation α ne dépende pas non plus de la taille de la particule. C'est une approximation qui peut paraître abusive, car on peut facilement imaginer que plus la taille de l'entité est importante, plus la probabilité de chocs monomère-entité (donc d'association) est élevée. Toutefois, ici, ce coefficient apparaît dans le rapport $k(i)/k^e(i)$; on peut donc supposer qu'en première approximation celui-ci ne dépende pas de la taille des particules. En outre, le coefficient de condensation doit être également indépendant de l'état thermodynamique du système.

Pour des gaz idéaux, la relation suivante est vérifiée en vertu de (3) où $p \equiv n$:

$$\frac{n(1)}{n^e(1)} \times \frac{\beta^e}{\beta} = 1$$

d'où finalement :

$$V = 1/ \sum_{i=1}^{i} [\, a(i)\, \beta n^e(i)\, (\beta/\beta^e)^i\,]^{-1} \qquad (11)$$

Si l'on identifie $a(i)\beta$ à $k_1(i)$ et $n^e(i)(\beta/\beta^e)^i$ à $n^c(i)$, on constate que la relation (11) est identique à l'expression (6) obtenue par la théorie classique.

V-A-2-3 - Discussion sur l'existence d'une distribution d'embryons

. La cinétique de la germination fait état de germes de taille sous-critique ou embryons susceptibles de croître par addition de monomères. Un tel état de fait est en contradiction formelle avec la thermodynamique du processus de germination qui condamne toute espèce de taille sous critique à disparaître. La contradiction n'est cependant qu'apparente si l'on suppose l'existence d'une distribution d'embryons, issue de fluctuations énergétiques au sein du système sursaturé. En effet, soit les deux cas de figures suivantes :

a) Supposons qu'initialement au sein de la solution sursaturée (appartenant à un système fermé) existe une distribution d'embryons et de germes. La thermodynamique impose que les embryons doivent disparaître. On peut alors établir le schéma cinétique suivant :

$$A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2$$

$$A_1 + A_{i-1} \rightleftarrows A_i \qquad 1 \leq i < c \text{ et } k_2(i) \gg k_1(i-1)$$

$$A_1 + A_{j-1} \rightleftarrows A_j \qquad k_2(j) = k_1(j-1)$$

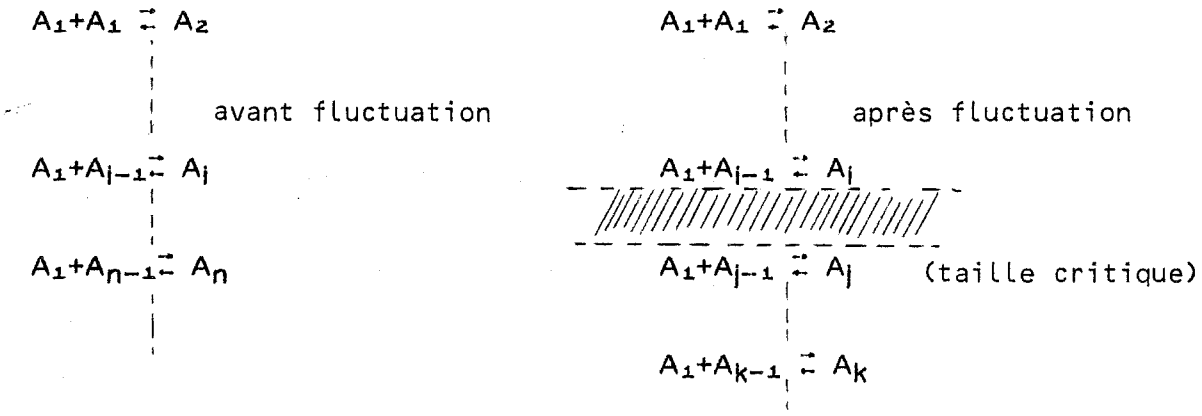
$$A_1 + A_{p-1} \rightleftarrows A_p \qquad j < p \leq k \text{ et } k_1(p) \gg k_2(p-1)$$

$$A_1 + A_{k-1} \rightleftarrows A_k$$

La taille critique est donc définie par l'égalité des constantes cinétiques de croissance et décroissance du germe. D'autre part, une concentration stationnaire peut être établie de façon suivante : tant que la consommation de monomères par la réaction de croissance des germes équivaut à l'apparition de ceux-ci par disparition des embryons, un tel état existe. Celui-ci évolue cependant lorsque la consommation excède la production de monomères, ce qui implique que leur concentration baisse (la sursaturation diminue) d'où la taille critique augmente. La période d'induction devrait être théoriquement définie comme l'intervalle de temps séparant le moment de création de la sursaturation du moment de diminution de la concentration en monomères.

b) Supposons qu'initialement il n'existe que des embryons. Ceux-ci sont donc condamnés à disparaître, jusqu'à l'état de "monomérisation" complet. Si l'on admet cependant qu'à l'issue de fluctuations d'intensité énergétique suffisante un germe puisse être créé, l'évolution du système s'inspire directement du schéma précédent.

A l'issue de cette remarque, l'on pourrait constater, si le processus de germination s'inspire réellement de la description précédente, qu'au cours de l'évolution du système apparaît un intervalle de taille exempt d'embryon ou de germe. Le schéma cinétique suivant résume cette idée :



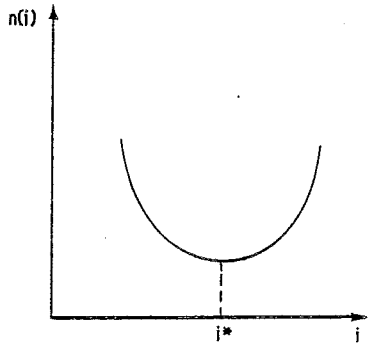
Ce serait une constatation légitimement induite par le fait que toute espèce de taille sous critique disparaît alors que celle de taille surcritique croît. Or la taille critique, elle-même, évolue dans le sens de sa croissance (conséquence de la loi de GIBBS-KELVIN), ce qui implique que certains germes surcritiques peuvent, au cours de l'évolution du système, redevenir des embryons et ainsi disparaître. Ce mécanisme, appelé parfois "mécanisme de survie" est explicité dans la partie traitant du mûrissement.

L'existence d'embryons, dont certaines propriétés physico-chimiques s'apparentent à celles de la nouvelle phase, semble depuis les travaux de FRENKEL [10], admise. La distribution d'embryons, à l'origine du changement de phase, est déterminée par une loi de type BOLTZMANN :

$$n(i) = C\ e^{-\Delta G(i)/kT} \qquad (12)$$

où $C = n_1$ (nombre total de monomères).

L'auteur considère ainsi que le critère de stabilité du système n'est pas déterminé par l'absence totale de la nouvelle phase, mais par le caractère stationnaire de la distribution d'embryons. Une représentation de la loi (12) permet de constater que le nombre d'embryons passe par un minimum (taille critique) puis croît rapidement au delà de cette taille.



S'il en était ainsi, la majeure partie du système serait constituée de la phase finale. On assisterait donc, dans le cas d'un système stable à l'équilibre, au fait suivant : la phase finale jouerait le rôle du milieu continu et la phase initiale serait représentée par des embryons isolés, ce qui est manifestement un résultat paradoxal. FRENKEL apporte une réponse à ce fait en remarquant que certaines molécules peuvent s'associer pour former des complexes. Tant que le degré d'association est élevé, le complexe associé peut être traité comme un élément de la nouvelle phase. La notion d'énergie de surface peut s'appliquer. Ceci n'est cependant plus valable dans le cas des faibles degrés d'association. L'auteur envisage ainsi l'existence de différents complexes formés par différents degrés d'association, sachant que pour chaque complexe, la forme possédant le minimum d'énergie libre est adoptée. Pour déterminer le nombre de complexes avec différents degrés d'association, le système constitué des monomères et des complexes est traité comme un système idéal. L'auteur considère donc que même dans le domaine de stabilité thermodynamique de la phase-mère, cette dernière n'est pas strictement homogène, mais contient des embryons. Ceux-ci peuvent être traités comme des particules d'une solution diluée ; on peut donc appliquer à celle-ci la thermodynamique des solutions où les embryons de différentes tailles sont traités comme des molécules de différentes natures. Le potentiel thermodynamique (G en variables P,T) d'une telle solution est donné par :

$$\phi = N_A\phi_A + \sum_g N_g(\phi_B g + \alpha g^{2/3}) + kT\left(N_A \mathrm{Log}\frac{N_A}{F} + \sum_g N_g \mathrm{Log}\frac{N_g}{F}\right) \qquad (13)$$

où le dernier terme représente l'accroissement d'entropie due au mélange ; les

termes N_A, N_g représentent le nombre de "molécules" de taille A et g ; ϕ_A, ϕ_B, les potentiels thermodynamiques par molécule de la phase A ou B ; α, une constante et $F = N_A + \sum N_g$ représente le nombre total de "molécules". En considérant la transformation ou "réaction chimique" :

$$A_g \rightleftarrows A_{g-1} + A_1$$

à l'équilibre, la variation du potentiel ϕ, $\Delta\phi$ s'écrit :

$$\phi_A - (\phi_B g + \mu g^{2/3}) + [\phi_B(g-1) + \mu(g-1)^{2/3}] + kT\left(\mathrm{Log}\frac{N_{g-1}}{N} + \mathrm{Log}\frac{N_A}{F}\right) = 0$$

d'où

$$\frac{N_g}{N_{g-1}} = \frac{N_A}{F}\, e^{-[(\phi_B-\phi_A) + \frac{2}{3}\mu g^{-1/3}]/kT}$$

Si l'on effectue une récurrence sur g et que l'on multiplie entre elles les différentes expressions, on obtient :

$$N_g = \left(\frac{N_A}{F}\right)^{g-g_o} N_{g_o}\, e^{-[(g-g_o)(\phi_B-\phi_A) + \mu(g^{2/3}-g_o^{2/3})]/kT} \qquad (14)$$

où μ est une constante et g_o la plus petite valeur de g pour laquelle la notion d'embryon a un sens physique.

En appliquant le même raisonnement à la formation de l'embryon de taille g_o, décrit par la réaction

$$A_{g_o} \rightleftarrows g_o A_1$$

on obtient en écrivant la variation $\Delta\phi$, puis en exprimant N_{g_o} :

$$N_{g_o} = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g_o} e^{-(g_o/kT)[(\phi_B-\phi_A) + \mu g_o^{-1/3}]} \qquad (15)$$

En combinant (14) et (15), on obtient finalement :

$$N_g = F\left(\frac{N_A}{F}\right) g \; e^{-[(\phi_B - \phi_A)\, g + \mu g^{2/3}]/kT} \qquad (16)$$

En comparant (16) et (12), on constate que le terme préexponentiel a donc pour valeur :

$$C = F\left(\frac{N_A}{F}\right) g \qquad \text{pour un embryon de taille g.}$$

La détermination de ce terme préexponentiel suscite, en effet, de nombreuses controverses. Nous adopterons cependant le résultat ci-dessus obtenu par FRENKEL, en raison de la rigueur du raisonnement.

La théorie cinétique de la germination suscite encore actuellement de nombreuses études. Celle-ci, depuis les récents travaux de KATZ [18,21] semble cependant avoir atteint ses ultimes développements. Remarquons toutefois que les raisonnements exposés considèrent que la cinétique de formation d'un germe s'effectue par une succession d'étapes en série où l'association a toujours lieu avec la même espèce (un monomètre, en général).

On peut aisément imaginer un processus plus complexe où les embryons ou germes s'associent entre eux. La formulation cinétique s'identifie alors à celle du processus d'agglomération, tel que nous l'avons exposé précédemment.

V-A-3) - Autres théories

Thermodynamique statistique

La théorie thermodynamique classique considère que l'enthalpie libre de formation d'un germe à partir d'une phase sursaturée est constituée de deux termes relatifs aux effets de volume et de surface. Le premier, négatif, représente la variation d'enthalpie libre dûe au changement de phase ; le second, positif, décrit la variation du potentiel thermodynamique par création de la surface. Dès son apparition, le germe est totalement différencié de la phase-mère, quelle que soit la

la valeur, qui peut être très élevée, du rapport surface sur volume. En fait, une telle description n'est certainement pas représentative d'une description complète du processus de germination. Le germe (ou l'embryon) se comporte comme une molécule de taille importante qui possède des degrés de liberté de rotation et de translation au sein de la phase-mère. Les travaux de LOTHE et POUND [22], FRENKEL [10], FEDER et autres [23], reformulent ainsi une théorie de la germination où la variation du potentiel thermodynamique du changement d'état vapeur → liquide est déterminée entre des états standards particuliers. Leur démonstration, permettant d'obtenir la distribution de germes à l'équilibre est la suivante.

. Soit un réservoir de volume constant à la température T. La vapeur contient N molécules par unité de volume. Tous les germes de taille supérieure à une taille déterminée n' ne peuvent exister. D'autre part, tous les germes de taille n forment un sous-système dont l'énergie libre par unité de volume est :

$$F_n = C(n)\ f_n - C(n)\ kT\ Ln \frac{e}{C(n)}$$

F_n est l'énergie libre d'un gaz parfait contenant C(n) "molécules" par unité de volume; f_n est l'énergie libre d'un germe par unité de volume où la contribution des termes de translation et de rotation du germe est incluse.

L'énergie libre totale est donc

$$F = \sum_{n=1}^{n'} F_n = \sum_{n=1}^{n'} \{C(n)\ f_n - C(n) k\ T\ Ln \frac{e}{C(n)}\}$$

D'autre part, la condition de liaison du système est

$$N = \sum_{n=1}^{n'} n\ C(n)$$

A l'équilibre, l'énergie libre est minimale ; on recherche donc la condition d'extremum par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.
Finalement, on obtient la distribution d'équilibre :

$$C_o(n) = \exp\ [-(f_n - n\mu_V)/kT]$$

où $\mu_V = (\frac{\partial F_o}{\partial N})_{T,V}$ est le potentiel chimique de la vapeur.

Le problème consiste à déterminer f_n. Si la seule différence entre un germe de taille n et n molécules de la vapeur sont ses propriétés de surface, de rotation et de translation, on peut écrire :

$$f_n = nf_o + \sigma A(n) - kT \text{ Ln } \frac{n^{3/2}}{\lambda^3} - kT \text{ Ln } \frac{a\, v\, n^{5/2}}{\lambda^3}$$

où le premier terme représente l'énergie libre de n molécules de la phase vapeur ; le second, la contribution des termes de surface ; les troisième et quatrième, la contribution des degrés de liberté de translation et rotation ; v est le volume moléculaire du liquide ; $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$, a est un facteur géométrique.

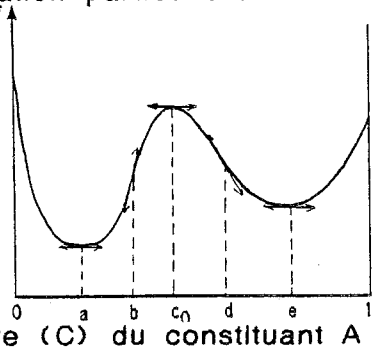
Finalement, après détermination de f_n, on obtient :

$$C_o(n) = k(T)\ n^4 \exp\ (n \text{ Ln } p/p\infty - \mu\ n^{2/3}) \qquad (17)$$

où μ est une constante égale à $\sigma\ A(n)/kTn^{2/3}$

Les auteurs concluent que la différence des termes préexponentiels issus de leur théorie (équation (17)) et de la théorie classique (équation (12)), provient du fait que cette dernière ignore certains degrés de liberté du germe dont la contribution énergétique n'est pas négligeable.

Certains auteurs (SUNDQUIST et ORIANI [24]) étudient le processus de germination à l'aide d'une théorie initialement développée par les métallurgistes CAHN et HILLIARD [25] dans les années 1958 à 1970, ou théorie de la décomposition spinodale. La décomposition spinodale est un phénomène d'apparition de deux phases à partir d'un mélange binaire, ou démixtion. Pour un système où les variables sont la température et le volume, la représentation de l'énergie libre F en fonction de la fraction molaire d'un des constituants du système, pour une valeur particulière de la température, adopte une configuration particulière :



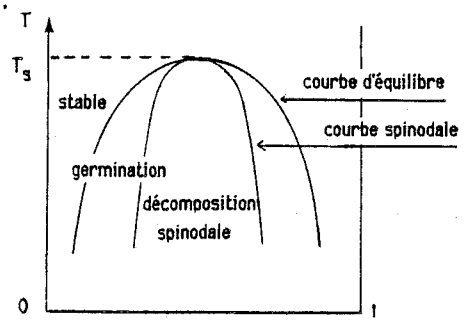
L'abscisse étant la fraction molaire (C) du constituant A dans le mélange AB.

• Si $C \in [o,a] \cup [e,1]$, la courbure est telle que $(\partial^2F/\partial C^2)(C) > 0$, le système est sous sa forme la plus stable et celui-ci ne peut évoluer.

• Si $C \in [b,d]$, alors $(\partial^2F/\partial C^2)(C) < 0$, le système est en mesure d'évoluer spontanément vers un état plus stable correspondant à un minimum de l'énergie libre, c'est à dire telle que la phase A aura la composition a et la phase B, la composition e. Le système est instable.

• Si $C \in [a,b] \cup [d,e]$, le système peut évoluer vers une position plus stable , mais le fait que $(\partial^2F/\partial C^2)(C) > 0$ empêche celui-ci d'évoluer spontanément. Le système est métastable. Son évolution ne pourra s'effectuer que si l'énergie libre excède une certaine valeur. C'est la germination.

Si l'on représente sur un même diagramme (Température, composition) les points a,b,d,e, et si l'on répète cette opération pour différentes températures, on obtient le schéma suivant :



où T_S est la température critique au delà de laquelle le processus de décomposition spinodale disparaît.

Toute solution à température constante peut être représentée par un point du diagramme. Si ce point se situe dans le domaine de germination, on assistera à une germination classique. S'il est dans le domaine de décomposition spinodale, la germination disparaît au profit de ce processus.

La définition (physique) du germe évolue selon que l'état du système est voisin de celui déterminé par la courbe d'équilibre ou à la limite du domaine de décomposition spinodale. A proximité du domaine de stabilité, on pourra définir celui-ci à l'aide des propriétés physiques macroscopiques (tension superficielle, ...), tandis qu'au voisinage du domaine de décomposition spinodale, le germe devient très "ressemblant" à la phase qui lui a donné naissance. La théorie thermodynamique classique de la germination suppose, en effet, qu'il y a une discontinuité de potentiel chimique entre le germe et la phase qui lui a donné naissance ; fait particulièrement contesté par certains auteurs [12,14]. CAHN et HILLIARD proposent donc, pour éliminer cet obstacle une théorie dont le fondement majeur est constitué par une

variation continue du potentiel chimique, en fonction de la composition, d'une phase à l'autre. Dans le domaine de décomposition spinodale, l'énergie libre d'un système dépend des gradients locaux de concentration, densité, ... Le travail de formation d'un germe sphérique peut s'écrire :

$$W = 4\Pi \int_{r=0}^{r=\infty} [\, \Delta f'(C) + K\,(dC/dr)^2]\; r^2\, dr$$

où K est une constante et $\Delta f'(C)$ est une variation particulière d'énergie libre.

Ainsi, selon cette théorie, la surface du germe n'est plus exactement identique à l'interface possédant les propriétés macroscopiques de celui séparant le cristal de la solution ; les caractéristiques des germes n'étant plus elle-même décrites en termes macroscopiques. Cette théorie introduit ainsi la notion d'interface diffus.

La théorie de la décomposition spinodale, bien que séduisante, n'a pas connu de développements importants. Son approche mathématique est en effet ardue.

Nous finirons cet exposé des théories de la germination en effectuant un bref développement sur une théorie qui connait actuellement une importante expansion ; la théorie de la percolation. Afin d'illustrer cette théorie, empruntons un exemple à P.G. de GENNES [26]. Soit un alliage substitutionnel AB. Dans ce type d'alliage binaire, chaque site du réseau cristallin est occupé soit par un atome A, soit par un atome B. Pour un alliage de cuivre et d'argent, par exemple, les atomes se distribuent aux noeuds d'un réseau cubique et à chaque noeud on peut avoir, soit un cuivre (probabilité p) soit un argent (probabilité 1-p). La répartition est tout à fait aléatoire. A basse concentration de cuivre, ces atomes sont presque tous isolés, entourés par une matrice d'atomes Ag. A des concentrations un peu supérieures on commence à voir apparaître des doublets, puis des triplets, etc..; plus généralement, les atomes de cuivre forment des amas ou des embryons. Tant que p est inférieure à 19,5%, on constate que tous les amas sont de taille finie. Par contre, pour p supérieure à 19,5%, on voit coexister certains amas de taille finie et un amas de taille infinie. Les transitions sol-gel sont également un exemple de cas typique de percolation.

Certains auteurs [27] tentent d'appliquer cette théorie au processus de germination, ayant constaté les analogies possibles entre amas infinis et germes

surcritiques ; la difficulté consiste alors à établir une relation entre les variables thermodynamiques caractérisant le germe, la solution sursaturée (tension superficielle, sursaturation), qui apparaissent dans la théorie thermodynamique classique et les concepts fondamentaux de la théorie de la percolation.

V-B) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE EXPERIMENTALE

V-B-1) - Les différents systèmes hétérogènes étudiés et les techniques expérimentales utilisées.

De nombreuses études concernent les systèmes gaz-liquide. Les théories développées initialement s'appliquent à ce type de système. Les montages expérimentaux permettant l'étude du processus de germination s'inspirent de la "chambre de WILSON" constituée par un tube à l'intérieur duquel peut coulisser un piston. La sursaturation est créée par une détente adiabatique. Une amélioration de ce montage est constituée par la "chambre à diffusion de vapeur", largement utilisée actuellement [28,29]. L'enceinte est auto-nettoyante et lorsqu'elle est exempte d'impuretés, la sursaturation est augmentée jusqu'à la valeur de germination homogène. La sursaturation "critique" à laquelle débute la germination homogène peut ainsi être déterminée.

Les résultats expérimentaux sont dans de nombreux cas en corrélation avec les prévisions issues de la théorie classique de la germination (VOLMER, BECKER, DÖERING). KATZ effectue une étude sur la germination homogène de certains composés organiques et détermine les sursaturations critiques nécessaires à l'induction du processus. Il constate enfin que l'hypothèse d'une tension superficielle indépendante du rayon des particules est justifiée, jusqu'à des tailles aussi faibles que 10 Å.

Les études concernant les systèmes solide-liquide sont également nombreuses mais les résultats, portant sur un même système, évoluent sensiblement d'un auteur à l'autre. NIELSEN [15], à partir des résultats de la théorie classique de la germination, effectue la remarque suivante :
La vitesse de germination est, en effet, donnée par l'expression (7)

$$V = B\exp(-\Delta G^{*}/kT)$$

où B est un terme préexponentiel dont la valeur est d'environ 10^{30}, ΔG^* est l'enthalpie libre de formation du germe critique. On peut exprimer aisément ΔG^* en fonction de la sursaturation, ce qui permet d'obtenir (cf : expression (6))

$$\Delta G^* = \frac{16\Pi}{3} \left(\frac{V}{kTLnS}\right)^2 \sigma^3$$

où S est la sursaturation.

La formulation logarithmique de V en fonction de S donne :

$$\log V = 30 - A (\log S)^{-2} \qquad (18)$$

où $A = \beta\sigma v^2 (kT \ln 10)^{-3}$

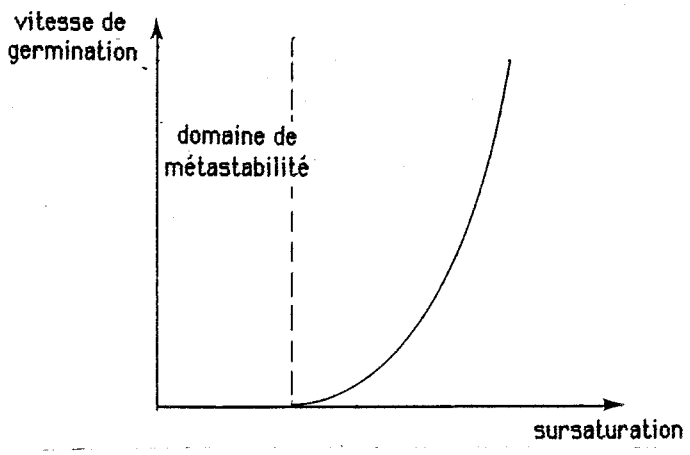
où β est un facteur tenant compte de la géométrie du germe.

La représentation de l'expression (18) produit une série d'abaques pour différentes valeurs de σ, tension superficielle. Expérimentalement, il suffit de porter les différents couples (log V, log S) sur cette figure, pour déterminer si la germination satisfait à un processus homogène, tel que celui-ci est décrit par la théorie classique. L'auteur constate alors que pour de faibles valeurs du couple (log V, log S), la relation suivante est vérifiée.

$$V = k\, C^n$$

où C est la concentration de la solution, k une constante, n est appelé "ordre" de la germination. Cette loi, à caractère empirique, déduite d'une observation expérimentale, constitue actuellement, en raison de sa simplicité, la loi de germination la plus employée, concernant les systèmes solide-liquide. NIELSEN observe ainsi que pour le sulfate de barium, les résultats expérimentaux vérifient l'expression précédente. Certains auteurs constatent que la puissance du terme de concentration (n) varie, en fonction des composés étudiée, de 5 à 20 [30,31]. Ils attribuent une signification physique à ces valeurs en considérant qu'elles représentent le nombre d'ions constituant le germe critique.

Enfin, certains considèrent, d'après leurs résultats expérimentaux, qu'il existe un domaine de sursaturation au sein duquel la germination n'a pas lieu, qu'ils appellent "domaine de métastabilité". Dans ce domaine, une solution peut demeurer à l'état sursaturé indéfiniment. Lorsque la sursaturation dépasse une valeur critique, ils observent le changement de phase [20].



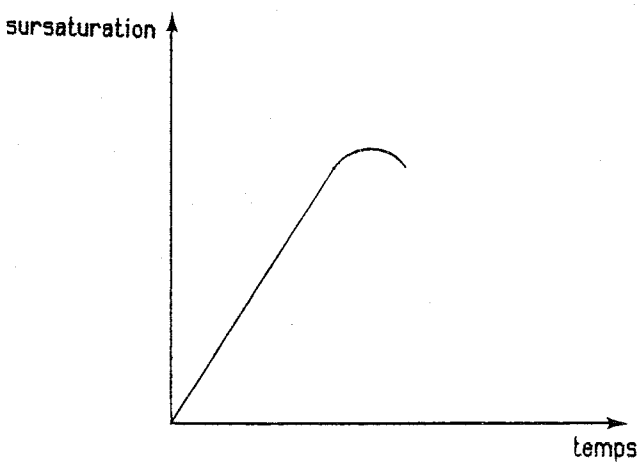
Le concept de sursaturation critique, même si certains résultats expérimentaux semblent en confirmer le fondement, est à considérer avec prudence. Aucune théorie thermodynamique ou cinétique ne fait état d'un tel critère.

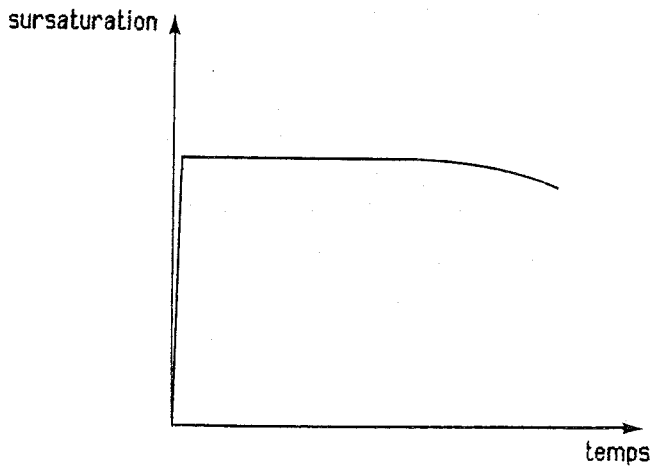
Le processus de germination, concernant les milieux solide-liquide, est généralement étudié au sein de deux types de systèmes. Les systèmes ouverts où certains paramètres (sursaturation) peuvent être maintenus constants ; les systèmes fermés agités ou non agités.

V-B-2) - Les paramètres d'action

On peut citer la sursaturation, la température, l'agitation, les impuretés, l'histoire de la solution. Certains paramètres tels que l'influence d'un rayonnement (ultraviolet, par exemple) ont également une influence.

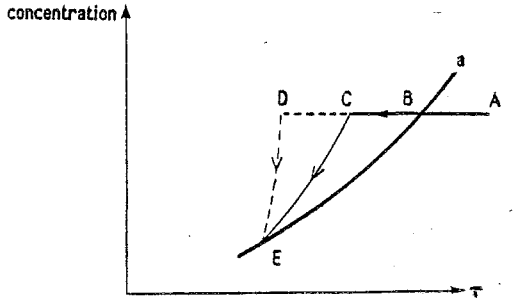
La sursaturation peut être créée de multiples façons. Une technique souvent employée, concernant la germination de composés peu solubles, consiste à effectuer le mélange de deux solutions contenant chacune un (ou plusieurs) ions communs au solide à précipiter. La vitesse de germination dépend alors de la façon dont on effectue le mélange. Une autre technique, souvent utilisée pour les composés solubles et très solubles, est déterminée par le refroidissement lent ou rapide d'une solution saturée.





Les deux schémas précédents représentent l'évolution de la sursaturation en fonction du temps selon que celle-ci est lentement ou rapidement créée. Sur la figure de gauche, la sursaturation croît jusqu'à ce que le processus de germination débute, lequel provoque alors la diminution de la valeur de ce paramètre. Sur le schéma de droite, la création de la sursaturation est quasi instantanée et l'on observe alors une période de temps (ou que certains appellent période d'induction) avant la décroissance de ce paramètre.

Les expériences peuvent être effectuées à température variable (schéma de gauche) ou température constante (schéma de droite). L'effet de ce paramètre est multiple. On observe en effet que la valeur de la sursaturation, avant le début de la germination, diffère selon que l'on crée celle-ci rapidement ou lentement. Le schéma suivant résume ce fait :



La courbe a est la courbe de solubilité du composé. Par refroidissement rapide A→C, une certaine valeur de la sursaturation (BC) peut être atteinte avant que ne baisse la concentration. Par refroidissement lent (naturel, par exemple) A→D, une valeur plus élevée de la sursaturation (BD) sera atteinte avant le début de la précipitation [32]. La qualité (distribution granulométrique, morphologie des cristaux, état d'agglomération) diffèrera selon l'un ou l'autre des processus de refroidissement.

L'agitation est également un paramètre important. On constate, à travers la littérature, que les expériences réalisées dans des réacteurs où l'agitation est de type magnétique induisent de très faibles périodes d'induction et une vitesse de germination très rapide [33]. L'effet du frottement d'un tel agitateur sur une partie du réacteur est certainement à l'origine des faits observés. Ce type d'agitation doit donc être banni.

Enfin l'influence de rayonnements sur le processus de germination est connue, mais peu étudié [34]. Certains constatent, en effet, que l'influence des rayonnements ultraviolets sur la germination d'une vapeur sursaturée de composés organiques est déterminante. Par contre, aucune étude ne semble avoir concerné ce phénomène en solution sursaturée liquide.

V-C) ETUDE EXPERIMENTALE : INFLUENCE DE L'HISTOIRE DE LA SOLUTION.

V-C-1) - Introduction

Le phénomène de germination, bien qu'ayant constitué le sujet de nombreuses études concernant les systèmes hétérogènes liquide-gaz, liquide-solide, solide-gaz et parfois solide-solide, demeure néanmoins un processus mal connu. En effet, si l'on distingue d'une façon théorique germination homogène et germination hétérogène, l'expérience sème le doute sur cette distinction, notamment dans le cas des systèmes denses.

Par définition, la germination homogène primaire est un processus mettant en cause, initialement, un système sursaturé où les particules sont à l'état individuel en l'absence de tout corps étranger [35].

Par contre, par hétérogène primaire, on entend tout type de germination favorisé par la présence au sein du système de particules ou corps étrangers au composé qui précipite, lequel initialement se trouve sous forme de particules individuelles (atomes, ions, molécules). Ces corps peuvent être constitués par des impuretés ou additifs introduits de façon volontaire ou non (inhibiteurs, accélérateurs) ou par toute espèce (agrégat d'ions, par exemple) présente au sein du système sursaturé, mais différents de ceux qui précipitent. Cependant, dans la plupart des systèmes, l'élimination partielle d'impuretés présente initialement au sein de la phase sursaturée est réalisable, ce qui permet de minimiser, en général, l'influence de ce paramètre. L'influence possible de paramètres extérieurs au système mérite une attention particulière ; citons entre autres : l'influence des rayonnements ultraviolets, particules radioactives, ultrasons, ...

L'aspect hétérogène de la germination dans le cas des systèmes purs, et en l'absence d'influences extérieures, ne peut donc être attribué qu'à l'existence de particules ou corps communs au composé à précipiter et présents sous une forme ou structure dont la nature est propre à favoriser la germination.

Les études expérimentales ont unanimement constaté l'aspect aléatoire du phénomène de germination [20]. Les auteurs ont attribué cet aspect stochastique de la germination à l'existence de fluctuations de composition au sein du système sursaturé, entrainant ainsi l'apparition de la nouvelle phase. Expérimentalement, une phase sursaturée peut présenter un aspect stable (ou métastable) durant une période

de temps plus ou moins longue, appelée période d'induction. Cette période qui sépare l'instant de création de la sursaturation de l'instant de détection de la nouvelle phase [37] apparaît dans l'ensemble des études expérimentales comme irreproductible. Cette irreproductibilité est actuellement considérée comme une caractéristique du processus.

Les paramètres influençant la cinétique de la germination, dans le cas des sytèmes liquide-solide sont multiples. Citons : la température, la vitesse de refroidissement, la sursaturation, l'histoire de la solution, la vitesse d'agitation, les impuretés. L'influence de la température en tant que paramètre statique ou dynamique est connue. D'une façon générale, les auteurs constatent que la période d'induction croît lorsque la température croît. Des études font également mention de l'importance de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de germination. Le paramètre de sursaturation est prépondérant et agit sur de nombreux facteurs, tels que le nombre de cristaux créés, leur distribution en taille, la longueur de la période d'induction, ... Enfin, l'histoire de la solution, paramètre dont l'influence est reconnue, mais peu étudiée, joue, ainsi que nous allons le démontrer, un rôle important sur les caractéristiques de la germination et la reproductibilité des résultats.

V-C-2) - Etude bibliographique de l'influence de l'histoire de la solution

L'histoire de la solution est définie par l'ensemble des traitements (thermiques, ultrasons, ...) auxquels on soumet celle-ci avant germination; Cette histoire dépend du mode de création de la sursaturation. On distingue à travers les études effectuées, deux principales techniques de création de l'état sursaturé, par refroidissement lent ou rapide de la solution ou par mélange de deux solutions contenant chacune un (ou plusieurs) ion commun au produit cristallisant [38]. L'histoire de la solution est donc déterminée par les traitements auxquels celle-ci est soumise avant ou pendant refroidissement, dans le premier cas ; par les traitements subis par la solution sursaturée obtenue après mélange, dans le second cas. On constate cependant la nécessité d'introduire un terme nouveau visant à définir le mode de préparation de la solution (rapport solvant/solide, façon d'effectuer le mélange, ...), ou préhistoire de la solution.

Ainsi, dans le premier cas, nous considérons que la préhistoire est déterminée par le mode préparation de la solution (rapport solvant/solide, filtration, ...).

La théorie thermodynamique de la germination fait état de l'existence d'embryons en solution (germes de taille sous-critique) quel que soit son état thermodynamique (sous-saturé, saturé, sursaturé). Leur existence inhérente aux fluctuations de densité est éphémère ou définitive selon l'intensité de celles-ci. Ils s'établit donc, en solution, une distribution stationnaire d'embryons et la stabilité du système est liée à l'aspect stable de cette distribution.
Des études récentes menées à l'aide de la spectroscopie RAMAN démontrent l'existence de tels embryons ou agrégats d'ions. L'apparition d'espèces structurées commence en solution sous-saturée et leurs concentrations ne cessent de croître jusqu'à la saturation avec une croissance plus élevée dès le passage en sursaturation. Dans le même temps, la concentration en ions individuels solvatés diminue. Les résultats obtenus indiquent que l'espèce structurée a les caractéristiques du solide qui cristallise. Il semble donc que ces espèces soient les agrégats d'ions et que ceux-ci soient à l'origine de la croissance cristalline. NYVLT propose une étude expérimentale où le paramètre étudié est l'histoire de la solution à travers les traitement thermiques [39].

Selon l'auteur, un certain nombre d'hypothèses permettent d'interpréter qualitativement les résultats :

La première fait état de la formation et disparition incessante d'embryons dont la distribution stationnaire est donnée par une loi du type Boltzmann.

La seconde invoque les cinétiques de dissolution et précipitation du composé final cristallin. Ainsi, la survie de microcristaux à des températures où leur dissolution devrait être totale serait probable, selon l'auteur, alors que la loi de GIBBS-KELVIN indique cependant que la solubilité des cristaux augmente sensiblement, lorsque leur taille diminue.

Enfin, la troisième hypothèse propose l'existence de particules hétérogènes peu solubles disparaissant lorsque la température est supérieure à la température de saturation de la solution et précipitant lorsqu'elle devient inférieure.

Les premiers résultats de NYVLT démontrent que la période d'induction croît avec le temps de surchauffe. De plus, l'histoire thermique de la solution n'est pas effacée après précipitation. En effet, le résultat d'une expérience de germination est affecté par la surchauffe de la solution de la précédente expérience dans le cas de cycles précipitation-dissolution. D'après l'auteur, ces résultats sont inhérents à un réarrangement de la population d'embryons.

Une autre étude récente, menée par KUBOTA et autres, détermine l'influence de la filtration et de l'histoire thermique d'une solution sursaturée [40]. La précipitation est obtenue par refroidissement continu et constant de la solution. Lorsque la solution n'est pas filtrée, les auteurs observent deux populations granulométriques apparaissant à des températures différentes, donc à des échéances de temps différentes. Après filtration de la solution, la population obtenue en premier lieu tend à disparaître, tandis que celle déterminée à température plus basse augmente. D'autre part, pour un temps de surchauffe prolongé, la première population disparait complètement. Les auteurs attribuent ces populations à la germination primaire hétérogène. La filtration permet d'éliminer une partie des initiateurs de ce processus, la surchauffe entraîne une désactivation partielle de ceux-ci. Enfin, une analyse du filtrat montre l'existence des éléments Al, Si et Fe. Les études citées admettent donc l'existence d'une population d'embryons plus ou moins "active", à l'origine du processus de germination. Cette population est nécessairement issue du mode de préparation de la solution. Une étude de ce paramètre doit donc démontrer son influence sur la cinétique de germination.

V-C-3) - Etude expérimentale

V-C-3-1 - Mode opératoire

Le Sulfate de Potassium a été choisi pour mener l'étude expérimentale. L'étude réalisée précédemment sur ce produit, concernant sa dissolution en milieu aqueux, expose les raisons de ce choix [41]. L'échantillon soumis à l'expérience est constitué du produit commercial sous forme pulvérulente ou d'une poudre issue du broyage modéré de celui-ci. Une solution saturée en Sulfate de Potassium est obtenue de la façon suivante : on ajoute dans un volume connu d'eau déminéralisée une quantité connue de l'échantillon pulvérulent à température de 20°C. Après un temps suffisant pour amener la solution à saturation (la cinétique de dissolution du produit est rapide), celle-ci est filtrée (filtres Sartorius Minisart) ; à 0,45µm puis 0,20µm. La solution ainsi obtenue est alors portée à la température de 30°C pendant une période déterminée, puis refroidie à 5°C. Les systèmes de régulation en température sont constitués par deux bains thermostatés. Le réacteur contenant la solution est donc thermorégulé (±0,25°C), fermé et soumis à une agitation verticale d'intensité déterminée (500 t/min.). Les techniques expérimentales employées sont quantitatives ou qualitatives selon qu'elles produisent un paramètre relatif à la phase

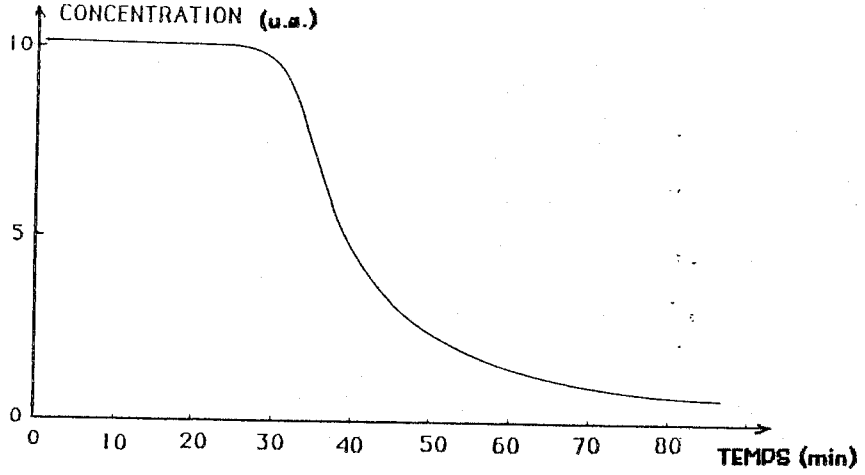
liquide (conductivité) ou à la phase solide. La conductivité de la solution proportionnelle, dans le cas du système étudié, à la concentration ionique est obtenue en plaçant dans le réacteur une électrode de conductivité de type "TACUSSEL CD810". L'apparition des premières particules solides en solution est détectée par une phototrode "METTLER DP 660". Cet instrument permet d'effectuer in situ des mesures de densité optique. Un faisceau de fibres optiques conduit le rayonnement lumineux (λ = 660 nm), lequel traverse un faible volume de solution avant d'être réflechi par un miroir parabolique ; un second faisceau de fibres optiques achemine le signal à analyser jusqu'au détecteur. En l'absence de particules, le signal est continu et constant. Le passage d'un grain à travers le faisceau lumineux se traduit par une fluctuation du signal dont l'intensité est une fonction de la grosseur de la particule. Pratiquement, la taille minimum détectable est d'environ 70 μm. La multiplication des fluctuations est d'autant plus importante que la présence de particules est abondante.

V-C-3-2 - Influence de l'histoire de la solution

Deux critères permettent de caractériser la cinétique de la germination. La période d'induction, temps séparant le début de la création de la sursaturation du moment d'apparition d'un premier grain en solution, constitue le premier de ces critères. Celui-ci est obtenu à partir des courbes délivrées par la phototrode. Le signal de conductivité permet d'obtenir un temps Θ, second critère. Ce temps est déterminé par le point d'inflexion des courbes conductimétriques dont l'aspect sigmoïdal est caractéristique d'un processus de germination-croissance au sein d'un système fermé. La comparaison des valeurs des temps Θ permet d'évaluer l'avancement du changement de phase. D'autre part, en multipliant les expériences à temps de surchauffe identique, on peut effectuer une étude de la reproductibilité du processus.

La figure 1 représente les courbes obtenues par les deux techniques employées, pour les conditions opératoires citées en légende (produit commercial, rapport eau/solide de 1L/0,92 mole).

La figure 2 représente les temps Θ en fonction des périodes d'induction à différents temps de surchauffe et indique les valeurs des coefficients de corrélation, à temps de surchauffe déterminé. On constate que l'évolution de ces deux temps caractéristiques est en bonne corrélation. Ceci traduit le fait que la cinétique d'apparition d'une quantité importante de la phase solide est une fonction dépendant de la période



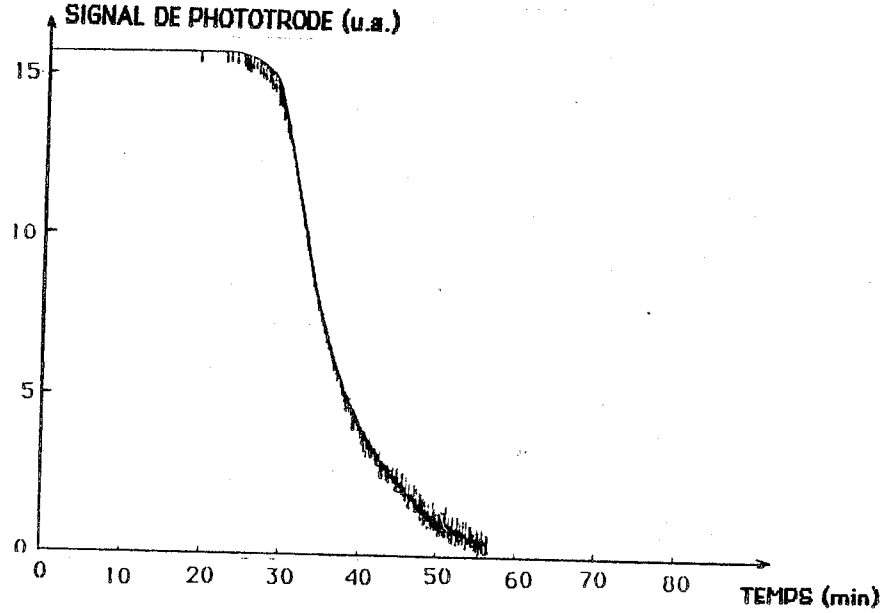


FIGURE 1

Signaux de conductivité et phototrode.

Conditions: solution saturée à 0,92 mole de K2SO4 commercial par litre d'eau déminéralisée, à 20°C.Vitesse d'agitation: 500 t/min, surchauffe: 25 min à 30 °C., refroidissement à 5°C.

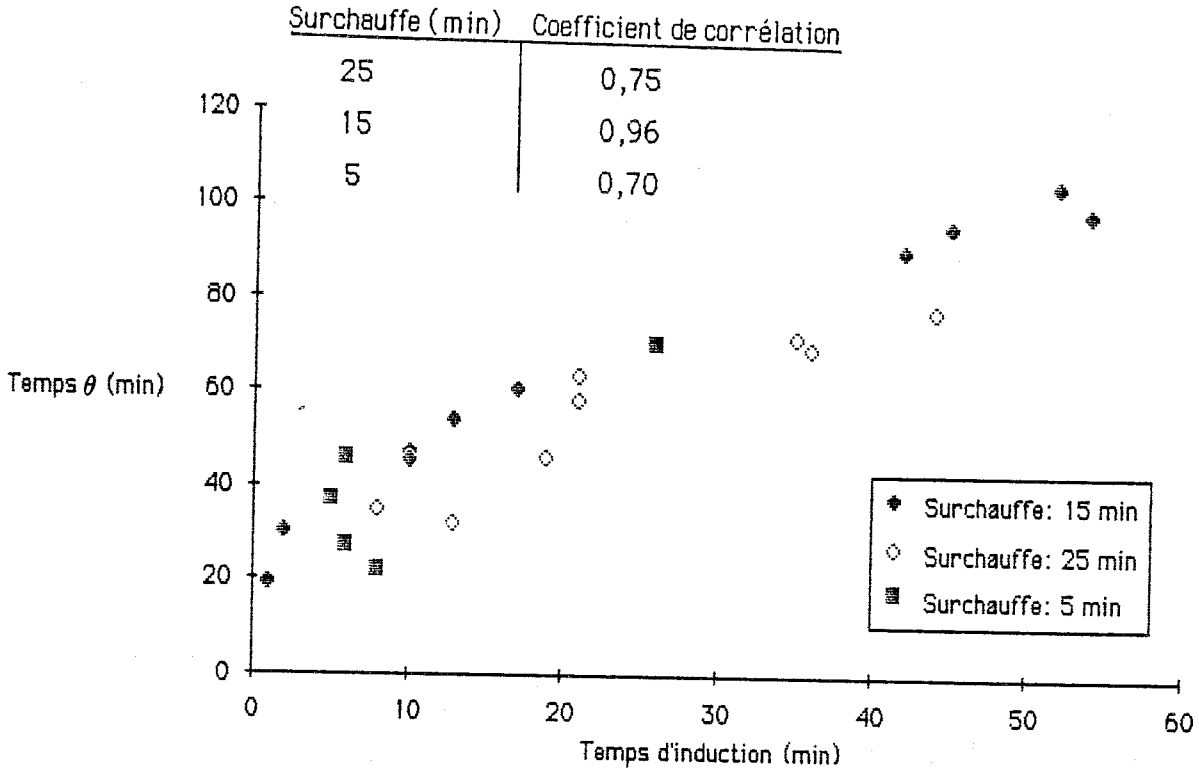


FIGURE 2

Représentation du temps θ en fonction du temps d'induction pour différents temps de surchauffe.

d'induction, donc de l'apparition des premiers grains en solution. La multiplication des cristaux, dépendant de la présence de ces particules initiale, est donc dûe à un processus de germination secondaire. Ce processus existe dès que les premiers cristaux ont atteint une taille suffisante [42]. Le tableau 1 expose les moyennes et écarts-types obtenus pour les différents temps de surchauffe. On constate que la dispersion des résultats est importante.

TABLEAU 1

Surchauffe (min)	temps d'induction (min)	temps θ (min)
25	$\bar{x}$ = 24,0 σ = 11,0	$\bar{x}$ = 61,8 σ = 19,8
15	$\bar{x}$ = 24,6 σ = 21,10	$\bar{x}$ = 64,2 σ = 30,44
5	$\bar{x}$ = 10,2 σ = 8,9	$\bar{x}$ = 40,4 σ = 18,9
0	$\bar{x}$ = 1,3 σ = 2,3	$\bar{x}$ = 31 σ = 11

On observe ainsi que les moyennes augmentent jusqu'à un temps de surchauffe de 15 minutes, temps au delà duquel celles-ci ne varient plus. L'écart-type augmente lorsque croît le temps de surchauffe (8,9 min pour 5 minutes ; 21,1 min. pour 15 minutes) puis décroît (11,0 min. pour 25 minutes). Ces résultats traduisent l'influence et l'importance du traitement thermique sur la reproductibilité des résultats. On constate cependant qu'un faible écart-type n'est pas forcément la conséquence d'un aspect homogène de la germination, puisque pour les faibles temps de surchauffe, les résultats présentent les plus faibles écarts-types . Or, si l'on admet (cf : Interprétation et Conclusion) que la germination primaire est dûe à l'existence de particules dont "l'activité" en tant que centres de germination évolue sensiblement en fonction du temps de surchauffe, la concentration en particules "actives" est certainement plus importante à faible temps de surchauffe.

V-C-3-3 - Influence de la préhistoire de la solution

A - Influence de la granulométrie du solide

La préhistoire de la solution, ou mode de préparation de la solution, est déterminée dans notre cas d'expérience par la granulométrie et la quantité de solide de l'échantillon saturant initialement la solution (rapport eau/solide). Les différents échantillons sont issus d'un même solide ; on évite ainsi la contribution de l'histoire du solide à la préhistoire de la solution. Ainsi, une première série d'expériences est effectuée à partir d'un échantillon broyé 5 minutes par un broyeur de type planétaire. L'action modérée et brève de ce type de broyeur et la nature des jarres de broyage (Agate) permettent d'éliminer les risques de pollution du produit par des corps étrangers issus du matériau broyant. La saturation de la solution est obtenue comme précédemment (rapport eau/solide de 1L/0,92 mole de K_2SO_4) à la même température (20°C). Les résultats concernant les temps d'induction et les temps θ sont représentés tableau 2, pour un temps de surchauffe unique de 25 minutes à 30°C.

TABLEAU 2 (temps de surchauffe : 25 min.)

		Broyé 5 min. (1L/0,92mole)	Produit commercial (1L/0,92mole)	Produit commercial (1L/1,49mole)
temps θ	moyenne (min)	31,8	61,8	27,5
	écart-type	12,5	19,8	16,4
temps d'induction	moyenne (min)	14,4	24	11,3
	écart-type	13,9	11,0	9,8

L'influence de la granulométrie du solide semble donc déterminante sur les périodes d'induction et les temps θ de la cinétique de germination. Ces temps sont nettement plus faibles dans le cas d'un échantillon constitué de fines particules, à quantité de solide identique. En supposant que les processus cinétiques qui font évoluer le

le système sont identiques dans les différentes expériences, on constate que la valeur plus faible de la moyenne des temps θ dans le cas de l'échantillon broyé signifie que la quantité de matière en solution au temps θ est plus importante que pour l'échantillon non broyé, au même temps (ce que confirment les valeurs de conductivité). Les premières particules sont donc apparues plus tôt (ce qui confirme les spectres de phototrode) et plus nombreuses. En effet, la multiplication des particules est dûe au processus de germination secondaire de caractère aléatoire [43]. L'existence d'une population initiale nombreuse de grains diminue ce caractère aléatoire et par conséquent l'évolution ultérieure du système. Ceci se traduit par un faible écart-type des temps θ dans le cas de l'échantillon broyé.

B - Influence de la quantité de solide

Le tableau 2 présente également une série d'expériences menées à partir de solutions saturées préparées à partir de rapport eau/solide plus faible (1L/1,49 mole de K_2SO_4 commercial) ; tous les autres paramètres étant maintenus identiques. La valeur des temps θ et d'induction est plus faible que pour les expériences précédentes. Ces valeurs ainsi que celles des écarts-types indiquent que la cinétique du processus de germination primaire est plus rapide pour ce type de préhistoire ; toutefois, l'aspect aléatoire de l'influence de la germination secondaire sur l'évolution du système est également importante. La valeur de l'écart-type concernant les temps θ est en effet située entre la valeur obtenue à partir d'un rapport eau/solide plus élevé (1 L/0,92 mole de K_2SO_4 commercial) et celle déterminée par un échantillon constitué de fines particules.

C - Influence des cycles de précipitation-dissolution

De tels cycles sont obtenus en effectuant une précipitation complète, à partir d'une solution sursaturée obtenue selon les conditions opératoires précédemment décrites. Lorsque le degré d'avancement du processus est jugé suffisant, le système liquide-solide pulvérulent est soumis à une température (30°C) supérieure à celle de saturation (20°C), ou température de surchauffe, pendant une période de temps supérieure à 25 minutes, pouvant atteindre plusieurs heures. Les temps d'induction et les temps θ sont alors déterminés par les appareillages décrits. La figure 3 représente ceux-ci. On constate une décroissance initiale de ces temps, lesquels n'évoluent pratiquement plus au delà de la 9ème expérience. Ces expériences traduisent le fait que leurs évolutions dépendent de l'évolution des cycles précédents, du moins pour les premiers cycles. Ce comportement déterministe semble disparaître pour les

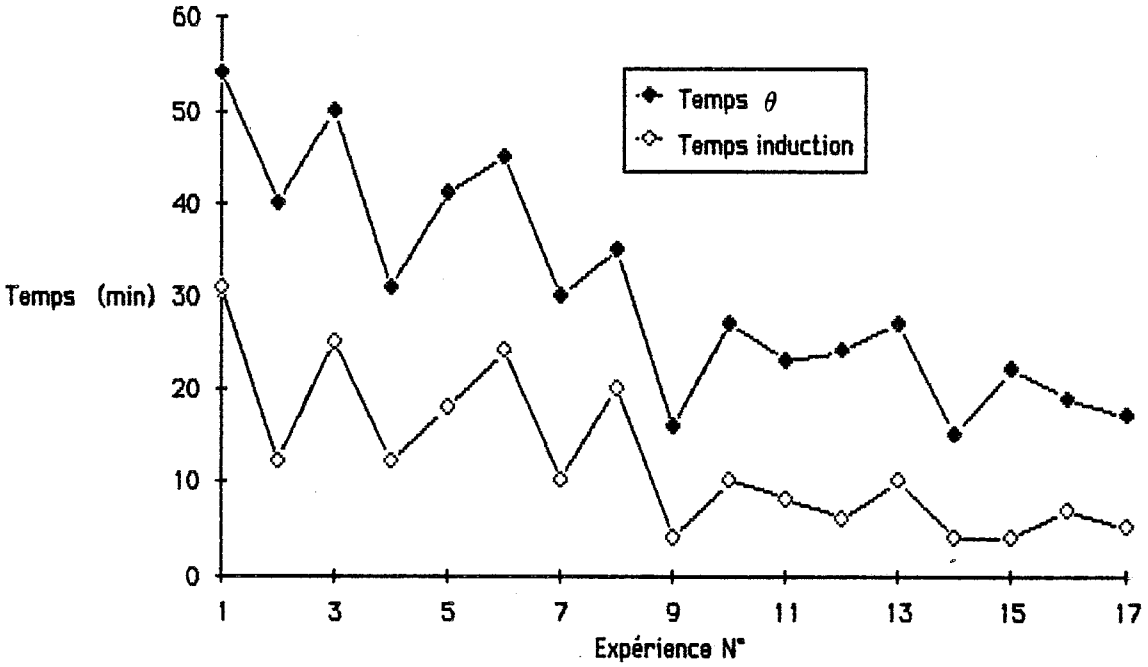


FIGURE 3

Evolution du temps θ et du temps d'induction en fonction des cycles de précipitation-dissolution.

expériences ultérieures à la 9ème expérpience, ce qui implique que le phénomène à l'origine de la germination a une influence cinétique identique pour ces dernières expériences.

V-C-4) - Interprétation et Conclusion.

Le choix d'un temps Θ, temps au point d'inflexion des courbes de conductivité peut apparaître inadéquat et l'on peut effectuer une étude similaire en adoptant comme temps, caractéristique d'un degré d'avancement particulier, la différence (temps Θ - temps d'induction). On obtient ainsi une nouvelle valeur du temps Θ, mais d'une façon indépendante de la période d'induction. La figure 4 représente la corrélation entre cette nouvelle valeur du temps et le temps d'induction. Les coefficients de corrélation, pour les différents temps de surchauffe, sont moins satisfaisants que ceux obtenus par la représentation Θ = f(temps induction).

D'autre part, certaines techniques statistiques permettent la comparaison des moyennes de populations (test t de STUDENT). Celles-ci permettent de décider si l'effet du temps de surchauffe sur la dispersion des résultats est significatif ou non d'une influence réelle. Ainsi, concernant la période d'induction, on observe que l'effet du temps de surchauffe n'est pas significatif pour les temps de surchauffe de 25 et 15 minutes. Par contre pour un temps de 5 minutes, cet effet est significatif à 95% de certitude.

- Pour le temps Θ, on observe de même que cet effet n'est pas significatif pour des temps de 25 et 15 minutes, mais le devient à 90% de certitude pour un temps de surchauffe de 5 minutes.
- Pour le temps (Θ - temps d'induction), l'effet du temps de surchauffe n'est pas significatif pour des temps de 25 et 5 minutes, mais le devient pour un temps de 15 minutes avec 80% de certitude. Ce dernier résultat confirme que le choix de ce temps n'est pas justifié.

Les expériences effectuées mettent en évidence l'influence de l'histoire et de la préhistoire d'une solution sur la reproductibilité des résultats. Si la germination primaire est un processus stochastique, il n'en demeure pas moins lié à un certain nombre de paramètres dont l'influence sur la reproductibilité est déterminante. Nous avons démontré qu'en tenant compte de paramètres, jusqu'à présent généralement négligés, les résultats perdent quelque peu de leur aspect aléatoire. Des études récentes confirment l'existence d'embryons ou agrégats structurés d'ions [44,45]. Ces agrégats sont issus du mode de préparation de la solution ; dans notre cas, de

la granulométrie et de la quantité de matière saturant la solution initiale. La taille de ceux-ci est telle qu'ils échappent à une filtration, même poussée, de la solution. Leur formation peut être inhérente à l'existence de traces de certains cations métalliques dont l'influence accélératrice du processus de croissance est connue [46]. La surchauffe de la solution a pour effet de modifier la distribution de ces agrégats ; elle constitue en quelque sorte un phénomène de "désactivation" de certains de ces embryons qui modifie leur structure (cet effet est à rapprocher de l'effet des ultrasons sur la cinétique de germination d'une solution sursaturée). Cette redistribution est fonction du temps de surchauffe de la solution et les résultats montrent qu'au delà d'un certain temps de traitement thermique la répartition d'embryons demeure stationnaire. D'autre part, cet état stationnaire apparait également à l'issue d'un certain nombre de cycles de précipitation-dissolution. Ces expériences confirment le processus industriel connu qui consiste à effectuer des cycles de précipitation partielle-dissolution partielle afin d'obtenir une distribution étroite de cristaux [47]. Nous pouvons donc supposer qu'à l'issue d'un certain nombre de cycles, la distribution d'embryons est stationnaire et étroite, ce que traduit la décroissance, puis la constance des temps d'induction et demi-réaction au cours des expériences. L'aspect aléatoire du processus demeure néanmoins réel et l'on peut schématiser celui-ci par la représentation effectuée figure 5, où R_c représente le rayon critique qui détermine la stabilité d'un germe. La valeur de ce rayon critique est fonction de la concentration de la solution et fluctue lorsque celle-ci fluctue autour d'une valeur moyenne. Pour certaines intensités des fluctuations une partie de la distribution passe dans le domaine surcritique où les germes peuvent, en général, croître selon un processus de croissance. Dans le premier cas de figure (a), une fluctuation d'intensité suffisante ne permettra qu'aux embryons de plus grande taille, donc peu nombreux (selon le schéma), de franchir la taille critique. La cinétique de germination sera lente, les périodes d'induction et de demi-réaction, également. Dans le cas de figure (b), une fluctuation de même intensité permettra à la quasi-totalité de la distribution de franchir la taille critique, ce qui a pour conséquence une cinétique de germination-croissance plus rapide, ainsi que des temps d'induction et temps θ plus courts.

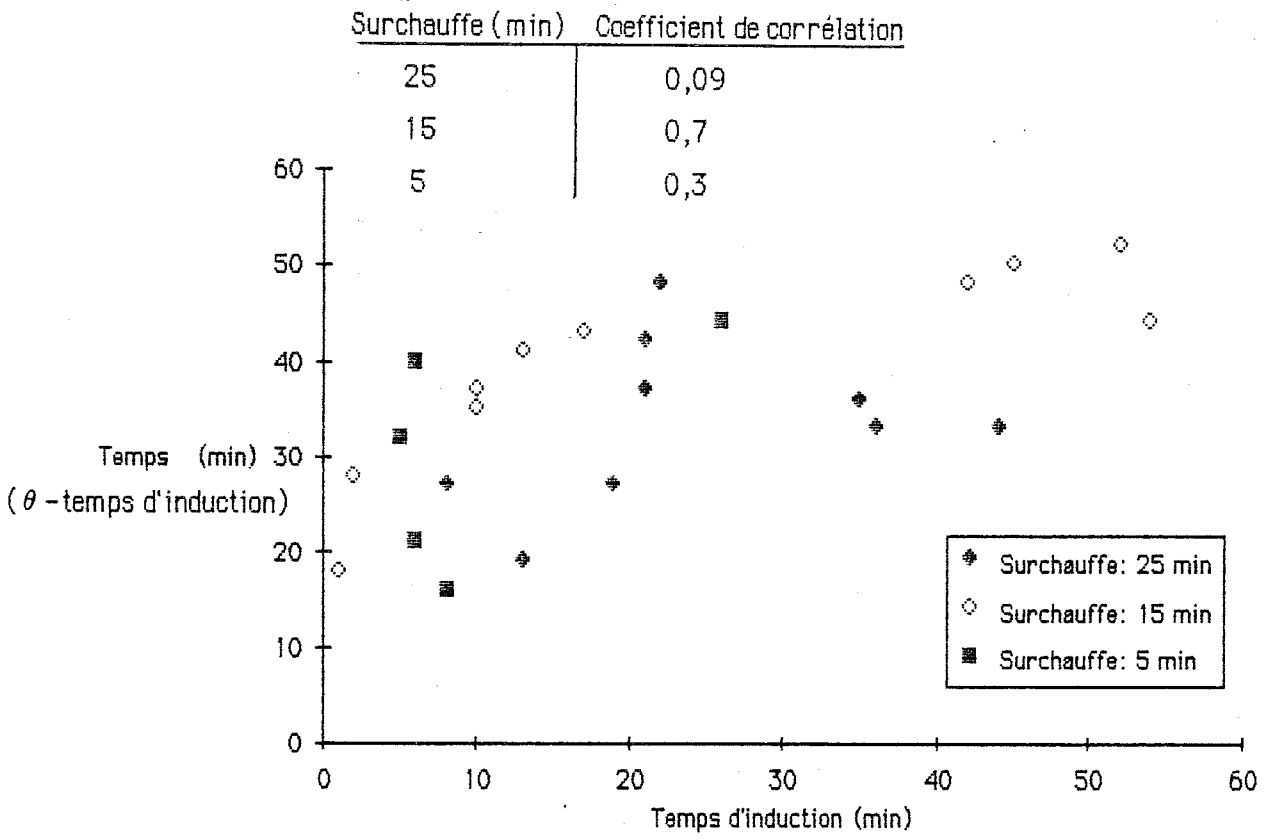


FIGURE 4

Représentation du temps (θ - temps d'induction) en fonction du temps d'induction pour différents temps de surchauffe.

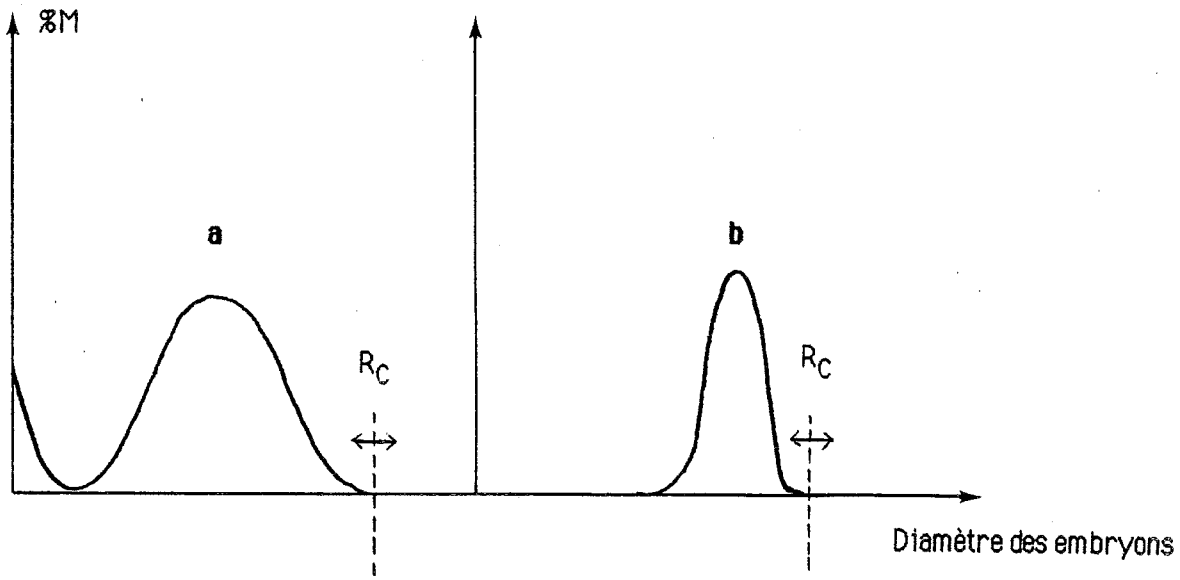


FIGURE 5

(a) distribution quelconque d'embryons.

(b) distribution d'embryons obtenue aprés plusieurs cycles de précipitation-dissolution.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. W. GIBBS
Vol 1, Dover, New-York, (1961)

[2] M. VOLMER, A. WEBER
Z. Phys. Chem. 119, 277, (1926)

[3] W. BAND
J. Chem. Phys., 7, 324;927 (1939)

[4] J. FRENKEL
J. Chem. Phys., 7, 200;538 (1939)

[5] F. F. ABRAHAM
"The pretransition theory of vapor condensation"
Academic press, New-York, (1974)

[6] D. KASHCHIEV
J. Chem. Phys., 76, 10, (1982)

[7] J. J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE
Ann. Chim., 9, 277, (1974)

[8] M. COURNIL, P. GALTIER
J. Chim. Phys., 79, 5, (1982)

[9] I. PRIGOGINE, R. DEFAY
"Thermodynamique chimique", Des er, Liège, (1950)

[10] J. FRENKEL
"Kinetic theory of liquids", Dover, New-York, (1955)

[11] J. E. MC DONALD
Am. J. Phys., 30, 870, (1962)

[12] D. H. RASMUSSEN, M. R. APPLEBY, G. L. LEEDON, S. V. BABU
J. Cryst. Growth, 64, 229, (1983)

[13] L. F. KNAPP
Trans. Farad. Soc., 17, 457, (1922)

[14] D. H. RASMUSSEN, M. SIVARAMAKRISHNAN, G. L. LEEDOM
AICHE Symp. Series, N°215, 78, 1, (1982)

[15] L. FARKAS
Z. Phys. Chem., A125, 236, (1927)

[16] R. BECKER, W. DORING
Ann. Phys., 24, 719, (1935)

[17] J. B. ZELDOVICH
Acta Physicochim. (U. R. S. S.), 18, 1, (1943)

[18] J. L. KATZ
"Interfacial Aspects of Phase Transformations",
B. Mutaftschiev, D. Reidel, Holland, (1982)

[19] A. E. I. NIELSEN
"Kinetics of Precipitation", Pergamon Press, New-York, (1964)

[20] A. C. ZETTLEMOYER
"Nucleation", Dekker, New-York, (1969)

[21] J. L. KATZ, H. WIEDERSICH
J. Colloid and Int. Sci., vol. 61, 2, 351 (1977)

[22] J. LOTHE, G. M. POUND
J. Chem. Phys., vol. 36, 8, 2080, (1962)

[23] J. FEDER, K. C. RUSSEL, J. LOTHE, G. M. POUND
Advan. Phys., 15, 111, (1966)

[24] B. E. SUNDQUIST, R. A. ORIANI
J. Chem. Phys., vol. 36, 10, 2604, (1961)

[25] J. W. CAHN, J. E. HILLIARD
J. Chem. Phys. 28, 258, (1958)

[26] P. G. GENNES
La Recherche, 72, 919, (Novembre 1976)

[27] K. R. RAUCHSPIESS, D. STAUFFER
J. Aerosol Sci., 9, 567, (1978)

[28] D. C. MARVIN, H. REISS
J. Chem. Phys., 69(5), 1897, (1978)

[29] H. REISS, D. C. MARVIN, R. H. HEIST
J. Colloid Int. Sci., vol 58, 1, 125, (1977)

[30] D. MEALOR, A. TOWNSHEND
Talanta, 13, 1069, (1966)

[31] E.J. de JONG
"Ind. Cryst. 78", E.J. de JONG, S.J. JANCIC, North-Holland (1979)

[32] A.G. JONES, J.W. MULLIN
Chem. Eng. Sci., 29, 105, (1974)

[33] P.G. KOUTSOUKOS, C.G. KONTOYANNIS
J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1, 80, 1181, (1984)

[34] J.L. KATZ, T. Mc LAUGHLIN, F.C. WEN
J. Chem. Phys., 75(3), 1459, (1981)

[35] J. GARSIDE
Chem. Eng. Sci., 40, 3, (1985)

[36] M.A. LARSON
AICHE, 80, 39, (1984)

[37] O. SOHNEL
Chem. Eng. Res. Des, 61, 186, (1983)

[38] J. NYVLT
Collection Czechoslovak Chem. Commun. 48, 1977, (1983)

[39] J. NYVLT
Process Technology Proceedings, 2, Ind. Cryst. 84,
S.J. JANCIC, E.J. de JONG, (1984)

[40] N. KUBOTA, Y. FUJISAWA
Process Technology Proceedings, 2, Ind. Cryst. 84,
S.J. JANCIC, E.J. de JONG, (1984)

[41] P. GOHAR, M. COURNIL
Materials Chemistry and Physics (à paraître)

[42] I.T. RUSLI, N.A. LARSON, J. GARSIDE
AICHE Symp. Ser., 76, 52, (1980)

[43] N. KUBOTA, H. KARASAWA, T. KAWAKAMI
J. Chem. Eng. Jpn, 11(4), 290 (1978)

[44] G.A. HUSSMANN, M.A. LARSON, K.A. BERGLUND
Process Technology Proceedings, 2,
Ind. Cryst. 84, S.J. JANCIC, E.J. de JONG, (1984)

[45] P.M. Mc MAHON, K.A. BERGLUND M.A. LARSON
Process Technology Proceedings, 2, Ind. Cryst. 84,
S.J. JANCIC, E.J. de JONG, (1984)

[46] P.H. KARPINSKI, J. BUDZ, M.A. LARSON
Process Technology Proceedings, 2, Ind. Cryst. 84
S.J. JANCIC, E.J. de JONG, (1984)

[47] S. ZACEK, J. SKRIVANEK
Ind. Cryst. 78, E.J. de JONG, S.J. JANCIC, North-Holland, (1979)

CONCLUSION

L'étude expérimentale et théorique des processus de dissolution, mûrissement, agglomération, germination secondaire et primaire, nous a permis de déterminer l'influence des paramètres d'action et d'établir pour certains des mécanismes de la précipitation des modèles cinétiques.

La cinétique de dissolution d'un solide pulvérulent est un processus dépendant particulièrement de la répartition granulométrique de l'échantillon soumis à l'étude. Cette étude a mis en évidence l'évolution de ce paramètre au cours du processus de dissolution. Dans certains cas, l'adoption d'un rayon moyen, caractérisant la distribution de particules, est justifiée.

L'étude théorique du processus de mûrissement démontre que la répartition granulométrique est susceptible d'évoluer sensiblement, même au voisinage de l'équilibre de saturation.

L'agglomération d'un échantillon constitué de fines particules a été étudié au sein d'un système à l'équilibre. La présence de particules de très faible taille induit un déplacement de cet équilibre et l'étude de la cinétique du processus permet de déterminer un mécanisme d'agglomération où les fines particules sous forme individuelle s'associent avec des agglomérats de grande taille.

Les caractéristiques morphologiques des cristaux d'ensemencement et l'aire de surface de ceux-ci apparaissent comme des paramètres fondamentaux du processus de germination secondaire. Un modèle cinétique est proposé, concernant la germination de type auto-catalytique. Des considérations thermodynamiques permettent de confirmer certains faits expérimentaux.

Enfin, l'étude de l'influence de l'histoire de la solution, démontre que ce paramètre joue un rôle dominant dans le processus de germination primaire. La reproductibilité du processus dépend étroitement de celui-ci.

Le travail effectué ne présente pas d'étude du processus de croissance. L'expérience démontre que l'introduction de cristaux en solution, même très faiblement sursaturée, induit systématiquement un phénomène de germination secondaire. Les techniques expérimentales utilisées se sont donc avérées impuissantes à déterminer la cinétique de croissance des cristaux.

Les processus ont été étudiés pour certaines valeurs des paramètres d'action. Ainsi le processus d'agglomération a été observé au voisinage de la saturation, en l'absence d'impuretés introduites volontairement. Un prolongement de ce travail consisterait à effectuer une étude de ce processus dans un système hors d'équilibre, en cours de précipitation par exemple. De même, la caractérisation du processus de mûrissement est aisément réalisable expérimentalement à l'aide des méthodes optiques du laboratoire (granulométrie à laser, phototrode). Enfin, une étude de la germination secondaire, menée à partir des techniques citées, permettrait de déterminer l'évolution de la distribution granulométrique des cristaux secondaires au cours du processus.

La parfaite connaissance des cinétiques des différents processus et de l'influence des paramètres d'action, hors de l'équilibre, contribuerait à réaliser une simulation numérique globale de la précipitation. La comparaison de tels résultats théoriques avec l'expérience serait susceptible de déterminer le ou les processus limitants et l'influence relative de ceux-ci sur la qualité du produit pulvérulent.

ANNEXE 1

DEFINITION DE LA SURSATURATION

Cas d'un système solide-liquide

Etat sursaturé : soit un composé A en solution (noté ((A))), de fraction molaire x. Le potentiel chimique de ((A)) est donc :

$$\mu_{((A))} = \mu^*_{(A)} + RT \, Log \, x$$

où $\mu^*_{(A)}$ est le potentiel chimique de référence du corps pur (A) sous la forme liquide.

Etat saturé : le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_{s((A))} = \mu^*_{(A)} + RT \, Log \, x_o$$

La sursaturation peut être définie par la différence

$$\Delta\mu = \mu_{((A))} - \mu_{s((A))} = RT \, Log(x/x_o)$$

Mais, on choisit préférentiellement l'expression suivante :

$$S = \Delta\mu/RT = Log(x/x_o)$$

ou encore, lorsque $x \rightarrow x_o$:

$$S = (x - x_o)/x_o$$

ou en termes de concentration :

$$S = (C - C_o)/C_o$$

La littérature propose d'autres définitions de la sursaturation ; on rencontre ainsi les expressions suivantes :

$$S = C - C_o$$

ou $$S = C/C_o$$

ANNEXE 2

LOIS CINETIQUES DE DISSOLUTION LIMITEES PAR LA DIFFUSION

Le flux de diffusion J, à l'état stationnaire, d'un composé peu soluble, dans une direction privilégiée (z), s'écrit, en coordonnées sphériques, selon la loi de Fick :

$$J_1 = - D\, 4\pi\, z^2\, dC/dz$$

où D est le coefficient de diffusion du composé, C sa concentration.

Supposons que la source de soluté soit une particule sphérique de rayon r. A l'état stationnaire, on peut écrire :

$$J_1 = J_2 \quad \text{avec} \quad J_2 = \rho\, 4\pi\, r^2\, dr/dt$$

où ρ est la masse volumique du composé

Soit $$\rho\, r^2\, dr/dt = D\, z^2\, dC/dz \qquad (1)$$

La dissolution peut s'effectuer au sein d'un système convectif ou non convectif.

a) Système convectif

La diffusion s'effectue à travers une couche limite d'épaisseur δ.

En intégrant l'équation (1) entre les valeurs z_1 et z_2 (épaisseur de la couche de diffusion : $z_2 - z_1 = \delta$), on obtient :

$$\int_{z_1}^{z_2} \rho\, r^2\, (dr/dt)\, dz/z^2 = D \int_{C_i}^{C} dC$$

où C_i est la concentration à l'interface solide-liquide :

Soit $\rho\, dr/dt = D/\delta\, (C - C_i)$ où $z_2 = z_1 = r$

Si la "réaction de surface" est instantanée, on a : $C_i = C_E$, où C_E est la concentration d'équilibre de saturation, soit :

$$dr/dt = (D/\delta\rho)(C - C_E) \qquad (2)$$

b) Système non convectif

La diffusion a lieu entre la surface de la particule et l'infini .

Soit, en intégrant, entre ces bornes, la relation (1), on obtient :

$$\rho r^2 (dr/dt)(1/z_1) = D(C - C_i)$$

Or, en constatant que $z_1 = r$, on peut écrire :

$$dr/dt = (D/\rho r)(C - C_i)$$

Pour une réaction de surface instantanée, on a $C_i = C_E$, soit :

$$dr/dt = (D/\rho r)(C - C_E) \qquad (3)$$

ANNEXE 3

MECANISMES DE LA DISSOLUTION

Soit un solide unaire S. On peut représenter sa cinétique de dissolution par les réactions suivantes :

réaction de surface : $\langle S \rangle \qquad ((S))_s$

diffusion : $((S))_s \longrightarrow ((S))_L$

où $\langle S \rangle$ représente le composé S à l'état solide, $((S))$ à l'état dissous dans la phase liquide, à l'interface (indice s) ou au sein de la solution (indice L). Soient C_i la concentration en $((S))_s$ et C celle en $((S))_L$.

Supposons que la vitesse de la réaction de surface s'écrive sous la forme :

$$v = k - k' C_i$$
$$= k'(k/k' - C_i)$$

A l'équilibre, on a $v = 0$, d'où, $k/k' = C_i = C_E$, où C_E désigne la concentration de saturation du système.

Donc :

$$v = k'(C_E - C_i) \qquad (1)$$

Le flux de diffusion s'écrit :

$J = -(D/\delta)(C - C_i)$ où D représente le coefficient de diffusion, soit :

$$J = -(D/d)(C_i - C) \qquad (2)$$

On peut alors envisager les deux cas purs suivants :

a) Cas pur de réaction de surface

La valeur du coefficient de diffusion D est infinie, donc $C = C_i$, soit :

$$v = k' (C_E - C) \qquad (3)$$

b) Cas pur de diffusion

Les coefficients k et k' sont infinis, d'où $C_E = C_i = k'/k$, on a donc :

$$J = (D/\delta)(C_E - C)$$

Remarquons que J ou $v = - dn/(S\,dt)$, où n est le nombre de moles de solide passant en solution, S la surface du solide, t le temps.

ANNEXE 4

ELEMENTS DE SIMULATION DU PROCESSUS D'AGGLOMERATION SUR UN SUBSTRAT OU GERMINATION BIDIMENSIONNELLE

Les théories de l'agglomération sont fondées sur certaines hypothèses simplificatrices qui consistent à attribuer aux agglomérats un rayon moyen, une structure compacte et qui considèrent le phénomène d'agglomération comme processus limitant et irréversible.

Des simulations numériques réalisées sur micro-ordinateur permettent de s'affranchir de ces considérations.Elles doivent cependant permettre de résoudre un certain nombre de problèmes théoriques constitués par la modélisation du mouvement des particules et des amas; le choix d'un modèle d'interaction entre particules permettant de déduire des probabilités cohérentes d'agglomération et de fractionnement.De plus, la mise au point d'algorithmes de comptage des agglomérats et de reconnaissance de leur forme constitue une difficulté supplémentaire.

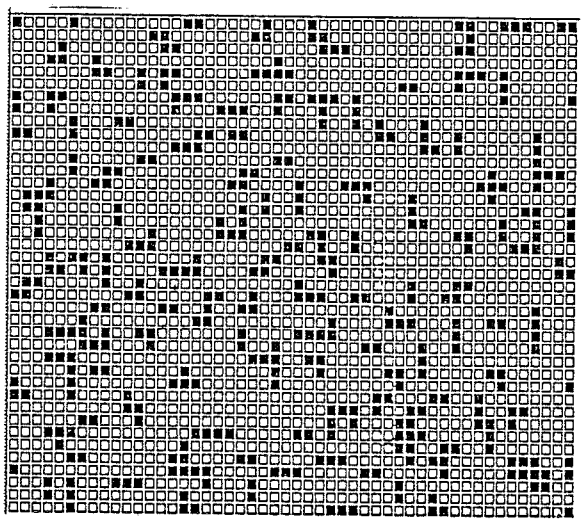
Les premières simulations numériques sont réalisées sur un réseau discret à deux dimensions; les agglomérats sont supposés immobiles.Le fractionnement par évasion d'une particule est supposé possible avec une probabilité dépendant du nombre de proches voisins de cette particule.

Les résultats sont exposés sur les figures suivantes.Sur un réseau de 40x50, sont disposés initialement et aléatoirement 450 particules qui à chaque pas de temps se déplacent au hasard dans l'une des quatre directions.Elles s'agglomèrent lorsqu'elles deviennent contigues (figure 1a).Le fractionnement est exclu et au bout de 300 pas de temps l'on obtient de trés nombreux et petits agglomérats.

Lorsque l'on rend mobile les particules ayant un seul proche voisin, on voit que l'état d'agglomération du système augmente.Par contre cet état est détruit si l'on suppose mobiles des particules possédant deux voisins (figure 1e).

Les figures suivantes représentent l'évolution du processus d'agglomération lorsque les particules arrivent succesivement dans l'aire d'agglomération, ce qui donnent naissance à des structures beaucoup moins compactes avec comme limite, des formes qui se rapprochent de certaines structures fractales (figures 2 et 3).

Cette simulation peut être mise à profit pour préciser les lois cinétiques d'agglomération et comprendre l'influence d'un certain nombre de paramètres.Une application naturelle consisterait, en outre, à modéliser de façon réaliste le processus de germination bidimensionnelle, processus intervenant dans la synthèse des germes secondaires.



a

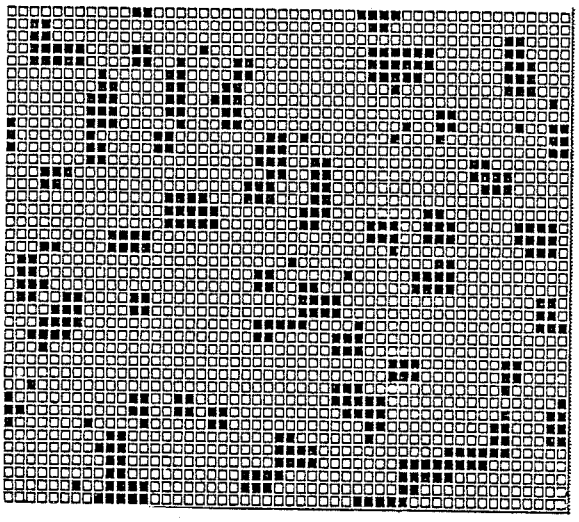
P1= 0

P2 =0

b

P1=0,1

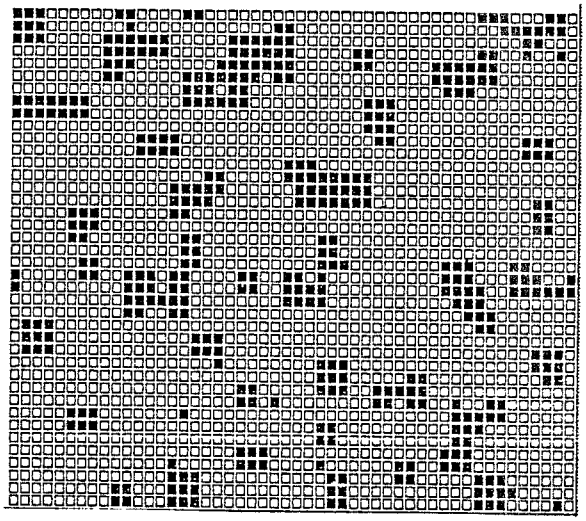
P2=0



c

P1=0,3

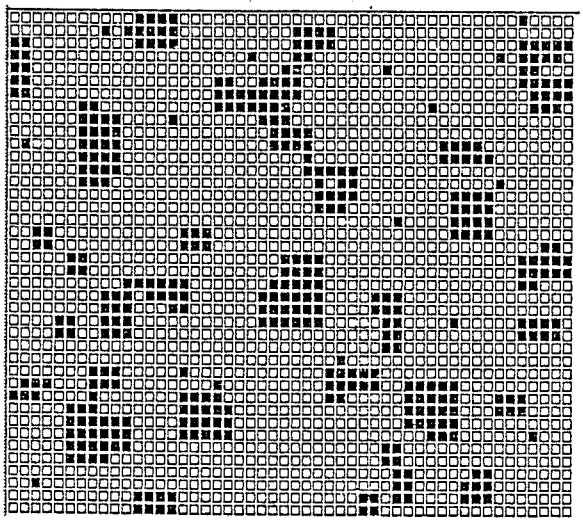
P2=0



d

P1=0,8

P2=0



e

P1=1

P2=0,2

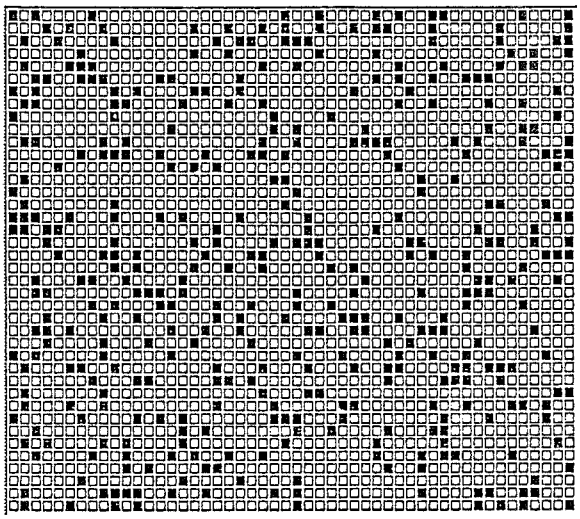
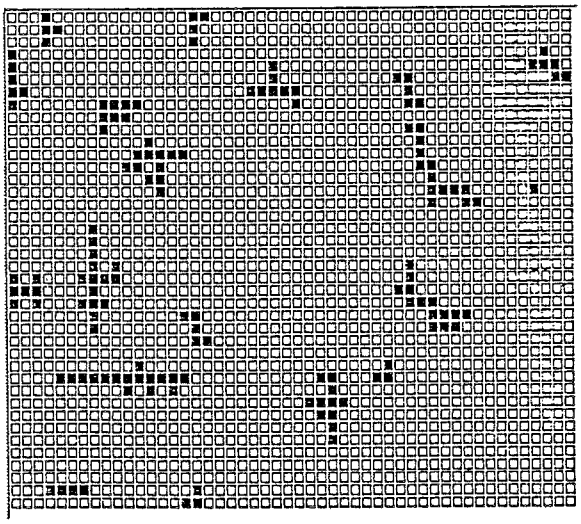


FIGURE 1

Etat d'agglomération atteint au bout d'un pas de temps de 300 secondes.

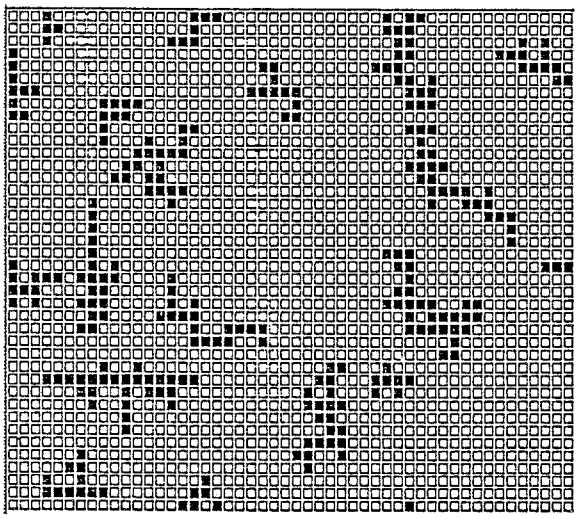
P1: probabilité de départ d'une particule possédant 1 proche voisin.

P2: probabilité de départ d'une particule possédant 2 proches voisins



150 particules

300 particules



450 particules

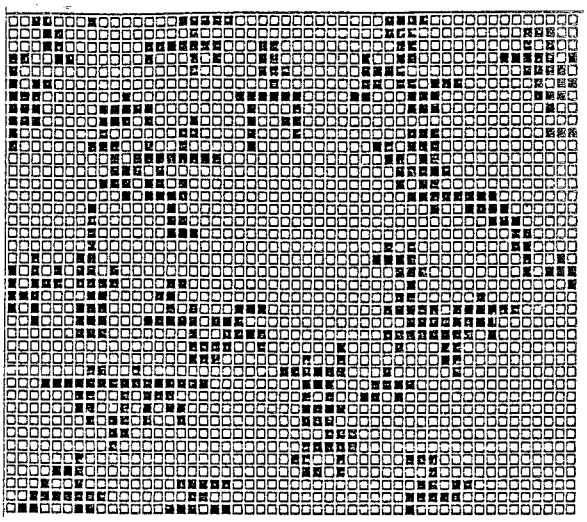
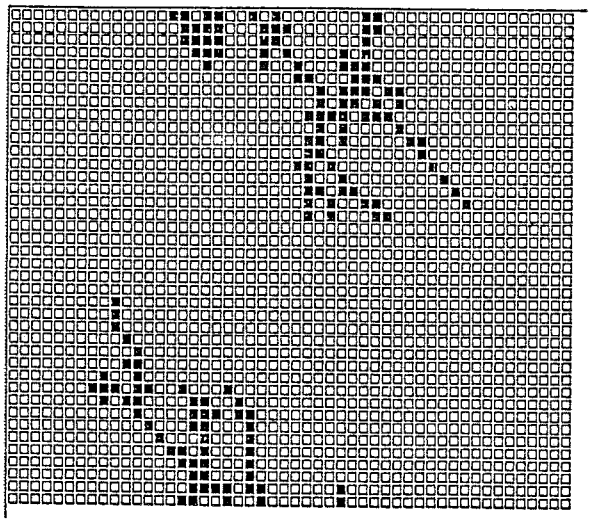


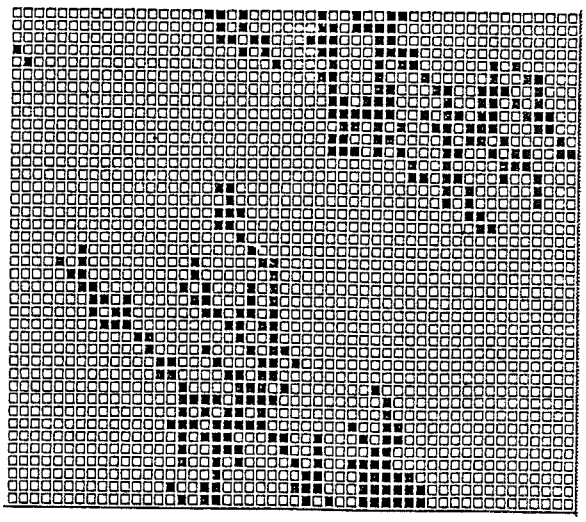
FIGURE 2

Etat d'agglomération atteint par arrivée successive d'une particule tous les 100 pas de temps.

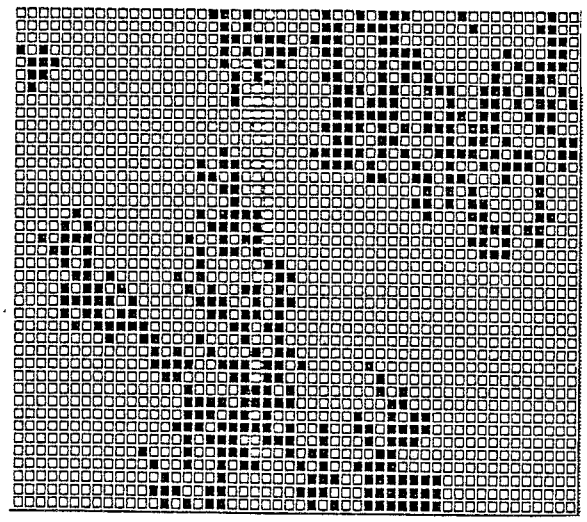
150 particules



300 particules



450 particules



450 particules

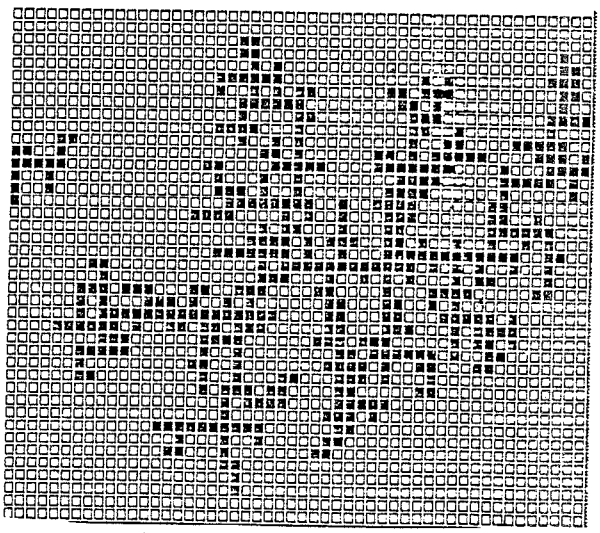


FIGURE 3

Etat d'agglomération atteint par arrivée d'une particule lorsque la précédente est associée (une seule particule mobile à la fois).

INPG département des études doctorales

AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs
- M. RENAUD, Professeur
- R. BOISTELLE, Directeur de recherche

Monsieur GOHAR Pierre

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 20 mai 1986

Le Directeur de l'E.N.S.M.S.E

M. MERMET
INGÉNIEUR GÉNÉRAL DES MINES
DIRECTEUR
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES
MINES DE SAINT-ÉTIENNE

Le Président de l'I.N.P.-G

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,