

Génie de la cristallisation et de la précipitation

Hervé Muhr

Directeur de Recherche au CNRS



herve.muhr@univ-lorraine.fr



Génie de la cristallisation et de la précipitation

Sommaire

- **Généralités - Définitions**
- **Bilans de matière et de chaleur**
- **Mécanismes fondamentaux**
- **Bilans de population**
- **Précipitation - Exemples**
- **Conclusion**

Introduction

- **Cristallisation-Précipitation : changement d'état**
 - phase gazeuse ou liquide → solide appelé cristal
- **Opération unitaire du génie chimique**
 - Procédé de **séparation** → rendement
 - Procédé de **purification** → pureté des cristaux
 - Procédé de **mise en forme**
 - granulométrie
 - morphologie
 - surface spécifique ...

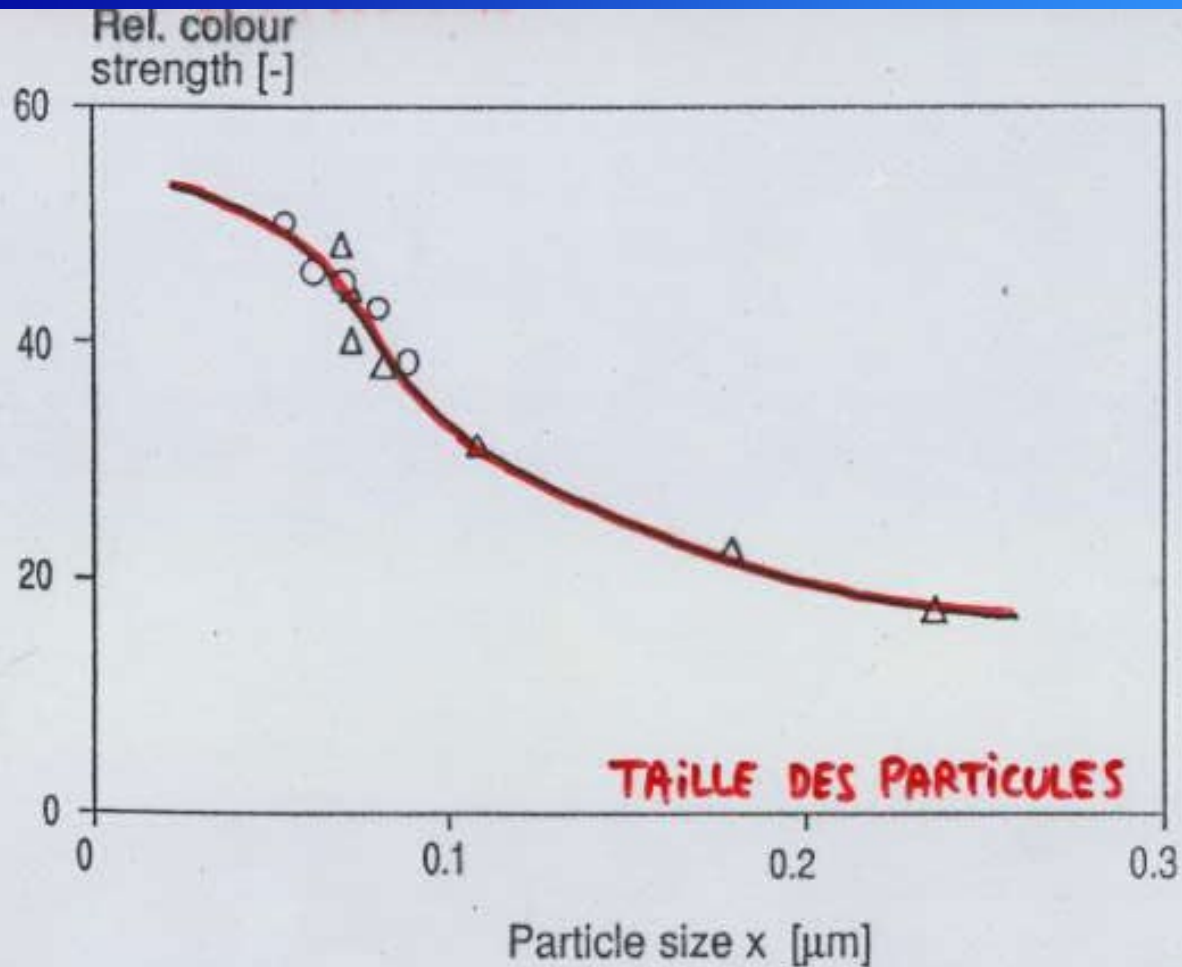
Exemples

- Calcaire (CaCO_3 , MgCO_3 , ...)
- Phosphate de calcium, oxalate de calcium
- Sel, sucre
- Carbonate et hydrogéno-carbonate de sodium
- Acide adipique, sulfate d'ammonium
- Halogénures d'argent
- Acide salicylique, aspirine, paracétamol

Échelle de taille : qq nm → qq mm

Production : qq kg/an → qq t/jour

Précipitation de pigments organiques

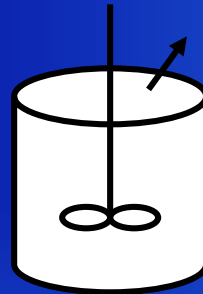


Colour strength as a function of particle size (Ref. 2)

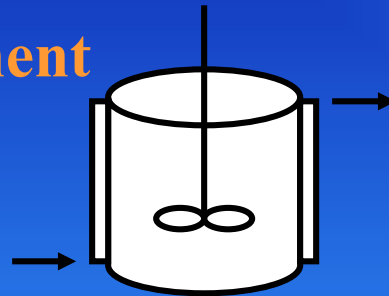
CRISTALLISATION

PRECIPITATION

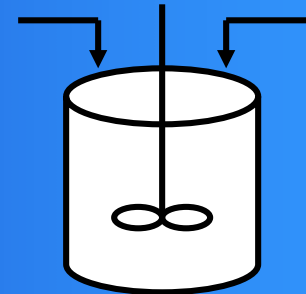
Evaporation



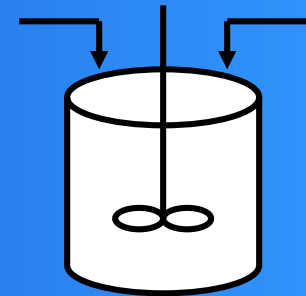
Refroidissement



Réaction



Basculement

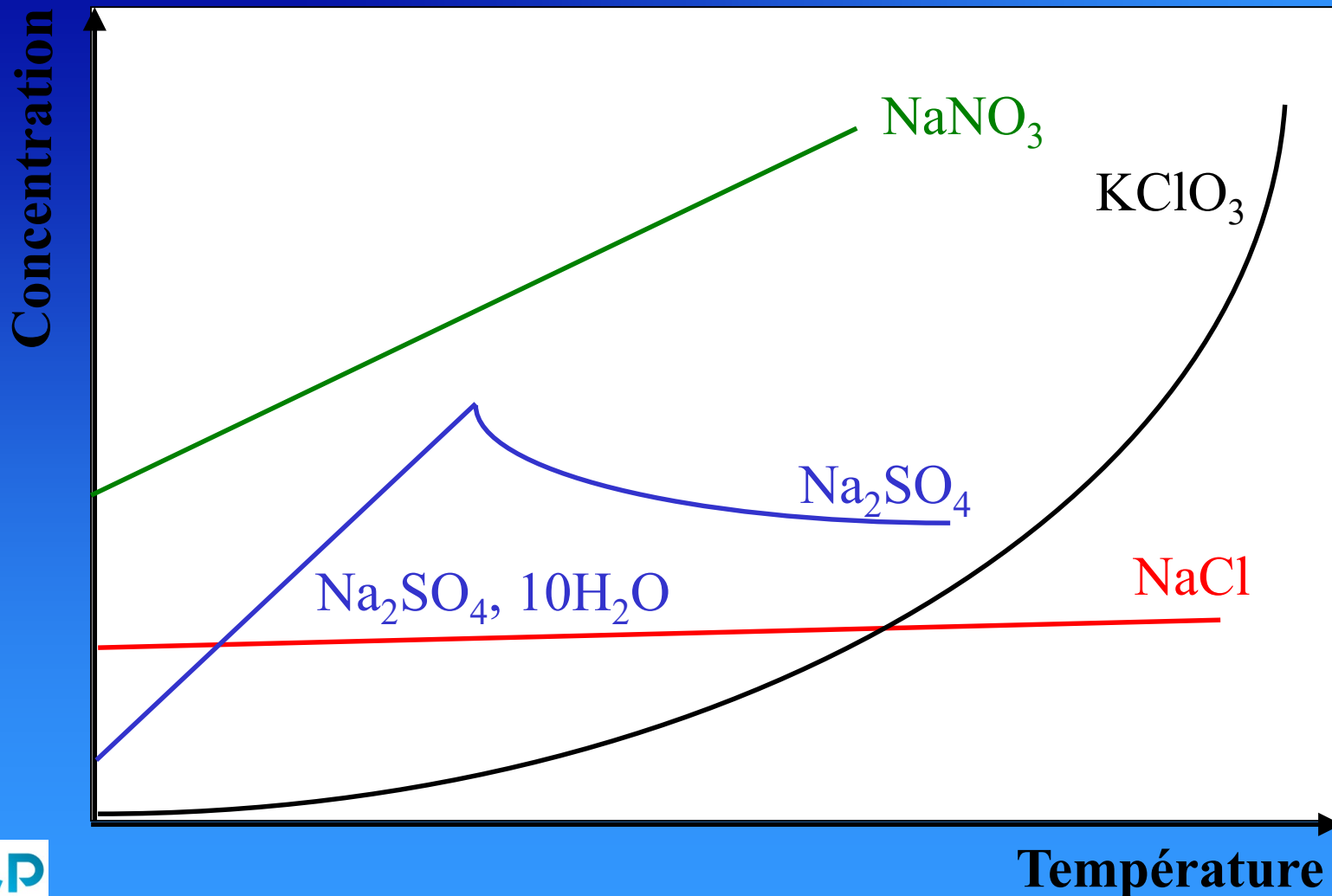


départ : 1 solution

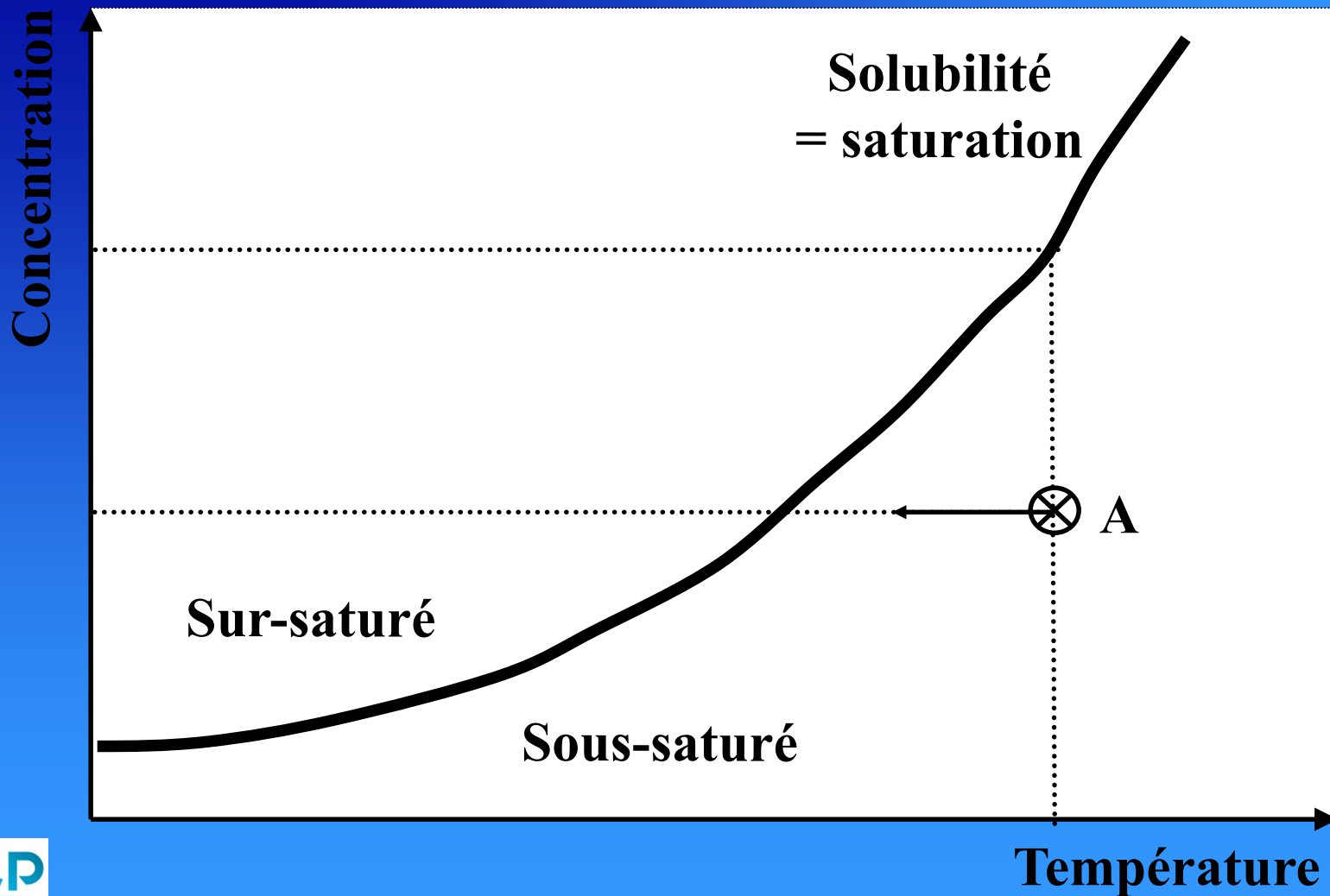
départ : 2 solutions

Solubilité

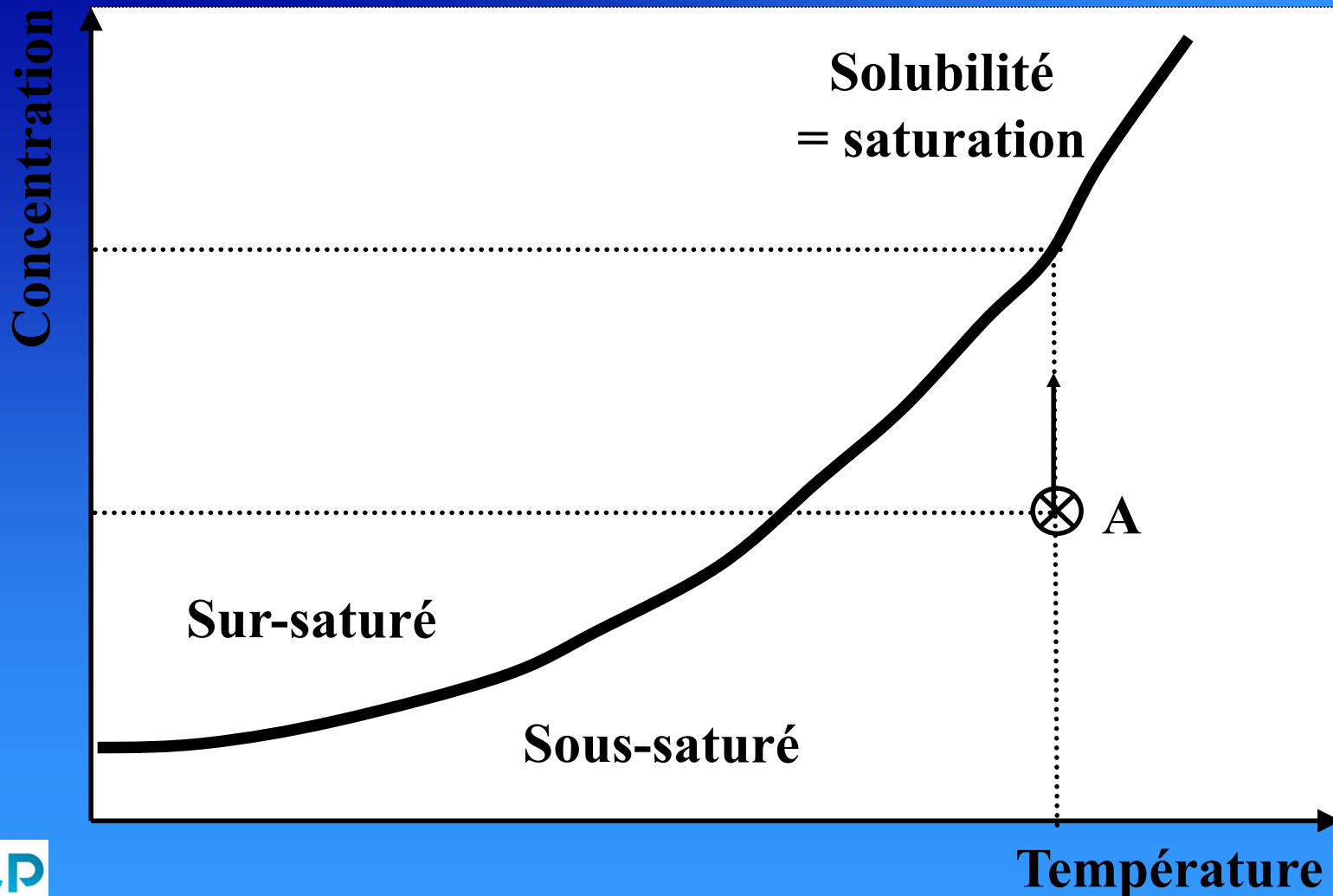
Définition : quantité maximale de matière que l'on peut dissoudre dans le solvant



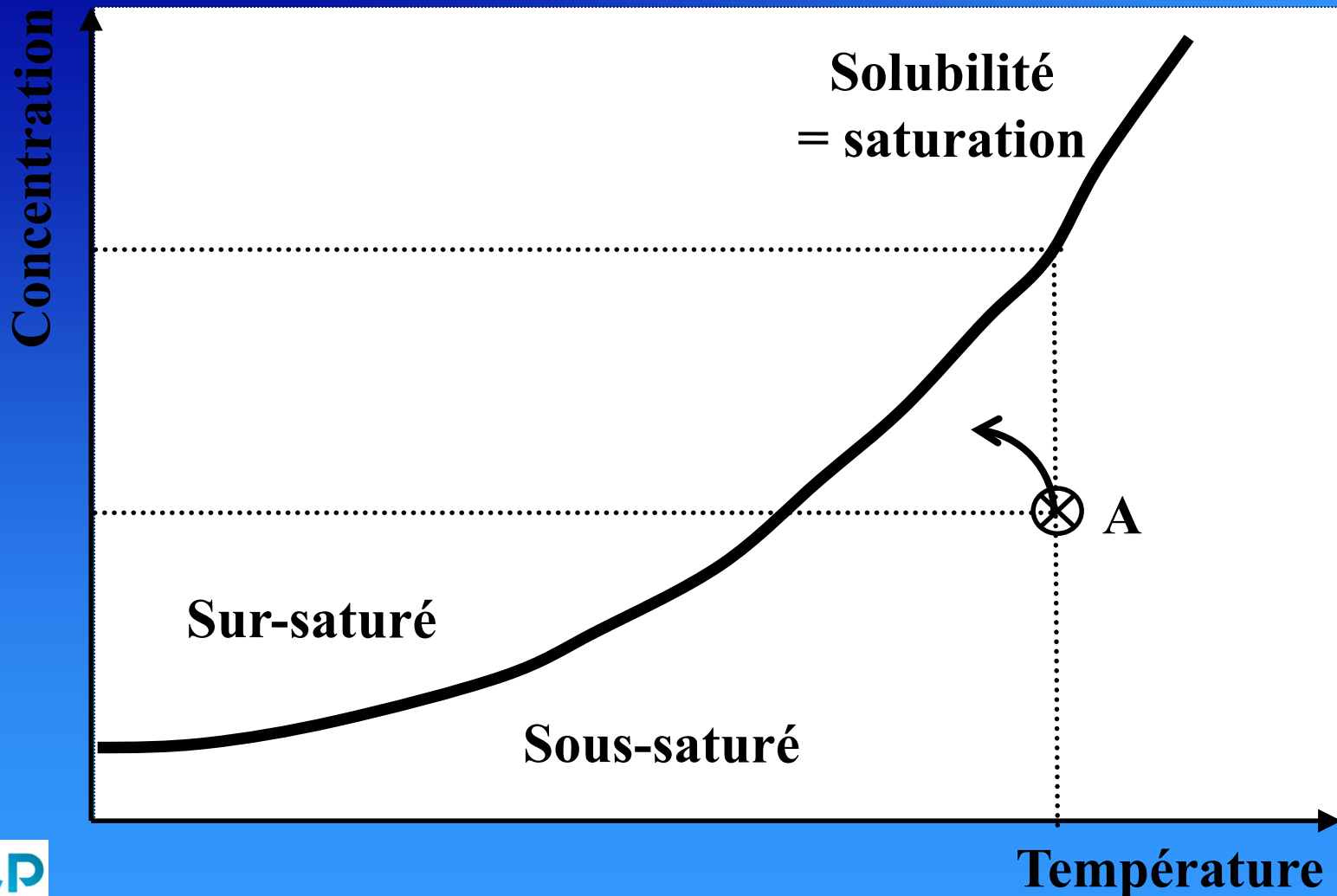
Cristallisation par refroidissement



Cristallisation par évaporation



Cristallisation par évaporation-refroidissement



Sursaturation

Définition : écart à la solubilité

$$S = C - C_e$$

C concentration dans la solution et C_e solubilité

→ **force motrice de la cristallisation**

$C < C_e$ $S < 0$ → sous-saturé (dissolution)

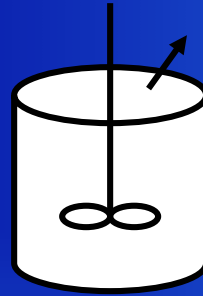
$C = C_e$ $S = 0$ → saturé

$C > C_e$ $S > 0$ → sur-saturé (cristallisation)

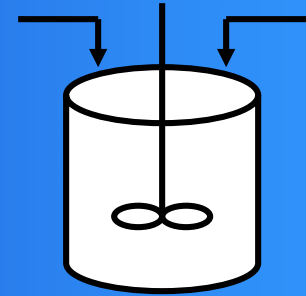
CRISTALLISATION

PRECIPITATION

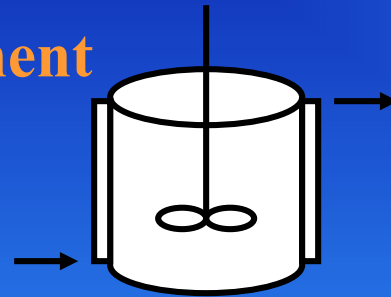
Evaporation



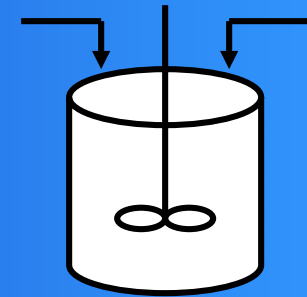
Réaction



Refroidissement



Basculement



départ : 1 solution

départ : 2 solutions

Solubilité

Sursaturation

Exercice N°1 : Dimensionnement d'un cristalliseur parfaitement mélangé continu

Le sulfate de manganèse est cristallisé en réacteur MSMR sous pression à une température de 120°C. Dans ces conditions, le sulfate de manganèse a une solubilité de 24% (en masse) et cristallise sous forme monohydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le cristalliseur doit traiter un débit de $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'une solution de sulfate de manganèse à 40°C contenant 38% en masse de sel anhydre.

- 1/ Déterminer la quantité de cristaux obtenue par unité de temps
- 2/ Déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser l'opération
- 3/ Déterminer le volume du cristalliseur pour obtenir des cristaux de taille moyenne $400 \mu\text{m}$ (vous démontrerez la relation $L_{43} = 4 \cdot G \cdot \tau$)
- 4/ Est-il envisageable de produire plus gros ? $500 \mu\text{m}$ ou $600 \mu\text{m}$ par exemple

Données

Masse molaire de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $M_C = 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la solution d'entrée : $1350 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique des cristaux : $2950 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

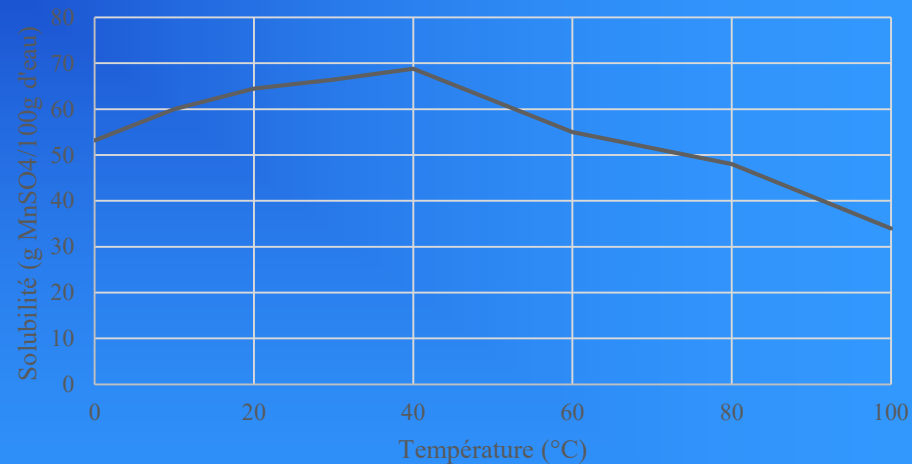
Chaleur spécifique moyenne de la solution : $3200 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Chaleur de cristallisation : $+13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

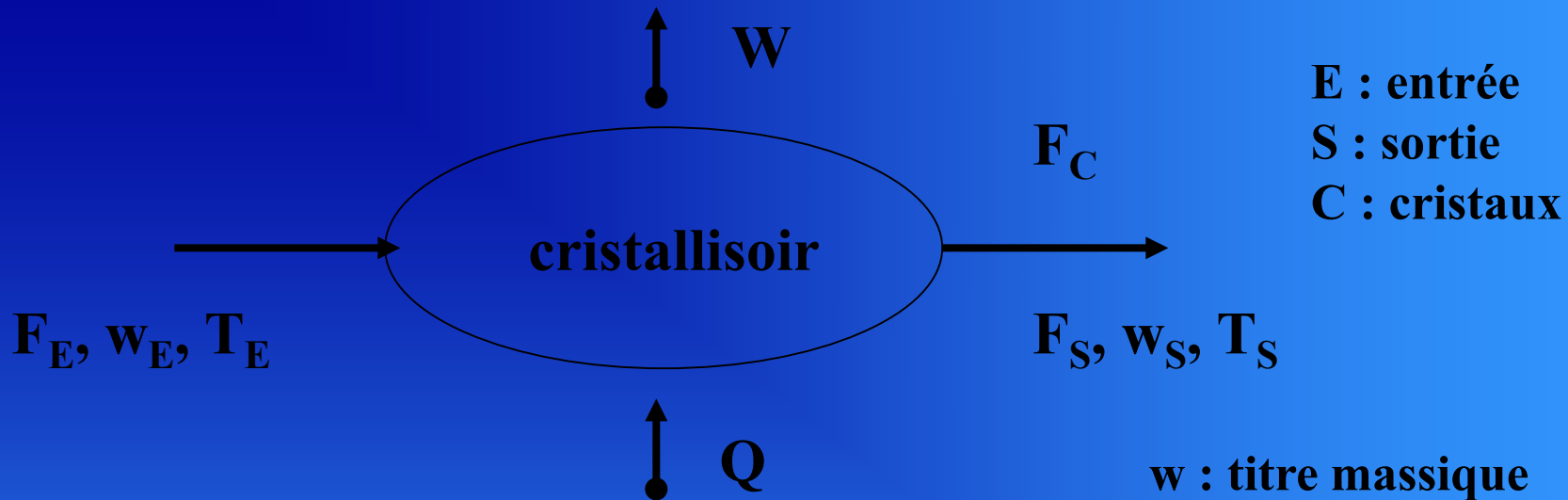
Facteur de forme volumique des cristaux : 0,6

Vitesses de nucléation et de croissance : $r_N = k \cdot G^x = 3 \cdot 10^{20} \cdot G^{1,8}$ (S.I.)

Solubilité du sulfate de Manganèse



Bilans de matière



w : titre massique
F : kg/s si procédé continu
F : kg/lot si discontinu
Q : chaleur échangée
W : solvant évaporé

- Bilan global de matière

$$F_E = F_S + F_C + W$$

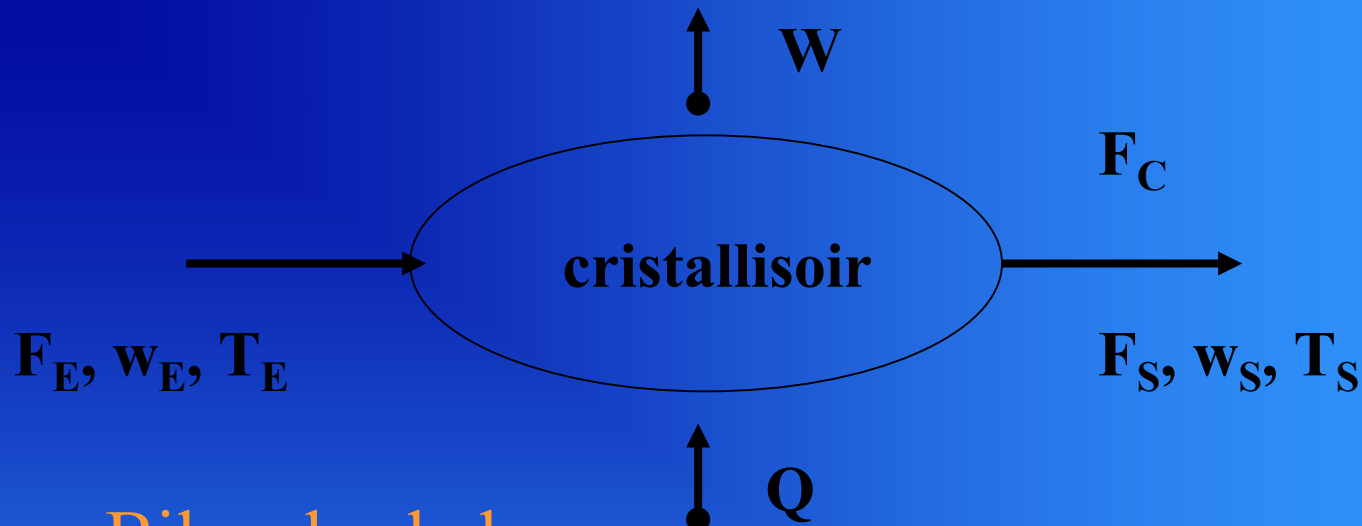
- Bilan de matière de la substance qui se solidifie

$$F_E w_E = F_S w_S + F_C w_C$$

Bilans de matière

- w_C : titre massique de la substance dans les cristaux
 - NaCl, NH_4NO_3 , K_2SO_4 : $w_C = 1$
 - $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $w_C = \frac{M_a}{M_C}$
- Bilans $\rightarrow F_C = \frac{F_E (w_E - w_S) + W w_S}{w_C - w_S}$
- Rendement $\rightarrow \eta = \frac{F_C w_C}{F_E w_E}$
- Simplifications
 - $w_S \ll w_E$, alors refroidissement ($W \cong 0$)
 - refroidissement pur : $W = 0$
 - évaporation : $w_S = w_E$

Bilan de chaleur



- Bilan de chaleur

$$F_E h_E + Q = F_S h_S + F_C h_C + W h_W$$

- h : enthalpie spécifique

- Q chaleur échangée

- refroidissement : $Q < 0$

- évaporation : $Q > 0$

- Bilans de matière + chaleur $\rightarrow Q$

Bilans de matière et de chaleur

- Dimensionnement d'un cristalliseur

→ déterminer la surface d'échange thermique S

$$S = \frac{|Q|}{U\Delta T_m}$$

- U : coefficient global de transfert thermique
- ΔT_m : différence moyenne de températures
- → dimensions du cristalliseur

- → quantité

mais pas qualité !

Mécanismes fondamentaux

- **Principaux mécanismes**
 - **nucléation**
 - **croissance**
- **Evolution ultérieure des cristaux**
 - **agglomération**
 - **brisure**
 - **mûrissement d'Ostwald**

Nucléation

= germination

primaire
(pas de cristaux)

secondaire
(cristaux)

homogène
(spontanée)

hétérogène
(impuretés)

$$r_{N,secondaire} = k_N C_S^a S^b$$

C_S : concentration en solide

$a = 1$ si choc cristal-paroi

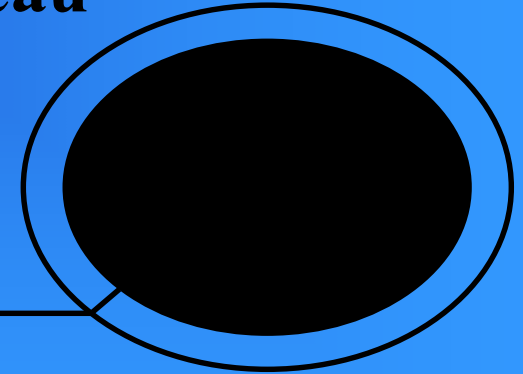
$a = 2$ si choc cristal-cristal

$1 < b < 3$

$$r_{N,primaire} = A \exp\left(\frac{-B}{Ln^2(S+1)}\right)$$

Croissance cristalline

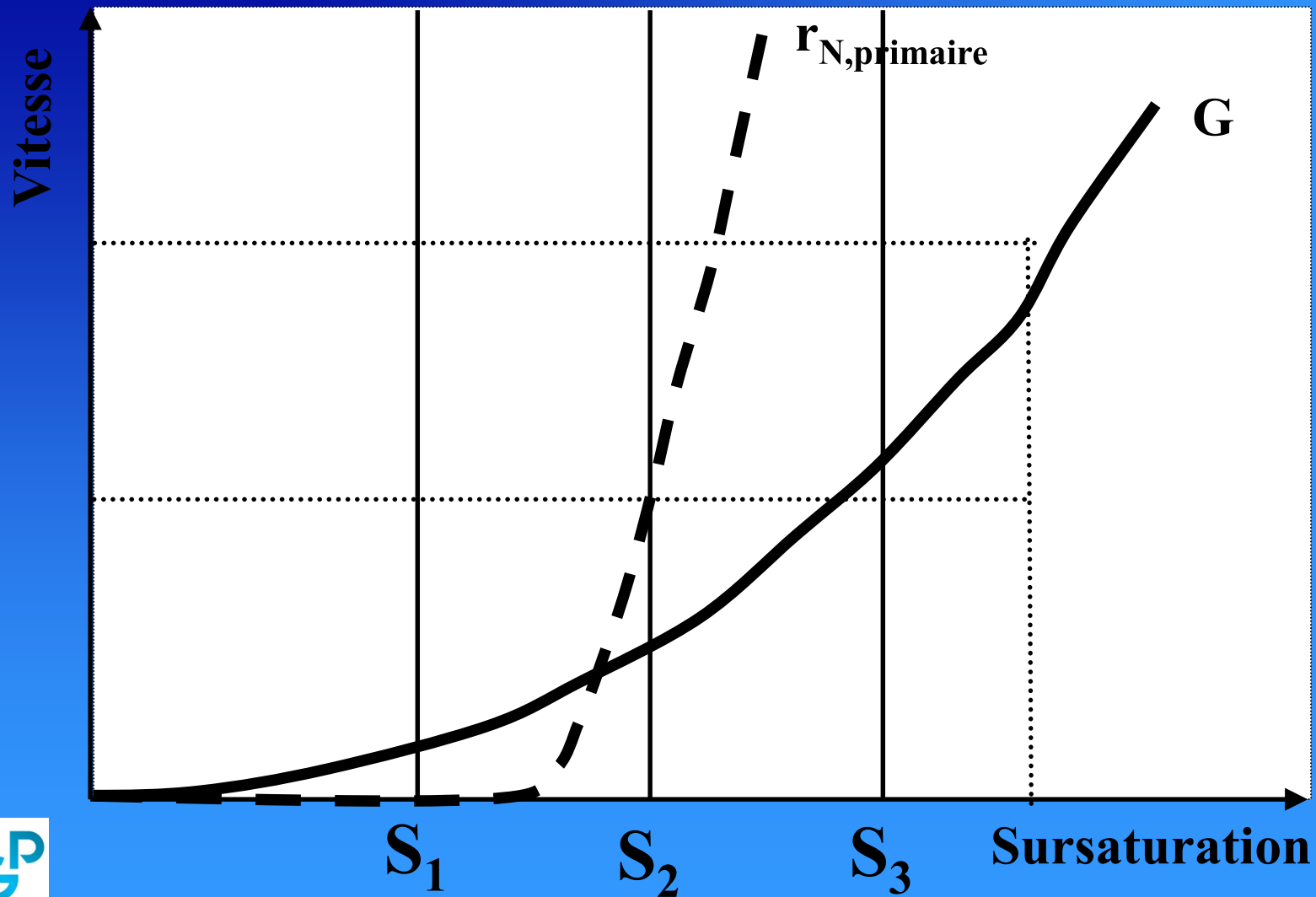
- **Définition : addition de matière nouvelle sur les cristaux déjà existants**
- **Compétition entre 2 phénomènes distincts :**
 - diffusion externe du soluté à travers la couche limite entourant le cristal
 - incorporation du soluté dans le réseau cristallin du cristal en croissance



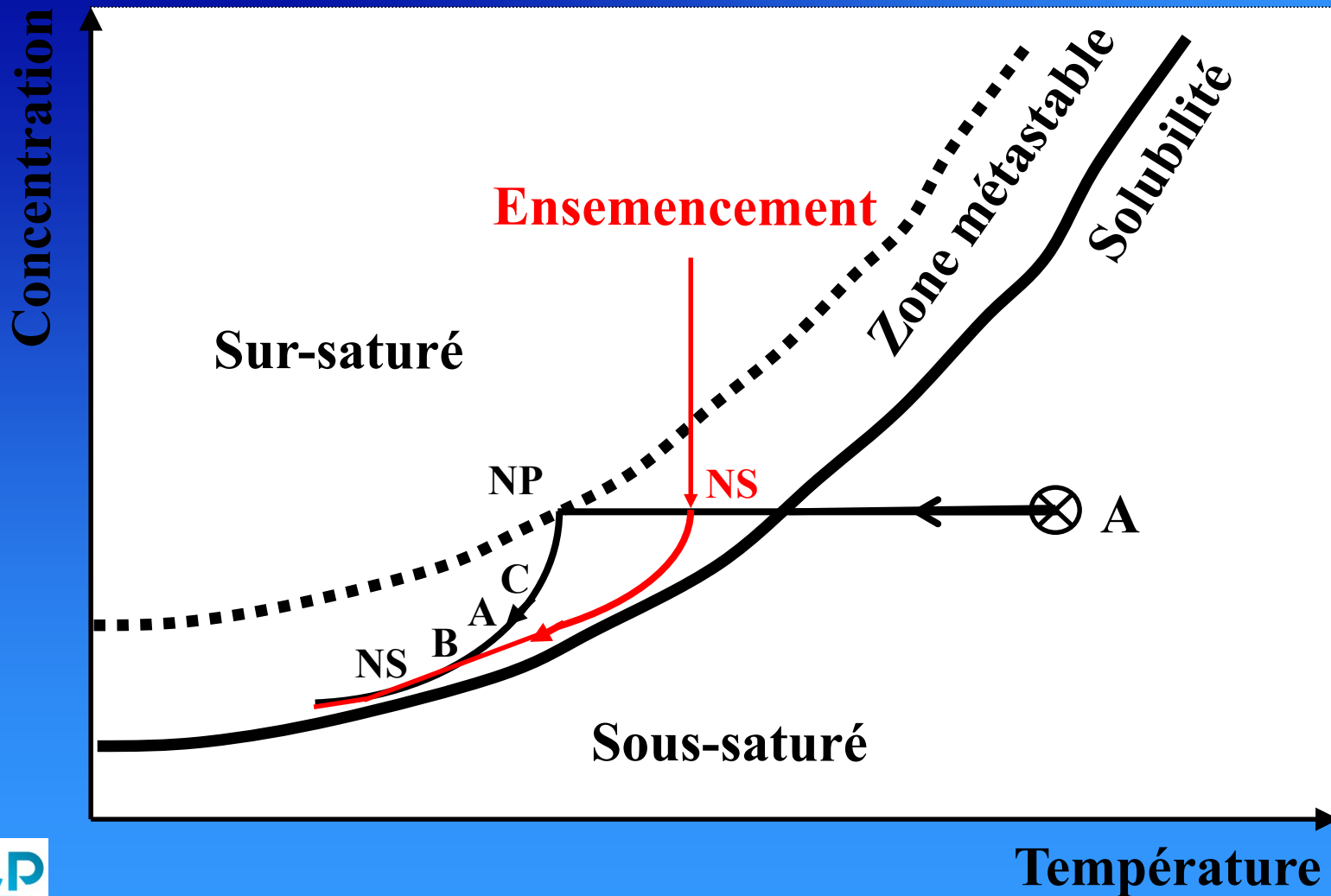
$$G = k_g S^g$$

$$1 \leq g \leq 3$$

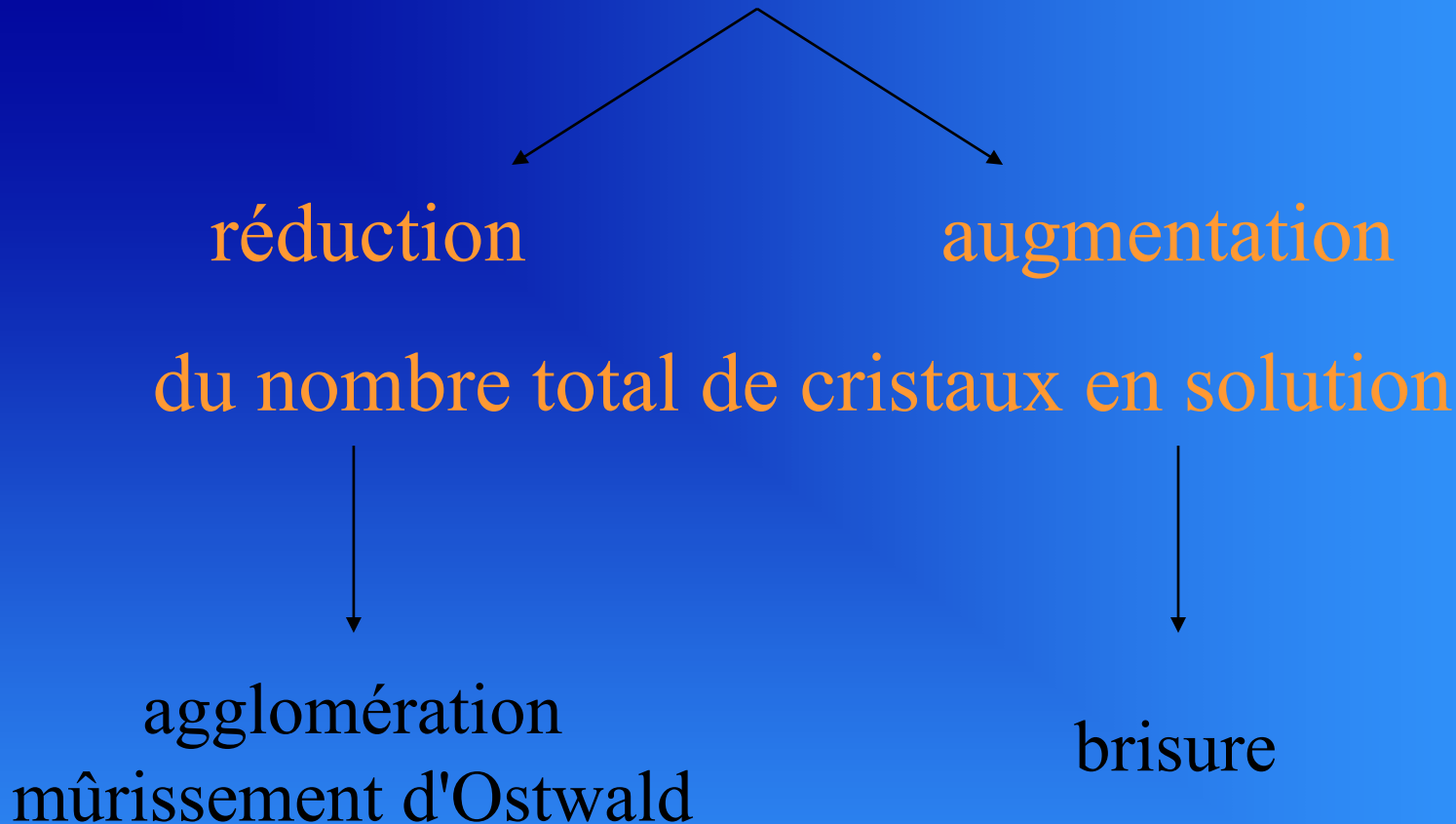
Nucléation/Croissance



Zone métastable



Evolution des suspensions cristallines

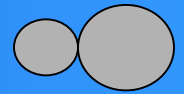
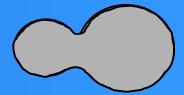


Autres : transformation de phase, encrassement

Agglomération

- Définition

- agglomérats : ensembles de particules fortement liées
 - liaisons cristallines
- agrégats : ensembles de particules faiblement liées
 - forces de Van der Waals



- Phénomène très important, notamment pour

- particules de petite taille
- particules plutôt insolubles

- Succession de trois étapes élémentaires

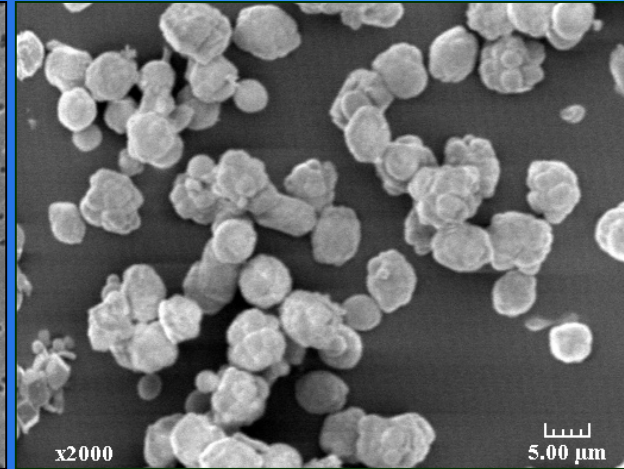
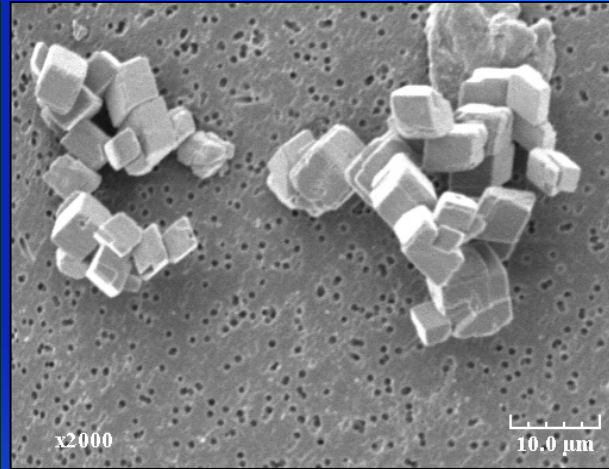
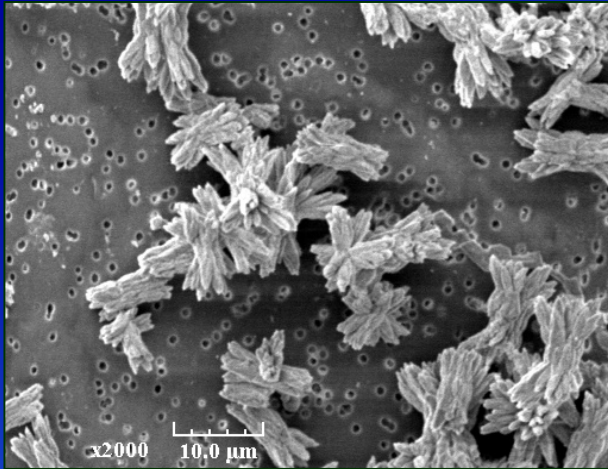
- rencontre de deux particules
- contact
- formation d'un pont cristallin

Agglomération

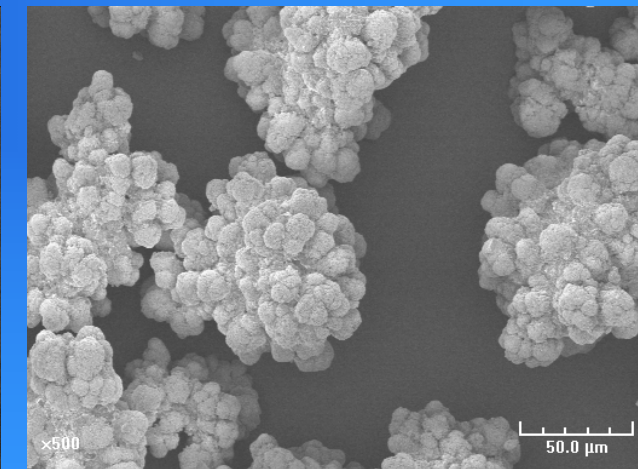
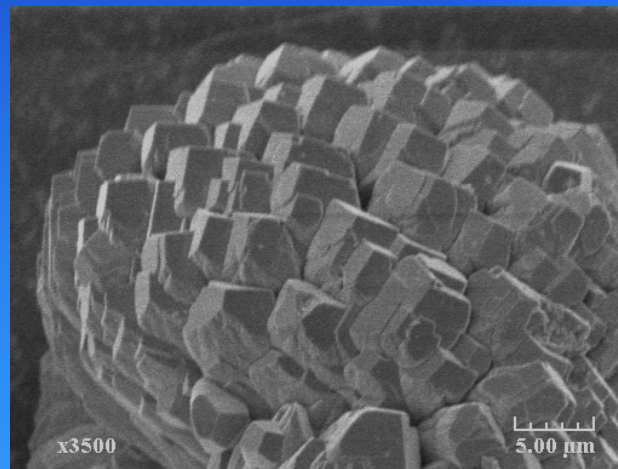
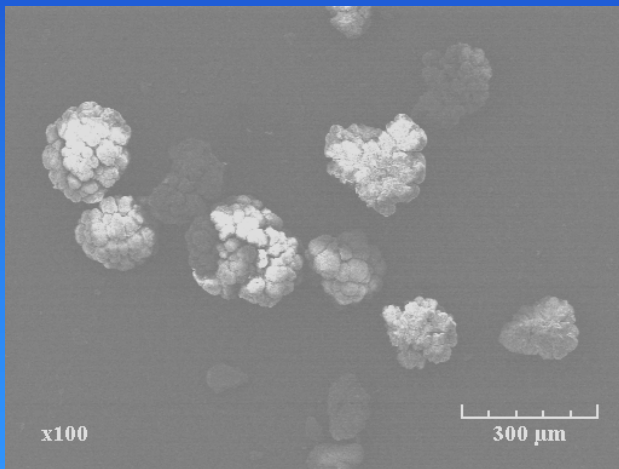
- Agglomération péricinétique
 - particules de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$
 - collisions provoquées par le mouvement brownien
 - idem "colloïdes", trois types d'interactions particulières
 - forces d'attraction de London-Van der Waals
 - dipôles permanents des particules polaires
 - dipôles induits des particules polarisables
 - forces coulombiennes de répulsion
 - existence éventuelle d'une double couche électrique
 - force d'interaction répulsives ou attractives
 - existence de couches adsorbées à la surface des particules
- Agglomération orthocinétique
 - particules de taille supérieure à $1 \mu\text{m}$
 - collisions favorisées par les forces de cisaillement
 - ➤ avec l'agitation

Agglomération

- Mécanismes
 - collage des cristaux par rapprochement des couches de diffusion
 - nucléation sur les faces en croissance
 - nucléation primaire simultanée au même endroit
 - croissance anormale des cristaux
- Limitation de la taille des agglomérats
 - sédimentation des agglomérats \Rightarrow fréquence de collision quasi-nulle
 - sélectivité de l'agglomération, car agglomération préférentielle de petites particules entre elles (efficacité de collision décroissante avec la taille)
 - brisure
- Modélisation
 - détermination de la cinétique d'agglomération
 - théorie de Smoluchowski (1917)



Carbonate de calcium



Brisure

- Phénomène purement mécanique dû aux
 - chocs sur le mobile d'agitation, les parois, les cristaux
 - contraintes de cisaillement exercées par le liquide sur les cristaux
- ~ processus de nucléation secondaire de contact
 - attrition : phénomène d'érosion des cristaux
- Paramètres clés
 - agitation, turbulence
 - trajectoires et vitesses des particules
 - concentration en solide
 - taille, morphologie, structure et cohésion des cristaux

Brisure

- Seuls les "gros" cristaux sont concernés
 - à partir d'environ 200 μm
- Fréquent pour des particules
 - organiques
 - de forme non compacte (aiguilles, plaquettes, bâtonnets)
- Mais phénomène rare en précipitation
- Contribue à
 - réduire la taille finale moyenne
 - étaler les distributions

Mûrissement d'Ostwald

- Dans une solution saturée : simultanément croissance et dissolution, mais sur des particules distinctes
- Masse totale cristallisée à l'équilibre : inchangée
- Explication dans la **relation de Gibbs-Thomson** :

$$\ln \frac{C_e(L)}{C_e} = \frac{2 \phi_S v \gamma}{3 \phi_V \alpha k_B T} \frac{1}{L}$$

- $C_e(L)$: solubilité d'un cristal de taille L
 - vérifiée pour une seule taille de cristaux

Mûrissement d'Ostwald

- $C_e(L)$: solubilité d'un cristal de taille L
 - fonction de T
 - fonction de L
- Particules de taille $L_1 < L_2$

$$Ln \frac{C_e(L_1)}{C_e(L_2)} = \frac{2 \phi_S v \gamma}{3 \phi_V \alpha k_B T} \left(\frac{1}{L_1} - \frac{1}{L_2} \right) > 0$$

- Petites particules plus solubles que les grosses
 - dissolution des fines
 - transfert de matière vers les grosses
 - ou renforcement de la cohésion des agglomérats

Mûrissement d'Ostwald

- Dans une solution faiblement sursaturée, il existe une **taille critique** L_{crit} telle que :

$$L_{crit} = \frac{2 \phi_S v \gamma}{3 \phi_V \alpha k_B T} \frac{1}{\ln(S+1)} \quad \text{avec } S = \frac{C - C_e}{C_e}$$

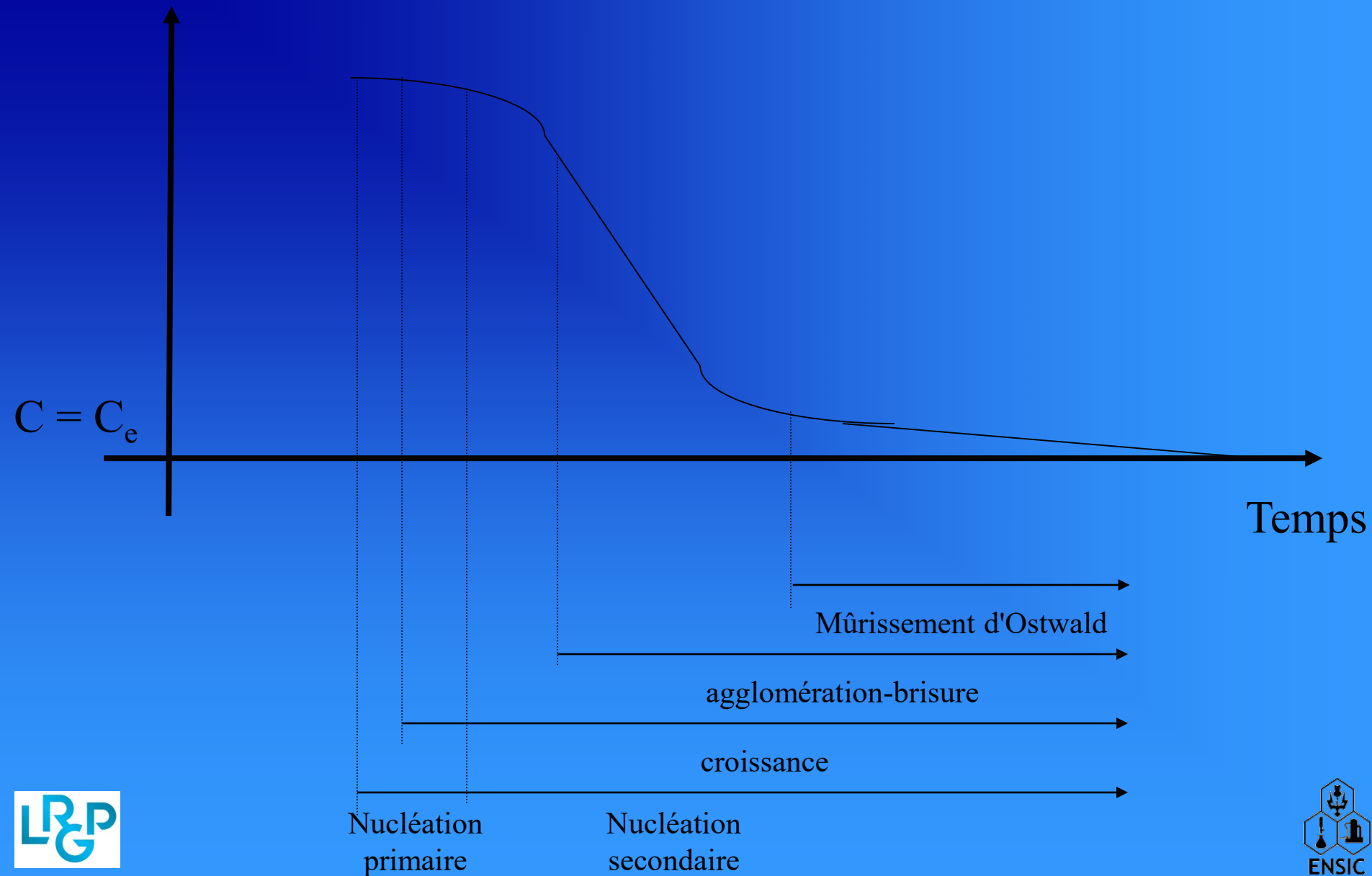
- $L < L_{crit}$: dissolution ($G < 0$)
 - $L > L_{crit}$: croissance ($G > 0$)
- Les nouveaux cristaux, fonction de leur taille
 - disparaître
 - survivre

Mûrissement d'Ostwald

- Cinétique de mûrissement isotherme
 - dissolution des particules
 - diffusion du soluté
 - incorporation dans le cristal en croissance
- En général, processus qui passe inaperçu
 - phénomène lent, actif à faible sursaturation
- Problématique
 - séparer le solide de la solution
- Pourtant mis à profit industriellement
 - élimination des fines
 - obtention de la forme d'équilibre
 - accéléré si température ↗ et/ou si fluctuations de température

Sursaturation
 $C - C_e$

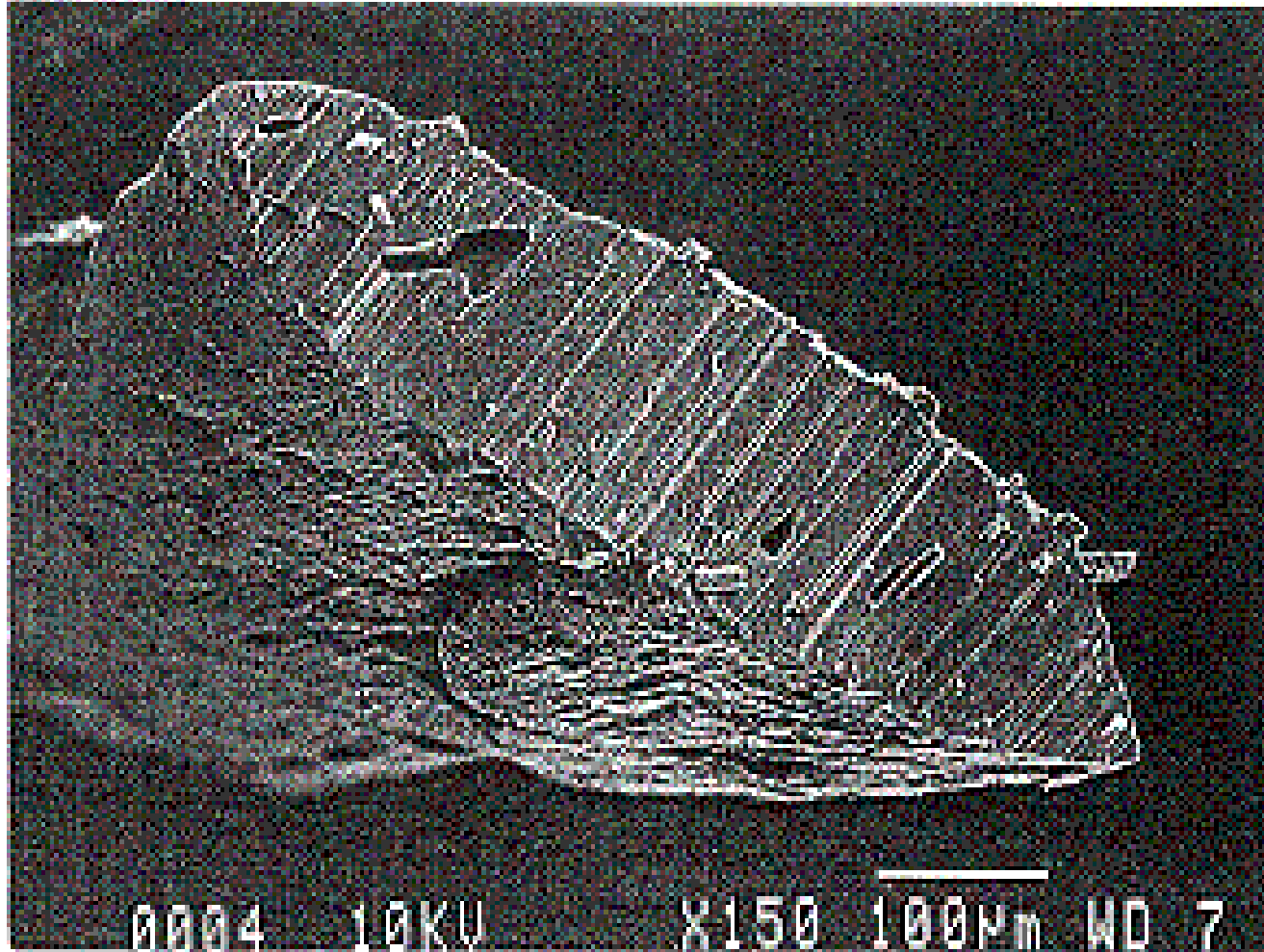
Processus élémentaires



Inclusions

- Petit volume de solution mère emprisonné dans les cristaux en croissance
 - évolution vers sursaturation nulle
 - reste solvant + impuretés
 - source majeure d'incorporation des impuretés
 - pb ultérieurs au stockage - conditionnement
 - mottage
 - prise en masse
- Ex. : 0,5 % w/w dans le saccharose (> 2 mm)
- Solution ?
 - éviter les croissances trop rapides
 - ↘ productivité ⇔ ↗ qualité

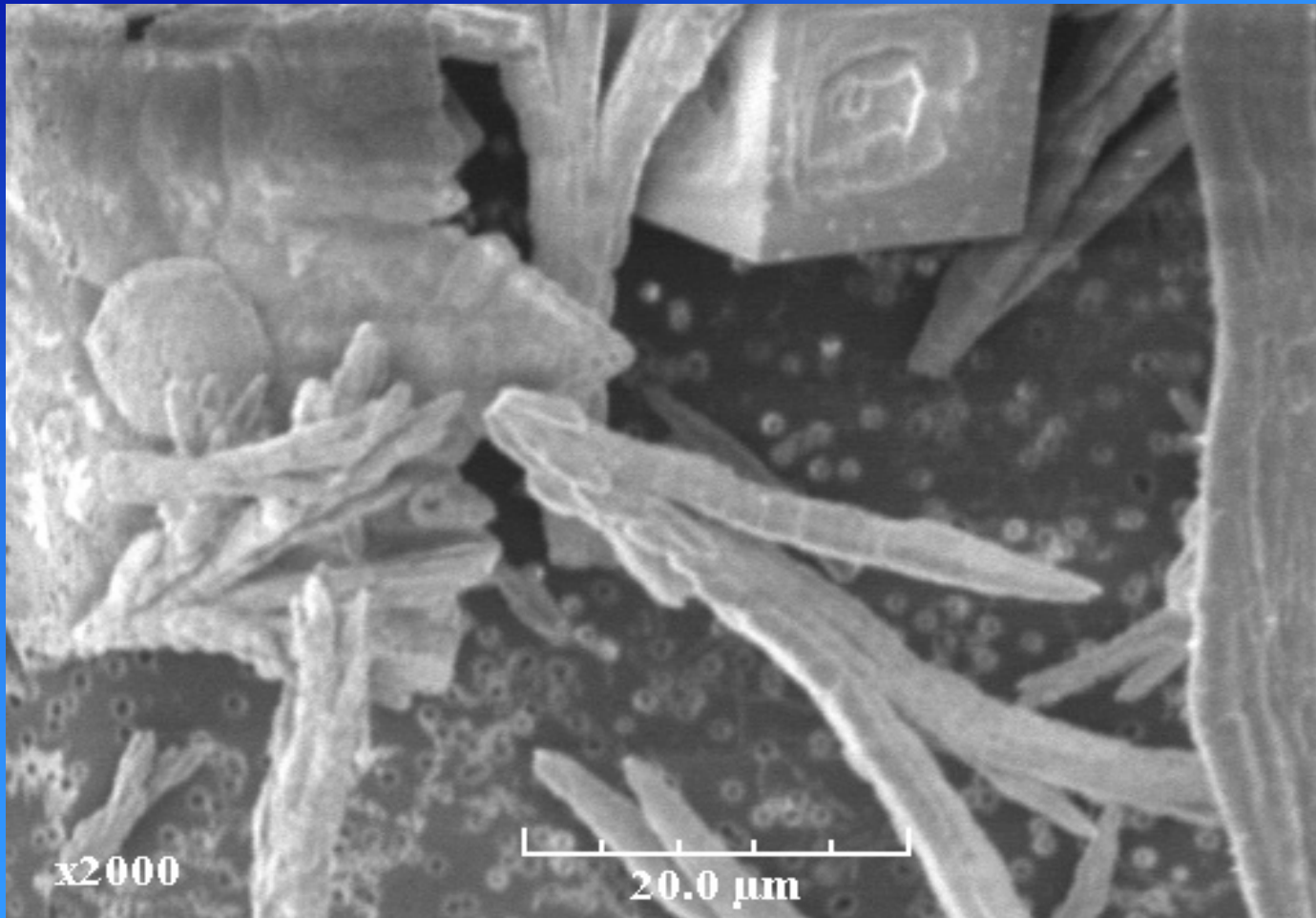
Inclusions



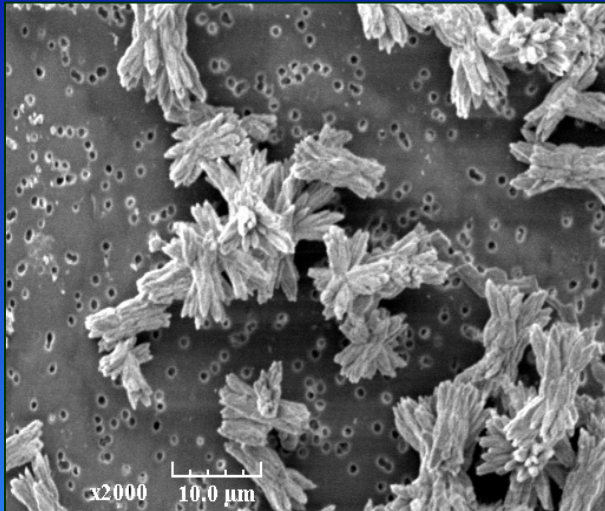
Conditions favorables

- **Croissance cristalline rapide**
- **Niveaux de sursaturation inégaux**
- **Taille de cristaux qui augmente**

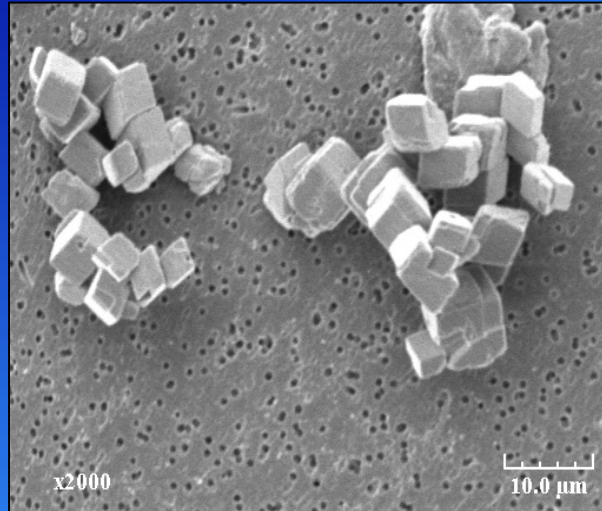
Polymorphisme



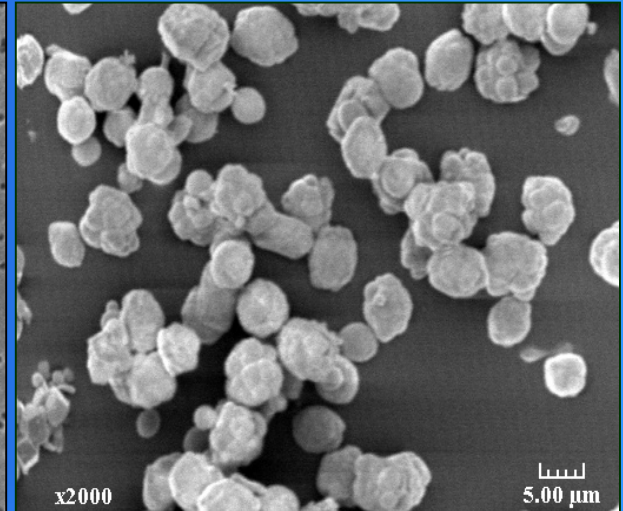
Maîtrise du polymorphisme



aragonite



calcite



vaterite

Transition de phase, polymorphisme

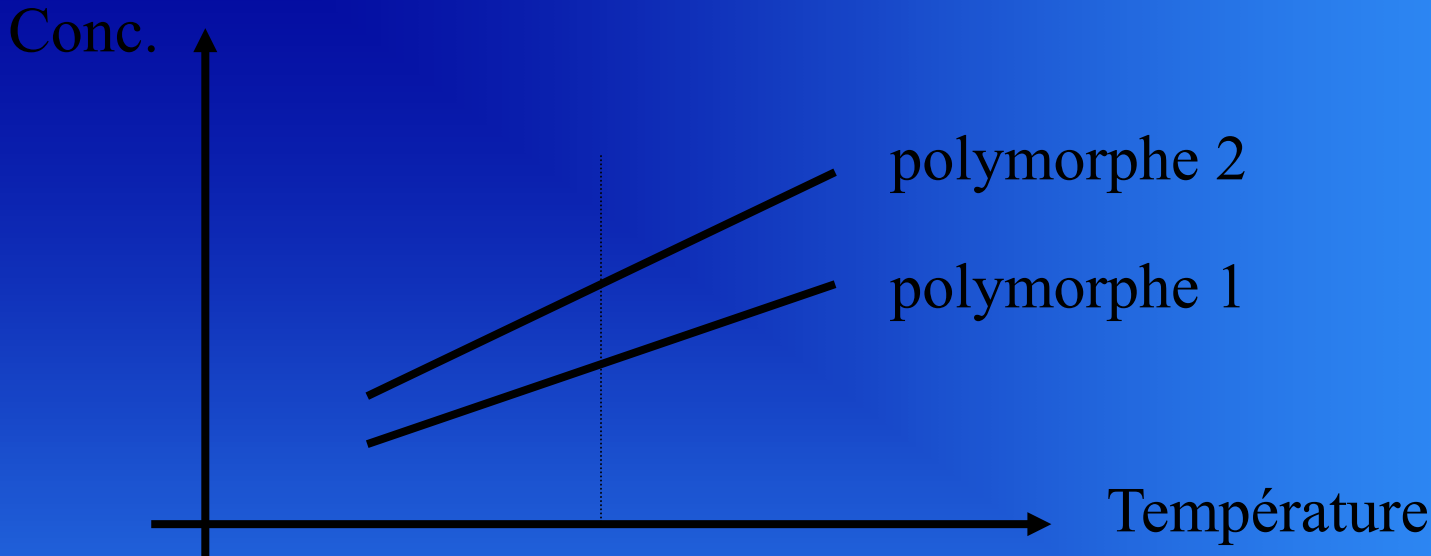
- Définition :

- polymorphes : substances de même formulation chimique
 - de structure cristalline \neq
 - énergies de réseau \neq (double de l'enthalpie de sublimation $S \rightarrow G$)
 - solubilités \neq
- solvates : phases cristallisées qui piègent à l'intérieur du réseau des molécules de solvant
- amorphes : phases de degré de cristallinité nulle, atomes ou molécules sont arrangées au hasard, sans aucune périodicité

- Différences dans les propriétés physiques

- couleur, dureté
- conductivité électrique, thermique
- cinétique de dissolution et donc biodisponibilité

Transition de phase, polymorphisme



$$S_1 > S_2,$$
$$\text{mais } r_{N2} > r_{N1}$$

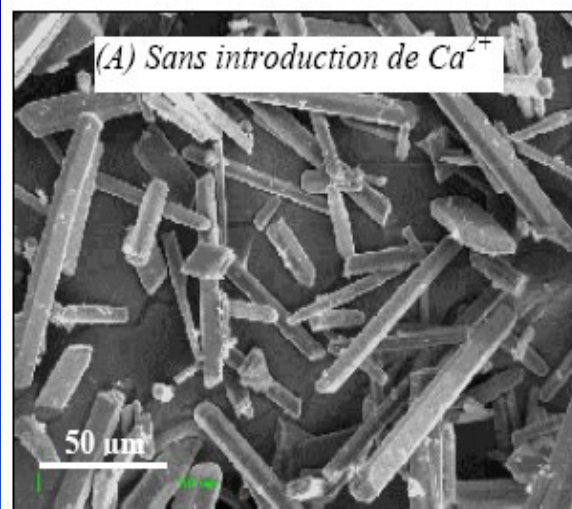
- Formation de la phase métastable (2) en premier
 - pour des raisons cinétiques (énergie d'activation de germination la plus basse)
 - au détriment des facteurs thermodynamiques qui imposent l'équilibre final

Transition de phase, polymorphisme

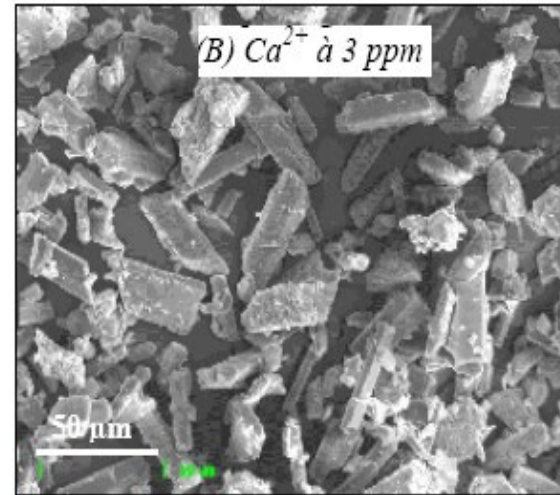
- Transition de phase en solution :
 - limitée par la cinétique de dissolution de la phase instable
 - limitée par la cinétique de croissance de la phase stable
 - suivie par toute méthode permettant de suivre $C = f(t)$
- Paramètres clés
 - température
 - pH, concentration
 - impuretés
 - agitation
 - taille des cristaux
- Transition de phase à l'état solide
 - rare à température ambiante

Effet des impuretés

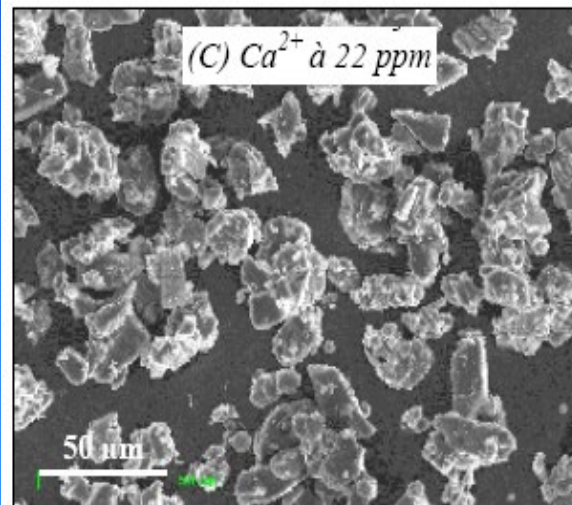
➤ *Clichés MEB : bicarbonate de sodium*



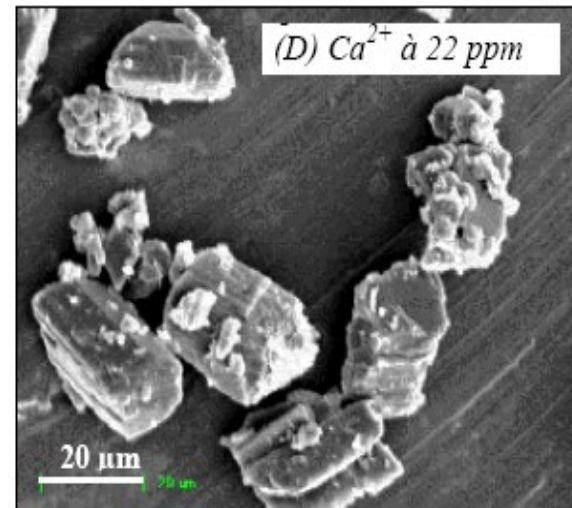
(A)



(B)



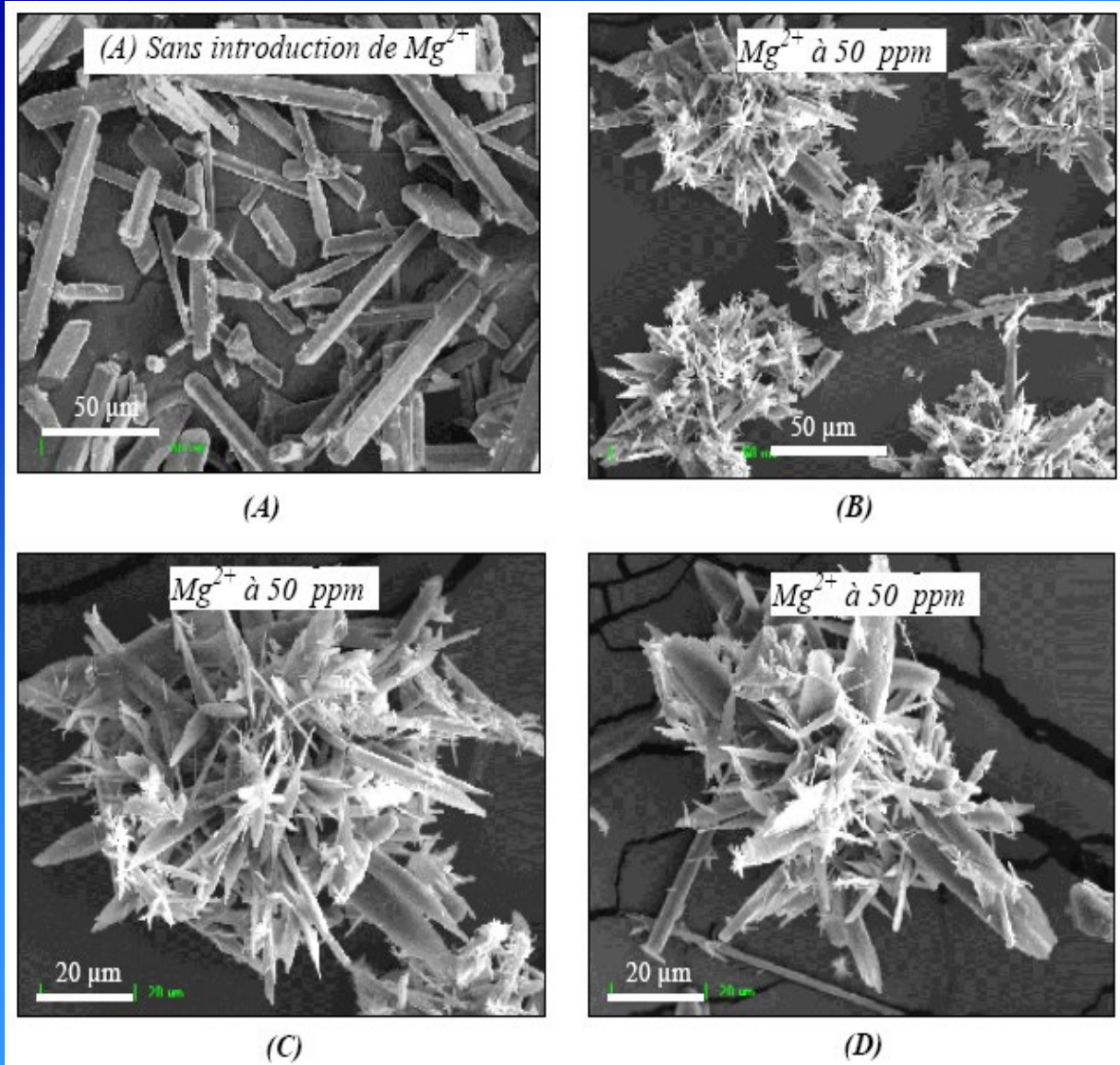
(C)



(D)

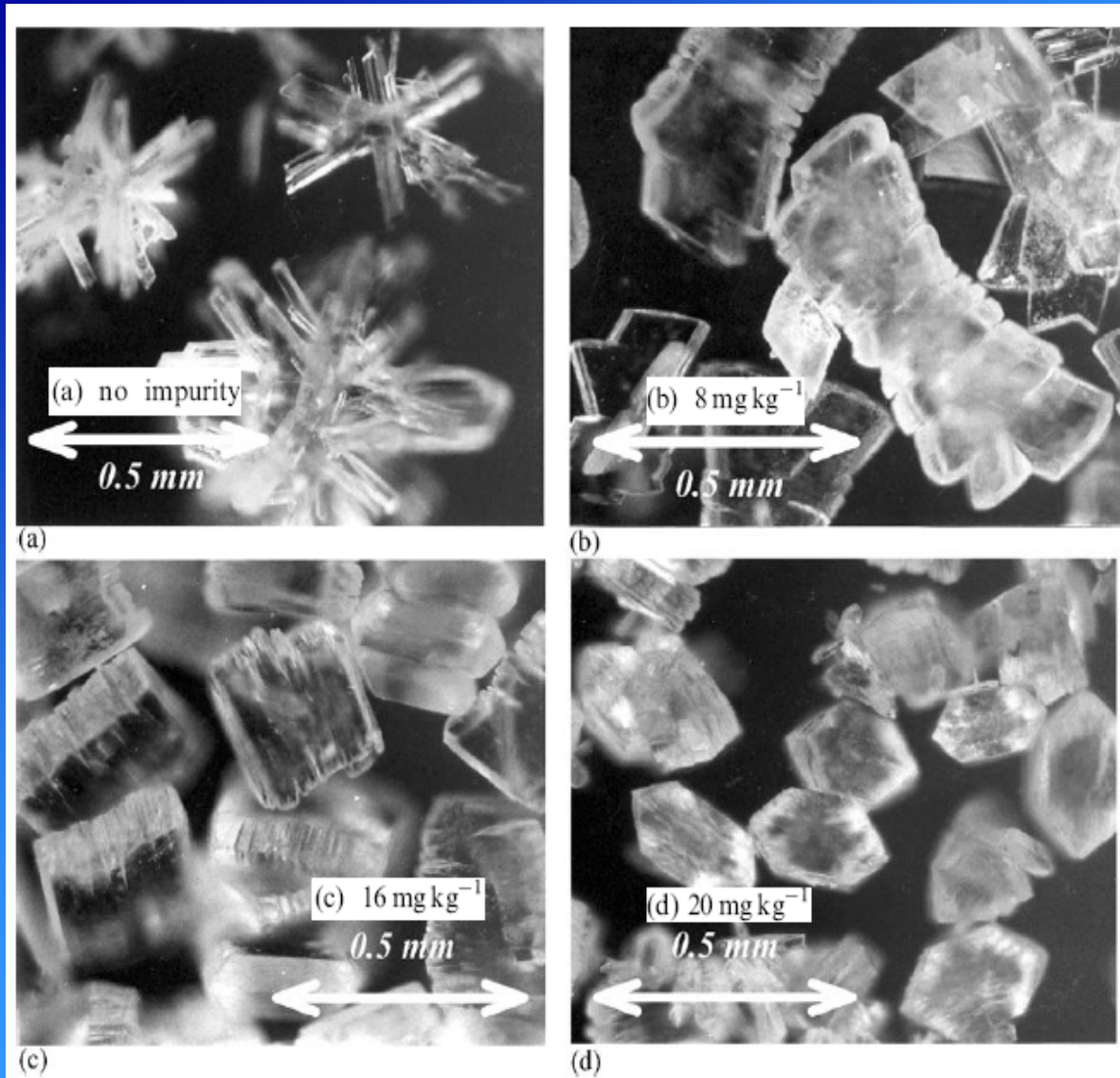
Effet des impuretés

➤ *Clichés MEB : bicarbonate de sodium*

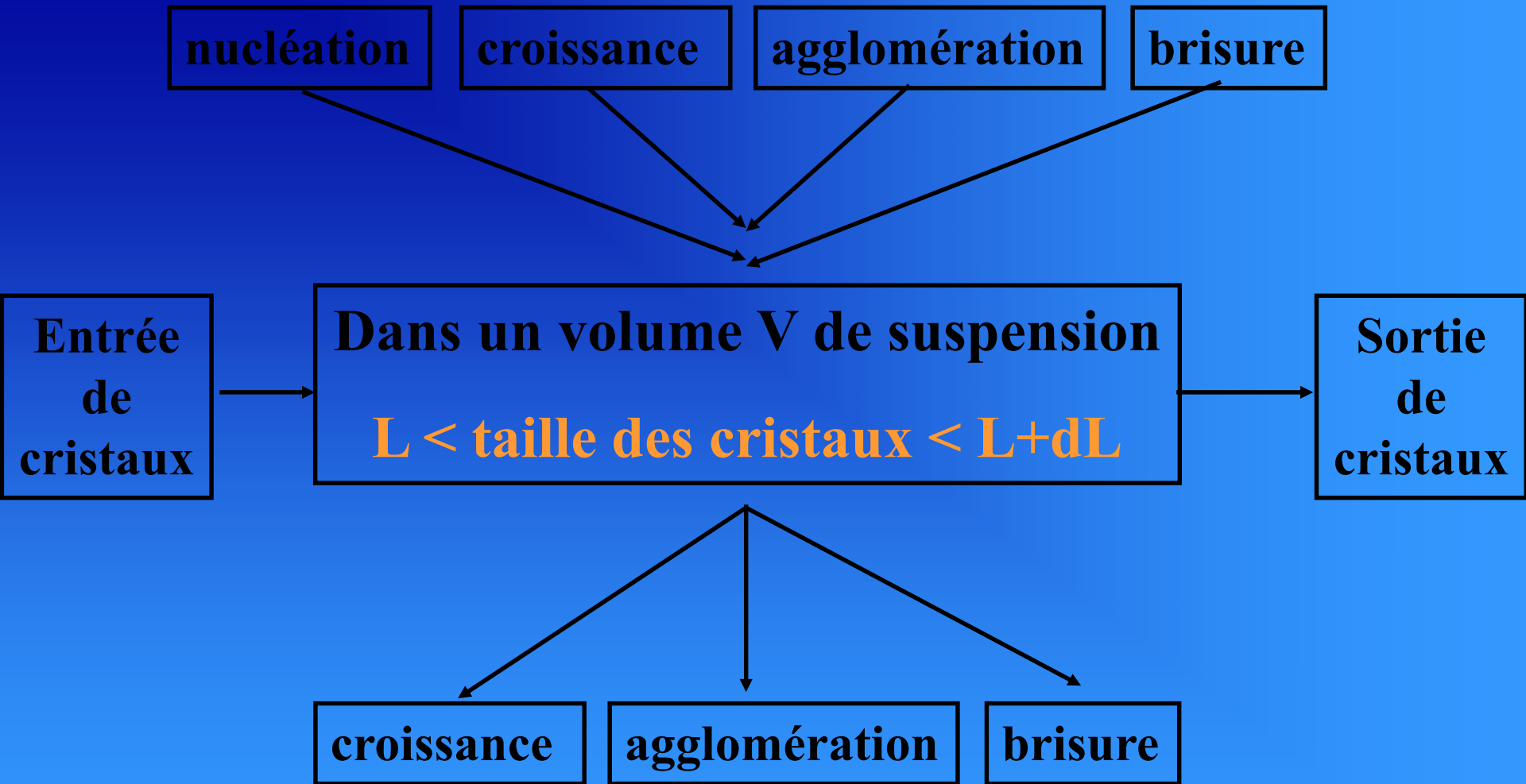


Effet des impuretés

➤ *Clichés MO : bicarbonate de sodium*



Bilans de population



Bilans de population

- Définition

- $\Psi(L,t)$: fonction de distribution en nombre des tailles de particules, unité $[\text{nb}] \text{ m}^{-3} \text{ m}^{-1}$
- $\rightarrow \Psi(L,t) dL$: nombre de particules par unité de volume de suspension dont la taille est comprise entre L et $L+dL$, unité $[\text{nb}] \text{ m}^{-3}$

$$\frac{d(V \Psi)}{dt} + Q_S \Psi + V r_{Br} + \frac{d(V G \Psi)}{dL} = Q_E \Psi_E + V r_{Ag} + V r_N \delta(L - L^*)$$

Sortie

Croissance

Agglomération

Accumulation

Brisure

Entrée

Nucléation

Bilans de population

- Le cristalliseur ouvert continu agité
- Hypothèses
 - pas d'agglomération
 - pas de brisure
 - G indépendant de L
 - procédé continu $\rightarrow d(\)/dt = 0$
 - régime permanent $\rightarrow Q_E = Q_S$
 - pas de cristaux dans l'alimentation $\rightarrow \Psi_E = 0$

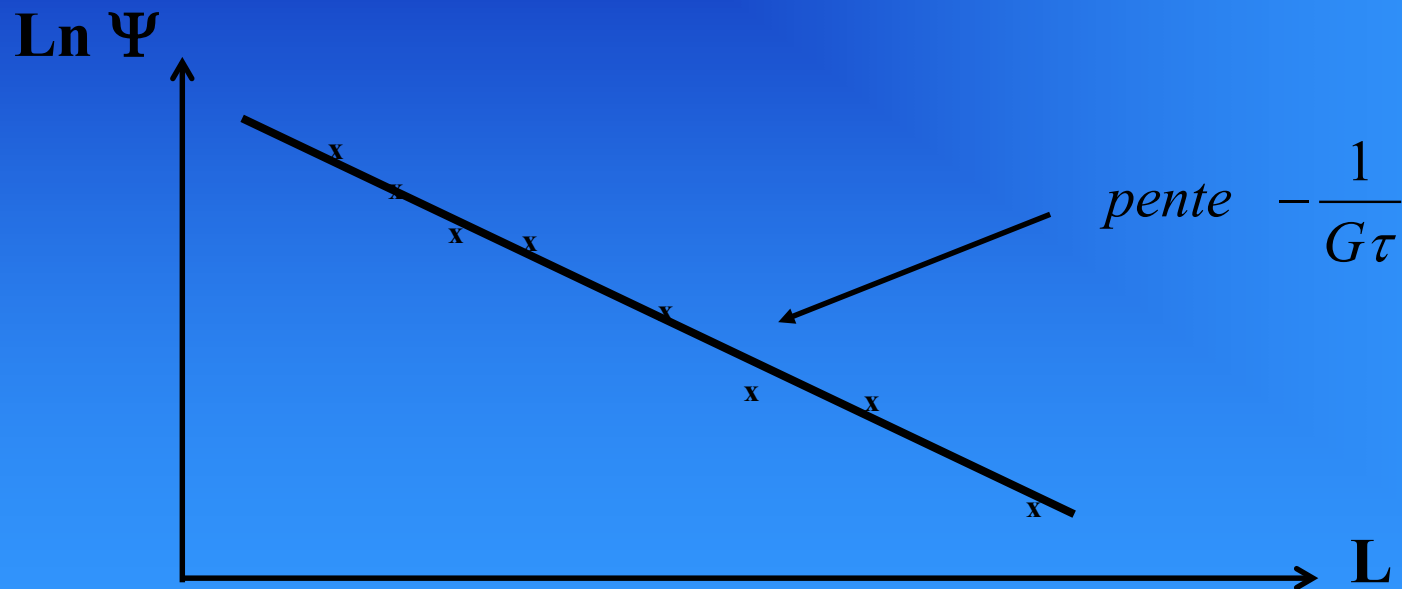
$$G \frac{d\Psi}{dL} = \frac{Q}{V} \Psi + r_N \delta(L - L^*)$$

Bilans de population

- Le cristalliseur ouvert continu agité (suite)

Solution :

$$\Psi = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad \text{avec } \tau = \frac{V}{Q}$$



PRECIPITATION

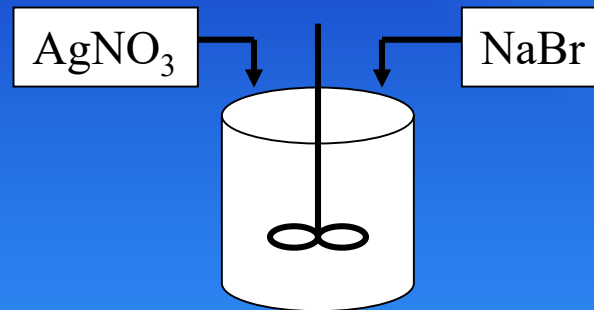
- **Définition** : **apparition rapide d'une phase solide** par mise au contact de fluides contenant les réactifs

- **Exemples** dans la vie de tous les jours
 - calcaire, calculs rénaux
 - photographie
 - médicaments



Précipitation des halogénures d'argent

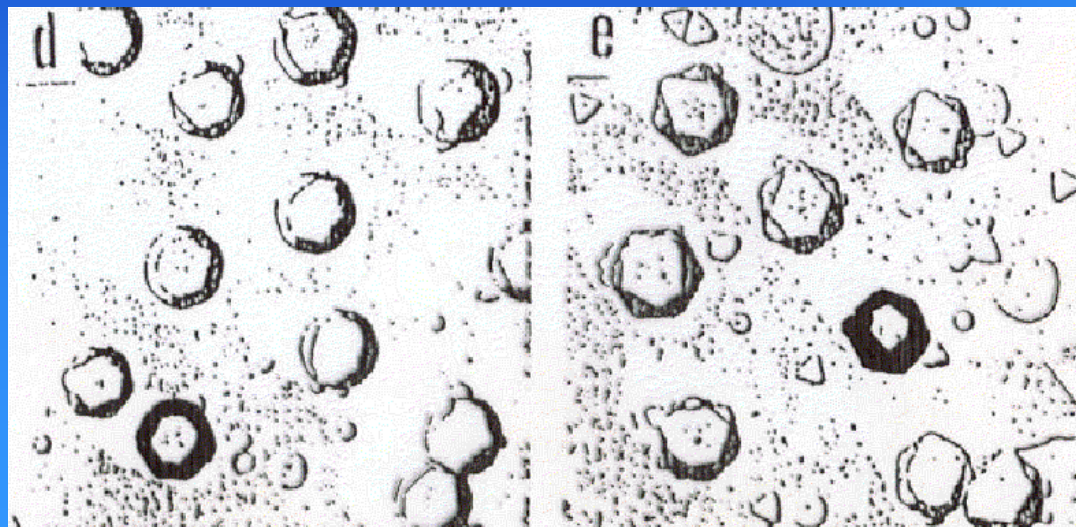
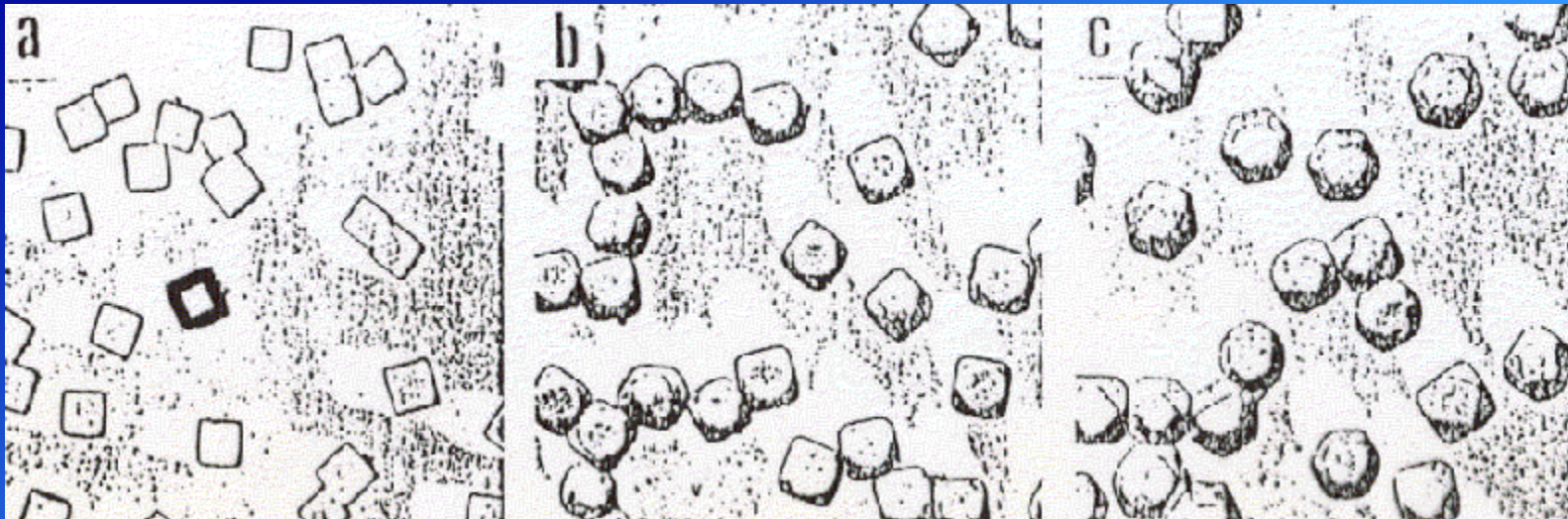
- facteurs déterminants
 - de nature physico-chimique
 - de nature hydrodynamique
- exemple : précipitation du bromure d'argent



1

Précipitation du bromure d'argent

Influence du rapport $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{NaBr})$

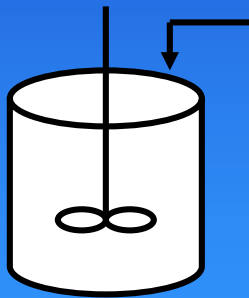


Précipitation du bromure d'argent

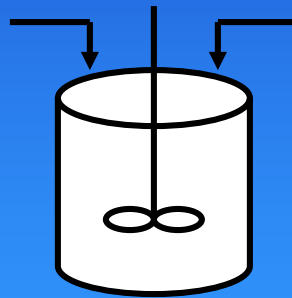
Influence du procédé



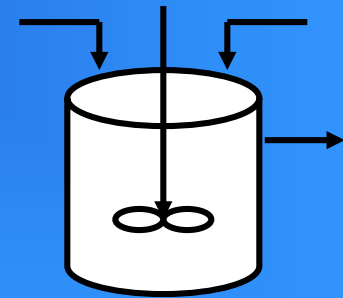
simple-jet
semi-fermé



double-jet
semi-fermé



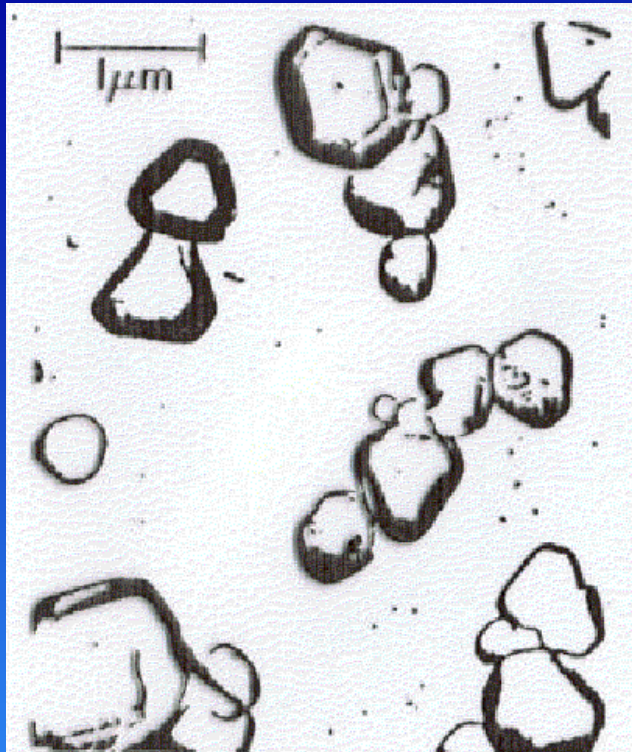
double-jet
continu



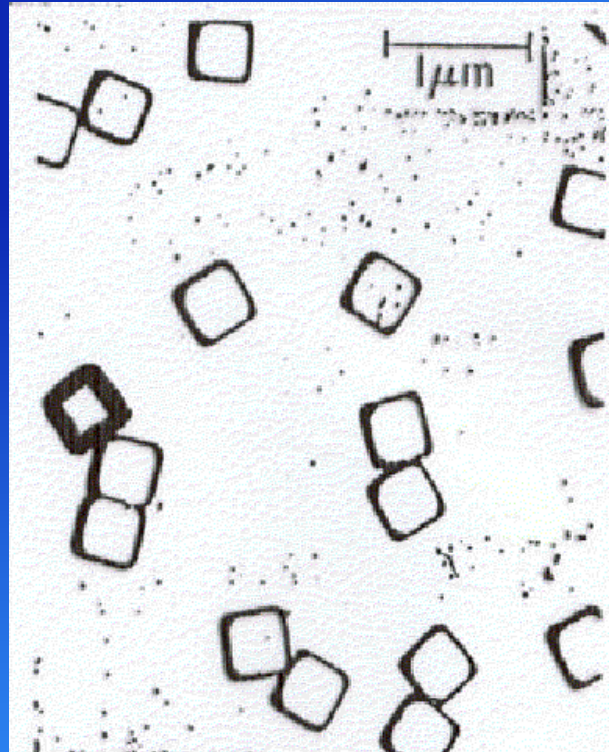
1

Précipitation du bromure d'argent

Influence de la procédure



simple-jet
semi-fermé



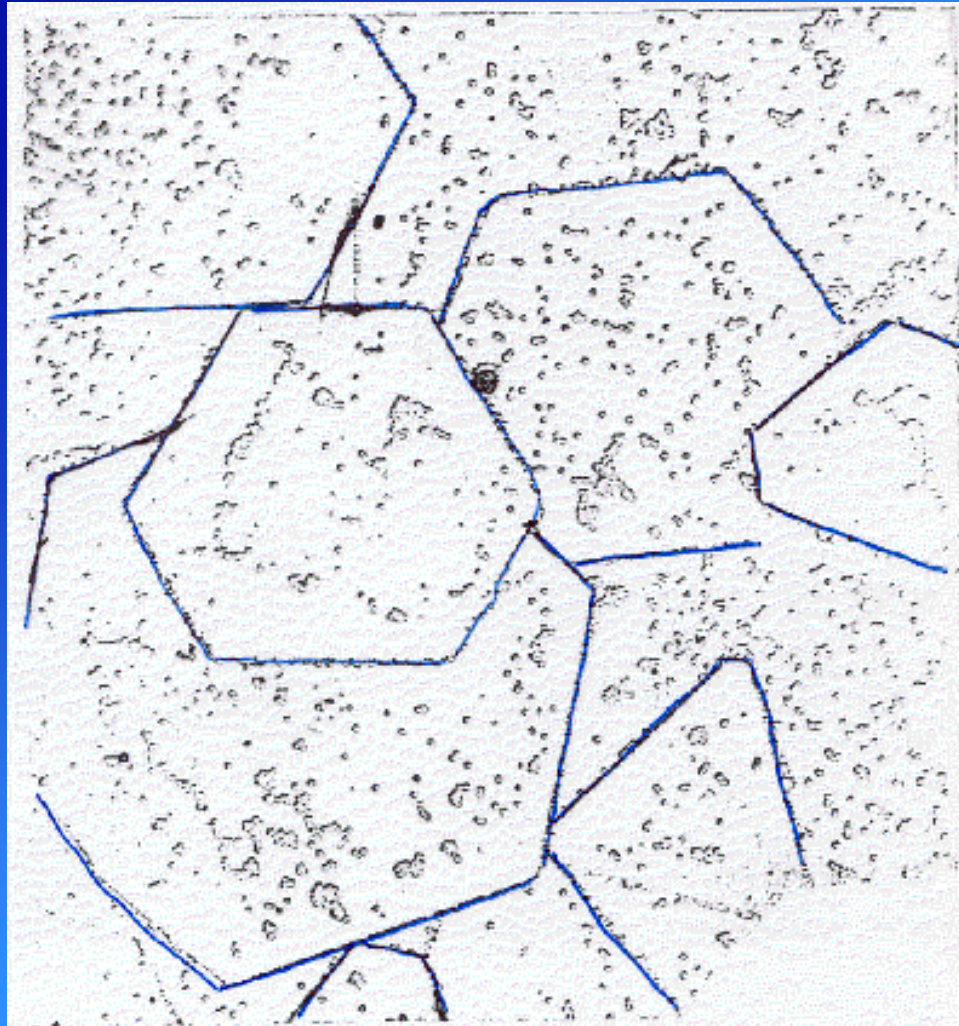
double-jet
semi-fermé



double-jet
continu

1

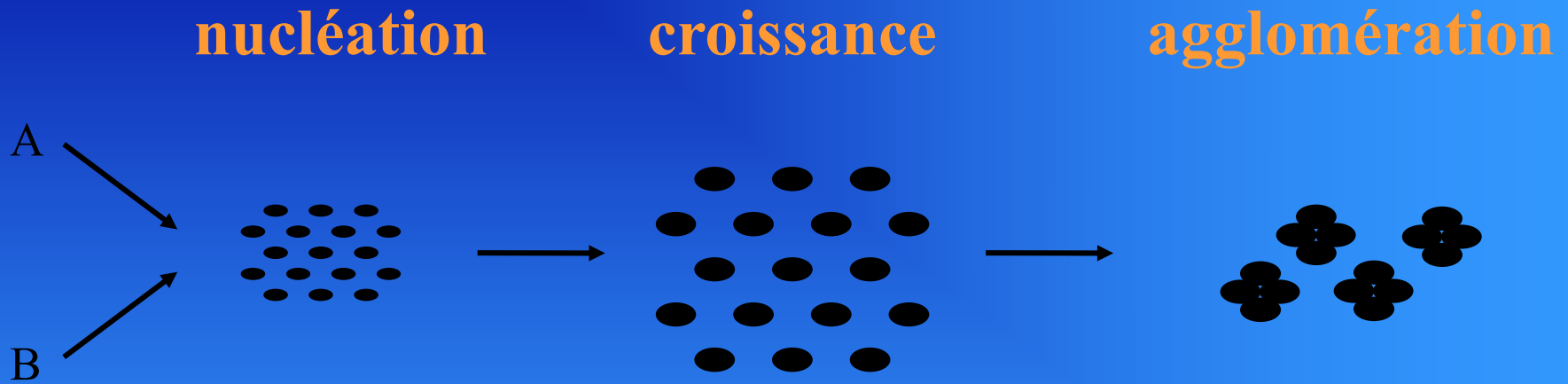
Précipitation du bromure d'argent



Ripening of AgBr on 0.01 M KOH, giving thin tabular crystals. (5000X magnification.)

Le facteur essentiel : la sursaturation

Les **mécanismes** de la précipitation :



Cinétique fonction de la sursaturation

Optimisation d'une précipitation

- **obtenir une fonction d'usage**
 - sensibilité des émulsions photographiques
 - couleur d'un pigment
 - support catalytique
- **minimiser le coût des opérations ultérieures**
 - filtration
 - lavage
 - manipulation
- **démarche "procédé propre"**
 - éviter certaines opérations ultérieures

[3] Précipitation de nanoparticules

Exemple : précipitation de la magnétite

- Nanoadsorbants pour le génie de l'environnement**
- Ferrofluides**
- Stockage de données**
- Biomédecine**

Ex. "Des cristaux tueurs de tumeurs", Sciences et Avenir, pp. 62-65, déc. 2004

Principe : injecter dans les tumeurs des suspensions de nanoparticules magnétiques (4 mg) de 7 nm de diamètre

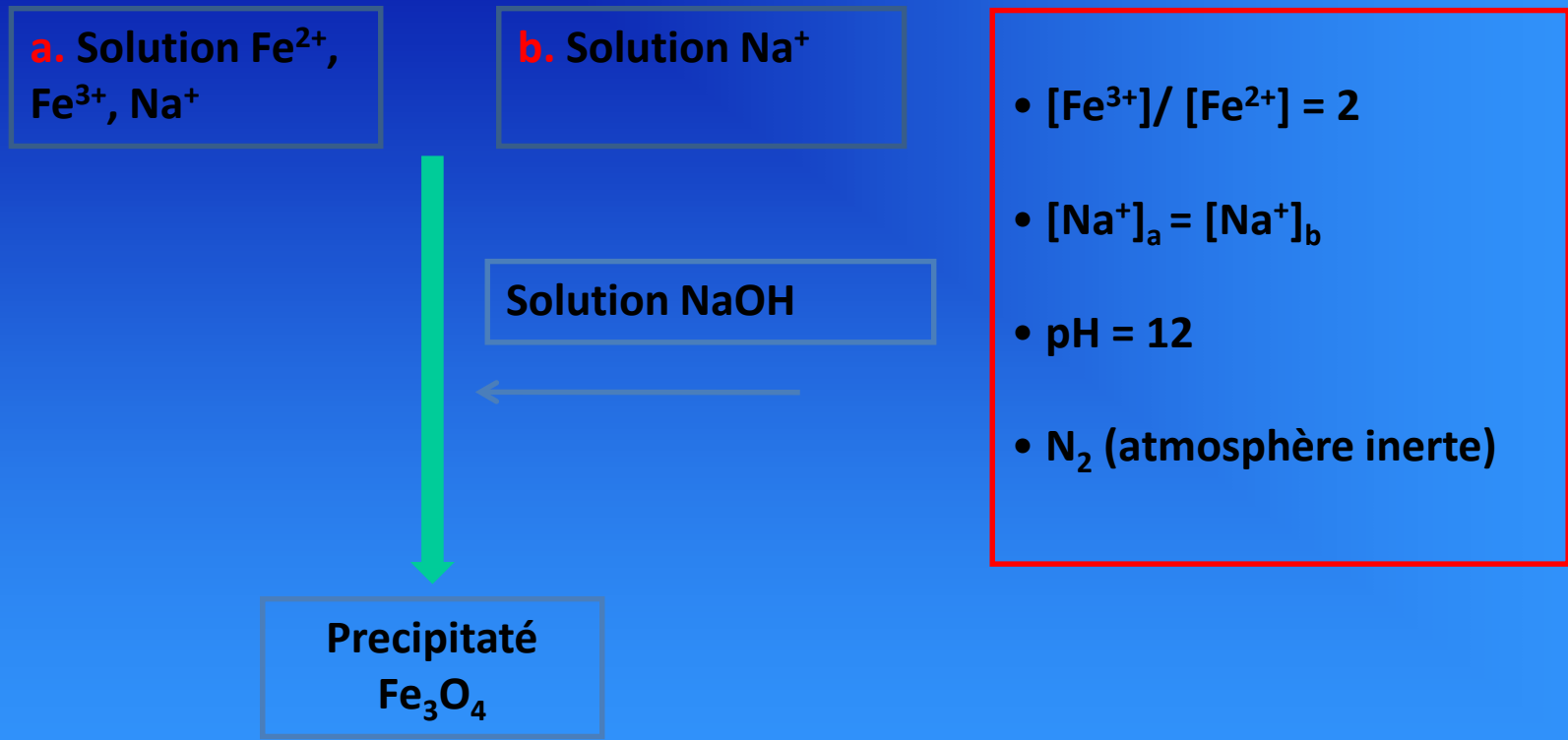
- ✓ incorporées dans les cellules**
- ✓ activées localement (champ magnétique)**
- ✓ éliminées par les voies naturelles**

3

Précipitation de nanoparticules

Ex : nanoparticules de magnétite Fe_3O_4

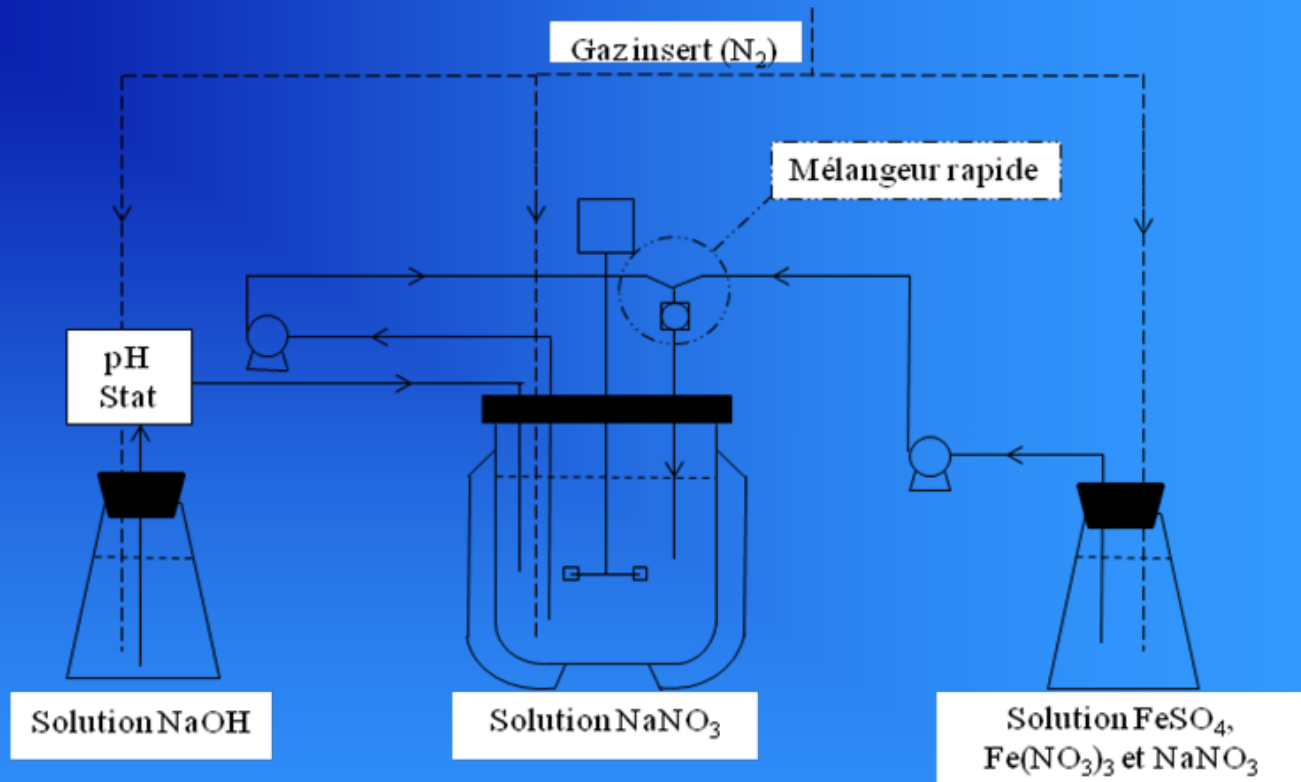
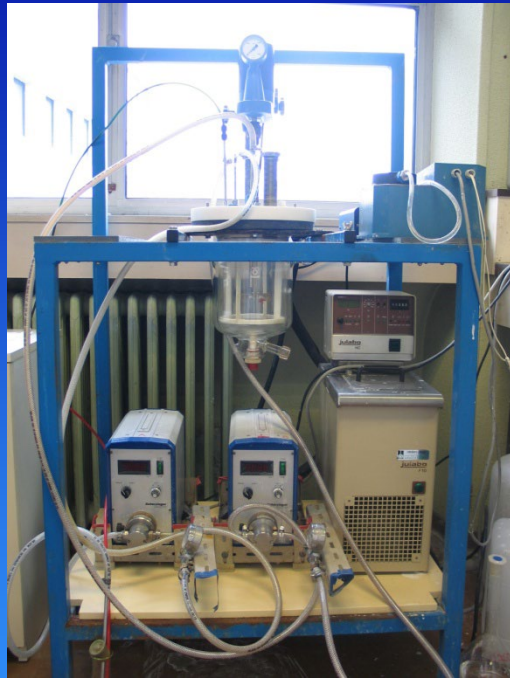
Méthode de Massart



3

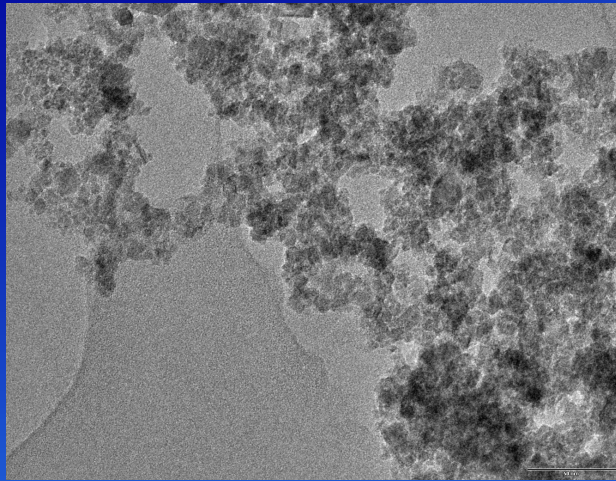
Précipitation de nanoparticules

Le dispositif expérimental

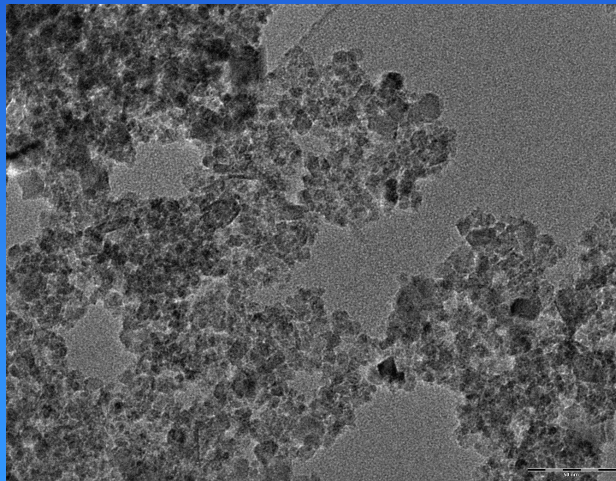


Précipitation de nanoparticules

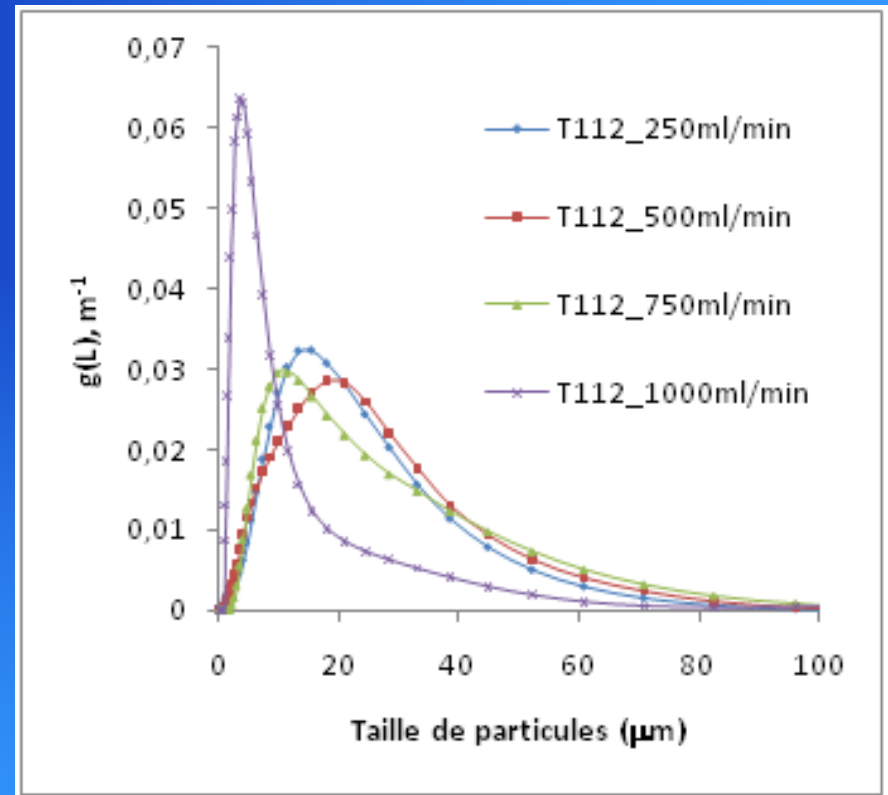
L'influence du débit d'alimentation



T112_250ml/min



T112_1000ml/min





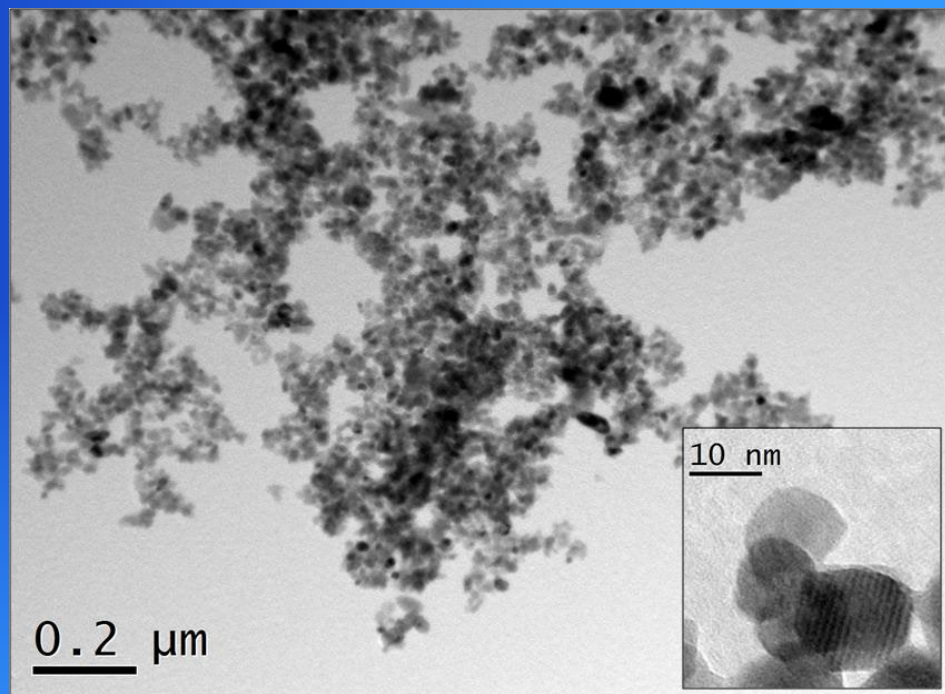
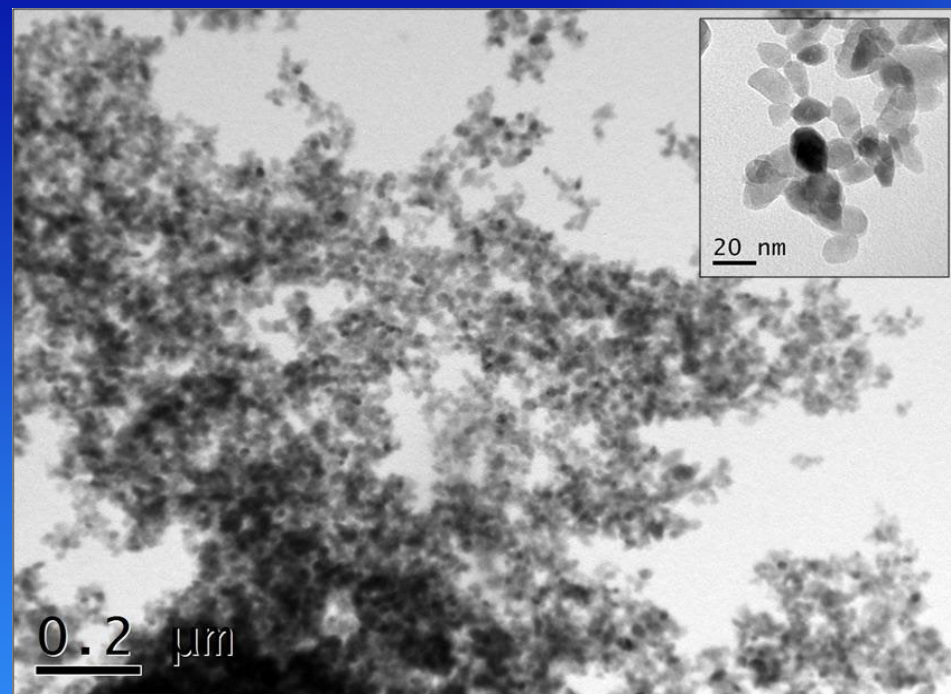
Précipitation de nanoparticules

L'influence des différents mélangeurs rapides

Analyse BET

Mélangeur	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taille moyenne des particules (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Porosité (-)	Niveau moyen fractal (-)
HR 112	220	5	5	0,3	0,6	1,8
T 112	193	6	6	0,3	0,6	1,9
HR 224	126	4	9	0,2	0,5	1,4
T 224	49	5	24	0,1	0,3	1,0

Précipitation de l'oxyde de zinc



CONCLUSION

- **Les solides divisés**
 - la grande forme industrielle de la matière
 - texture et propriétés dépendent de la chimie et du procédé, facteur essentiel
- **Maîtrise de la qualité**
 - → maîtrise du procédé d'élaboration
 - → maîtrise de la sursaturation
- **Progrès récents**
 - Génie des procédés
 - Outils de caractérisation

BIBLIOGRAPHIE

- **Techniques de l'Ingénieur**

- "Cristallisation : aspects théoriques", J1500, pp.1-21
- "Cristallisation : aspects pratiques", J2788, pp.1-31
 - Klein J.P., Dugua F. et Boistelle R.

- **Cahiers du Génie Industriel Alimentaire**

- "La cristallisation dans les industries alimentaires", J. Guérin et C. Laguérie, ENSIA, Massy

- **Crystal Growth of Organic Material**

- edited by A.S. Myerson, D.A. Green and P. Meenan, American Chemical Society, Washington, DC, 1995