

Intitulé du Master : Chimie des Matériaux

Semestre : 02

Intitulé de l'UE : Unité fondamentale

Intitulé de la matière : Méthodes de préparation des Matériaux inorganiques solides

Crédits : 05

Coefficients : 05

Cours N°3

I.2. Cristallisation des solutions

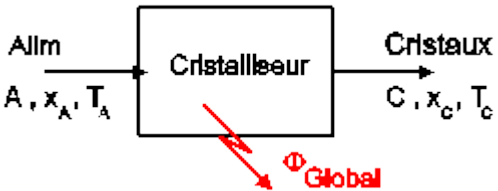
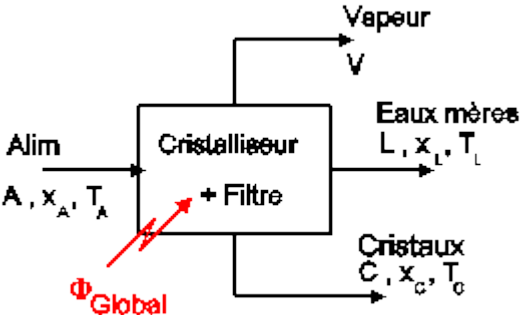
I.2.1. Cristallisations des mélanges fondus

I.2.1. Les Verres

Cours de cristallisation: introduction et définitions

La cristallisation 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 (par ex Na_2SO_4 pur ou $[\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}]$). La forme ou formule chimique des cristaux peut dépendre de la température de cristallisation.

On distingue deux type de cristallisation:

 <p>The diagram shows a rectangular box labeled 'Cristalliseur'. An arrow labeled 'Alim' with parameters A, x_A, T_A enters from the left. An arrow labeled 'Cristaux' with parameters C, x_C, T_C exits to the right. A red arrow labeled Φ_{Global} points downwards from the bottom of the box.</p>	<ul style="list-style-type: none">• "voie sèche": 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 mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constitué d'une ou plusieurs phases solides.
 <p>The diagram shows a rectangular box labeled 'Cristalliseur' with '+ Filtre' written below it. An arrow labeled 'Alim' with parameters A, x_A, T_A enters from the left. A red arrow labeled Φ_{Global} points upwards from the bottom left of the box. Three arrows exit from the right side of the box: 'Vapeur' (V) at the top, 'Eaux mères' (L, x_L, T_L) in the middle, and 'Cristaux' (C, x_C, T_C) at the bottom.</p>	<ul style="list-style-type: none">• "voie humide" ou cristallisation en solution: le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé (solidification ordonnée selon une structure régulière) au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie de procédé, on obtient ainsi 2 ou 3 phases: une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée (qui peut contenir

	ou non du solvant), et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous, en général à saturation et appelée "eaux mères" ou "liqueur mère".
--	--

Rq: dans la suite, on ne considère que la cristallisation en solution, ou "voie humide".

Le phénomène de cristallisation en solution n'est pas instantané, il suit une cinétique complexe qui peut se représenter par les deux mécanismes suivants:

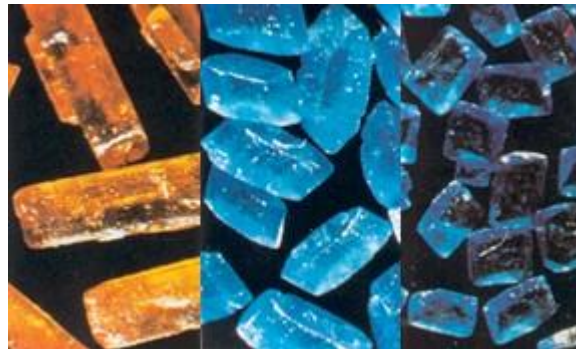
- **Nucléation** : (ou germination): c'est la formation de tout petits cristaux (appelés germes), de quelques dizaines de microns, à partir d'une solution sursaturée. La nucléation de se produit spontanément qu'à partir d'un certain taux de sursaturation, qui dépend du sel considéré mais aussi des conditions opératoires (pureté de la solution, contenant, agitation, etc...)
- **Grossissement**: la cristallisation se produit à la surface des germes, avec accroissement de leur taille. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la solution rejoigne la courbe d'équilibre. La solution obtenue en fin de cristallisation est ainsi (théoriquement) à exactement à saturation (à la limite de solubilité du sel).
- La **qualité** finale des cristaux formés (taille et répartition) dépend des vitesses de germination et de grossissement.

Ensemencement: on appelle ensemencement l'introduction de germes dans une solution sursaturée. Cela permet de déclencher le phénomène de cristallisation (par grossissement des germes) sans attendre la nucléation spontanée, qui n'a lieu qu'à partir d'un certain taux de sursaturation. L'introduction de germes en taille et nombre déterminé permet également d'influencer la qualité des cristaux obtenus en fin de cristallisation (peu de cristaux en nombre et taille importante, ou au contraire beaucoup de cristaux de très petite taille).

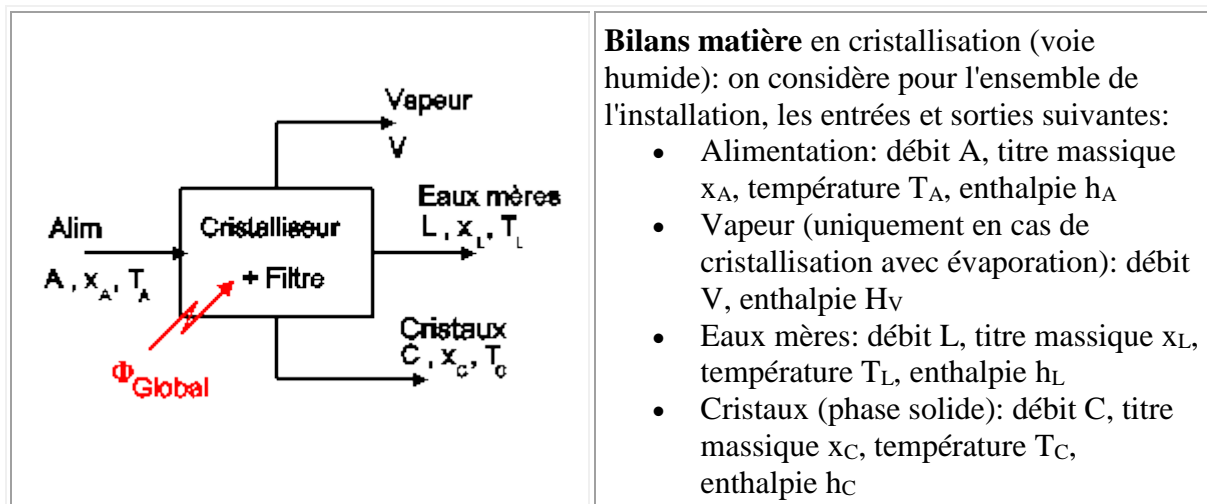
Blindage: on appelle blindage de la surface d'échange thermique du cristalliseur le phénomène de dépôt de solide cristallisé sur cette surface. Le blindage nuit au coefficient d'échange thermique et conduit à un arrêt pour nettoyage en cas d'accumulation trop importante. Ce phénomène se produit en cas de sursaturation importante de la solution au niveau de la paroi froide, et/ou de faible vitesse de circulation.

Classification: on appelle classification le fait de ne soutirer du cristalliseur que les cristaux ayant atteint une certaine dimension. Cette classification est obtenue par une circulation ascendante de la solution au sein du cristalliseur, ce qui permet de ne soutirer en fond que les cristaux ayant une taille telle que leur vitesse limite de chute soit supérieure à la vitesse

ascendante. En faisant varier la vitesse de circulation, on peut ainsi régler la taille des cristaux obtenus. Les petits cristaux qui sont entraînés peuvent être recyclés jusqu'à atteindre la taille requise par grossissement, soit être redissous.



Cours de cristallisation: bilans matière et énergétique



Détermination de x_A : si l'alimentation est saturée à la température T_A , et que S_A en g/100g de solvant est la solubilité à saturation à la température T_A lu sur la courbe de solubilité, on détermine x_A par:

$$x_A = S_A / (100 + S_A), \text{ avec } S_A .$$

Dans les autres cas x_A est donné.

Détermination de x_L : les eaux mères sont dans le cas général considérées comme saturées à la température de cristallisation T_L . Soit S_L en g/100g de solvant la solubilité à saturation à la température T_L , on détermine x_L par:

$$x_L = S_L / (100 + S_L), \text{ avec } S_L \text{ lu sur la courbe de solubilité.}$$

Détermination de x_C : dans le cas où les cristaux sont formés du sel non hydraté, leur titre est soit 100%, soit il est donné en tenant compte des eaux mères mouillant encore le solide. Dans

le cas où les cristaux sont hydratés, leur titre massique est calculé comme le rapport des masses molaires du sel sur la masse molaire du sel hydraté. Par exemple, pour le sel Na_2SO_4 décahydraté, on prend:

$$x_C = M_{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} / (M_{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} + 10 \times M_{[\text{H}_2\text{O}]}) = 142 / (142 + 10 \times 18) = 44.1\%$$

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 (ou autre appareil de séparation)

Bilan matière global: $A = V + L + C$

Bilan matière en sel: $A x_A = L x_L + C x_C$

En cas de cristallisation par évaporation, V est déterminé par le bilan énergétique.

En cristallisation par refroidissement, $V = 0$.

On écrit alors:

$$L = A - C$$

d'où

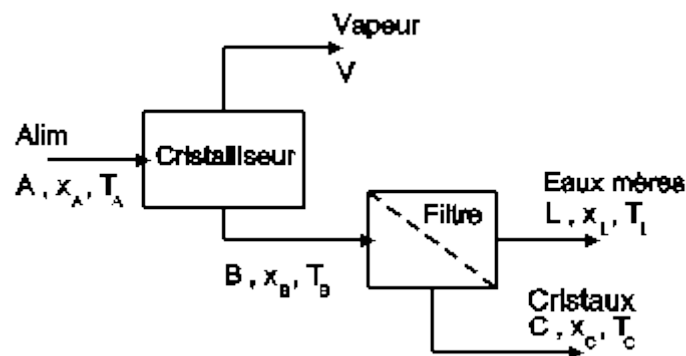
$$A x_A = A x_L - C x_L + C x_C$$

soit

$$C = A (x_A - x_L) / (x_C - x_L)$$

Le rendement de cristallisation s'écrit

$$\eta = C x_C / A x_A$$



Ci-contre 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.

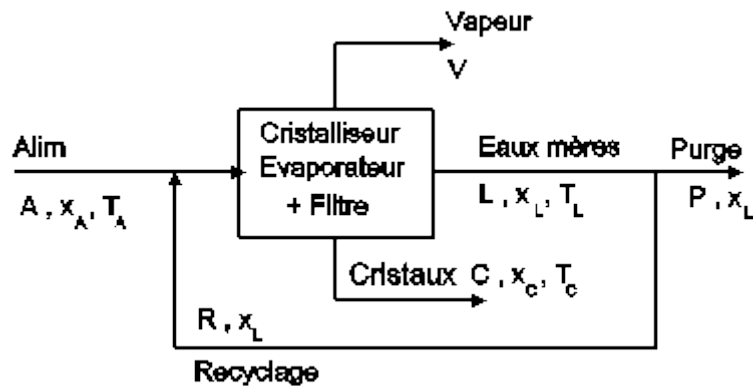
Bilan matière global: $A = V + P + C$

Bilan matière en sel: $A x_A = P x_L + C x_C$

V est déterminé par le bilan énergétique. Si la purge P est fixée, on a :

$$C = A - V - P \quad \text{Ou } C = (A x_A - P x_L) / x_C$$

Le rendement de cristallisation s'écrit : $\eta = C x_C / A x_A = 100\%$ si $P = 0$



Bilans énergétiques: 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:

$$A h_A + \Phi_{\text{global}} = C h_C + L h_L + V H_V + \text{pertes}$$

avec Φ_{global} flux fourni au cristalliseur-évaporateur.

Rq: 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 :

$$\Phi_{\text{refroidissement}} = A C_{pA} (T_L - T_A) \quad (\text{si } < 0, \text{ cédé})$$

$$\Phi_{\text{évaporation}} = V L_V \quad (> 0, \text{ reçu ou pris sur la solution})$$

$$\Phi_{\text{cristallisation}} = C \times C (\Delta H_C) / M_{\text{SEL}} \text{ (si } < 0, \text{ cristallisation exothermique)}$$

Exemples de lectures sur la courbe de solubilité

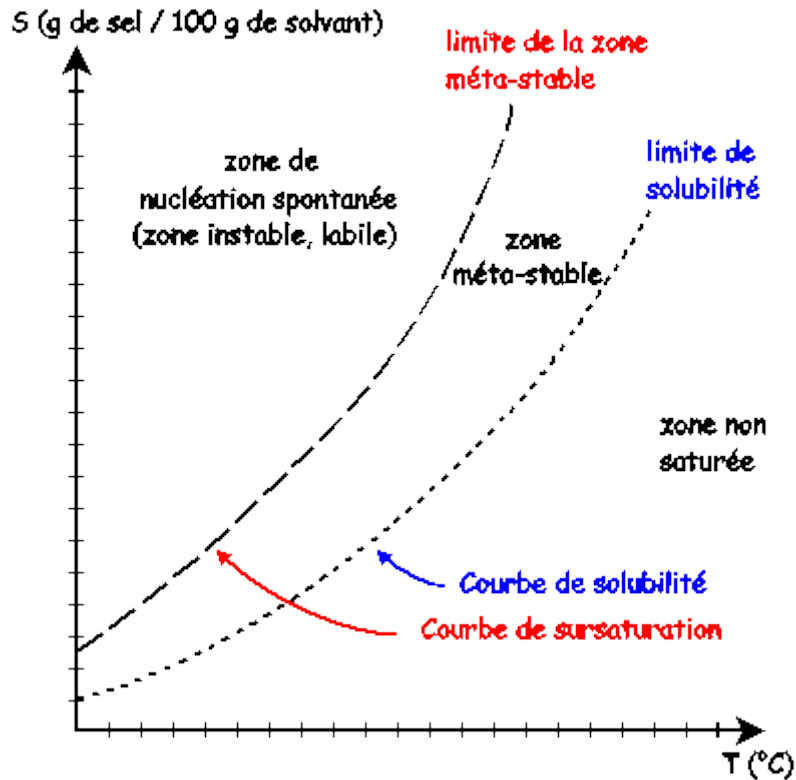
courbes de solubilité

On distingue sur le diagramme ci-contre deux courbes (concentration en g/100g de solvant en fonction de la température), ces deux courbes délimitant trois domaines.

- courbe de solubilité (ou courbe de saturation): elle donne la limite de solubilité d'un sel en fonction de la température. C'est une courbe d'équilibre.
- courbe de nucléation spontanée (ou courbe de sursaturation): elle marque la limite au delà de laquelle la solution donne naissance spontanément à des germes de cristaux, initiant ainsi la cristallisation.
- zone non saturée, délimitée par la courbe de solubilité: dans cette zone, la solution n'est pas saturée, et elle peut dissoudre du sel.
- zone métastable, entre la courbe de solubilité et la courbe de nucléation spontanée: en présence de germes, il y a cristallisation par grossissement. En l'absence totale de germes, la solution peut rester claire (une seule phase, sans cristallisation et sans nucléation)
- zone labile, délimitée par la courbe de nucléation spontanée: le nucléation a lieu spontanément, les germes ainsi formés étant alors sujets au grossissement. La solution va alors rejoindre la courbe de solubilité à une vitesse dépendant des conditions opératoires (agitation, échange thermique, vitesse de grossissement et de nucléation, etc...)

Rq: la courbe de solubilité est obtenue expérimentalement pour un composé donné, en partant d'une solution non saturée et en rajoutant progressivement du sel. La limite de solubilité est obtenue lorsqu'il n'y a plus dissolution.

Courbe de solubilité



On a tracé sur le diagramme ci-contre les courbes de solubilité pour trois sels différents.

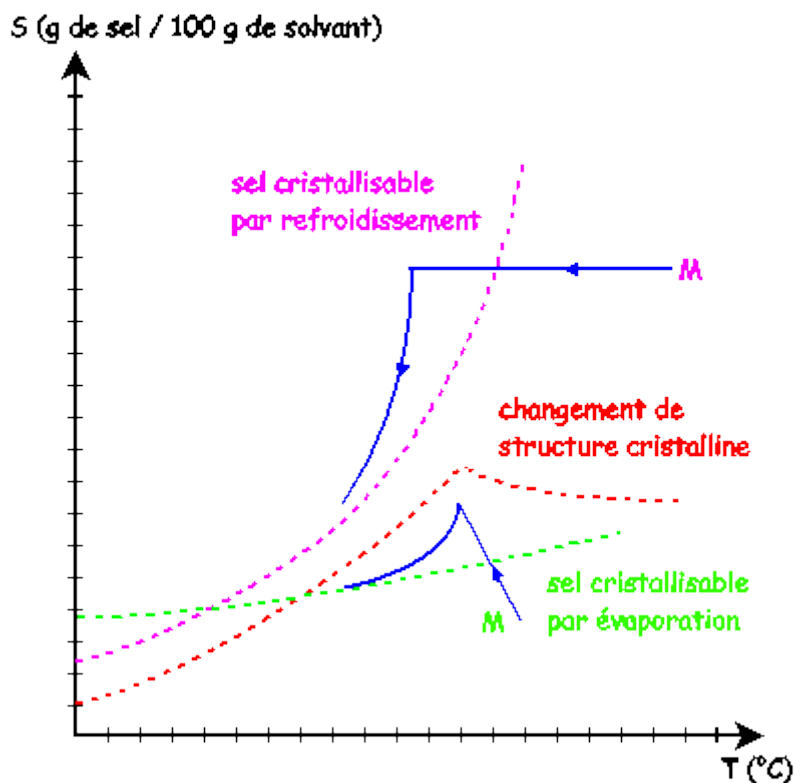
courbe rose: elle montre une forte variation de la solubilité avec la température. Le sel auquel elle correspond peut être cristallisé par refroidissement avec un rendement significatif

courbe verte: elle montre une faible variation de la solubilité avec la température. Le sel auquel elle correspond ne peut pas être cristallisé de façon importante par un simple refroidissement. Il sera préférentiellement cristallisé par évaporation de solvant (concentration de la solution)

courbe rouge: elle présente une discontinuité de la pente à une certaine température. Ce point peut correspondre à une modification de la formule moléculaire du sel qui cristallise

chemin en bleu: il représente le parcours de la solution lors d'une cristallisation par refroidissement (**M rose**) ou par évaporation et refroidissement (**M vert**).

Allures des courbes de solubilité pour différents sels



Exemples de lectures sur la courbe de solubilité

Température de saturation de la solution en M : elle est lue en reportant le point M sur la courbe de solubilité selon une horizontale (même composition). La température de saturation de M est alors lue sur l'axe ox, T_{sat} .

Solubilité de la solution saturée à la même température : elle est lue en reportant le point M sur la courbe de solubilité selon une verticale (même température). La solubilité à saturation de M S_M^* est alors lue sur l'axe ox.

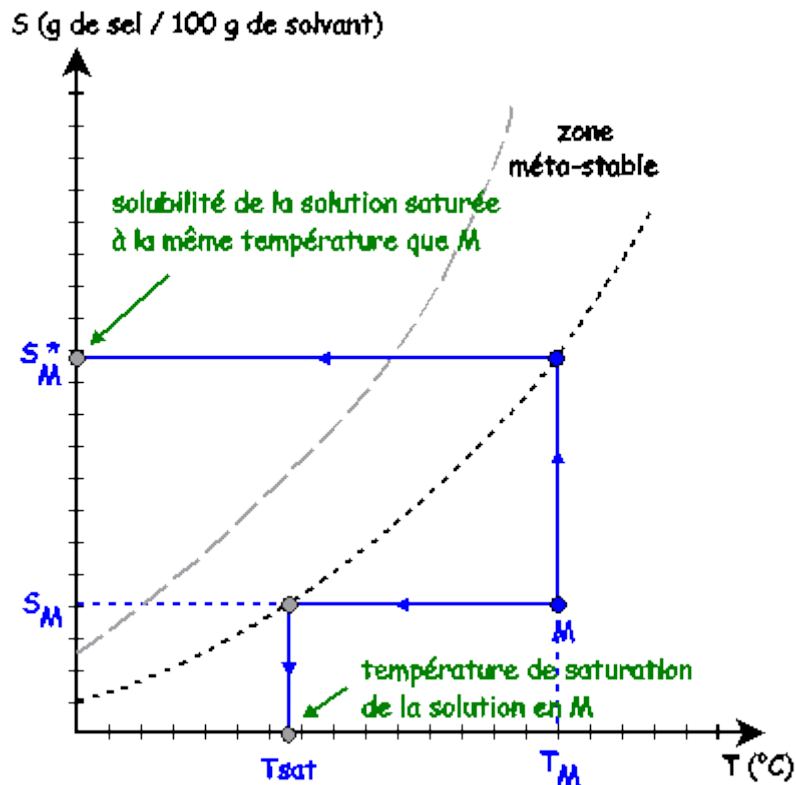
Taux de saturation τ : il est défini comme le rapport de la composition S et la composition à saturation S^* à la même température, soit:

$$\tau = S_M / S_M^*$$

Si $\tau > 100\%$, la solution est dite sursaturée.

Si $\tau = 100\%$, la solution est dite saturée.

Si $\tau < 100\%$, la solution n'est pas saturée.



1. Le verre

1. 1. Définition

Matériaux inorganiques et non métalliques comme les céramiques ce sont des matériaux amorphes, métastables ; c'est à dire qu'au bout d'un certains temps, ils retrouveront une structure cristalline, plus stable .

exemple d'état métastable, l'eau surfondue: liquide à $t^{\circ} < 0^{\circ} \text{C}$ à $p = 1 \text{ atm}$

on peut aussi définir le verre comme un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. Ce phénomène de transition vitreuse est caractéristique des matériaux indépendamment de leur formulation chimique ou de leur mode de préparation. On notera que, quelle que soit la température, l'enthalpie du verre est toujours supérieure à celle du cristal. L'état vitreux est donc un état métastable de la matière et seules des barrières cinétiques empêchent l'évolution du matériau vers un état stable.

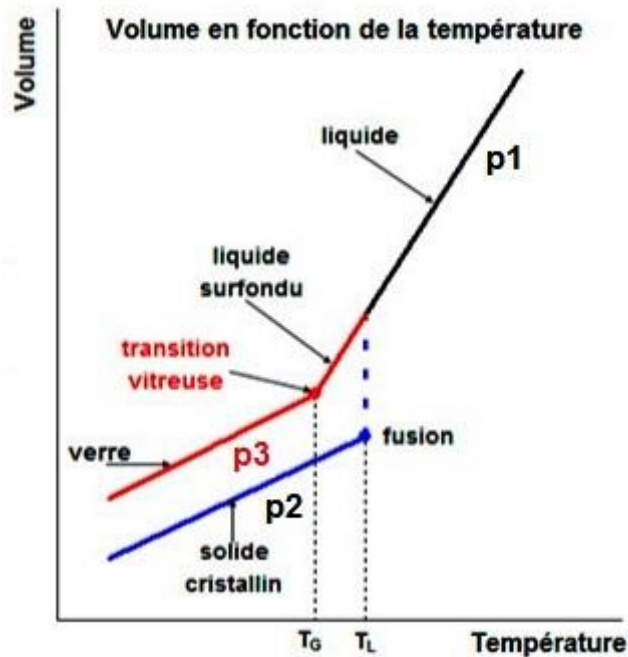
Le terme **amorphe** signifie que le matériau n'a pas une structure régulière avec un arrangement périodique des atomes sur une longue distance, comme c'est la cas pour les matériaux cristallins. Dans un verre, l'absence de cristallisation est favorisée par trois facteurs

: une viscosité suffisante (100 à 1000 Pa.s), une vitesse de refroidissement importante et l'absence de germes de nucléation. Un phénomène particulier distingue les verres d'autres solides amorphes : la transition vitreuse. Ce phénomène est illustré sur la figure ci-dessous, qui présente l'évolution du volume en fonction de la température d'un matériau hypothétique, qui à l'état solide peut être soit sous forme de verre, soit sous forme cristalline. Pour le solide cristallin, on considère le cas le plus général où le volume augmente lors de la fusion.

La transition vitreuse : Les verres fondus présentent un comportement particulier lorsqu'on les refroidit. Considérons le refroidissement d'un solide fondu conduisant à un solide cristallin : Au cours de la baisse de température, le volume diminue avec une pente p_1 . Arrivé à la température du liquidus, le liquide commence à cristalliser et le volume diminue brutalement. Lorsqu'il n'y a plus de liquide, le solide continue de se refroidir et le volume diminue encore, avec une pente p_2 (avec $p_2 < p_1$).

Considérons le refroidissement d'un solide fondu conduisant à un verre amorphe :

Au cours de la baisse de température, le volume diminue avec une pente p_1 . Arrivé à une température, T_G , inférieure à la température du liquidus (ou fusion) et appelée température de transition vitreuse, le volume diminue encore mais avec une pente plus faible p_3 ($p_3 < p_1$ et $p_3 \approx p_2$). A partir de ce point le liquide se comporte comme un solide sans qu'il y ait eu formation de cristaux. Le solide, du verre, est amorphe. C'est essentiellement la viscosité élevée du liquide, qui empêche le mouvement nécessaire des atomes, pour qu'ils se répartissent suivant une structure cristalline ordonnée. Le terme "verre" s'applique à tout solide amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse.



De nombreux matériaux peuvent entrer dans cette catégorie : certains alliages métalliques, liquides moléculaires, polymères ... Ici nous ne parlerons que des verres "classiques" dont le constituant principal est la silice (SiO_2).

Cette silice est associée à d'autres oxydes, qui permettent d'abaisser sa température de fusion par formation d'eutectiques, et d'obtenir des propriétés physiques particulières. Les principaux oxydes utilisés sont : Na_2O , BaO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , PbO .

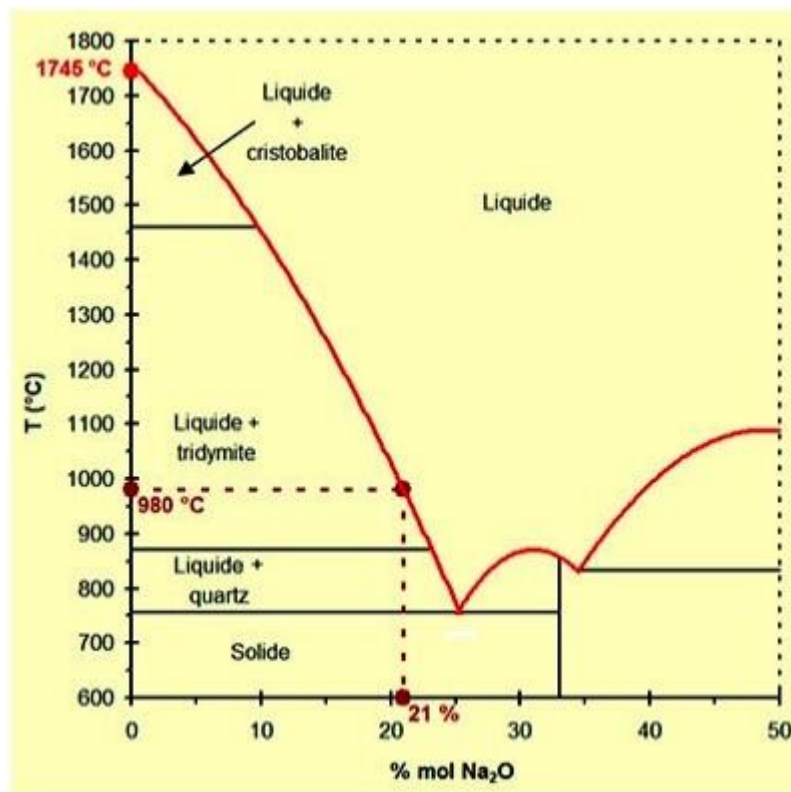
Dans la silice amorphe, les liaisons Si-O sont en partie covalentes et en partie ioniques, on dit qu'elles sont ionocovalentes. Les liaisons covalentes, qui sont des liaisons fortes, étant nombreuses ($\approx 50\%$), la température de fusion de la silice est élevée car supérieure à 1700°C . Un ajout modéré de métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui ont une valence plus faible que le silicium (Si^{4+} valence 4 ; Na^+ valence 1 ; Ca^{2+} valence 2) conduit à la formation de liaisons Métal-O à caractère ionique plus marqué, donc moins fortes, ce qui fait baisser nettement la température de fusion (une liaison ionique Na-O, est environ 5 fois plus faible qu'une liaison ionocovalente Si-O).

Les verres les plus courants sont les sodocalciques de composition :

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} +$ quelques additifs.

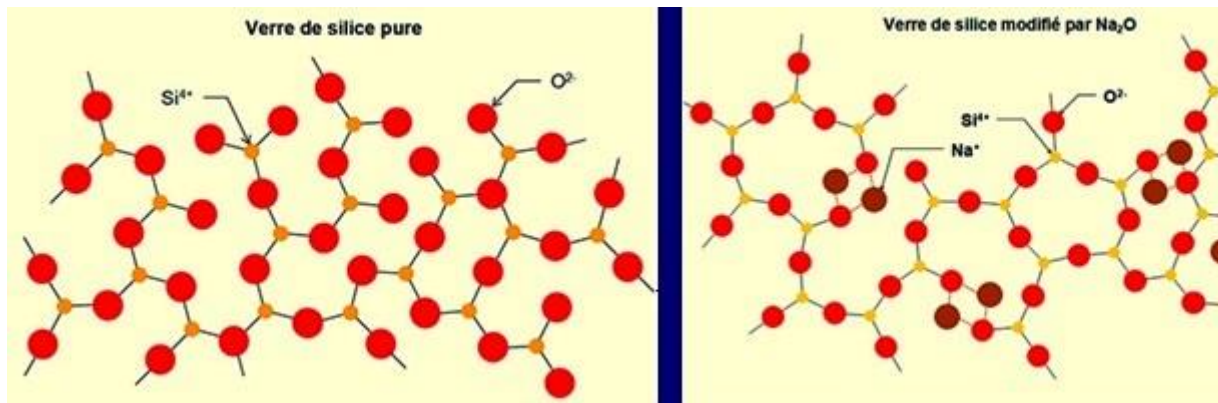
L'oxyde de sodium permet d'abaisser la température de fusion et l'oxyde de calcium augmente la résistance chimique. Le diagramme simplifié du système binaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ présenté figure ci-contre montre l'influence de l'oxyde de

sodium sur la température de fusion du mélange. Alors que la silice pure à une température de fusion voisine de 1745 °C, un mélange de silice avec 21 % en moles d'oxyde de sodium a une température de fusion d'environ 980 °C, soit une baisse de 765 °C mais les verres n'en contiennent pas plus de 16%.



La présence du sodium va modifier le réseau de la silice du verre. Les atomes de sodium pénètrent dans le réseau en "ouvrant" certaines mailles et se lient à des atomes d'oxygène. La liaison Na-O étant plus faible que la liaison Si-O, cela fait baisser la viscosité et la température de fusion. Les atomes d'oxygène apportés par Na₂O vont s'intégrer au réseau, en se combinant aux atomes de silicium.

Influence de Na₂O sur la formation du verre de silice (structures représentées uniquement en 2D)



Si le rapport molaire O/Si devient un peu trop fort ($> 2,5$), de nouvelles liaisons apparaissent dans le réseau qui devient alors plus rigide, et la solidification conduit à un produit cristallisé. Pour obtenir une structure vitreuse il faut donc utiliser des conditions particulières de refroidissement (vitesse très élevée).

La propriété spécifique des verres, la plus connue est optique, c'est la transmission de la lumière puisque les verres les plus courants sont transparents à la lumière visible ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm), on se propose de détailler, par exemple, à travers le [photochromisme](#).

1. 2. Formation d'un verre

Le procédé consiste à faire une fusion complète d'un mélange de composés, généralement cristallins, suivi d'un refroidissement assez rapide pour éviter la cristallisation.

La plupart des composés minéraux donnent par fusion, des liquides qui ont une viscosité faible (quelques centpoises). Ces liquides cristallisent en fondant. Tandis que d'autres ont une viscosité élevée de l'ordre de 10^5 à 10^7 poises. Ces derniers, au cours du refroidissement de leurs liquides fondus peuvent éviter la cristallisation à une température située au dessus du point de fusion. La Viscosité augmente progressivement au fur et à mesure que la température diminue jusqu'à solidification du liquide. Lorsqu'un liquide se fige sans cristallisation, on dit qu'il forme un verre, c'est-à-dire qu'il a vitrifié ou il est à l'état vitreux. 6

1. 3. L'état vitreux

Lorsqu'on refroidit un liquide, en général, son volume diminue. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si la température diminue encore, le volume diminue mais avec un coefficient de dilatation plus faible ; en d'autres termes, le coefficient de dilatation du cristal est plus faible que celui du liquide (figure 1.1a).

La figure 1. 1 permet de comprendre la formation d'un verre [2]. Partant de la phase liquide à haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante.

Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g –plus exactement la température fictive- est définie comme l'intersection des courbes $V(T)$ extrapolées à partir du liquide et du verre solide. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1. 1b).

Figure 1.1. Phénomène de transition vitreuse

1. 4. Structure du verre

Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées.

❖ Structure selon V. M. Goldschmidt

D'après ses recherches et études sur les cristaux, Goldschmidt postule qu'il existe des verres oxydes mono composants en calculant la valeur du rapport des rayons cationiques et anioniques au rapport :

TD N°1

Exercice n°1: cristallisation de NaNO_3 par refroidissement, bilan matière

On cristallise 1000 kg de solution aqueuse de nitrate de sodium de titre massique de 52%, prise à 60°C, en la refroidissant à 10°C.

1°) Calculer le taux de saturation de la solution d'alimentation à 60°C

2°) Calculer la masse de cristaux formés et le rendement de la cristallisation.

Données:

Solubilité à 10°C : 80g de NaNO_3 / 100g d'eau

Solubilité à 60°C : 124g de NaNO_3 / 100g d'eau

Solution:

1°) Au titre massique $x_A = 0.52$ de l'alimentation correspond une concentration $S_A = 100 \times 0.52 / (1-0.52) = 108.3$ g/100g d'eau.

La solubilité à saturation à 60°C est $S_A^* = 124$ g/100g d'eau.

Le taux de saturation est donc $\tau = S_A / S_A^* = 108.3/124 = 0.874$, soit 87.4%.

La solution d'alimentation du cristalliseur n'est donc pas saturée.

2°) On considère que le NaNO_3 cristallise sans eau, soit $x_C = 1$

Les eaux mères obtenues sont saturées à 10°C, d'ou $x_L = 80/(100+80) = 0.4444$

Il n'y a pas d'évaporation ($V = 0$), les équations de bilan matière global et de bilan sur le sel se réduisent à:

$$(1) A = L + C$$

$$(2) A x_A = L x_L + C x_C$$

De (1) on tire $L = A - C$, et en remplaçant dans (2) on obtient

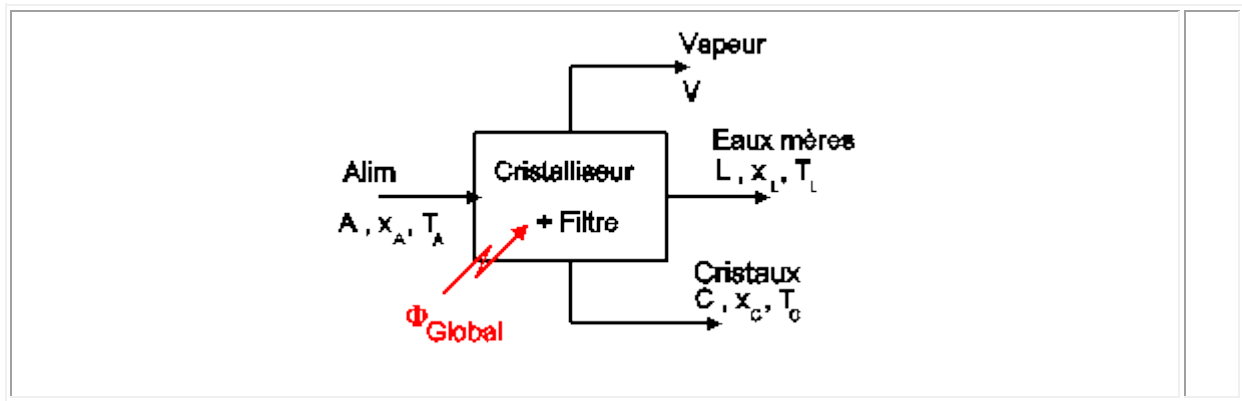
$$(3) A x_A = (A - C) x_L + C x_C$$

soit encore $C = A (x_A - x_L) / (x_C - x_L)$

On obtient $C = 1000 \times (0.52 - 0.4444) / (1 - 0.4444) = 136.1$ kg et $L = 1000 - 136.1 = 863.9$ kg

Le rendement de cristallisation s'écrit

$$\eta = C x_C / A x_A = 136.1 / (1000 \times 0.52) = 0.262, \text{ soit } 26.2\%$$



Exercice n°2: cristallisation de $(\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O})$ par refroidissement, bilan matière et énergétique

On cristallise en continu $1000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ d'une solution de sulfate de sodium saturée à 50°C , en la refroidissant à 10°C dans un cristalliseur à auge. Le refroidissement est réalisé par de la saumure circulant à contre-courant, entrant à 0°C et sortant à 45°C .

- 1°) Déterminer le débit-masse horaire de sulfate de sodium décahydraté formé.
- 2°) Calculer la chaleur à éliminer dans le cristalliseur.
- 3°) Calculer le débit de saumure ainsi que la surface d'échange nécessaire.

Données:

Solubilité à 10°C : $9 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ g d'eau}$; Solubilité à 50°C : $46.7 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ g d'eau}$

$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie de cristallisation molaire à 10°C de $(\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O})$: $\Delta H_C = -78.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chaleur massique moyenne de la solution : $C_{pA} = 3.55 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, de la saumure $C_{pS} = 3.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$

Coefficient global d'échange $K_t = 2926 \text{ kJ}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

Solution:

1°) L'alimentation est saturée à 50°C , son titre est $x_A = 46.7 / (100 + 46.7) = 0.3183$

Le sulfate de sodium formé est déca-hydraté, d'où $x_C = M_{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} / (M_{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} + 10 \times M_{[\text{H}_2\text{O}]}) = 142 / (142 + 10 \times 18) = 0.4410$

Les eaux mères obtenues sont saturées à 10°C , d'où $x_L = 9 / (100 + 9) = 0.0826$

Il n'y a pas d'évaporation ($V = 0$), les équations de bilan matière global et de bilan sur le sel se réduisent à:

$$(1) A = L + C$$

$$(2) A x_A = L x_L + C x_C$$

De (1) on tire $L = A - C$, et en remplaçant dans (2) on obtient

$$(3) A x_A = (A - C) x_L + C x_C$$

$$\text{soit encore } C = A (x_A - x_L) / (x_C - x_L)$$

On obtient $C = 1000 \times (0.3183 - 0.0826) / (0.4410 - 0.0826) = 657.6 \text{ kg}$ et $L = 1000 - 657.6 = 342.3 \text{ kg}$

2°) La chaleur à éliminer du cristalliseur correspond au refroidissement de la solution de 50 à 10°C et à la chaleur dégagée par la cristallisation, qui est exothermique, soit:

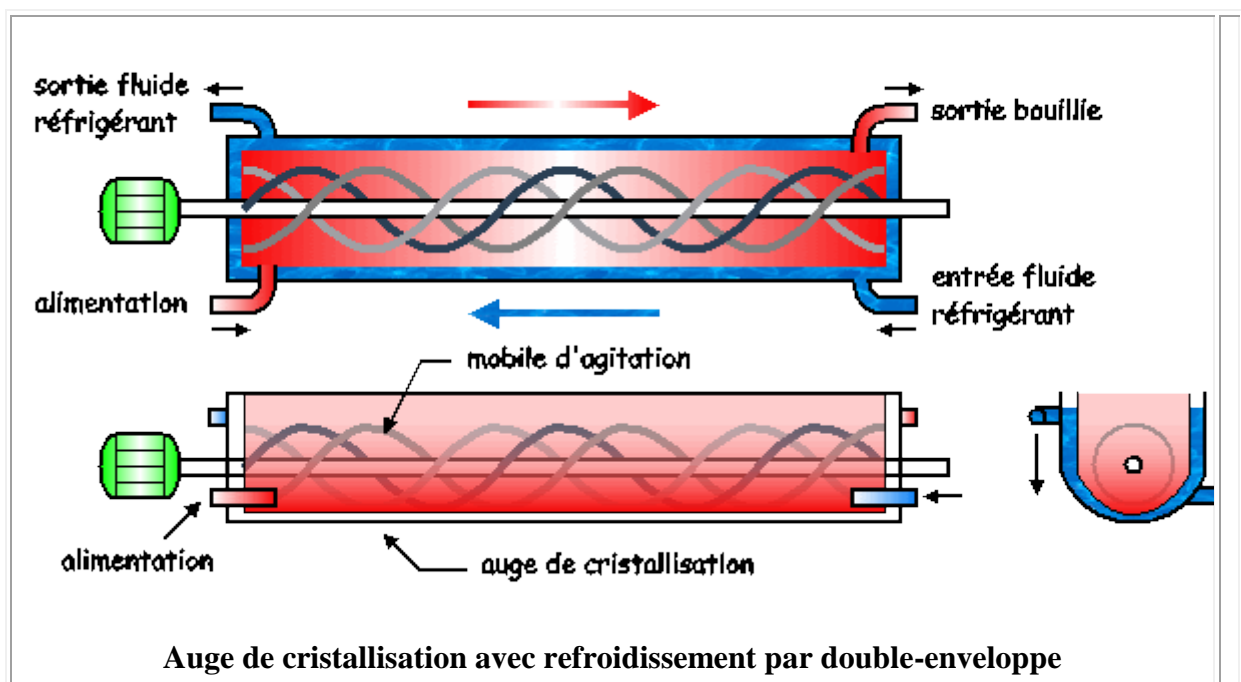
$$\Phi = A C_{pA} (T_L - T_A) + C x_C (\Delta H_C) / M_{SEL}$$

$$\text{soit } \Phi = 1000 \times 3.55 \times (10-50) - 657.6 \times 0.4410 \times 78.42 / 142.10^{-3} = -142000 - 160154 = 302154 \text{ kJ.h}^{-1}$$

3°) Soit D_S le débit de saumure, on a alors $\Phi = D_S C_{pS} (45-0)$ d'ou $D_S = 302154 / 3.7 / 45 = 1814.7 \text{ kg.h}^{-1}$

En considérant un échange à contre-courant, on a $\Delta\theta_{ml} = [(10-0)-(50-45)] / \ln [(10-0)/(50-45)] = (10-5) / \ln (10/5) = 7.21^\circ\text{C}$

En écrivant que le flux échangé s'écrit $\Phi = K_t S \Delta\theta_{ml}$, on obtient la surface d'échange $S = 302154 / 2926 / 7.21 = 14.3 \text{ m}^2$



Exercice n°3: évaporation - cristallisation de $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2, 3 \text{ H}_2\text{O})$ avec recyclage des eaux mères

1000 kg.h⁻¹ d'une solution d'acétate de sodium à 20% dans l'eau est introduite dans un évaporateur continu fonctionnant à 60°C et sous vide partiel. Le concentrat sortant de l'évaporateur, titrant 50% en NaC₂H₃O₂, alimente un cristalliseur fonctionnant à 20°C. Une filtration en aval permet de séparer l'acétate de sodium tri-hydraté solide des eaux mères saturées à 20°C, qui sont intégralement recyclées vers l'évaporateur.

1°) Calculer les débits massiques de cristaux filtrés.

2°) Calculer le débit d'eau à évaporer dans l'évaporateur

3°) Calculer le débit d'eaux mères recyclées vers l'évaporateur.

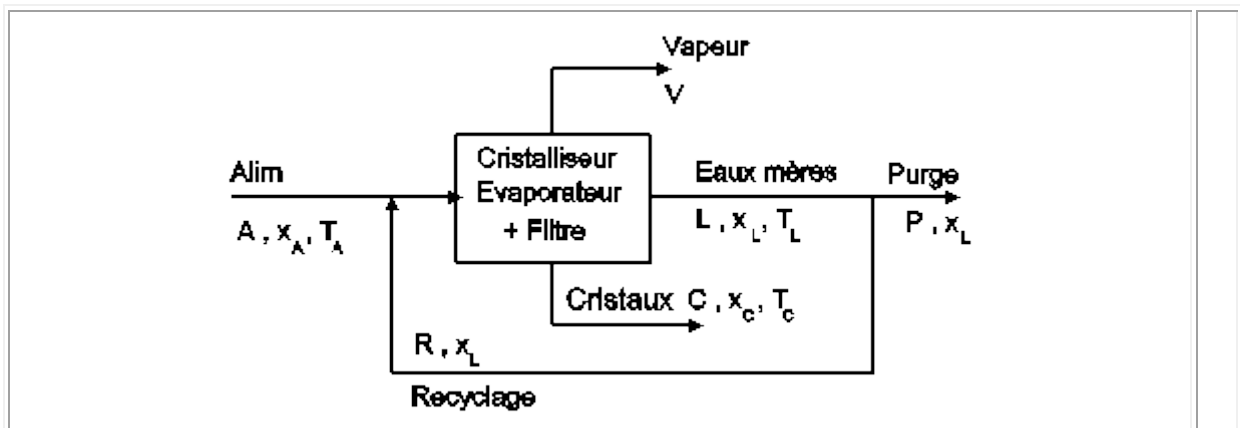
4°) Calculer le rendement de cristallisation du cristalliseur seul, et de l'ensemble de l'installation.

Données:

Solubilité du (NaC₂H₃O₂,3 H₂O) : à 20°C 46.5 g/100g, à 60°C 139 g/100g

M_{NaC₂H₃O₂} = 82 g.mol⁻¹, M_{H₂O} = 18 g.mol⁻¹.

Solution:



1°) Le schéma de principe ci-dessus est applicable sans purge, soit $P = 0$.

L'acétate de sodium cristallisé est tri-hydraté, d'où $x_C = M_{[NaC_2H_3O_2]} / (M_{[NaC_2H_3O_2]} + 3 \times M_{[H_2O]}) = 82 / (82 + 3 \times 18) = 0.6029$

Les eaux mères obtenues sont saturées à 20°C, d'où $x_L = 46.5 / (100 + 46.5) = 0.3174$

Comme toutes les eaux mères sont recyclées vers l'évaporateur, le bilan en sel sur l'ensemble de l'installation (évaporation+cristallisation) s'écrit:

$A x_A = C x_C$, d'où $C = A x_A / x_C = 1000 \times 0.20 / 0.6029 = 331.7 \text{ kg.h}^{-1}$

2°) Le bilan matière global s'écrit: $A = V + C$, d'où $V = A - C = 1000 - 331.7 = 668.3 \text{ kg.h}^{-1}$

3°) Les bilans autour de l'évaporateur seul s'écrivent:

$$(1) A + L = B + V$$

$$(2) A x_A + L x_L = B x_B$$

De (1) on tire $B = A + L - V$, et en remplaçant dans (2) on obtient

$$(3) A x_A + L x_L = (A + L - V) x_B = A x_B + L x_B - V x_B$$

$$\text{d'ou } L = [A (x_A - x_B) + V x_B] / (x_B - x_L) = [1000 \times (0.20 - 0.50) + 668.3 \times 0.5] / (0.50 - 0.3174) = 187.0 \text{ kg.h}^{-1}$$

$$\text{et } B = 1000 + 187 - 668.3 = 518.7 \text{ kg.h}^{-1}$$

4°) Le rendement de l'ensemble de l'installation s'écrit:

$$\eta = C x_C / A x_A = 331.7 \times 0.6029 / (1000 \times 0.20) = 100.0\%$$

Le rendement du cristalliseur seul s'écrit:

$$\eta = C x_C / B x_B = 331.7 \times 0.6029 / (518.7 \times 0.5) = 0.771, \text{ soit } 77.1\%$$

Exercice n°4: évaporation-cristallisation adiabatique discontinue sous vide de KNO₃, bilan matière et énergétique

On charge dans un cristalliseur adiabatique fonctionnant en discontinu 1000 kg d'une solution aqueuse de KNO₃ de titre massique moyen 60%, prise à 60°C. On met progressivement le cristalliseur sous vide, et le mélange refroidit jusqu'à une température finale de 10°C, à une pression d'environ 12mbar. On casse alors le vide et on relève la masse indiquée par le peson du cristalliseur, qui est de 874 kg.

1°) Calculer le taux de saturation de la solution d'alimentation (S/S à saturation à 60°).

Discuter.

2°) Calculer la masse et la composition des cristaux et des eaux mères que l'on devrait obtenir après filtration du mélange contenu dans le cristalliseur.

3°) Calculer les quantités d'énergies mises en jeu pendant l'opération, afin de vérifier que le cristalliseur est bien adiabatique.

Données:

$C_{p\text{Moyen}} = 2.3 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$, Chaleur latente de vaporisation moyenne de l'eau entre 10 et 60°C : 2418 kJ.kg⁻¹,

Enthalpie de cristallisation $\Delta H_{C, \text{KNO}_3} = -35321,4 \text{ kJ.kmol}^{-1}$,

Solubilité du KNO₃ : 20.9 g/100g à 10°C, 110 g/100g à 60°C.

Masse molaire $M_{\text{KNO}_3} = 101.1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution:

1°) Au titre $x_A = 0.60$ de l'alimentation correspond une concentration $S_A = 100 \times 0.60 / (1 - 0.60) = 150 \text{ g/100g}$ d'eau.

La solubilité à saturation à 60°C est $S_A^* = 110 \text{ g/100g}$ d'eau.

Le taux de saturation est donc $\tau = S_A / S_A^* = 150/110 = 1.36$, soit 136%.

La solution d'alimentation du cristalliseur est donc sursaturée.

2°) En fin d'opération, on récupère 874 kg de bouillie (mélange cristaux et eaux mères). L'eau évaporée est donc $V=126$ kg.

Les eaux mères obtenues à 10°C sont saturées, d'où $x_L = 20.9/(100+20.9) = 0.1728$

Les cristaux sont exclusivement constitués de KNO_3 , soit $x_C = 1$

Les équations de bilan matière global et de bilan sur le sel s'écrivent:

$$(1) A = V + L + C$$

$$(2) A x_A = L x_L + C x_C$$

De (1) on tire $L = A - V - C$, et en remplaçant dans (2) on obtient

$$(3) A x_A = (A - V - C) x_L + C x_C$$

$$\text{soit encore } C = [A (x_A - x_L) + V x_L] / (x_C - x_L)$$

$$\text{On obtient } C = [1000 \times (0.60-0.1728) + 126 \times 0.1728] / (1-0.1728) = 542.8 \text{ kg}$$

$$\text{et } L = 1000 - 126 - 542.76 = 331.2 \text{ kg}$$

3°) Les quantités d'énergie mises en jeu pendant l'opération sont:

- Refroidissement : $A C_p \Delta\theta = 1000 \times 2.3 \times (10-60) = -115000 \text{ kJ}$
- Cristallisation : $C x_C (\Delta H_C) / M_{\text{SEL}} = - 542.8 \times 35321.4 / 101.1 = -189639 \text{ kJ}$
- Evaporation : $V L_v = 126 \times 2418 = 304668 \text{ kJ}$

La somme de ces énergies vaut $304668 - 115000 - 189639 = 29 \text{ kJ}$.

Cette valeur, très faible devant les énergies mises en oeuvre, confirme que l'opération de cristallisation est adiabatique. Seul l'effet thermique de l'évaporation de solvant (ici l'eau) est utilisé pour capter l'énergie dégagée par la cristallisation exothermique et refroidir la solution de 60 à 10°C .

