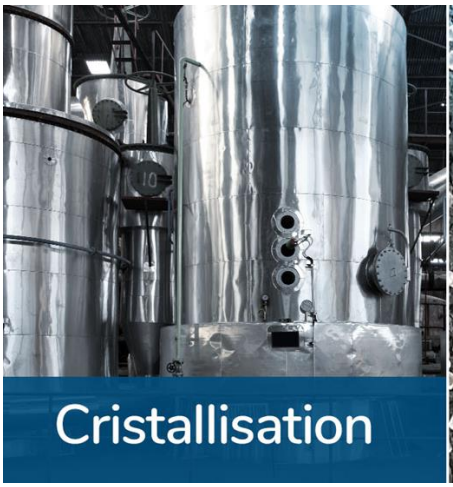
CHAPITRE I :

Cristallisation









Chapitre I : Cristallisation

I.1 Introduction :

Le but est de comprendre les mécanismes de cristallisation, maîtriser l'ensemble des bilans matières et le calcul des rendements, connaître les paramètres influençant la cristallisation et les appareils de cristallisation.

I.2 Définitions :

La cristallisation, au sens large, est le changement d'état qui donne lieu dans un solide, un liquide ou une vapeur, à la formation d'une phase solide cristallisée, c'est à dire à organisation géométrique régulière.

C'est l'opération qui consiste, à partir d'une solution (solvant + soluté) ou d'un solide fondu, à former un solide cristallisé. Le soluté cristallise en général sous une forme géométrique prédéfinie (cubique, cubique face centrée, etc.…), incluant ou non des molécules de solvant. La forme ou formule chimique des cristaux peut dépendre de la température de cristallisation.

Dans la pratique industrielle, elle est considérée comme la formation de cristaux d'un ou plusieurs solutés à partir de leur solution dans un liquide, le solvant. Les cristaux sont ensuite retirés de la solution restante, appelée eau-mère ou liqueur-mère, par des opérations de séparation solide-liquide, telles que la filtration et la centrifugation. Dans ce cas la cristallisation peut être envisagée approximativement comme l'inverse de la dissolution.



Figure I.1 : Cristaux.

On distingue deux types de cristallisation :

- ***Par voie sèche :*** (figure I.2) on part d'un solide fondu, et on opère la cristallisation par refroidissement de ce solide. L'alimentation est un solide fondu (donc un liquide ou une pâte), pur ou un mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constituée d'une ou plusieurs phases solides.

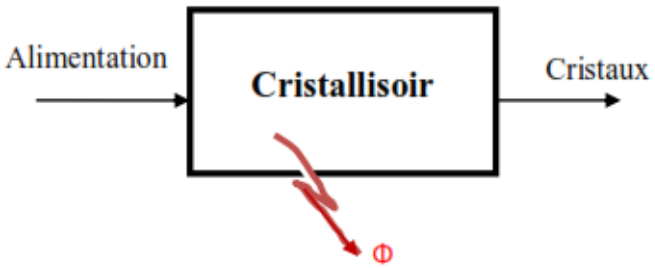


Figure I.2: Séchage par voie sèche.

- ***Par voie humide* :** ou cristallisation en solution (figure I.3), le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie du procédé on obtient ainsi 2 ou 3 phases : une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée (qui peut contenir ou non le solvant) et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous (eaux mères ou liqueur mère).

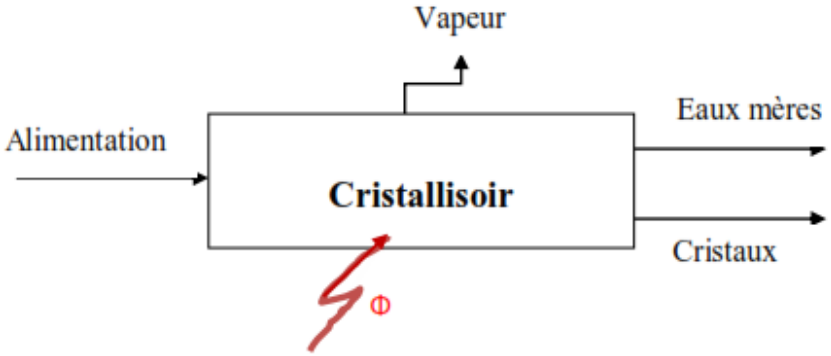


Figure I.3: Séchage par voie humide.

Dans la suite de ce cours, on ne considère que la ***cristallisation en solution*** ou par ***voie humide***.

- Lorsqu'un ***soluté*** a la propriété de se dissoudre dans un ***solvant,*** on dit de ce soluté qu'il est ***soluble***.
- Pour une température donnée, ***un solvant*** (phase liquide) ne peut dissoudre qu'une certaine quantité de solide, exprimée en masse ou nombre de moles, cette quantité correspond à la concentration maximale. On dit que la solution est ***saturée*** (solution mère ou liqueur).
- La masse maximale de solide qui peut se dissoudre dans 100 g de solvant désigne ***la solubilité*** (S).

I.3 Notions théoriques :

Les notions théoriques développées ci-dessous sont destinées à donner un aperçu des caractéristiques de l'opération, en particulier de ses rapports avec la dissolution, de son mécanisme et des méthodes de cristallisation.

I.3.1 Solubilité et sursaturation :

La dissolution est le phénomène suivant lequel un ou plusieurs corps, mis en contact, donnent, sans réaction chimique, un mélange homogène solide, liquide ou gazeux. On réservera le nom de solution à un mélange liquide homogène dont les constituants sont le ou les solutés et le solvant. Le soluté (solide) est le corps qui passe en solution dans une quantité plus grande de solvant.

La dissolution se traduit par la destruction de la structure du solide avec formation de molécules ou d'ions dissous très mobiles. Le processus inverse de la dissolution d'un solide, c'est à dire la formation de cristaux de soluté dans la solution, est la cristallisation.

Lors de la dissolution d'un composé dans un solvant, il existe une limite au-delà de laquelle le soluté ne se dissout plus. Cette limite traduit un équilibre entre le composé solide et la solution saturée.

Ainsi, la concentration du soluté dans la solution au point de saturation est appelée solubilité (S) du soluté.

- Si la concentration de la solution est inférieure à S (C<S), la solution est dite non saturée (figure I.4).
- Si la concentration de la solution est égale à S (C= S), la solution est dite saturée (figure I.4).
- Si la concentration de la solution est supérieure à S (C > S), celle-ci est dite sursaturée.

Une solution sursaturée est une solution qui contient plus de soluté dissout qu'elle ne peut en dissoudre normalement. Cette solution est métastable car elle va évoluer de manière à tendre vers l'équilibre thermodynamique.

Il existe le cas où la cinétique d'évacuation du soluté en excès à partir d'une solution métastable est tellement lente qu'on peut avoir l'impression d'observer une solution à l'équilibre.

L'ajout d'un cristal dans la solution métastable déclenche l'évacuation du soluté qui s'y trouve en excès. Cet apport de germes cristallins aura pour conséquence de faire tendre la concentration de ce soluté dans la solution métastable vers sa solubilité.

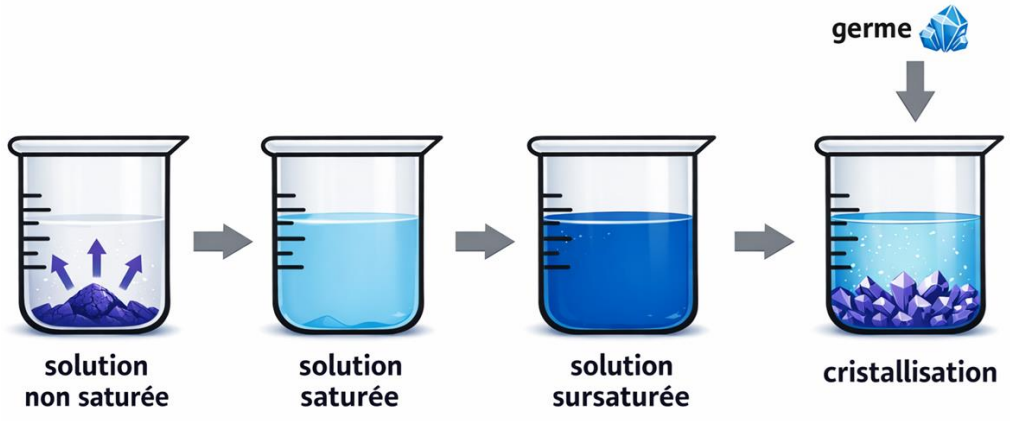


Figure I.4 : Différents états de saturation d'une solution.

A. Solubilité :

La solubilité est exprimée par la quantité maximale de substance anhydre, en grammes, soluble dans 100 g de solvant à la température considérée.

$$\text{Solubilité} = \frac{\text{Masse maximale de soluté pur et anhydre dissout}}{\text{100 g de solvant}}$$

Exemple : dans 100 g d'eau à 20°C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre. Donc **S= 0,364**.

Une solution est dite saturée lorsqu'elle vérifie la solubilité.

La ***sursaturation*** est l'état et la propriété d'une solution dont la teneur en soluté est supérieure à la saturation.

Anhydre : Milieu qui ne contient pas d'eau, par opposition à humide. Ou substance qui ne contient pas d'eau, par opposition à hydratée ou solvatée.

Hydraté : Substance chimique combinée à l'eau dans une proportion bien définie. Peut s'accompagner des préfixes mono-, di-, tri-, etc. (ex. sulfate de calcium dihydraté).

La sursaturation : est l'état et la propriété d'une solution dont la teneur en soluté est supérieure à la saturation. La sursaturation est nécessaire pour la cristallisation, mais elle n'est pas suffisante, une solution sursaturée ne cristallise pas toujours spontanément ainsi qu'on l'indiquera plus loin.

Lien entre la solubilité et le titre massique w :

La solubilité s'exprime en x grammes de soluté dissout dans 100 grammes de solvant.

$$w = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de solution}} = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de soluté} + \text{Masse de solvant}}$$

$$w = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de soluté} + \text{Masse de solvant}} = \frac{x}{x + 100}$$

B. Courbes de solubilité :

La solubilité d'un solide vis à vis d'un solvant varie avec la température et la pression. La pression a un effet assez faible, souvent négligeable. Les courbes de solubilités représentent la variation de la solubilité en fonction de la température. L'allure des courbes permet d'avoir une idée de la variation de la solubilité avec la température.

Lorsque la dissolution est endothermique (cristallisation exothermique), la solubilité augmente avec la température, et lorsqu'elle est exothermique (cristallisation endothermique), la solubilité diminue avec l'élévation de la température.

I.3.2 Etude de la cristallisation :

A. Sursaturation :

Le processus de dissolution n'est pas vraiment réversible. En effet, lors du refroidissement ou de la concentration d'une solution, les cristaux apparaissent avec un certain retard par rapport à la solubilité. Le début d'apparition des cristaux définit une courbe dite de sursaturation, dont la position exacte sur le graphique de solubilité dépend des conditions opératoires. La zone située entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation s'appelle zone métastable.

C'est une zone où il peut ou non, selon les conditions, y avoir des cristaux en présence de la solution.

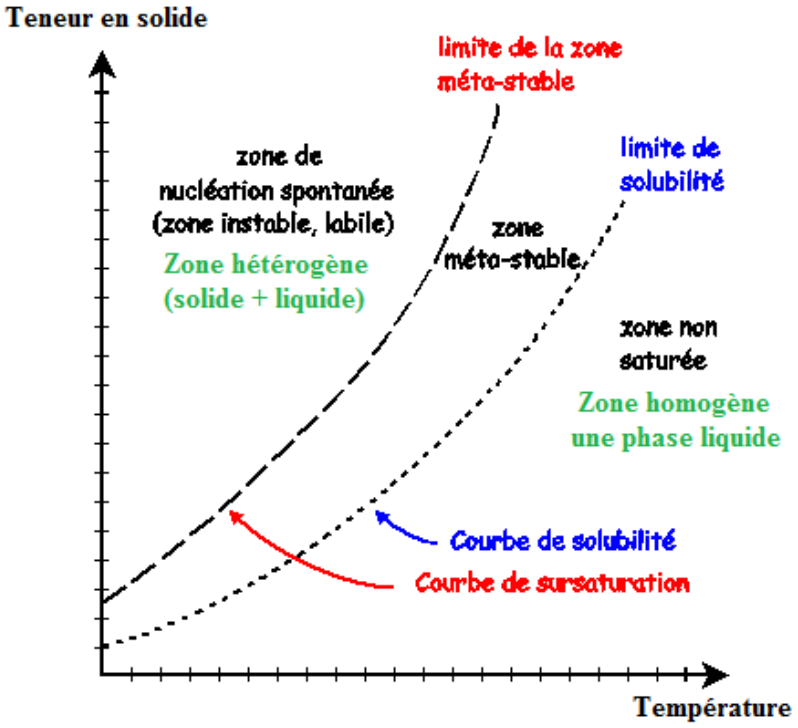


Figure I.5 : Courbe de solubilité et courbe de sursaturation.

La zone stable (zone non saturée) : c'est la zone stable où la solution est sous saturée. Dans cette zone la concentration en soluté est inférieure à la solubilité. L'ajout de cristaux va entrainer la dissolution de ceux-ci tant que la concentration en soluté reste en dessous de la courbe de solubilité. Il peut être intéressant de se placer temporairement dans cette zone pour dissoudre des cristaux de faibles tailles, permettre de garder uniquement ceux de grandes tailles, ou supprimer les petits débris présents sur la surface des cristaux plus gros.

La zone métastable : c'est la zone métastable où la solution est sursaturée. Des cristaux introduits dans cette solution pourront croître et des phénomènes de germination peuvent apparaitre entrainant la création de nouveaux cristaux. En se plaçant dans cette zone, nous pouvons favoriser la croissance d'une distribution donnée en limitant l'apparition de cristaux supplémentaires.

La zone labile (zone instable) : c'est la zone où d'une part, les cristaux ajoutés ne se dissolvent pas mais grossissent et, d'autre part, la sursaturation est telle que des cristaux vont apparaitre de façon spontanés puis grossir pour ramener rapidement la concentration en soluté à` la solubilité pour rétablir un équilibre thermodynamique. En se plaçant dans cette zone, il est possible de maximiser le nombre de germes générés car la germination prédomine par rapport à la croissance. Cela limite donc en partie la taille maximale des cristaux, en limitant leur taux d'accroissement. La zone labile est définie par la courbe de saturation qui dépend de la température, des conditions hydrodynamiques et des impuretés. La forte dépendance de cette courbe face aux impuretés implique un sérieux problème de modélisation entrainant des incertitudes sur le modèle.

B. Mécanisme de la cristallisation :

Comme expliqué précédemment, pour provoquer une cristallisation il faut modifier l'état du système pour créer un déséquilibre thermodynamique provoquant l'apparition d'une sursaturation. De ce fait, le système va chercher à retrouver un nouvel état d'équilibre thermodynamique provoqué par la cristallisation du solide dissout réduisant ainsi la concentration en soluté de la solution ce qui a pour effet de ramener la sursaturation absolue à une valeur nulle. C'est la naissance de cristaux ainsi que leurs croissances qui consomment la sursaturation.

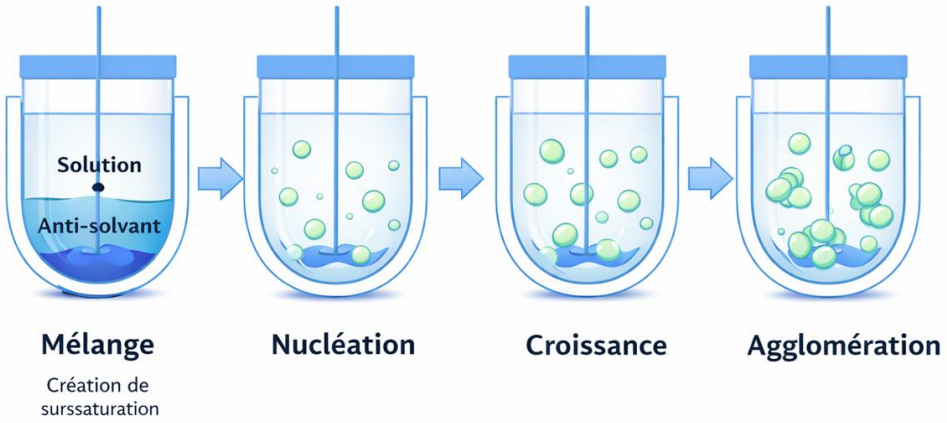


Figure I.6 : Mécanisme de la cristallisation.

Une opération de cristallisation comprend trois stades :

- ***La sursaturation*** de la solution (on quitte la zone homogène en traversant la courbe de solubilité).

  La sursaturation peut être obtenue :
  - Par refroidissement d'une solution concentrée.
  - Par concentration par évaporation de solvant (isotherme, adiabatique).
  - Par relargage provoqué par l'ajout d'un co-solvant parfaitement miscible avec le premier et dans lequel la solubilité du solide dissout est plus faible ou nulle. (Cristallisation de la glycine en présence d'éthanol).
  - Par modification du pH entraînant une diminution de solubilité.

- ***La Germination ou Nucléation*** (la formation de germes ou sites cristallins (microcristaux)) : Lorsqu'une solution atteint un degré de sursaturation excédant la sursaturation limite, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les nucleis. La nucléation peut être **primaire** lorsque l'apparition des germes se fait dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal, ou **secondaire**, lorsque la solution contient déjà un certain nombre de germes (à partir des particules solides préexistantes : poussières, verre, etc.).

- ***La Croissance*** : le grossissement des germes en cristaux. La vitesse de grossissement des cristaux dépend du degré de sursaturation, de la vitesse d'évaporation du solvant, de la vitesse de refroidissement. Maitrisant la vitesse de production de nouveaux cristaux et le grossissement des cristaux existants, il est possible d'établir les condit ions d'obtention du maximum de cristaux d'une taille voulue.

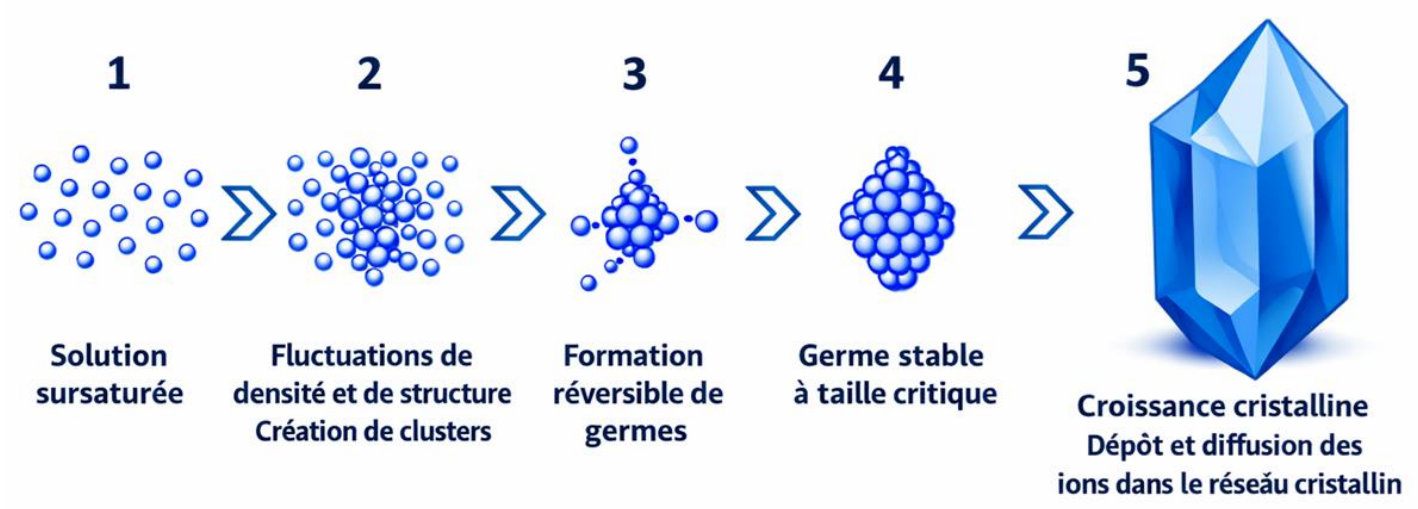


Figure I.7 : Schéma du mécanisme de croissance et de murissement lors d'une cristallisation.

Tant la vitesse de germination que celle de croissance des germes augmentent avec le taux de sursaturation (rapport de la teneur en solide de la solution sursaturée à la teneur de la solution saturée à la température donnée). Mais la vitesse de croissance augmente d'une manière linéaire, tandis que la vitesse de germination augmente d'une façon exponentielle.

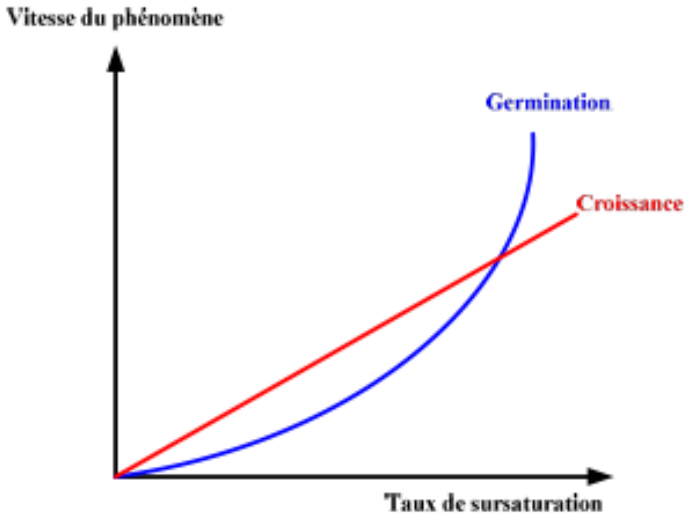


Figure I.8 : Variation de la vitesse de germination et de la croissance des cristaux en fonction du taux de sursaturation.

C'est au voisinage de la courbe de sursaturation que la vitesse de germination se met à augmenter très rapidement. Il en résulte que, en l'absence de cristaux préexistants, la germination devient prédominante dès que l'on arrive dans la zone hétérogène. C'est ainsi que l'on observe quelquefois « la prise en masse » de la solution, surtout dans le cas d'hydrates.

Si la solution est ensemencée, c'est à dire si l'on injecte des cristaux de solide pur lorsqu'elle se trouve dans la zone métastable, les germes dus à la semence grossissent sans formation importante de nouveaux germes. Il se produit donc à peu près uniquement le phénomène de croissance des cristaux de l'ensemencement. Ce procédé permet de préparer des cristaux ayant des dimensions voulues.

I.3.3 Méthodes de cristallisation :

Les méthodes de cristallisation diffèrent suivant le nombre de solutés à cristalliser. On peut distinguer le cas de la cristallisation simple de celui de la cristallisation fractionnée.

A. Cristallisation simple :

Le but de toute opération de cristallisation étant de provoquer une sursaturation, on dispose de plusieurs méthodes pour obtenir la cristallisation d'une solution saturée, en fonction de l'allure de la courbe de solubilité.

La cristallisation simple consiste dans le dépôt de cristaux d'un soluté à partir d'une solution, système binaire de soluté et solvant. Elle est réalisée à pression constante (pression atmosphérique ou sous vide), dans l'état de sursaturation, à l'équilibre entre les cristaux du soluté et la liqueur-mère.

La sursaturation peut être provoquée par :

- ***Refroidissement*** de la solution.
- ***Evaporation*** partielle du solvant.
- ***Ajout*** d'un solvant dans lequel le soluté n'est pas soluble.
- ***Précipitation***, résultat d'une réaction chimique.

L'étude des courbes de solubilité permet de choisir l'un des procédés industriels de cristallisation. Le procédé par refroidissement ne s'emploie que dans le cas où la solubilité augmente notablement avec la température. Dans le cas où la solubilité varie peu avec la température, le procédé par évaporation se justifie. On peut aussi combiner le refroidissement et l'évaporation.

B. Cristallisation fractionnée :

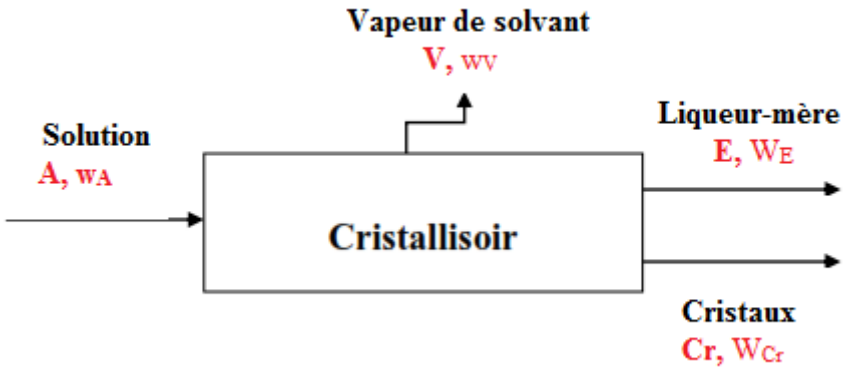
La cristallisation fractionnée est une opération qui consiste à effectuer des cristallisations successives d'une solution contenant plusieurs solutés en vue d'obtenir ceux-ci plus ou moins purs dans des fractions solides ou liquides.

La mise en œuvre du procédé est basée sur les différences de solubilité des solutés à l'équilibre ou sur les différences des vitesses de cristallisation. Il est donc important de connaître les relations de solubilité des solutés, celles-ci sont malheureusement très complexes, en raison de l'influence mutuelle, difficile à prévoir, de ces composés dans le solvant. Une étude expérimentale est presque toujours nécessaire pour obtenir des renseignements à ce sujet. A mentionner cependant une règle qualitative, très utile, pour la cristallisation fractionnée des sels dissous dans l'eau, qui s'énonce ainsi : Lorsque deux solutés ayant un ion commun sont présents dans une solution, la solubilité de chaque produit est diminuée (principe de l'effet de l'ion commun).

I.4 Bilan matière de la cristallisation et rendement :

La cristallisation, opération de transfert de matière et de chaleur, ne peut être mise en œuvre industriellement que si l'on connait les quantités déposées et les quantités de chaleur dégagées ou absorbées. La détermination de ces grandeurs par des relations massiques et thermiques est nécessaire pour le choix d'un appareillage convenable.

Considérons un cristalliseur fonctionnant, en discontinu ou en continu, alimenté en solution binaire, saturée ou non, produisant des cristaux solvatés ou non, une liqueur-mère et de la vapeur de solvant.



F : Masse ou débit massique de l'alimentation.
E : Masse ou débit massique de la liqueur-mère.
Cr : Masse ou débit massique des cristaux formés.
V : Masse ou débit massique du solvant évaporé.
w_A, w_E : Les compositions massiques en soluté de l'alimentation et de la liqueur-mère respectivement.
w_{Cr} : Fraction massique en soluté des cristaux formés.
w_V : Fraction massique en soluté du solvant évaporé.

A. Relations massiques :

Elles sont établies d'après les bilans matière effectués sur les masses ou débits massiques totaux des phases et sur les masses ou débits massiques de soluté, dans chaque phase.

Bilan global :

$$A = Cr + E + V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Bilan en soluté :

$$A\, w_A = Cr\, w_{Cr} + E\, w_E + V\, w_V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Si les cristaux formés ne sont pas hydratés (solvatés), on a $w_{Cr} = 1$, sinon il faut déterminer le titre massique w_{Cr}.

$$w_{Cr} = \frac{\text{Masse molaire des cristaux anhydres}}{\text{Masse molaire des cristaux hydratés}}$$

Exemple : le sulfate de sodium déca hydraté (Na_2SO_4, 10 H_2O), cela signifie qu'une mole de sulfate de sodium cristallisée contient 10 moles d'eau. Dans ce cas w_{Cr} est :

$$w_{Cr} = \frac{\text{Masse molaire du sulfate de sodium}}{\text{Masse molaire du sulfate de sodium décahydraté}} = \frac{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)}{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16) + 10\,(2 \times 1 + 16)}$$

$$w_{Cr} = \frac{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)}{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16) + 10\,(2 \times 1 + 16)} = \frac{142}{142 + 180} = 0.441$$

La liqueur mère E, est forcément saturée en soluté. Nous pouvons connaître par des tables la solubilité d'un soluté dans un solvant, il sera donc possible de connaître le titre massique w_E de la liqueur mère.

Exemple : un jus mère de cristallisation à 20 °C contient de sulfate d'aluminium, on peut donc dire que ces jus-mères sont saturés en sulfate d'aluminium. Nous pouvons trouver dans la littérature que dans 100 g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36.4 g de sulfate d'aluminium anhydre.

$$w_E = \frac{36.4}{(36.4 + 100)} = 0.267$$

Lorsque le solvant évaporé ne contient pas de soluté ($w_v = 0$), dans ce cas on aura :

$$A\, w_A = Cr\, w_{Cr} + E\, w_E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

A partir de (3) on peut déduire la quantité de cristaux formés tel que :

$$Cr = \frac{A\, w_A - E\, w_E}{w_{Cr}}$$

Sachant que selon (1), E = A- Cr - V, on aura alors :

$$Cr = \frac{A\,(w_A - w_E) + V\, w_E}{(w_{Cr} - w_E)}$$

Si les cristaux ne sont pas hydratés, c'est à dire que $w_{Cr} = 1$ dans ce cas :

$$Cr = \frac{A\,(w_A - w_E) + V\, w_E}{(1 - w_E)}$$

S'il n'y a pas de solvant évaporé, au cours de la cristallisation, (1) devient : A = Cr + E
Dans ce cas, la quantité des cristaux formés est :

$$Cr = \frac{A\,(w_A - w_E)}{(w_{Cr} - w_E)}$$

B. Rendement de cristallisation :

Masse de cristaux anhydres récupérés rapportée à la masse de cristaux récupérables (contenus dans l'alimentation). Ce qui donne :

$$\eta = \frac{Cr\, w_{Cr}}{A\, w_A}$$

C. Cristallisation standard sans recyclage :

Les bilans peuvent être écrits sur le cristalliseur seul sans séparation des phases solide et liquide, ou sur l'ensemble cristalliseur-filtre.

- ***Bilan sur l'ensemble cristalliseur-filtre :***
- ***En cas de cristallisation par évaporation, V≠0 :***

$$A = Cr + E + V$$
$$A\, w_A = Cr\, w_{Cr} + E\, w_E + V\, w_V$$

- ***En cas de cristallisation par refroidissement, V=0 :***

$$A = Cr + E$$
$$A\, w_A = Cr\, w_{Cr} + E\, w_E$$

Dans ce cas, la quantité des cristaux formés est :

$$Cr = \frac{A\,(w_A - w_E)}{(w_{Cr} - w_E)}$$

Le rendement de cristallisation s'écrit :

$$\eta = \frac{Cr\ w_{Cr}}{A\ w_A}$$

- ***Bilan sur le cristalliseur seul :***

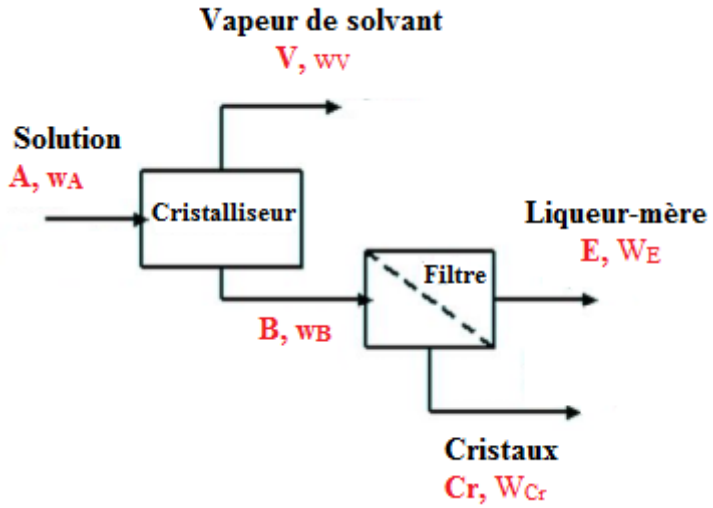
$$B = Cr + E$$
$$B\ w_B = Cr\ w_{Cr} + E\ w_E$$

Dans ce cas, la quantité des cristaux formés est :

$$Cr = \frac{B\ w_B - E\ w_E}{w_{Cr}}$$

Le rendement de cristallisation s'écrit :

$$\eta = \frac{Cr\ w_{Cr}}{B\ w_B}$$



D. Cristallisation avec recyclage :

Ci-dessus le schéma de principe d'une cristallisation avec recyclage partiel des eaux mères. Ce recyclage est intéressant dans une cristallisation avec évaporation, car il permet d'augmenter le rendement global de cristallisation, jusqu'à 100% en l'absence de purge. La purge sert à éviter l'accumulation d'impuretés insolubles présentes dans la solution d'alimentation.

- ***Bilan sur l'ensemble de cristallisation avec purge :***

$$A = V + P + Cr$$
$$A\ w_A = V\ w_{V+}\ P\ w_E + Cr\ w_{Cr}$$

Si la purge P est fixée, on a : Cr = A – V – P

Ou : $Cr = \frac{A\ w_A - V\ w_V - P\ w_E}{w_{Cr}}$

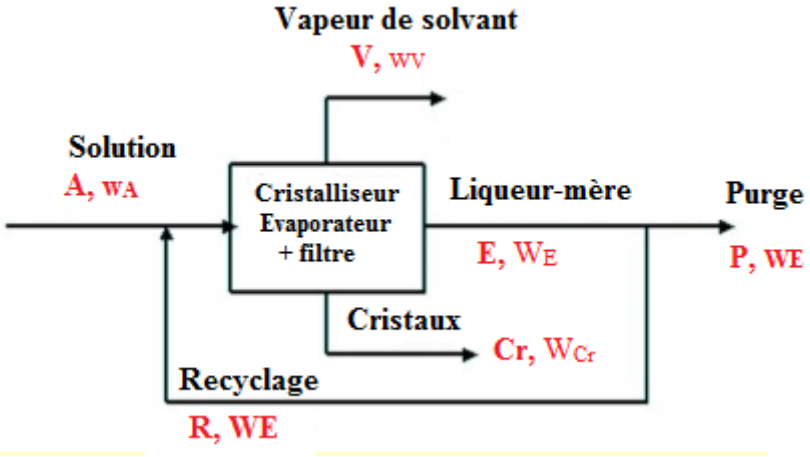
Si, la vapeur ne contient pas de soluté, $W_V = 0$, d'où $Cr = \frac{A\ w_A - P\ w_E}{w_{Cr}}$

Le rendement de cristallisation s'écrit : $\eta = \frac{Cr\ w_{Cr}}{A\ w_A}$

- ***Bilan sur l'ensemble de cristallisation sans purge :***

Si P = 0, le bilan global devient A = V + Cr et si V = 0, le bilan global devient A = Cr

Le rendement de cristallisation s'écrit : $\eta = \frac{Cr\ w_{Cr}}{A\ w_A} = 100\ \%$



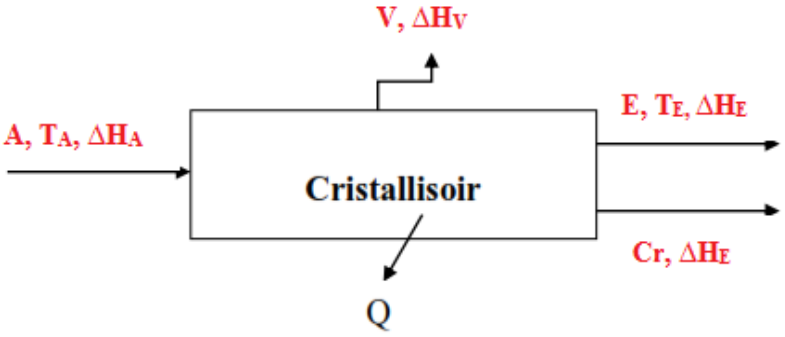
I.5 Bilan énergétique de la cristallisation et rendement :

Les effets thermiques à prendre en compte lors d'une cristallisation sont :

- Le flux énergétique à enlever à la solution pour la refroidir (cristallisation par refroidissement).
- Le flux énergétique consécutif à la vaporisation d'une partie du solvant (pris sur l'enthalpie de la solution, donc entraînant son refroidissement, ou apporté par une source externe tel un réchauffeur à la vapeur).
- Le flux énergétique correspondant à la cristallisation (passage du soluté dissous en phase liquide à une structure solide ordonnée, ou cristallisation d'un composé pur), qui est fourni à la solution si la cristallisation est exothermique, ou pris à la solution si endothermique (moins fréquent).

Equation générale de bilan d'énergie :

Si l'on considère un évaporateur – refroidisseur - cristalliseur : Pour une cristallisation avec refroidissement de la solution et avec élimination d'une partie de solvant on a :



Arrivée de la chaleur :

- Avec la charge (l'alimentation) : $A\ C_{pA}\ T_A$
- La chaleur dégagée au cours de la cristallisation = flux fourni au cristalliseur-évaporateur : $\Phi_{global} = Cr.\ q_c$

Sortie de la chaleur :

- Avec la solution mère : $E\ C_{pE}$
- Avec les cristaux : $Cr\ C_{pCr}\ T_E$
- Avec le solvant dégagé : $V\ C_{pH2O}\ T_E$
- Avec l'agent de refroidissement : Q

Equation générale de bilan d'énergie :

$$A\ \Delta H_A + \Phi_{global} = Cr\ \Delta H_{Cr} + E\ \Delta H_E + V\ \Delta H_V + Q$$

$$A\ C_{pA}\ T_A + \Phi_{global} = Cr\ C_{pCr}\ T_E + E\ C_{pE}\ T_E + V\ C_{pH2O}\ T_E + Q$$

Où :

C_{pA}, C_{pE}, C_{pCr}, C_{pH2O}: Les capacités calorifiques de l'alimentation, de la solution mère, des cristaux et de l'eau (j/kg. K).

T_A : La température de l'alimentation (°K).
T_E : La température de la solution mère et des cristaux (°K).
qc : Chaleur dégagée par les cristaux (j/kg).
Q : Chaleur évacuée lors du refroidissement.

- Si la charge (l'alimentation) est un mélange de solution mère et des cristaux, il n'y a pas dans ce cas la chaleur de formation des cristaux, ces derniers ne font que croitre, donc qc = 0 et le bilan s'écrit :

$$A\ C_{pA}\ T_A = L\ C_{pE}\ T_E + Cr\ C_{pCr}\ T_E + V\ C_{pH2O}\ T_E + Q$$

- Si en plus on n'a pas d'évaporation, donc V = 0, alors :

$$A\ C_{pA}\ T_A = L\ C_{pE}\ T_E + Cr\ C_{pCr}\ T_E + Q$$

- Dans le cas de l'évaporation sans refroidissement :

$$A\ C_{pA}\ T_A = L\ C_{pE}\ T_E + Cr\ C_{pCr}\ T_E + V\ C_{pH2O}\ T_E$$

Remarque : dans une cristallisation par évaporation-refroidissement, on peut écrire en simplifiant que le flux de chaleur à éliminer (ou à apporter) correspond au flux nécessaire au refroidissement de la solution, à la chaleur dégagée par la cristallisation, auquel il faut retrancher la chaleur emportée par la vaporisation du solvant si applicable, soit :

$$\Phi_{global} = \Phi_{refroidissement} + \Phi_{évaporation} + \Phi_{cristallisation}$$

$\mathbf{\Phi_{refroidissement}} = A\ Cp_A\ (T_E - T_A)$ **:** désigne la chaleur massique à pression constante.

$\mathbf{\Phi_{évaporation}} = V\ L_V$ (> 0, reçu ou prix sur la solution) (L_V désigne la chaleur latente de vaporisation).

$\mathbf{\Phi_{cristallisation}} = Cr\ w_{Cr}\ \Delta H_{Cr} / M_{SEL}$ (si $\Delta H_{Cr} < 0$, cristallisation exothermique et si $\Delta H_{Cr} > 0$, cristallisation endothermique) ΔH_{Cr} est la chaleur molaire de cristallisation, M_{SEL} est la masse molaire de sel cristallisé).

I.6 Facteurs influent sur la cristallisation :

A. *Vitesse d'évolution des conditions opératoires :*

Par vitesse d'évolution des conditions opératoires, il faut entendre en général la vitesse de refroidissement. Mais ce peut être aussi la vitesse d'évaporation, d'addition du deuxième solvant ou bien du réactif provoquant la précipitation. Si cette vitesse est faible, on reste dans la zone métastable. Les germes ont le temps de croître ; les cristaux sont plus gros et bien formés. Si cette vitesse est grande, on risque de passer dans la zone hétérogène. On obtiendra alors une importante nucléation donc des cristaux plus petits et une granulométrie très étalée.

B. *Ensemencement :*

En discontinu, il est indispensable d'ensemencer si l'on veut obtenir des cristaux dont la taille se rapproche de la valeur souhaitée. En effet, si après avoir ensemencé, on refroidit suffisamment lentement pour ne pas sortir de la zone métastable, les cristaux se formeront par grossissement de la semence. En continu, le problème ne se pose qu'au démarrage de l'opération. Pendant la marche normale l'ensemencement est automatiquement réalisé par les cristaux déjà formés.

C. Agitation :

L'agitation en cristallisation est primordiale. Elle consiste à maintenir les cristaux en suspension, opérer le transfert thermique et assurer l'homogénéité de la suspension. Cependant, il faut noter que l'agitation aura des effets néfastes : broyage des cristaux, formation de germes supplémentaires. L'agitation nécessite de faire un compromis entre ces effets contradictoires. Il convient de choisir avec soin le type d'agitateur, l'intensité d'agitation ainsi que la géométrie du cristalliseur.

D. Impuretés de la solution :

Les impuretés agissent diversement sur la nucléation. Au contraire, elles agissent négativement sur la croissance, et peuvent modifier la présentation du cristal en s'adsorbant sélectivement sur une face. Elles peuvent aussi servir de germes, et provoquer la formation de cristaux contenant des inclusions d'impuretés.

I.7 Choix du procédé de cristallisation :

Le choix du procédé de cristallisation est essentiellement dicté par :

- Le tonnage souhaité, qui conditionne en grande partie le choix d'un fonctionnement continu ou discontinu. Des productions inférieures à 10 t par jour ne paraissent pas adaptées à des opérations continues car la petite taille des installations est un facteur de mauvais fonctionnement des cristallisoirs continus (problèmes de bouchages, d'encrassement, de sédimentation des cristaux dans les tuyauteries, etc.). Il vaut mieux mettre en œuvre dans ce cas des opérations discontinues programmées, certes plus difficiles à maîtriser et nécessitant plus de personnel. Il en résulte par contre une plus grande souplesse d'exploitation car l'installation continue nécessite à chaque arrêt un nettoyage complet pour éviter les dépôts par sédimentation qui entraîneraient inévitablement des bouchages. Les arrêts sont donc à proscrire et un fonctionnement à temps plein sur de longues périodes est indispensable pour la rentabilité d'un tel procédé continu.

- La courbe de solubilité dont l'une des conséquences est le choix du mode de génération de la sursaturation (refroidissement ou évaporation, éventuellement précipitation), mais également l'ensemble des opérations de recyclage et de traitement de récupération. L'influence de la courbe de solubilité sur le choix du procédé a déjà été évoquée (figure I.5). Une variation de solubilité importante en fonction de la température avec une solubilité faible à température ambiante conduit à préférer un procédé par refroidissement. Il s'agit de la solution consommant le moins d'énergie puisque faisant intervenir uniquement la chaleur sensible du milieu. Ce refroidissement peut être effectué par échange sur une paroi, procédure la plus simple à mettre en œuvre mais qui peut être peu productive en cas de blindage de la paroi. Il peut aussi être effectué par mise sous vide progressif à condition que le solvant ou un co-solvant soit suffisamment volatil. Ce procédé est très productif mais nécessite des systèmes complexes de régulation du profil de température en discontinu ; Par contre, en continu, ces difficultés n'existent pas.

- L'importance de l'encrassement des parois d'échange, pouvant conduire à préférer un refroidissement par évaporation à un refroidissement par paroi d'échange. Quand la solubilité ne varie pas suffisamment, il faut procéder à l'évaporation du solvant en jouant alors sur la concentration du soluté pour le faire cristalliser. Le cristallisoir fonctionne alors de façon isotherme, éventuellement sous vide pour abaisser le niveau thermique de l'énergie consommée. Ce procédé est très énergivore en particulier si le solvant est l'eau. Une variante consiste à effectuer un relargage par ajout d'un solvant miscible à la solution, de manière à ce que le soluté soit moins soluble dans le mélange. Bien que très utilisé en chimie fine, en particulier dans l'industrie pharmaceutique, ce procédé n'est guère satisfaisant car il nécessite des installations de traitement du solvant (distillation...) qui le rendent encore plus consommateur d'énergie. On utilise toujours en pratique des mélanges eau– solvant organique posant en fin d'opération, même après récupération du solvant, un gros problème de traitement d'eaux résiduelles.

- Les qualités souhaitées pour les cristaux orienteront le choix du procédé mais également celui du type de cristallisoir à mettre en œuvre ; Les procédés de précipitation consistant à faire apparaître un composé peu soluble à partir du mélange de deux réactifs solubles présentent souvent le défaut de générer des particules fines difficiles à séparer avec de très mauvaises propriétés de coulabilité.

- L'investissement nécessaire et éventuellement les problèmes de sécurité, si les produits sont toxiques ou si le solvant est non aqueux et éventuellement inflammable.

Il convient dans chaque cas de ne pas séparer le cristallisoir de son contexte et d'inclure dans le choix du procédé l'opération de filtration ainsi que les opérations de traitement en aval (séchage, traitement des solvants, etc.). Le choix optimal est toujours un choix global sur l'ensemble des appareils composant la chaîne de traitement du solide.

I.8 Appareillage :

Un cristallisoir est un appareil dans lequel un environnement adapté est créé pour provoquer la nucléation et la croissance des cristaux. La clé de la conception d'un tel équipement est le mode de création de la sursaturation à un niveau de température qui conduit au produit désiré. Donc un certain nombre d'informations doit être obtenu sur le matériau à cristalliser et sur la solution mère.

Vu la complexité des procédés utilisés pour la cristallisation, on peut trouver divers types d'appareils. Dans ce paragraphe on présente quelques types de cristallisoirs industriels.

I.8.1 Cristallisoir par refroidissement simple :

Ce type de cristallisoir peut fonctionner en continu ou en discontinu. Toutefois, le taux de sursaturation est faible dans le cas d'un fonctionnement en continu. La sursaturation est obtenue par refroidissement, sans évaporation de solvant dans des cuves en acier qu'on remplit de solution chaude saturée. Les nucleis se forment sans amorce, ils se déposent sur les parois et le fond de la cuve. La cinétique de la cristallisation est lente, ce qui conduit à de gros cristaux. Les cristaux sont brisés à la main puis tamisés. Ce Procédé est très performant pour refroidir des solutions aqueuses.

Le refroidissement se fait grâce au fluide caloporteur qui circule en boucle fermée dans une double enveloppe ou un serpentin.

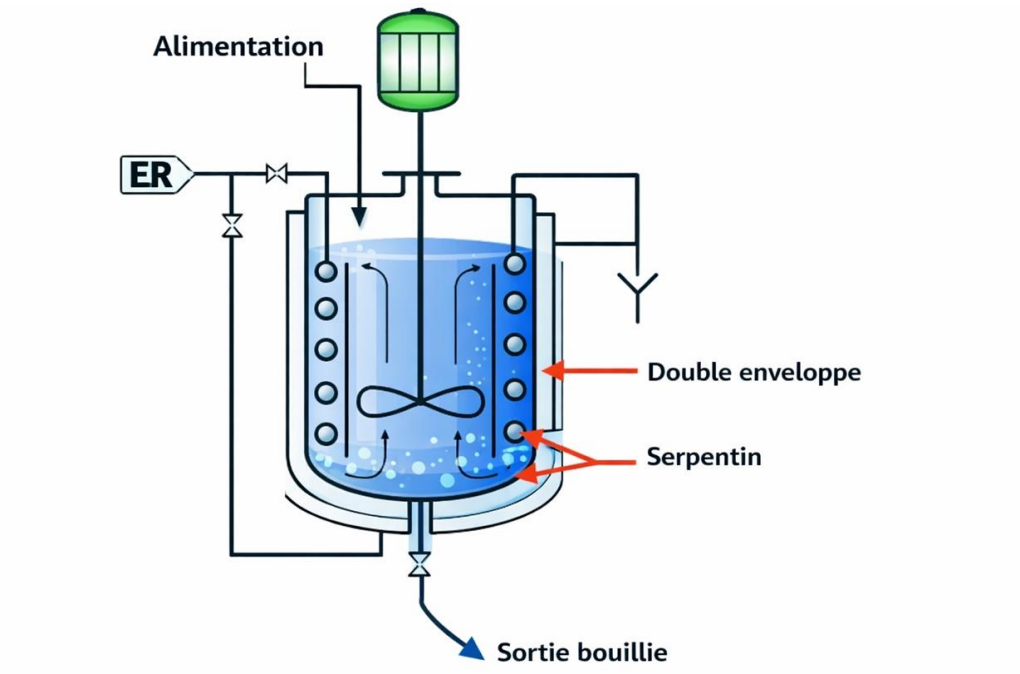


Figure I.9 : Cristallisoir par refroidissement simple.

- Cuve avec double-enveloppe et/ou serpentin d'échange thermique alimentés en fluide de refroidissement (eau, eau glycolée ou saumure pour des niveaux de température inférieurs) (figure I.9).
- Agitation avec baffles pour forcer la circulation vers le serpentin et la paroi du cristallisoir.
- Alimentation directe dans la cuve, contenant la bouillie (eaux mères + cristaux en suspension).
- Refroidissement de l'alimentation par contact direct avec la bouillie.
- Fonctionnement en continu ou en discontinu.

I.8.2 Cristallisoir par refroidissement et classification type OSLO :

- Reprise de la solution saturée vers le haut de la cuve, mélange avec l'alimentation, et pompage vers le réfrigérant (figure I.10).
- Refroidissement de la solution dans un échangeur à l'aide d'un fluide thermique adapté (eau glycolée, saumure ...).
- En sortie d'échangeur, la solution est légèrement sursaturée, sans pour autant amorcer la cristallisation (faible temps de séjour et faible sursaturation, d'où peu de germination).
- Introduction de la solution refroidie au fond de cuve du cristallisoir, de façon à provoquer un courant ascendant dans la cuve.
- Grossissement des cristaux dans la cuve avec classification par la taille dans la zone de circulation ascendante.
- Les cristaux ayant atteint une taille suffisante décantent malgré le courant ascendant et sont soutirés au fond de l'appareil.
- Les cristaux n'ayant pas suffisamment grossi pour décanter stagnent dans la zone de nourrissement, ou sont recyclés vers le réfrigérant avec la solution saturée.
- Les eaux mères peuvent être soutirées dans la zone supérieure du cristallisoir, ou en mélange avec les cristaux dans le fond de la cuve.
- Le débit de circulation permet de régler la taille des cristaux soutirés.

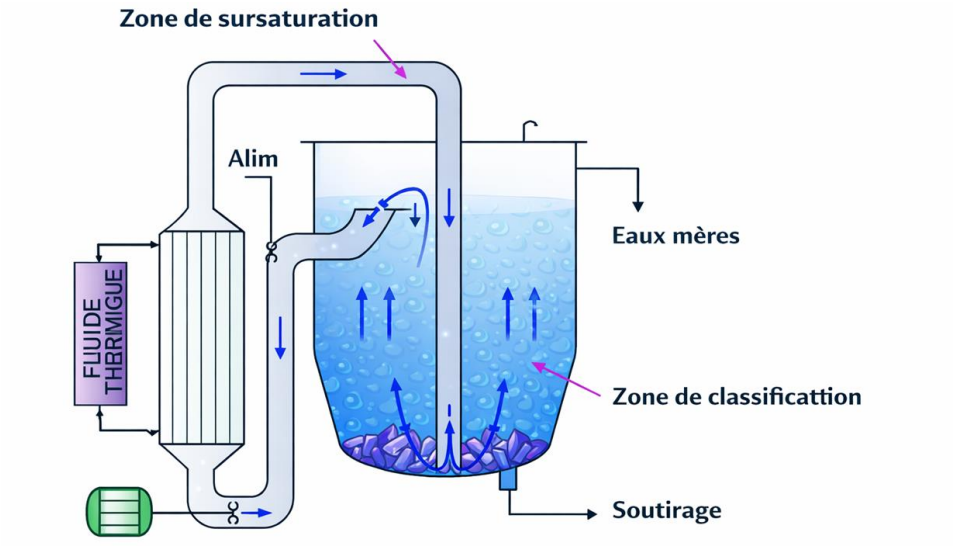


Figure I.10 : Cristallisoir par refroidissement et classification type OSLO.

I.8.3 Cristallisoir par évaporation isotherme :

La cristallisation est obtenue en concentrant la solution évaporée au-delà de la saturation. L'évaporation à l'ébullition peut se faire à pression atmosphérique, donc avec une température élevée et une solubilité élevée. Les solutions doivent alors être fortement concentrées.

Il est souvent plus intéressant de réaliser une évaporation à l'ébullition sous vide, ce qui permet d'abaisser considérablement la température et donc la solubilité. L'opération sous vide permet ainsi des productions de cristaux importantes à partir de solutions moyennement concentrées (figure I.11).

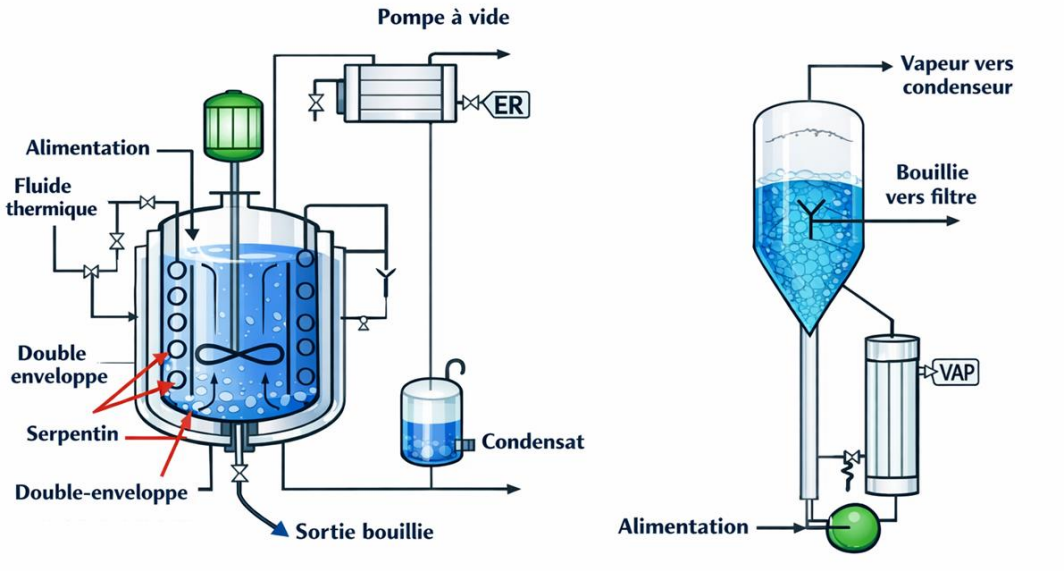


Figure I.11 : Cristallisoir par évaporation isotherme.

I.8.4 Cristallisoir-évaporateur Krystal : (figure I.12)

- Reprise de la solution saturée vers le haut de la cuve de cristallisation, mélange avec l'alimentation et pompage vers le rebouilleur.
- Surchauffe ou vaporisation partielle de la solution dans un échangeur à l'aide de la vapeur d'eau.
- Détente et évaporation de la solution dans la tête d'évaporation de l'appareil.
- Retour de la solution concentrée et sursaturée par une jambe plongeant au fond de la cuve de cristallisation, de façon à provoquer un courant ascendant dans la cuve.
- Grossissement des cristaux dans la cuve avec classification par la taille dans la zone de circulation ascendante.
- Les cristaux ayant atteint une taille suffisante décantent malgré le courant ascendant et sont soutirés au fond de l'appareil.
- Les cristaux n'ayant pas suffisamment grossi pour décanter stagnent dans la zone de nourrissement, ou sont recyclés vers le réfrigérant avec la solution saturée.
- Les eaux mères peuvent être soutirées dans la zone supérieure du cristallisoir, ou en mélange avec les cristaux dans le fond de la cuve.
- Le débit de circulation permet de régler la taille des cristaux soutirés.

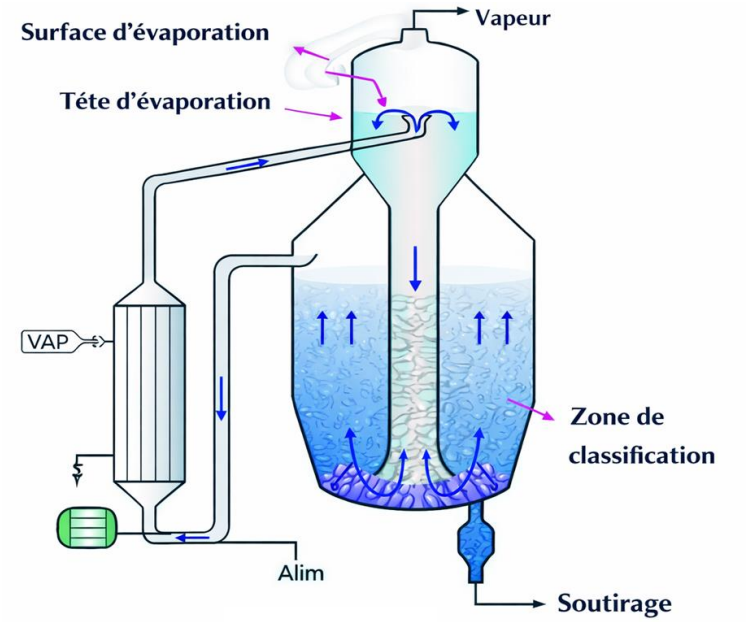


Figure I.12 : Cristallisoir-évaporateur Krystal.