



HAL
open science

**Etude expérimentale et modélisation d'un procédé
semi-continu de neutralisation d'une solution d'acide
sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la
formation de gypse par conversion et par précipitation**

Frédéric Bard

► **To cite this version:**

Frédéric Bard. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé semi-continu de neutralisation d'une solution d'acide sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la formation de gypse par conversion et par précipitation. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0624 . tel-00716458

HAL Id: tel-00716458

<https://theses.hal.science/tel-00716458>

Submitted on 10 Jul 2012

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

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

N° d'ordre : 2011 EMSE 0624

THÈSE

présentée par

Frédéric BARD

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé
semi-continu de neutralisation d'une solution d'acide
sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la
formation de gypse par conversion et par précipitation

soutenue à Saint Etienne, le 17 octobre 2011

Membres du jury

Président :	Michel COURNIL	Professeur, ENSM Saint Etienne
Rapporteurs :	Hervé MUHR	Directeur de recherche, ENSIC Nancy
	Denis MANGIN	Maître de conférences, CPE Lyon
Examineur :	Olivier BILDSTEIN	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache
Directeur(s) de thèse :	Daniel GARCIA	Maître de recherche, ENSM Saint Etienne
	Gilles FEVOTTE	Professeur, ENSM Saint Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory		Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

N° d'ordre : 2011 EMSE 0624

THÈSE

présentée par

Frédéric BARD

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé
semi-continu de neutralisation d'une solution d'acide
sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la
formation de gypse par conversion et par précipitation

soutenue à Saint Etienne, le 17 octobre 2011

Membres du jury

Président :	Michel COURNIL	Professeur, ENSM Saint Etienne
Rapporteurs :	Hervé MUHR	Directeur de recherche, ENSIC Nancy
	Denis MANGIN	Maître de conférences, CPE Lyon
Examineur :	Olivier BILDSTEIN	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache
Directeur(s) de thèse :	Daniel GARCIA	Maître de recherche, ENSM Saint Etienne
	Gilles FEVOTTE	Professeur, ENSM Saint Etienne

So schließen wir uns den gleich, sagte der Hauptmann, an dasjenige wieder an, was wir oben schon benannt und besprochen haben. Zum Beispiel was wir Kalkstein nennen ist eine mehr oder weniger reine Kalkerde, innig mit einer zarten Säure verbunden, die uns in Luftform bekannt geworden ist. Bringt man ein Stück solchen Steines in verdünnte Schwefelsäure, so ergreift diese den kalk und erscheint mit ihm als Gips; jene zarte luftige Säure hingegen entflieht. Hier ist eine Trennung, eine neue Zusammensetzung entstanden und man glaubt sich nunmehr berechtigt, sogar das Wort Wahlverwandtschaft anzuwenden, weil es wirklich aussieht als wenn ein Verhältnis dem andern vorgezogen, eins vor dem andern erwählt würde.

Die Wahlverwandtschaften

J. W. Goethe

Alors, dit le capitaine, revenons d'abord à ce que nous avons nommé et discuté tout à l'heure. Par exemple, ce que nous appelons pierre à chaux est une terre calcaire plus ou moins pure, pénétrée d'un acide subtil qui nous est connu sous forme de gaz. Si l'on plonge un morceau de cette pierre dans de l'acide sulfurique dilué, celui-ci s'empare de la chaux et forme avec elle du gypse; par contre, l'acide subtil, gazeux, s'échappe. Il y a ici séparation et formation d'un nouveau composé, si bien que l'on se croit autorisé à employer le terme d'affinité élective, car tout se passe réellement comme si une des combinaisons se voyait préférée à l'autre, choisie plutôt que l'autre.

Les affinités électives

J. W. Goethe

Sommaire

Nomenclature	9
Introduction	19
Chapitre I : Etat de l'art	27
I.1 Description du gypse	29
I.2 Gypse naturel	31
I.3 Gypse de synthèse	32
I.4 Neutralisation des effluents à fortes teneurs en sulfate par précipitation de sulfate de calcium	36
I.4.1 Dispositif expérimental	38
I.4.2 Influence de la composition chimique de l'effluent à traiter	39
I.4.3 Influence de l'ensemencement et du recyclage de la pulpe	40
I.4.4 Influence des paramètres physico-chimiques	42
I.4.4.a Température	42
I.4.4.b concentration en sulfate	42
I.4.4.c Taille des grains de calcite	43
I.4.4.d Temps de résidence	43
I.5 Synthèse de la recherche bibliographique	44
Chapitre II : Matériaux et méthodes	47
II.1 Cahier des charges	49
II.2 Montage expérimental	50
II.2.1 Vue d'ensemble	50
II.2.2 Réacteur	52
II.2.3 Réservoir	52
II.2.4 Alimentation du réacteur	53
II.2.5 Régulation de température	53
II.2.6 Mesures en ligne et contrôle des appareillages	53
II.3 Produits utilisés	54
II.3.1 Dans le réacteur	55
II.3.2 Dans le réservoir	55
II.3.3 Solution témoin	55
II.4 Protocoles expérimentaux	56
II.4.1 Préparation des solides	56
II.4.2 Préparation des solutions	56
II.4.3 Mise en fonction du dispositif expérimental	58
II.4.4 Déroulement, interruption et équilibrage	59
II.4.5 Echantillonnage	60
II.5 Analyses	61
II.5.1 Analyse de la phase liquide	61
II.5.2 Analyse de la phase solide	62
Chapitre III : Etude expérimentale	65
III.1 Présentation des résultats d'analyse	67
III.1.1 Analyse des fractions liquides	68
III.1.2 Analyse des fractions solides	69
III.2 Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques du procédé	70
III.2.1 Expérience standard	70
III.2.1.a Analyse de la phase liquide	71

III.2.1.b Analyse de la phase solide	77
III.2.1.c Bilan de l'expérience standard	83
III.2.2 Influence de la saturation de la phase liquide en CO ₂	84
III.2.2.a Analyse de la phase liquide	84
III.2.2.b Analyse de la phase solide	87
III.2.2.c Bilan de l'étude sur la saturation de la phase liquide du mélange en CO ₂	89
III.2.3 Influence de la température	89
III.2.3.a Analyse de la phase liquide	89
III.2.3.b Analyse de la phase solide	94
III.2.3.c Bilan phénoménologique de l'étude en température	96
III.2.4 Influence de la concentration en acide sulfurique	97
III.2.4.a Analyse de la phase liquide	97
III.2.4.b Analyse de la phase solide	101
III.2.4.c Bilan phénoménologique de l'étude en concentration	102
III.2.5 Influence de la granulométrie de la calcite.....	103
III.2.5.a Analyse de la phase liquide	103
III.2.5.b Analyse de la phase solide	107
III.2.5.c Bilan phénoménologique de l'étude de l'influence de la granulométrie de la calcite	108
III.2.6 Influence du débit d'alimentation en suspension	109
III.2.6.a Analyse de la phase liquide	109
III.2.6.b Analyse de la phase solide	112
III.2.6.c Bilan de l'étude sur le débit d'alimentation	114
III.2.7 Ensemencement.....	115
III.2.7.a Analyse de la phase liquide	115
III.2.7.b Analyse de la phase solide	122
III.2.7.c Bilan de l'étude avec ensemencement.....	124
III.3 Conclusions sur l'étude paramétrique	125
Chapitre IV : De l'expérience au modèle.....	129
IV.1 Etude de la réaction entre les particules de calcite et la solution.....	131
IV.1.1 Libération du calcium en solution.....	131
IV.2.2 Répartition du calcium libéré par la dissolution de la calcite	135
IV.2 Etude de la précipitation en solution.....	139
IV.2.1 Etude de la solubilité du gypse dans le système CaSO ₄ – H ₂ SO ₄ – H ₂ O.....	139
IV.2.1.a Rappels sur la solubilité	139
IV.2.1.b Solubilité du gypse en fonction de la température et de la concentration en sulfate	145
IV.2.1.c Particularités chimiques du système étudié.....	148
IV.2.2 Evaluation de la sursaturation	151
IV.2.2.a Rappels sur le phénomène de sursaturation	151
IV.2.2.b Sursaturation en gypse	154
IV.2.3 Vitesses de formation du gypse	157
IV.3 Synthèse et stratégie de modélisation	161
Chapitre V : Modélisation de la réaction entre les particules de calcite et la solution.....	165
V.1 Rappels sur les réactions fluide/particules	167
V.1.1 Préambule.....	167
V.1.2 Modèle à cœur rétrécissant pour des particules sphériques de taille fixe.....	168
V.1.2.a Contrôle cinétique par la diffusion du réactif <i>B</i> dans le film fluide	169
V.1.2.b Contrôle cinétique par la diffusion du réactif <i>B</i> dans la couche de cendres.....	172
V.1.2.c Contrôle cinétique par la réaction de surface	174

V.1.2.d Contrôle mixte	176
V.2 Réactivité de la calcite en milieu acide	177
V.2.1 Méthode de mesure	177
V.2.2 Cinétique de dissolution de la calcite	179
V.2.3 Possibilité de passivation de la calcite.....	182
V.3 Modèle de conversion pour une particule	185
V.3.1 Modèle géométrique de conversion	186
V.3.2 Résolution du bilan matière.....	187
V.3.2.a Flux réactif de dissolution	187
V.3.2.b Flux réactif de précipitation	191
V.3.2.c Flux diffusif du calcium	192
V.3.2.d Calcul des quantités de matière	194
V.3.2.e Evolution de la géométrie de la particule	195
V.3.3 Essais de simulation	198
V.3.3.a Simulation dans le contexte de l'expérience A	199
V.3.3.c Simulation dans le contexte de l'expérience D	201
V.3.3.d Simulation dans le contexte de l'expérience E.....	202
V.3.3.e Simulation dans le contexte de l'expérience F	204
V.3.3.f Simulation dans le contexte de l'expérience G	205
V.3.3.g Simulation dans le contexte de l'expérience H	206
V.3.3.h Simulation dans le contexte de l'expérience I.....	207
V.3.3.i Simulation dans le contexte de l'expérience J.....	209
V.3.3.j Simulation dans le contexte de l'expérience K	210
V.3.3.k Simulation dans le contexte de l'expérience L.....	211
V.3.4 Eléments d'interprétation	214
V.3.4.a Comparaison entre les résultats de simulation des différents temps de mélange	214
V.3.4.b Comparaison entre les résultats de simulation des trois températures expérimentales.....	215
V.3.4.c Comparaison entre les résultats de simulation des trois concentrations expérimentales en acide	216
V.3.4.d Comparaison entre les résultats de simulation pour les trois tailles de particules de calcite utilisées.....	217
V.3.4.e Comparaison entre les résultats de simulation pour les trois débits expérimentaux utilisés.....	219
V.3.4.f Comparaison entre les résultats de simulation pour les expériences d'arrêt de l'alimentation	220
V.3.5 Discussion des essais de simulation	222
V.3.6 Remarques sur le phénomène de remplacement vu par les géosciences.....	224
Chapitre VI : Modélisation de la précipitation en solution	233
VI.1 Rappels théoriques	235
VI.1.1 Rappels sur la germination.....	235
VI.1.1.a Germination primaire homogène.....	235
VI.1.1.b germination primaire hétérogène	238
VI.1.1.c Germination secondaire.....	241
VI.1.2 Rappels sur la croissance cristalline.....	243
VI.1.2.a Théorie des couches d'adsorption.....	245
VI.1.2.b Modèle de germination et étalement	247
VI.1.2.c Théorie de diffusion-réaction	247

VI.2 Modélisation de la précipitation en solution par bilan de population et identification paramétrique.....	250
VI.2.1 Bilans	250
VI.2.1.a Bilan matière	250
VI.2.1.b Bilan de population	251
VI.2.1.c Résolution du bilan de population.....	254
VI.2.2 Identification paramétrique	259
VI.2.2.a Fonction critère	259
VI.2.2.b Algorithme d'identification.....	261
VI.3 Simulation de la précipitation du gypse	263
VI.3.1 Paramétrage de la simulation	263
VI.3.1.a Modélisation de la sursaturation	263
VI.3.1.b Lois cinétiques choisies	265
VI.3.3 Simulation de la précipitation du gypse	266
VI.3.3.a Evaluation des distributions granulométriques vraies des cristaux précipités .	266
VI.3.3.b Optimisation paramétrique.....	267
VI.3.3.c Comparaison entre expériences et simulations	273
VI.4 Conclusions relatives à la simulation de la précipitation du gypse en solution.....	281
Conclusions et perspectives	283
Bibliographie	295
Annexes	305
Annexe A : caractéristiques chimiques et granulométriques de la calcite Mikhart 65	307
A.1 Composition en éléments majeurs et traces	307
A.2 Caractéristiques granulométriques	307
Annexe B : Distributions granulométriques réévaluées à partir des images de microscopie.	308

Nomenclature

Nomenclature Générale

<i>Notation</i>	<i>grandeur physique</i>	<i>unités</i>
A	paramètre représentatif des interactions à longue distance (modèle de Debye-Hückel)	$m^{3/2}.mol^{-1/2}$
a_i	rayon ionique du soluté en position centrale (modèle de Debye-Hückel)	m
a_X	activité du soluté X	$mol.m^{-3}$
a_X^*	activité du soluté X à l'équilibre	$mol.m^{-3}$
B	Paramètre correctif (modèle de Debye-Hückel)	$m^{1/2}.mol^{-1/2}$
I	force ionique d'une solution électrolytique	$mol.m^{-3}$
$Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-})$	constante de seconde acidité de l'acide sulfurique	-
$Ks_{A_xB_y}$	Produit de solubilité du solide binaire A_xB_y	-
$n(Ca_{aq}^*)$	quantité de calcium en solution à l'équilibre	mol
$n(Ca_{gypse}^*)$	quantité de calcium dans le gypse à l'équilibre	mol
$n(Ca_{libéré}^t)$	quantité de calcium libérée en solution à un instant t du mélange	mol
$n(Mg_{aq}^*)$	quantité de magnésium en solution à l'équilibre	mol
$n(Mg_{aq}^t)$	quantité de magnésium en solution à un instant t du mélange	mol
$n(SO_{4aq}^*)$	quantité de sulfate en solution à l'équilibre	mol
$n(SO_{4aq}^0)$	quantité de sulfate en solution à l'instant initial du mélange	mol
Q_{gypse}	produit des activités des espèces constitutives du gypse	$mol^2.m^{-6}$
$R_{CaCO_3}^{Ca/Mg}$	quantité de calcium rapportée à la quantité de magnésium dans la calcite	-
x	coefficient stœchiométrique	-
y	coefficient stœchiométrique	-
$z, (z_i)$	valence (d'un ion i)	-

Modèle de conversion

<i>Notation</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unités</i>
δ	épaisseur du film fluide	m
\mathcal{E}	puissance dissipée par le mobile d'agitation	W.kg ⁻¹
ν_l	viscosité cinématique du solvant <i>l</i>	m ² .s ⁻¹
ρ_A	masse volumique du solide <i>A</i>	kg.m ⁻³
$\rho_{calcite}$	masse volumique de la calcite	kg.m ⁻³
ρ_{H_2O}	masse volumique de l'eau	kg.m ⁻³
ρ_s	masse volumique de la suspension	kg.m ⁻³
τ	durée de conversion – cas d'un régime mixte	s
$\tau_{cendres}$	durée de conversion – cas de limitation par diffusion dans la couche de cendres	s
τ_{film}	durée de conversion – cas de limitation par diffusion dans le film fluide	s
$\tau_{surface}$	durée de conversion – cas de limitation par réaction de surface	s
Φ_{Ca}	flux diffusif du calcium vers la solution	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Φ_c	flux de disparition – cas de limitation par diffusion dans la couche de cendres	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Φ_d	flux réactif de dissolution de la calcite	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Φ_f	flux de disparition – cas de limitation par diffusion dans le film fluide	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Φ_p	flux réactif de précipitation du gypse	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Φ_s	flux de disparition – cas de limitation par la réaction de surface	mol.m ⁻² .s ⁻¹
ϕ	porosité moyenne de la couche de gypse	-
ω	vitesse angulaire du disque tournant	#.s ⁻¹
<i>b</i>	coefficient stœchiométrique du réactif en phase fluide	-
C_X^c	Concentration en composé X à la surface du cœur de la particule/de la calcite	mol.m ⁻³
C_X^e	Concentration en composé X à l'équilibre	mol.m ⁻³
C_X^l	Concentration en composé X dans la phase fluide/en solution	mol.m ⁻³
C_X^s	Concentration en composé X à la surface de la particule	mol.m ⁻³
D_X^T	coefficient de diffusion du soluté X en solution à la température <i>T</i>	m ² .s ⁻¹
$D_X^{e,T}$	coefficient de diffusion effectif du soluté X en solution à la température <i>T</i>	m ² .s ⁻¹
d_{ag}	diamètre du mobile d'agitation	m
Ea_p	énergie d'activation du processus <i>P</i>	J.mol ⁻¹
k_{Ca}^T	constante de vitesse de transport du calcium à la température <i>T</i>	m.s ⁻¹
k_{Cac}^T	constante de vitesse de transport du calcium à la température <i>T</i> – composante de résistance au transfert dans la couche poreuse de gypse	m.s ⁻¹
k_{Caf}^T	constante de vitesse de transport du calcium à la température <i>T</i> – composante de résistance au transfert dans le film fluide	m.s ⁻¹
k_c	constante de vitesse de transport à travers la couche de cendres	m.s ⁻¹
k_d^T	constante de vitesse de dissolution à la température <i>T</i>	m.s ⁻¹

k_{dc}^T	constante de vitesse de dissolution à la température T – composante de résistance au transfert dans la couche poreuse de gypse	m.s ⁻¹
k_{df}^T	constante de vitesse de dissolution à la température T – composante de résistance au transfert dans le film fluide	m.s ⁻¹
k_{ds}^T	constante de vitesse de dissolution à la température T – composante de limitation cinétique par la réaction de surface	m.s ⁻¹
k_f	constante de vitesse de transport à travers le film fluide	m.s ⁻¹
k_p^T	constante de vitesse de précipitation du gypse à la température T	m.s ⁻¹
k_s	constante de vitesse de réaction de surface	m.s ⁻¹
L	grandeur caractéristique des particules en suspension	m
M_A	masse molaire du composé A	kg.mol ⁻¹
$M_{calcite}$	masse molaire de la calcite	kg.mol ⁻¹
N_p	nombre de puissance du mobile d'agitation	-
n_X	quantité de composé X	mol
n_X^0	quantité de composé X à l'instant initial	mol
n_X^t	quantité de composé X à l'instant t quelconque	mol
R	constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Re	nombre de Reynolds	-
r	coordonnée radiale	m
r_0	rayon particulaire	m
r_c	rayon du cœur de la particule	m
Sc	nombre de Schmidt	-
Sh	nombre de Sherwood	-
S_r	surface réactive	m ²
T	température	K
t	temps	s
$V_m^{calcite}$	volume molaire de la calcite	m ³ .mol ⁻¹
V_m^{gypse}	volume molaire du gypse	m ³ .mol ⁻¹
V_T	volume total de suspension	m ³
v	vitesse de dissolution du minéral	m.s ⁻¹
v_f	vitesse de transport des réactifs vers la surface du minéral	m.s ⁻¹
v_s	vitesse de dissolution à la surface du minéral	m.s ⁻¹
v_X^c	vitesse de transport du composé X à travers la couche poreuse de gypse	m.s ⁻¹
v_X^f	vitesse de transport du composé X à travers le film fluide	m.s ⁻¹
v_X^s	vitesse de disparition du composé X à de l'interface calcite/couche poreuse de gypse	m.s ⁻¹

Modèle de germination – croissance

<i>Notation</i>	<i>grandeur physique</i>	<i>unités</i>
α	angle de contact entre germe cristallin et substrat	rad
$\gamma_{g,l}$	tension interfaciale entre germe cristallin et solution	J.m ⁻²
$\gamma_{g,s}$	tension interfaciale entre germe cristallin et substrat	J.m ⁻²
$\gamma_{s,l}$	tension interfaciale entre substrat et solution	J.m ⁻²
γ_X	coefficient d'activité du soluté X	-
Δa	sursaturation absolue (concentrations)	mol.m ⁻³
ΔC	sursaturation absolue (activités)	mol.m ⁻³
ΔG	variation d'énergie de Gibbs relative à la formation d'un germe cristallin	J
ΔG^*	variation d'énergie de Gibbs relative à la stabilisation d'un germe cristallin de taille critique – germination primaire homogène	J
ΔG_{het}^*	variation d'énergie de Gibbs relative à la stabilisation d'un germe cristallin de taille critique – germination primaire hétérogène	J
ΔG_{surf}^*	variation d'énergie de Gibbs relative à la stabilisation d'un germe cristallin de taille critique – germination secondaire de surface	J
ΔG_S	variation d'énergie de Gibbs relative à la formation d'un germe cristallin (composante surfacique)	J
ΔG_V	variation d'énergie de Gibbs relative à la formation d'un germe cristallin (composante volumique)	J
δ_a	épaisseur de la couche d'adsorption (modèle de diffusion/réaction)	m
δ_d	épaisseur de la couche de diffusion (modèle de diffusion/réaction)	m
ε	puissance dissipée par le mobile d'agitation	W.kg ⁻¹
η	facteur d'efficacité de croissance cristalline (modèle de diffusion/réaction)	-
λ_C	facteur de pondération du nombre de mesures de concentration	-
λ_x	facteur de pondération du nombre de mesures de distribution granulométrique	-
μ	espérance de distribution granulométrique	m
μ_{ln}	espérance de la loi log-normale	m
$\mu, (\mu_i)$	potentiel chimique (de l'espèce <i>i</i>)	J.mol ⁻¹
$\mu^*, (\mu_i^*)$	potentiel chimique à l'équilibre (de l'espèce <i>i</i>)	J.mol ⁻¹
μ_i°	potentiel chimique standard de l'espèce <i>i</i>	J.mol ⁻¹
ρ_S	masse volumique du solide	kg.m ⁻³
σ	sursaturation relative	mol.m ⁻³
σ	écart-type de distribution granulométrique	m
σ_{ln}	écart-type de la loi log-normale	m
$\Phi, (\Phi_{max})$	flux global de croissance cristalline (maximal) (modèle de diffusion/réaction)	mol.m ² .s ⁻¹
Φ_a	flux réactif de croissance cristalline (modèle de diffusion/réaction)	mol.m ² .s ⁻¹
Φ_d	flux diffusif de soluté (modèle de diffusion/réaction)	mol.m ² .s ⁻¹
φ_S	facteur de forme surfacique	-
φ_V	facteur de forme volumique	-

ψ	densité de population en nombre	#.m ⁻¹ .m ⁻³
ψ_{in}	densité de population en nombre du flux de matière entrant dans le cristalliseur	#.m ⁻¹ .m ⁻³
ψ_{out}	densité de population en nombre du flux de matière sortant du cristalliseur	#.m ⁻¹ .m ⁻³
A_{BCF}	paramètre préexponentiel de vitesse de croissance cristalline (modèle BCF)	m.s ⁻¹
A_{B+S}	paramètre préexponentiel de vitesse de croissance cristalline (modèle B+S)	m.s ⁻¹
A_{hom}	facteur préexponentiel relatif à la germination primaire homogène	#.m ⁻³ .s ⁻¹
$A_{hét}$	facteur préexponentiel relatif à la germination primaire hétérogène	#.m ⁻³ .s ⁻¹
A_N^{bulk}	facteur préexponentiel à la germination simulée	#.m ⁻³ .s ⁻¹
a_X	activité du composé X	mol.m ⁻³
a_0	surface de germe cristallin bidimensionnel	m ²
a_c	densité de surface disponible pour la germination secondaire de surface	m ² .m ⁻³
B_{BCF}	paramètre exponentiel de vitesse de croissance cristalline (modèle BCF)	-
B_{B+S}	paramètre exponentiel de vitesse de croissance cristalline (modèle B+S)	-
B_N^{bulk}	facteur exponentiel de la germination simulée	-
C	fonction critère	-
C_{in}	concentration en soluté dans le flux d'entrée du cristalliseur	mol.m ⁻³
C_{out}	concentration en soluté dans le flux de sortie du cristalliseur	mol.m ⁻³
C_S	concentration de solide en suspension dans le cristalliseur	mol.m ⁻³
C_X	concentration en soluté X	mol.m ⁻³
C_X^*	concentration en soluté X à l'équilibre	mol.m ⁻³
$C_{calcite}^{réservoir}$	concentration en calcite dans le réservoir	kg.m ⁻³
D_{AB}	coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B	m ² .s ⁻¹
d_{im}	distance intermoléculaire en surface de germe cristallin	m
d_m	épaisseur de germe cristallin bidimensionnel	m
E	facteur d'efficacité de germination secondaire de surface	-
$errC_{Ca}$	somme des écarts quadratiques entre concentrations en calcium mesurées et simulées	mol ² .m ⁻⁶
$errC_{SO_4}$	somme des écarts quadratiques entre concentrations en sulfate mesurées et simulées	mol ² .m ⁻⁶
$errx$	somme des écarts quadratiques entre pourcentages volumiques de cristaux par classe mesurées et simulées	-
f_{in}	débit volumique d'entrée dans le cristalliseur	m ³ .s ⁻¹
f_{out}	débit volumique de sortie du cristalliseur	m ³ .s ⁻¹
f^I	flux net d'entrée de cristaux dans une classe de taille	#.m ⁻³ .s ⁻¹
f^O	flux net de sortie de cristaux dans une classe de taille	#.m ⁻³ .s ⁻¹
$f_{hét}$	facteur de réduction d'énergie de stabilisation de germe de taille critique	-
G	Vitesse de croissance cristalline	m.s ⁻¹
G_{BCF}	Vitesse de croissance cristalline (modèle BCF)	m.s ⁻¹

G_{B+S}	Vitesse de croissance cristalline (modèle B+S)	m.s ⁻¹
j	ordre de vitesse de croissance cristalline (modèle de diffusion/réaction)	-
j_C	exposant à la sursaturation absolue	-
j_E	exposant à la puissance dissipée	-
j_S	exposant à la concentration en solide	-
$Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-})$	constante de seconde acidité de l'acide sulfurique	-
Ks_{gypse}	Produit de solubilité du gypse	-
k_{att}	constante de vitesse relative à l'attrition des cristaux – germination secondaire de contact	-
k_B	constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
k_a	constante de vitesse de croissance cristalline (modèle de diffusion/réaction)	-
k_d	constante de vitesse de diffusion du soluté dans la couche de diffusion (modèle de diffusion/réaction)	m.s ⁻¹
k_g	constante de vitesse de croissance simulée	mol ^{ng} . m ^{3ng-1} .s ⁻¹
L	dimension caractéristique du cristal	m
L^*	dimension caractéristique du cristal correspondant à la taille de germe critique	m
M_j	moment d'ordre j	m ^{j-3}
$M_{calcite}$	masse molaire de la calcite	kg.mol ⁻¹
M_S	masse molaire du solide précipité	kg.mol ⁻¹
N	nombre de mesures expérimentales	-
N_A	nombre d'Avogadro	#.mol ⁻¹
N_C	nombre de mesures de concentration	-
N_D	nombre de mesures de distribution granulométrique	-
N_{Cl}	nombre de classe de taille de distribution granulométrique	-
$N_T(L, t)$	concentration totale en nombre de cristaux de taille comprise entre 0 et L à un instant t donné	#.m ⁻³
n_g	ordre de vitesse de croissance simulée	-
n_X	quantité de composé X en solution	mol
P	vecteur des paramètres à optimiser	-
R	constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
R_A	Fréquence d'apparition de cristaux par agglomération par classe de taille	#.m ⁻¹ .m ⁻³ .s ⁻¹
R_B	Fréquence de disparition de cristaux par brisure par classe de taille	#.m ⁻¹ .m ⁻³ .s ⁻¹
R_N	Fréquence de germination des cristaux (première classe de taille)	#.m ⁻¹ .m ⁻³ .s ⁻¹
r	rayon de germe cristallin	m
r^*	rayon de germe cristallin de taille critique	m
r_N	fréquence de germination	#.m ⁻³ .s ⁻¹
r_N^{bulk}	fréquence de germination simulée	#.m ⁻³ .s ⁻¹
r_{N1}^{hom}	fréquence de germination primaire homogène	#.m ⁻³ .s ⁻¹

$r_{N1}^{hét}$	fréquence de germination primaire hétérogène	#.m ⁻³ .s ⁻¹
r_{N2}^{surf}	fréquence de germination secondaire de surface	#.m ⁻³ .s ⁻¹
r_{N2}^{att}	fréquence de germination secondaire de contact	#.m ⁻³ .s ⁻¹
S	rapport de sursaturation	-
$S_C, (C_M, X_{Mk})$	surface d'une particule	m ²
$S_E, (C_E, X_{Ek})$	sorties expérimentales	-
S_M	sorties du modèle	-
s	paramètre caractéristique	s
T	température	K
t	temps	s
t_c	temps caractéristique	s
V	volume de phase liquide dans le cristalliseur	m ³
V_C	volume d'une particule	m ³
V_m	volume molaire	m ³ .mol ⁻¹
V_T	volume totale de suspension dans le cristalliseur	m ³
x	coordonnée cartésienne (modèle de diffusion/réaction)	m
x_{gypse}	fraction molaire de calcite convertie en gypse	-

Introduction

Parmi les enjeux environnementaux les plus importants des décennies à venir se situe le traitement des effluents industriels. Ces effluents sont des rejets liquides issus de procédés d'extraction ou de transformation de matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux sont très hétérogènes et leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre et du domaine industriel en question.

Elles présentent pour la plupart un large spectre de polluants chimiques à divers niveaux de toxicité : composés à l'état solide ou dissous, matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, etc.

Les valeurs limites de rejet de ces effluents sont établies en tenant compte notamment de la nature du polluant et des caractéristiques du milieu récepteur et de sa sensibilité à savoir : le débit du cours d'eau, son éventuel classement en zone sensible, la proximité d'eaux de baignade ou servant à l'approvisionnement en eau potable. Des limites maximales de rejet sont fixées pour éviter les pics de pollution et sont exprimées en flux (quantité rejetée par jour) et en concentration (mg/l).

Parmi ces effluents, les effluents salins (riches en sels d'ammonium, de sulfate, ou de chlorure par exemple) sont depuis quelque temps l'objet d'une attention particulière, étant générés par beaucoup d'industries. Ils tiennent, par exemple, une place importante dans les effluents de la chimie, de l'agro-alimentaire (salaisons) et des tanneries, mais sont également présents au niveau des centres de stockage de déchets (lixiviats). Bien qu'ils ne renvoient pas l'image de toxicité qui est attachée à d'autres composés comme le cyanure ou le benzène, lorsqu'ils sont fortement concentrés ils peuvent conduire au niveau du point de rejet à un phénomène appelé « choc osmotique », c'est-à-dire à de fortes perturbations qui influent sur la faune et la flore locales. Bien que ce phénomène s'atténue rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point de rejet par diminution de la concentration, il est aussi possible que dans des contextes hydrogéologiques particuliers, le rejet de ces effluents provoque une « salinisation » d'aquifères et produise des eaux saumâtres.

Différents procédés (thermiques, physico-chimiques, biologiques, membranaires) pour séparer la matrice liquide des substances qu'elle véhicule peuvent être rencontrés selon la nature et la composition de l'effluent. L'un des objectifs majeurs du domaine R&D des secteurs de l'eau et de l'environnement est d'optimiser les procédés existants. Un autre est de valoriser – autant que faire se peut – les effluents soit en recyclant l'eau dépolluée, soit en utilisant certains composés qu'ils contiennent dans de nouveaux processus de production.

Les effluents comportent souvent des matières dissoutes ou non qu'il serait opportun de réutiliser dans un processus de production, à la fois pour limiter la quantité de déchets et pour économiser les ressources naturelles ; notamment les métaux rares dont le prix est élevé mais aussi des matériaux moins nobles dont la quantité consommée chaque année est très importante, mais dont la celle disponible naturellement n'est pas illimitée.

Le gypse, matière première utilisée pour la fabrication du plâtre, en est un exemple intéressant. En 2009, la production de gypse naturel était estimée à 152 millions de tonnes dans le monde, dont 7,3 millions de tonnes pour la France (9^{ème} producteur mondial). Les réserves mondiales identifiées sont estimées à 2,34 milliards de tonnes, ce qui représente encore environ 25 années d'exploitation. L'industrie des matériaux de construction en plâtre va donc rencontrer dans les prochaines décennies une diminution de ses ressources en cette matière première. Dans certains pays asiatiques (comme le Japon) et d'Europe occidentale (comme la France), ce problème est d'ailleurs préoccupant dans la mesure où les gisements de gypse seront à terme soit inexploitable (par exemple en Île-de-France où une très faible partie des réserves de gypse existantes pourra être exploitée du fait de contraintes diverses), soit en voie d'épuisement. C'est une des raisons pour lesquelles l'industrie plâtrière s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de certains gypses de synthèse comme matière première pour la fabrication du plâtre.

La neutralisation d'effluents riches en sulfate par une suspension de chaux ou de calcite figure parmi les nombreux procédés dont le gypse est un sous-produit de réaction. Les procédés de traitement à la chaux et à la calcite ont déjà fait l'objet de nombreuses études visant à déterminer l'influence de la composition de l'effluent sur l'efficacité de ces procédés. Certaines se sont attachées à la détermination de jeux de paramètres opératoires susceptible d'améliorer l'efficacité du processus de neutralisation, mais peu d'entre elles avaient pour objectif avéré la valorisation du gypse formé en vue d'une utilisation dans l'industrie plâtrière.

Dans cette optique, la présente étude s'attache à mettre en œuvre un dispositif expérimental de neutralisation d'une solution d'acide sulfurique par une suspension de calcite en réacteur semi-ouvert.

L'utilisation de la calcite pour la neutralisation de l'acide sulfurique soulève une seconde problématique, présentant un intérêt commun aux domaines du génie des procédés et des géosciences au niveau de la réaction entre les grains de calcite et la solution d'acide. Il existe en effet de nombreuses convergences entre les problématiques rencontrées en génie des procédés sur le thème de la cristallisation en phase aqueuse et celles qui, dans le domaine des géosciences, sont relatives à l'évolution des fluides sous l'effet de réactions chimiques avec les roches.

Dans chaque cas, on rencontre des solutions aqueuses en réaction avec des solides minéraux, certains étant dissous, d'autres précipités. Les contextes de ces réactions diffèrent en général par :

- les rapports solides/solution, faibles en cristallisation, forts dans les systèmes souterrains ;
- le niveau d'agitation (écoulements turbulents en réacteur, très lents dans le sous-sol) et son corollaire pour les solides (en suspension dans un réacteur agité, immobiles dans un milieu poreux ou fracturé) ;
- les conditions de température et de pression (température variable mais plutôt en basse pression en contexte de cristallisation, alors que la température est souvent modérée et la pression élevée dans les géosystèmes) ;
- la taille des réacteurs et les durées des phénomènes étudiés, souvent très importantes en géosciences au regard de ce que l'on peut reproduire au laboratoire.

Néanmoins, un type de réaction dont le bilan est de la forme : Solide A + solution = Solide B +... est assez générique pour présenter un intérêt dans les deux champs d'étude et assez complexe pour que sa prédiction présente de sérieuses difficultés :

- en termes de mécanismes et de cinétique : est-ce que le fait qu'une partie des constituants nécessaires à la formation d'un solide B soit pris dans le solide A plutôt que dans la solution change-t-il le mécanisme limitant (et la vitesse) de la réaction ?
- en termes de modélisation : est ce que la précipitation de B et la dissolution de A sont couplées ou indépendantes ?
- en termes de texture : dans le contexte cristallisation, on s'intéressera principalement à la morphologie et à la taille des cristaux formés, ainsi qu'à la vitesse et au rendement de la réaction ; en contexte géosciences, on s'intéressera aussi à la dynamique de réaction et aux tailles de grain, mais également à la localisation du solide B : la formation de B à la place de A (par remplacement) conduira le plus souvent à une transformation minimale

(voire mimétique) de la géométrie du milieu poreux, alors que la formation de B en cristaux indépendants précipités dans les pores pourra avoir un impact considérable (et très pénalisant) sur l'hydrodynamique du système.

Les motivations pour la compréhension d'un tel système sont donc un peu divergentes, mais elles demeurent fortes dans les deux disciplines. C'est a fortiori vrai pour le type de réaction acide-base qui est examiné dans le présent travail : le fait que la neutralisation d'une solution aqueuse acide se fasse par réaction avec une base minérale représente une situation très fréquente en géosciences :

- d'une part parce que les roches sont principalement constituées de bases minérales faibles (carbonates, feldspaths, silicates calciques et ferromagnésiens en général) ou autrement dit que les eaux naturelles en équilibre chimique avec ces roches sont le plus souvent neutres à modérément basiques [Michard, 1989] ;
- d'autre part parce qu'un grand nombre de phénomènes naturels (dont des réactions d'oxydoréduction) ou liés à l'activité humaine sont capables de générer des eaux acides ;
- enfin, du fait que la solubilité des minéraux courants est extrêmement faible, il sera très fréquent que la neutralisation d'une eau acide par une base minérale A se solde par la précipitation d'un solide secondaire B contenant moins de cations basiques.

Les exemples de ce type de réactions sont nombreux :

- dans l'altération chimique des roches de surface, où des eaux rendues légèrement acides par dissolution de gaz atmosphériques (CO_2 , SO_2) ou par minéralisation des composés organiques des sols, les feldspaths (aluminosilicates de Na, Ca, K) se dissolvent et des argiles (aluminosilicates appauvris en cations) se forment à la place [Berner, 1971] ;
- autour des gisements de sulfures métalliques ou de leurs halides dans lesquelles les sulfures, en s'oxydant, rendent acides les eaux de ruissellement [Barton, 1978] : ces eaux sulfatées doivent d'ailleurs être traitées avant d'être restituées à l'environnement ;
- dans le contexte des aquifères profonds ou des gisements d'hydrocarbures, où les eaux de formation peuvent s'acidifier en s'équilibrant avec des gaz (CO_2 , H_2S) entreposés dans le sous-sol ou libérés par la maturation des huiles, puis être neutralisées à plus ou moins long terme par réaction avec les minéraux des aquifères. Le lecteur est ici renvoyé à la littérature récente très abondante autour des impacts géochimiques de la séquestration du CO_2 (cf. [Gunter et al 1997] et [Baines et Worden, 2004]).

A l'aune de ces deux problématiques (réaction entre la calcite et la solution d'acide sulfurique d'une part et précipitation du gypse en solution d'autre part), le dispositif doit permettre :

- en premier lieu de poser les bases d'un modèle de réaction entre particules de calcite et solution d'acide sulfurique susceptible de rendre compte de l'influence des paramètres opératoires usuels sur la vitesse de libération du calcium en solution ainsi que sur la localisation du gypse formé au cours du mélange des réactifs (formation sur les grains de calcite par remplacement versus formation dans la solution par précipitation) ;
- en second lieu de déterminer la dépendance des lois de germination et de croissance cristalline des cristaux précipités en solution aux paramètres opératoires usuels dans la mesure où la taille et la forme des cristaux (qui sont les caractéristiques du précipité conditionnant son éventuelle valorisation dans l'industrie plâtrière) sont entièrement déterminées par ces lois.

Dans un premier chapitre seront rappelées les caractéristiques du gypse et les divers procédés de production de gypse synthétique. Les caractéristiques du procédé de neutralisation d'effluents riches en sulfate par une suspension de chaux/calcite y seront exposées plus en détail.

La présentation du dispositif expérimental et des protocoles opératoires fera l'objet du deuxième chapitre tandis que les résultats expérimentaux relatifs à l'étude paramétrique seront présentés et commentés dans le troisième chapitre.

Au quatrième chapitre sera discutée l'influence des paramètres opératoires usuels sur les réactions de dissolution de la calcite et de précipitation du gypse en solution afin de dégager une stratégie de modélisation de ces deux processus.

Sur la base de cette discussion, le cinquième chapitre, après un rappel sur les réactions fluide/particules, traitera du modèle de réaction entre la calcite et la solution d'acide sulfurique s'appuyant sur les données de la littérature relatives à la réactivité de la calcite en dissolution.

Sera enfin abordée la modélisation de la précipitation en solution par bilan de population couplé avec un algorithme d'identification des paramètres des lois de germination et de croissance cristalline ; phénomènes dont les concepts théoriques introduiront le sixième et dernier chapitre.

Chapitre I : Etat de l'art

Le sulfate de calcium se rencontre dans la nature principalement sous deux formes : le gypse et l'anhydrite. Le gypse est une variété de sulfate de calcium pour laquelle une molécule de ce composé est accompagnée de deux molécules d'eau. Sa formule chimique est $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'anhydrite est, comme son nom l'indique, la variété anhydre du sulfate de calcium. Sa formule chimique est CaSO_4 .

On peut également rencontrer, dans certaines situations géologiques particulières, une variété appelée bassanite, laquelle se trouve être hydratée de sorte que l'on y retrouve une molécule d'eau pour deux molécules de sulfate de calcium. Sa formule chimique est donc $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ce minéral étant métastable dans les conditions normales, il ne se trouve qu'en faible quantité dans le gypse (moins de 1% en masse).

Le gypse et l'anhydrite existent également comme sous-produits de certaines industries chimiques pouvant être utilisés, au même titre que les sulfates de calcium naturels, pour la fabrication des plâtres et produits en plâtre.

Le gypse étant la variété servant de matière première pour la préparation du plâtre, il fera seul l'objet des informations techniques exposées dans les paragraphes suivant ce préambule. En l'occurrence la description de ses caractéristiques morpho-structurales et de ses propriétés physico-chimiques ouvrira ce chapitre. Les principales sources de productions naturelles et industrielles de ce matériau seront ensuite présentées. Enfin, eu égard au discours d'introduction de ce mémoire, une attention particulière sera accordée à sa synthèse via les procédés de neutralisation d'effluents riches en sulfates.

I.1 Description du gypse

D'un point de vue microscopique, le gypse est un minéral cristallisant dans le système monoclinique. Le motif élémentaire de ce cristal, schématisé sur la *figure 1.1*, est totalement décrit par le jeu de paramètres de maille du *tableau 1.1*. Selon [De Jong et Bouman, 1939] sa structure de base peut être représentée comme un empilement de feuillets de sulfates de calcium alternant avec des feuillets constitués par les molécules d'eau selon l'axe b de la maille parallèlement au plan (010). Cette alternance explique le clivage parfait des cristaux de gypse suivant l'orientation de ce plan.

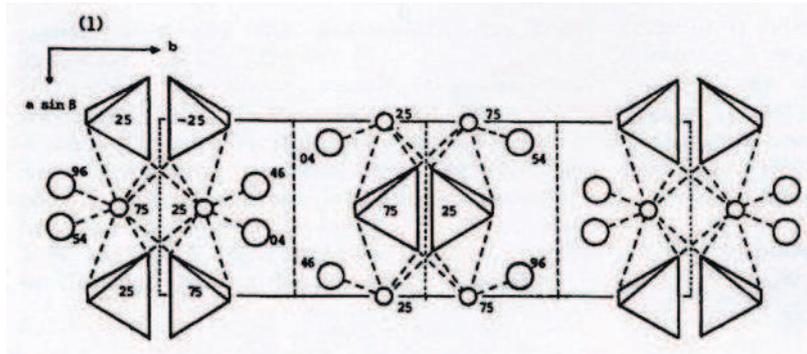


Figure 1.1 : Structure cristalline du gypse projetée sur le plan (x, y) . Le calcium, le sulfate et l'eau sont représentés respectivement par les petits cercles, les tétraèdres et les grands cercles. Les nombres présents sur la figure représentent leurs coordonnées suivant l'axe (O, z) .

Paramètre de maille	a	b	c	α	β	γ
Valeur	5,68Å	15,18Å	6,29Å	90°	113,83°	90°

Tableau 1.1 : paramètres de maille du cristal de gypse.

Le diffractogramme de rayons X relatif à la structure décrite précédemment est exposé en figure 1.2.

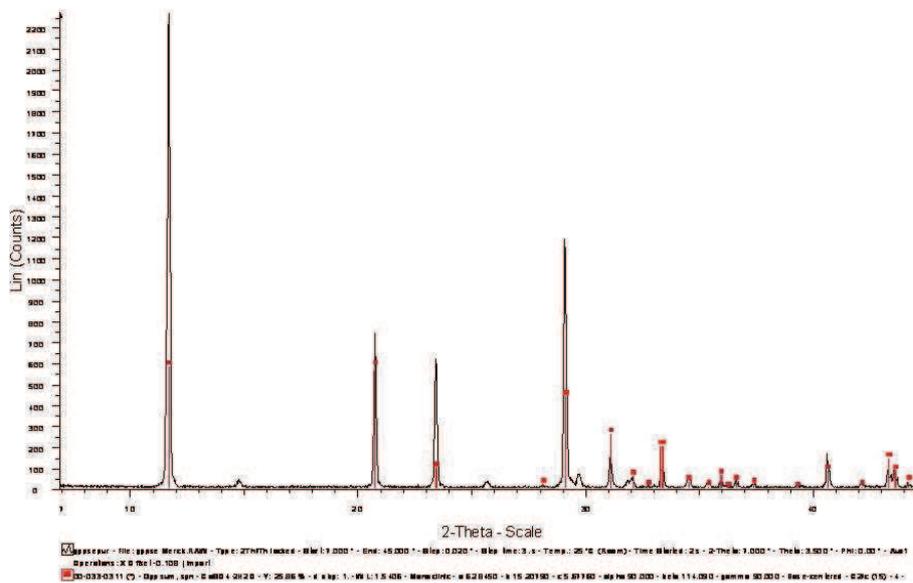


Figure 1.2 : Diffractogramme de rayons X du gypse sur l'intervalle $7-45^\circ$ en 2θ réalisé à partir d'une préparation commerciale de gypse Merk.

D'un point de vue macroscopique, le gypse est un matériau d'une masse volumique de $2,31.10^3 \text{kg.m}^{-3}$ et d'une masse molaire de $172,17.10^{-3} \text{kg.mol}^{-1}$. Sa dureté varie de 1,5 à 2 Mohs selon la face cristalline. Il ne possède aucune propriété magnétique et ne constitue pas intrinsèquement une source de radioactivité.

Il a la particularité d'avoir une courbe de solubilité dite « inversée » ; à savoir que celle-ci, à mesure que la température augmente, croît jusqu'à une valeur maximum avant de décroître (le maximum de solubilité se situant à 38°C dans l'eau pure sous pression atmosphérique).

I.2 Gypse naturel

Le gypse naturel est un composant des *éaporites* qui sont les roches sédimentaires les plus solubles dans l'eau. On considère généralement que le gypse résulte de l'évaporation de l'eau des lagunes marines sursaturées. Plusieurs théories s'affrontent cependant à propos des conditions qui ont permis le dépôt de bancs de gypse très pur d'épaisseur importante (pouvant atteindre 18 à 20m). Les gisements les plus importants datent de l'ère secondaire (*Trias* et *Jurassique*) ou tertiaire (*Eocène* et *Oligocène*). Il existe aussi des gisements de gypse hydrothermaux (filons, remplissage de cavités très spectaculaires).

Le gypse est présent en quantités relativement importantes dans la nature, mais inégalement réparties à la surface du globe. L'essentiel des ressources se situe en Amérique du Nord (les Etats-Unis et le Canada figurent parmi les plus gros producteurs mondiaux), en Europe occidentale (au Royaume Uni, en France, en Allemagne, en Italie et en Espagne), dans certaines parties orientale et méridionales de l'Asie (en Chine, en Thaïlande et en Iran notamment) ainsi qu'en Australie.

Les principaux gisements français sont situés dans :

- le Bassin parisien (Eocène) ;
- le Vaucluse (Oligocène) ;
- les Alpes (Trias) ;
- le Jura (Trias) ;
- les Pyrénées et les Landes (Trias) ;
- les Charentes (Jurassique).



Les principales variétés que l'on rencontre dans la nature le sont :

- sous forme *macrocristallisée* tels le gypse lamellaire, le fer de lance (variété maclée), le gypse lenticulaire, la rose des sables ;
- sous forme *microcristallisée* tels l'albâtre, le gypse fibreux, le gypse saccharoïde, le gypse éolien.

Le gypse exploité dans l'industrie plâtrière est une roche microcristallisée à grain généralement fin (*gypse saccharoïde*). Il est rarement pur et se trouve mélangé à des impuretés en nombre et proportion variables d'une carrière à l'autre : argile, calcaire, silice, dolomie, anhydrite, etc. D'autres impuretés syncristallisées, présentes en quantités très faibles, colorent généralement les gypses naturels en rose, beige, gris, etc.

I.3 Gypse de synthèse

Le gypse appelé gypse de synthèse est le sous-produit d'une réaction chimique industrielle. Les principales sources de gypse synthétique sont :

- la fabrication de l'acide phosphorique par attaque sulfurique du phosphate naturel (*phosphogypse*);
- la fabrication d'autres acides minéraux tels que l'acide borique (*borogypse*), l'acide fluorhydrique (*fluorogypse*) ou les acides organiques (*organogypses*) tels que les acides citrique ou tartrique par exemple ;
- La fabrication de l'oxyde de titane (TiO_2) conduit également à une production de gypse appelé *titanogypse* ;
- la désulfuration des gaz et fumées : l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique puis sa réaction avec de la chaux, provoquée dans le but d'éliminer le soufre des gaz de combustion des centrales thermiques, produit un gypse appelé *désulfogypse*.

Des quantités importantes de phosphogypse et de désulfogypse sont ainsi produites annuellement dans le monde.

Le phosphogypse

L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse (à raison de 1,7 tonne par tonne de phosphate) lors de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate naturel selon la réaction (1.1).



L'utilisation du phosphogypse dans l'industrie du plâtre a cependant dû être progressivement abandonnée pour des raisons économiques et parfois techniques. En effet, l'élimination nécessaire des impuretés provenant des phosphates naturels, présentes dans le phosphogypse et parfois sous forme syncristallisée, exige des épurations chimiques coûteuses. En outre, la radioactivité de certains phosphogypses, liée à la présence de traces d'uranium dans le minerai phosphaté, rend leur utilisation délicate dans le bâtiment.

Par ailleurs, le phosphogypse se présente toujours sous forme humide (17,5 à 25 % d'eau par rapport à la masse du produit sec) ce qui implique un traitement thermique plus important que celui du gypse naturel qui ne contient que quelques pourcents en masse d'humidité.

Enfin, un autre inconvénient de l'utilisation du phosphogypse pour fabriquer du plâtre réside dans l'extrême finesse de ses cristaux qui rend difficile son utilisation dans le cas de plâtres à enduire.

Le désulfogypse

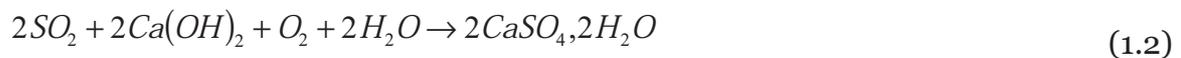
Si l'utilisation du phosphogypse s'est révélée techniquement et économiquement inadaptée, il n'en est pas de même de celle du gypse de désulfuration des fumées de centrales thermiques appelé *désulfogypse*. La désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel est aujourd'hui rendue obligatoire afin de préserver l'environnement. Cela concerne principalement les centrales thermiques qui produisent de l'électricité. La France, avec un parc important de centrales nucléaires, est donc peu concernée. Par contre, des pays tels que l'Allemagne, la Grande Bretagne, les Etats-Unis, le Japon, pratiquent la désulfuration des fumées et celle-ci se développe rapidement dans les pays d'Europe de l'Est. D'ores et déjà, une partie importante du plâtre de synthèse est produit en Europe (Allemagne, Benelux...), aux États-Unis et au Japon à partir de gypse de désulfuration et cette technique est amenée à se développer dans les années à venir.

L'industrie européenne du plâtre (*Eurogypsum*, association européenne des producteurs de gypse et fabricants de plâtre et produits en plâtre) et les sociétés productrices d'électricité ont défini un cahier des charges fixant les critères de pureté rendant les désulfogypses propres à l'emploi comme matière première (*tableau 1.2*). Elles ont demandé de les cataloguer comme sous-produits à usage industriel et non comme déchets.

Paramètre	Formule	Unité	Critère de qualité
Humidité libre	H	% en masse	< 10
Sulfate de calcium dihydraté	CaSO ₄ , 2 H ₂ O	% en masse	> 95
Oxyde de magnésium soluble dans l'eau	MgO	% en masse	< 0,10
Oxyde de sodium	Na ₂ O	% en masse	< 0,06
Chlorure	Cl	% en masse	< 0,10
Dioxyde de soufre	SO ₂	% en masse	< 0,25
pH			5 à 9
Couleur		Ry	Blanc mais d'autres colorations sont admises en fonction de l'utilisation
Odeur			Neutre
Toxicité			Non toxique

Tableau 1.2 : Critères de qualité pour le gypse de désulfuration comme matière première.

La technique de désulfuration la plus couramment adoptée, car la moins chère, consiste à absorber le dioxyde de soufre (ainsi que les oxydes d'azote) présent dans les gaz de combustion par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (ou lait de chaux) selon la réaction (1.2).



Toutefois, l'utilisation du désulfogypse présente encore certains inconvénients par rapport à l'utilisation de gypses naturels. Il contient en effet des impuretés qui le rendent en général impropre à la fabrication des plâtres pour enduits et surtout des plâtres à mouler. Ces impuretés entraînent aussi parfois une légère coloration du plâtre.

Par ailleurs, la fabrication du lait de chaux nécessaire à la fabrication du désulfogypse demande l'ouverture de carrières de calcaire.

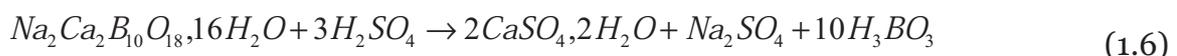
Autres gypses synthétiques

En dehors des de la fabrication des engrais phosphatés et de la désulfuration des gaz de combustion des centrales thermiques qui sont les deux sources majeures de coproduction de gypse ; on rencontre ce minéral dans les procédés de synthèse des acides fluorhydrique et borique d'une part, et dans les procédés de neutralisation des eaux usées enrichies en sulfate d'autre part.

La fabrication de l'acide fluorhydrique à partir de la fluorine coproduit de l'anhydrite appelée fluoranhydrite qui peut être hydratée pour former du gypse selon le bilan (1.3).



Les fabrications de l'acide borique à partir de *colémanite* $Ca_2B_6O_{11}, 5H_2O$ selon (1.4) ; à partir de *pandermite* $Ca_4B_{10}O_{19}, 7H_2O$ selon (1.5) ou à partir de *ullexite* $Na_2Ca_2B_{10}O_{18}, 16H_2O$ selon (1.6) sont également des procédés de synthèse générant du sulfate de calcium.



Les procédés de neutralisation des eaux résiduelles riches en sulfates se développent de plus en plus à mesure qu'évolue la législation environnementale concernant les eaux usées. Ces procédés interviennent dans de nombreux domaines du fait du large spectre d'utilisation de l'acide sulfurique responsable des fortes teneurs en sulfates des effluents à traiter. On retrouve par exemple ces derniers dans la liste (non exhaustive) suivante :

- l'industrie de fabrication des textiles artificiels ;
- l'industrie de synthèse des colorants et des détergents ;
- l'industrie pétrochimique pour le raffinage du pétrole ;
- l'industrie automobile pour la fabrication des batteries au plomb ;
- l'industrie minière pour le lessivage du minerai ;
- l'industrie métallurgique pour le décapage des métaux ;
- etc.

I.4 Neutralisation des effluents à fortes teneurs en sulfate par précipitation de sulfate de calcium

Dans la mesure où le sulfate est un composé non toxique et non volatil, les dommages qu'il cause à l'environnement ne sont pas directs. [Lens et al, 1998] et [Silva et al, 2002] reportent cependant qu'une forte concentration en sulfate peut déséquilibrer le cycle naturel du soufre et [Ghigliazza et al, 2000] indiquent que l'accumulation de sédiments riches en sulfate dans les lacs, rivières et mers peut conduire à la formation de sulfites dont la toxicité est dommageable à l'environnement.

Les procédés de neutralisation du sulfate sont nombreux. [Tait et al, 2009] précisent néanmoins que parmi les méthodes viables de neutralisation, trois sont majoritairement utilisées : l'échange ionique, la rétention sur membrane sélective et la précipitation de minéraux à base de sulfate. De ces méthodes, la moins onéreuse mais aussi la plus simple d'utilisation dans le cas où l'effluent est fortement pollué est la précipitation.

Les cations métalliques susceptibles de précipiter avec le sulfate et disponibles sous la forme de matériau bon marché ne sont en revanche pas nombreux.

Les candidats potentiels à ce type de procédé sont le baryum, le plomb et le calcium dont l'association avec le sulfate conduit à la formation de minéraux relativement peu solubles dans l'eau (les solubilités dans l'eau pure à 25°C et pression atmosphérique des sulfates de baryum, de plomb et de calcium sont respectivement de 2,66mg.l⁻¹, 38,4mg.l⁻¹ et 694mg.l⁻¹).

Malgré leur faible solubilité par rapport à celle du sulfate de calcium, les sulfates de baryum et de plomb présentent l'inconvénient majeur d'une forte toxicité nécessitant un traitement supplémentaire avant leur mise en décharge. Le choix se porte donc généralement sur le calcium dans la mesure où, même si la solubilité du minéral qu'il forme avec le sulfate est plus élevée que celles des sulfates de baryum et de plomb, il n'en demeure pas moins que sa précipitation avec le sulfate permet tout de même d'atteindre les standards requis pour la neutralisation des eaux usées à forte teneur en élément soufre, mais conduit surtout à la formation de cristaux de gypse exempts de composés toxiques et dont la forme et la taille en font une alternative intéressante au gypse naturel [Benatti et al, 2009]. Les procédés de neutralisation les plus courants ont ainsi recours à la chaux ou – dans une moindre mesure – à la calcite.

Ces procédés ont fait l'objet de nombreuses études jusqu'à nos jours. Celles-ci se focalisent généralement sur quatre problématiques :

- le temps nécessaire pour atteindre une valeur seuil de concentration en sulfate satisfaisant la norme en vigueur imposée au procédé ;
- L'encrassement du dispositif dédié au traitement de l'effluent et la filtrabilité de la suspension de gypse ;
- l'influence de l'ensemencement du mélange par des cristaux de gypse en début de procédé ou par recyclage de la pulpe évacuée du réacteur de cristallisation ;
- l'impact des espèces chimiques présentes dans l'effluent sur la solubilité du sulfate de calcium et sur la durée du processus de neutralisation.

Les résultats sont variables d'une application à l'autre dans la mesure où les espèces chimiques accompagnant le sulfate dans la phase à traiter ne sont pas les mêmes selon que la source de l'effluent est une eau d'exhaure résultant du lessivage de minerai de fer, une eau de décapage issue de procédés de production du zinc ou encore une eau résiduelle chargée en polymères solubles issue de la synthèse de colorants pour textiles.

I.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental retrouvé régulièrement dans la littérature scientifique est un réacteur de cristallisation en continu (voir pour exemple la *figure 1.3*). En entrée de réacteur, un échantillon d'effluent (ou une phase liquide de composition identique) est injecté conjointement à une suspension aqueuse de chaux (ou de calcite). En sortie, une fraction du produit est réinjectée dans le réacteur (ou dans le réservoir contenant la suspension de carbonate/hydroxyde de calcium) tandis que l'autre est recueillie dans un appareil visant à séparer les phases solide et liquide en vue d'analyses.

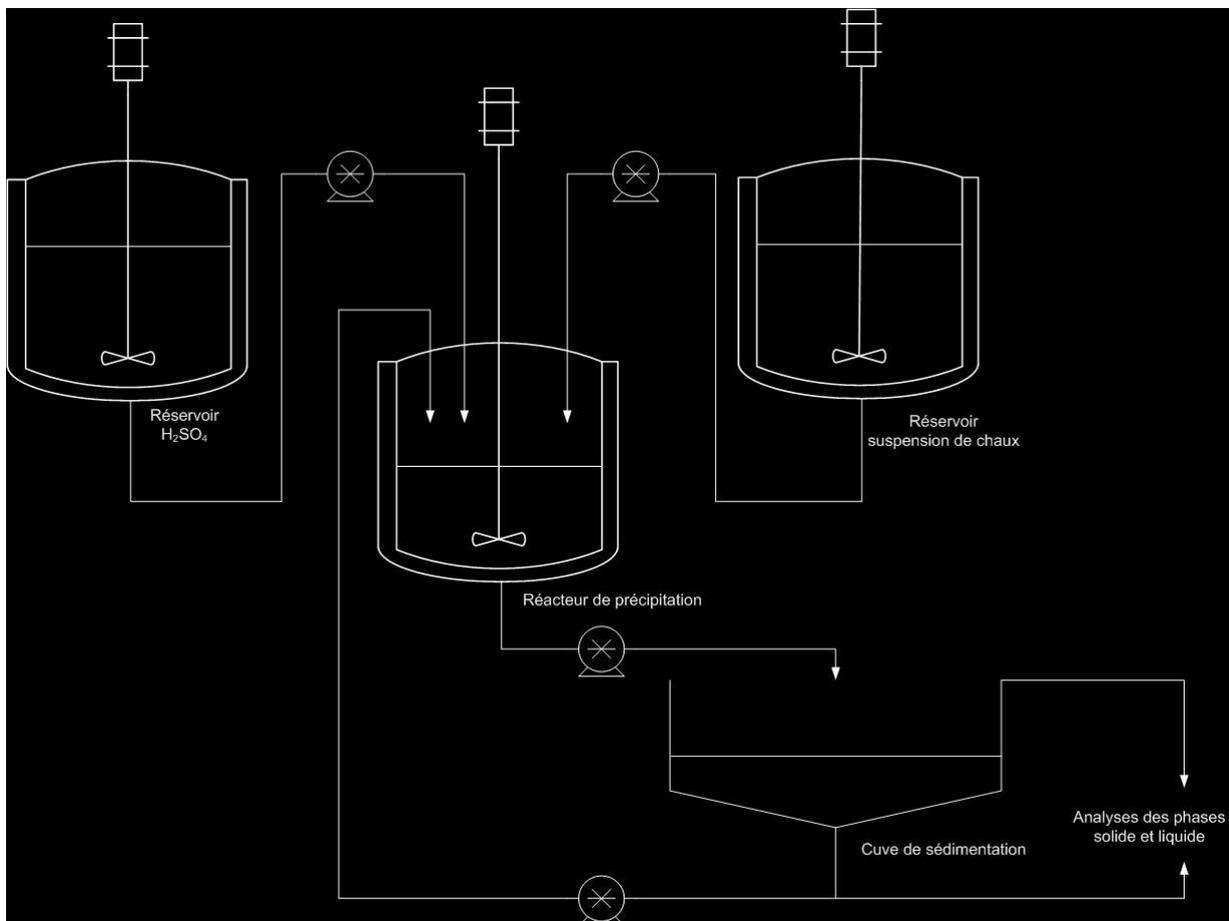


Figure 1.3 : Schéma de principe de réacteur ouvert dédié à la neutralisation d'une solution d'acide sulfurique par une suspension de chaux. D'après [Verbaan et al, 1999]

I.4.2 Influence de la composition chimique de l'effluent à traiter

Les impuretés présentes dans les effluents industriels ont un impact important sur les procédés de neutralisation par précipitation en ce sens qu'elles peuvent :

- modifier les quantités d'agent neutralisant nécessaires à leur traitement en influant sur la solubilité du sulfate de calcium (c'est-à-dire la quantité de ce composé que la phase liquide est susceptible de contenir avant que sa précipitation soit possible d'un point de vue thermodynamique) ;
- modifier la durée du processus de neutralisation.

En comparant par exemple les travaux de [Kabdasli *et al*, 1995] sur des effluents issus de l'industrie textile et ceux de [Geldenhuyts *et al*, 2003] sur des effluents issus de l'industrie minière il est possible de remarquer qu'il faut quatre fois plus de chaux pour abaisser la concentration en sulfate dans le premier cas d'étude que dans le second. La durée du processus de neutralisation observée par [Kabdasli *et al*, 1995] est de surcroît nettement supérieure à celle observée par [Geldenhuyts *et al*, 2003] (dans le premier cas elle atteint plus d'une semaine contre seulement trois heures dans le second).

Cette dernière observation fait apparaître l'impact des impuretés présentes dans l'effluent sur la vitesse des processus régissant la naissance et la croissance des cristaux. Les impuretés/additifs solubles dont l'influence sur les mécanismes de formation du gypse a été étudiée sont listées dans le *tableau 1.3*.

La grande majorité de ces études concerne des inhibiteurs de croissance du fait du contexte de l'étude impliquant généralement un processus industriel où la formation de gypse constitue un problème majeur au niveau de l'encrassement des conduites ou des systèmes de filtration des installations et pour lesquels sa valorisation n'a pas été ou n'est plus envisagée (procédés géothermiques de désalinisation, tours de refroidissement, production de l'acide phosphorique, etc.)

Source	impuretés/additif (teneur)	Accélération/inhibition de croissance cristalline
[Hamdona et Al Hadad, 2008]	Acides aminés (10^{-6}mol.l^{-1})	Inhibiteurs : arginine > acide aspartique > sérine > glycine
[Hamdona et Al Hadad, 2007]	Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} (1.10^{-6} à $12.10^{-6}\text{mol.l}^{-1}$)	Inhibiteurs : Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Mg^{2+}
[Abdel-Aal et al, 2007]	Mélange d'esters de sorbitan (1.5kg.t^{-1} de P_2O_5 produit)	Inhibiteur
[Lioliou et al, 2006]	Acides polyacrylique de différents poids moléculaires (PAA1, PAA2 et PAA3). Mélange d'acide polyacrylique, d'acide polysulfonique et de polystyrène sulfoné (PSA).	Inhibiteurs : PAA1 (2.10^3g.mol^{-1}) > PAA2 (5.10^4g.mol^{-1}) > PSA > PAA3 ($2,4.10^5\text{g.mol}^{-1}$).
[Rashad et al, 2004]	Al^{3+} (1 à 3% en masse) Mg^{2+} (1 à 3% en masse)	Accélérateur Inhibiteur
[De Vreugd et al, 1994]	La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($3.10^{-4}\text{mol.l}^{-1}$)	Inhibiteurs : $\text{La}^{3+} \sim \text{Ce}^{3+} \sim \text{Eu}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
[Hamdona et al, 1993]	Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+} (0,1 à 1% en masse)	Inhibiteurs : $\text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \gg \text{Fe}^{2+}$

Tableau 1.3 : Impuretés et additifs susceptibles d'accélérer/inhiber la croissance du gypse.

1.4.3 Influence de l'ensemencement et du recyclage de la pulpe

Les problèmes des installations dédiées à la neutralisation d'effluents riches en sulfate sont liés à leur encrassement par formation de gypse et peuvent être résolus à l'aide d'inhibiteurs de croissance comme expliqué en section précédente. Cette stratégie possède néanmoins l'inconvénient de rendre impossible la valorisation du gypse précipité en tant qu'alternative à l'utilisation du gypse naturel.

Deux autres possibilités permettent de s'affranchir de ce problème sans pour autant inhiber la formation du gypse. La première consiste à ensemercer le mélange avec des cristaux de gypse et la seconde, viable dans le cadre d'un procédé utilisant un réacteur de précipitation ouvert, consiste à recycler une fraction (voire l'intégralité) de la pulpe.

Ces deux options ont notamment été étudiées par [Adams et Papangelakis, 2000, 2003, 2007] dans le cadre d'une neutralisation en réacteur semi-ouvert par une suspension de calcite.

[Adams et Papangelakis, 2000] ont mis en évidence un abattement d'environ 70% de la vitesse de formation d'écailles de gypse sur les parois de leur dispositif expérimental en ajoutant à la suspension de calcite des cristaux de gypse (caractéristiques non précisées) à une concentration de 10g.l^{-1} de mélange. En portant cette concentration à 50g.l^{-1} de mélange (voir [Adams et Papangelakis, 2003]), les écailles de gypse ont totalement disparu en fin de mélange (i.e. le gypse précipite intégralement dans la solution et non plus sur les parois du réacteur).

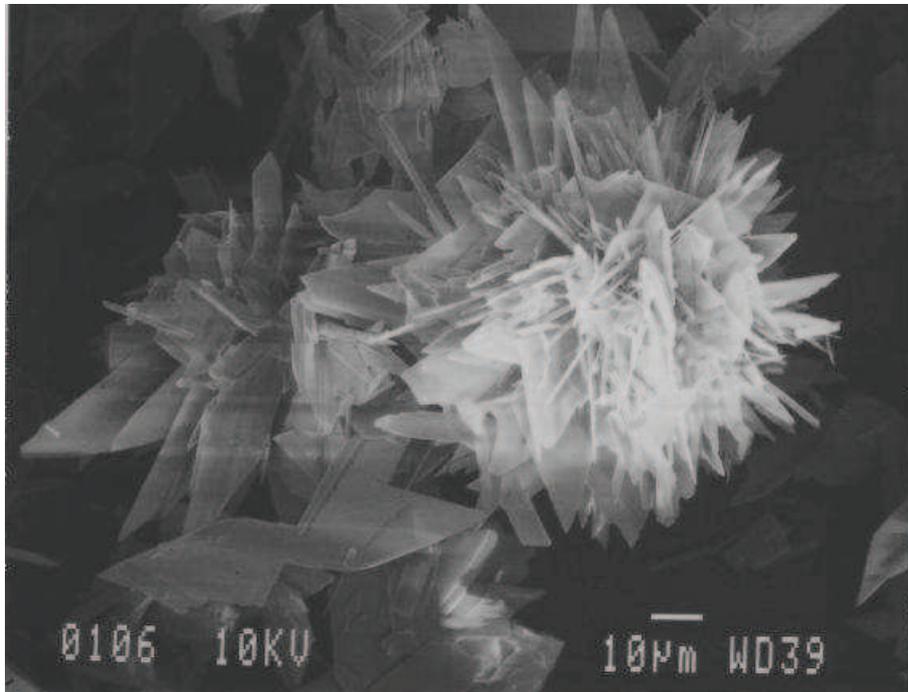


Figure 1.4 : cluster de cristaux de gypse formé au cours d'une expérience de neutralisation à la chaux d'une solution molaire d'acide sulfurique sans ensemencement. Extrait de [Verbaan et al, 1999].

Outre l'ensemencement, [Adams et Papangelakis, 2007] proposent à l'instar de [Verbaan et al, 1999] de recycler toute ou partie de la pulpe. Cette technique possède le double avantage de permettre au gypse de précipiter dans la solution – et non sur les surfaces disponibles en contact avec le mélange – et d'augmenter la densité des cristaux précipités en éliminant du produit les cristaux précipités sous forme de clusters, dont la forme évoquant vaguement une rose des sables est présentée en figure 1.4.

I.4.4 Influence des paramètres physico-chimiques

I.4.4.a Température

[Gominsek *et al*, 2005] ont observé une évolution morphologique avec la température des cristaux de gypse précipités au cours de la neutralisation d'acide sulfurique par une suspension de chaux en réacteur ouvert. Le faciès cristallin observé d'une température de 40°C jusqu'à une température de 60°C est de type tabulaire (la plupart des cristaux sont également maclés) tandis qu'au-delà d'une température de 70°C l'habitus est aciculaire (voir *figure 1.5*). Ils relèvent également une augmentation de la taille des cristaux précipités ainsi qu'un abaissement de la durée nécessaire au processus de neutralisation pour atteindre l'équilibre avec une augmentation de la température. Cette dernière observation sur la durée du processus est corroborée par [Adams *et Papangelakis*, 2003] et [Barton *et Vatanatham*, 1975]. [Adams *et Papangelakis*, 2003] ainsi que [Dutrizac, 2002] indiquent également une augmentation de la solubilité du gypse avec la température.

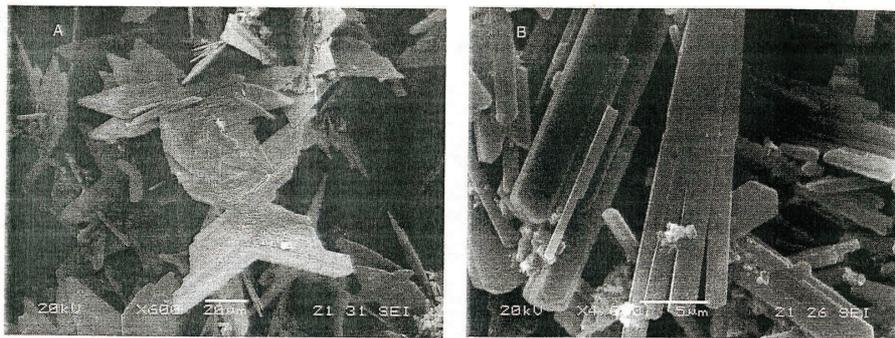


Figure 1.5 : images de microscopie à balayage de cristaux de gypse précipités au cours de la neutralisation d'un effluent 23% massique en sulfate par une suspension de chaux à 100g.l⁻¹ après 15 minutes de mélange à : 60°C (A) et 80°C (B). Extrait de [Gominsek *et al*, 2005].

I.4.4.b concentration en sulfate

[Adams *et Papangelakis*, 2003] ainsi que [Dutrizac, 2002] indiquent qu'une augmentation de la concentration en sulfate dans le mélange induit une augmentation de la solubilité du gypse d'autant plus prononcée que la température est élevée.

[Huminicki et Rimstidt, 2008] notent également dans le cadre d'une neutralisation en réacteur fermé par une suspension de calcite qu'au-delà d'une concentration en sulfate de $0,1\text{mol.kg}^{-1}$ et en-deçà d'un pH de 2 une couche de gypse se forme en surface des grains de calcite et augmente la durée du processus en abaissant la réactivité du carbonate.

1.4.4.c Taille des grains de calcite

Au cours de leur étude du processus de neutralisation d'effluent par une suspension de calcite en réacteur fermé [Barton et Vatanatham, 1975] ont mis en évidence une diminution du temps nécessaire à l'achèvement du processus avec l'abaissement de la taille des particules de calcite. Notamment l'effluent (dont le pH est initialement de 2) neutralisé en trois heures avec une calcite dont les particules ont une taille de l'ordre de $500\mu\text{m}$ l'est en seulement un quart d'heure avec la même calcite mais une taille de particule de l'ordre de $40\mu\text{m}$ (voir *figure 1.6*).

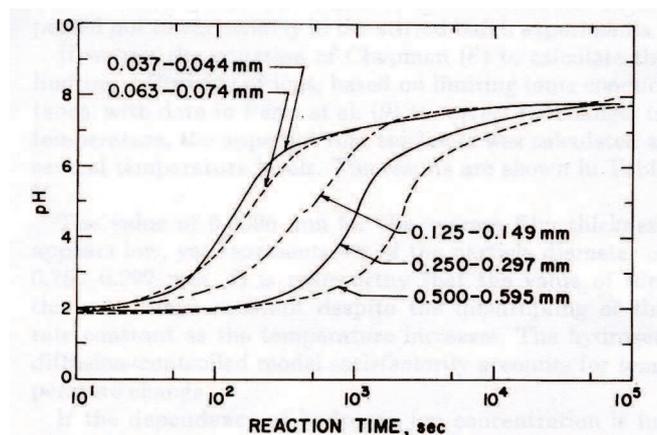


Figure 1.6 : effet de la taille des grains de calcite sur la vitesse de neutralisation d'un effluent riche en sulfate en réacteur fermé. Extrait de [Barton et Vatanatham, 1975].

1.4.4.d Temps de résidence

[Adams et Papangelakis, 2003] ont également étudié l'effet du temps de résidence des cristaux de gypse dans le réacteur de neutralisation et reportent trivialement une diminution de la vitesse de croissance des cristaux et une augmentation du temps nécessaire à la neutralisation de l'effluent lorsque la valeur de ce paramètre augmente.

I.5 Synthèse de la recherche bibliographique

Le traitement d'effluents riches en sulfate a fait l'objet de nombreuses études dans des contextes très variés du fait de l'étendue des champs d'application de l'acide sulfurique. Le procédé le moins coûteux et le plus répandu est la neutralisation de l'effluent par une suspension de chaux ou de calcite conduisant à la formation de gypse comme sous-produit de neutralisation dans un réacteur de précipitation de préférence ouvert. La valorisation de ce minéral comme alternative à l'utilisation de gypse naturel dépend fortement de ses caractéristiques morphologiques et granulométriques. Les paramètres dont l'influence sur ces caractéristiques et sur l'efficacité du procédé est de première importance sont :

- la composition et la concentration de l'effluent ;
- la température à laquelle le procédé de neutralisation est conduit ;
- la taille des particules du solide amené à réagir avec l'effluent ;
- le temps de séjour du solide précipité dans le mélange ;
- l'ensemencement ou le recyclage du solide précipité.

Si les données concernant l'impact de ces divers paramètres sur la qualité du gypse produit et l'efficacité du procédé sont nombreuses dans la littérature spécialisée, peu d'entre elles offrent des données précises concernant l'influence de ces paramètres sur les lois cinétiques (présentées en détail dans le dernier chapitre) gouvernant les processus de naissance et de croissance des cristaux précipités. Les études les plus exhaustives sur cet aspect du processus résident dans les travaux de [Genin *et al*, 2007] et [Barbier *et al*, 2009]. La connaissance de ces lois permettant la prédiction de la forme et la taille des cristaux précipités, connaître leur évolution en fonction des paramètres du procédé pourrait en assurer une meilleure maîtrise.

Un deuxième aspect du problème dont l'étude – peu mentionnée dans la littérature – s'avère intéressante est la formation de la croûte de gypse autours des particules de calcite dans le cas où ce composé est choisi pour neutraliser l'effluent.

Partant de ces considérations, la présente étude se fixe pour objectif de :

1. poser les bases d'un modèle de réaction entre le solide neutralisant (la calcite) et l'effluent (solution d'acide sulfurique) ;
2. connaître l'influence sur le solide produit de la modification des paramètres opératoires évoqués dans la section précédente.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Le dispositif expérimental présenté dans ce chapitre a été conçu dans le cadre de l'exploration d'une réaction de précipitation d'un solide induite par la dissolution d'un autre solide. Pour ce faire, la séquence de mélange est effectuée en ajoutant progressivement une suspension de calcite dans un réacteur contenant une solution d'acide sulfurique. Les objectifs de ce dispositif est d'identifier le(s) mécanisme(s) limitant(s) du processus réactionnel, la texture et la granulométrie du solide formé et l'influence sur le solide produit de la modification de certains paramètres du processus tels que :

- la température ;
- la concentration en acide à neutraliser ;
- la surface réactive du solide neutralisant ;
- la vitesse de mélange des réactifs ;
- l'ensemencement du mélange réactionnel.

II.1 Cahier des charges

L'objectif principal du dispositif est de fournir un corpus de données expérimentales susceptibles d'aider à la compréhension des deux aspects de l'étude. Dans un premier temps sont étudiés les mécanismes de synthèse d'une phase solide précipitée de gypse obtenue par mélange d'une solution d'acide sulfurique concentrée avec une suspension de carbonate de calcium. Dans un second temps est étudiée l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur les caractéristiques granulométrique, morphologique et structurale du solide ainsi précipité.

Ce dispositif doit, pour une bonne conduite de l'étude, prendre en compte différents aspects du procédé.

Aspect thermique. La température étant l'un des paramètres d'étude, sa variation au sein du système chimique doit pouvoir être réglée et ses variations minimisées.

Aspect hydrodynamique. La turbulence n'étant pas l'un des paramètres d'étude, les paramètres hydrodynamiques doivent être connus pour leur valeur initiale et leur variation minimisée autant que faire se peut.

Aspects chimique, morphologique et granulométrique. Le dispositif doit permettre l'utilisation d'outils de caractérisation physico-chimique pour les phases liquides et solides échantillonnés en début, en cours et en fin d'expérience. Il doit également permettre de contrôler certains paramètres physico-chimiques lors de son déroulement.

Plus particulièrement, trois phénomènes majeurs doivent pouvoir être décrits avec la précision la plus grande possible : Le mélange des espèces réactives, la réaction de conversion/dissolution de la calcite en gypse par l'acide sulfurique et la précipitation du gypse à partir de la solution.

II.2 Montage expérimental

II.2.1 Vue d'ensemble

La photo (*figure 2.1*) et le schéma de principe (*figure 2.2*) donnent une vue d'ensemble du dispositif expérimental et font apparaître :

- le réacteur de cristallisation (1) ;
- le réservoir (2) contenant le réactif en suspension aqueuse ajouté au contenu du réacteur ;
- les dispositifs (3) respectifs d'agitation du réacteur et du réservoir ;
- la pompe péristaltique (4) permettant l'acheminement du contenu du réservoir vers le réacteur ;
- le dispositif de régulation en température (5) du réacteur et du réservoir ;
- le dispositif de régulation de l'atmosphère (6) au dessus du mélange réactionnel au sein du réacteur ;
- Le dispositif de condensation des vapeurs issues du réacteur (7) ;
- le dispositif de prélèvement de mélange réactionnel dans le réacteur (8) ;
- l'instrumentation en ligne du réacteur (9) ;
- le dispositif d'acquisition (10) et de monitoring des paramètres mesurés en ligne (11).

Ces éléments sont détaillés dans les sections qui suivent.

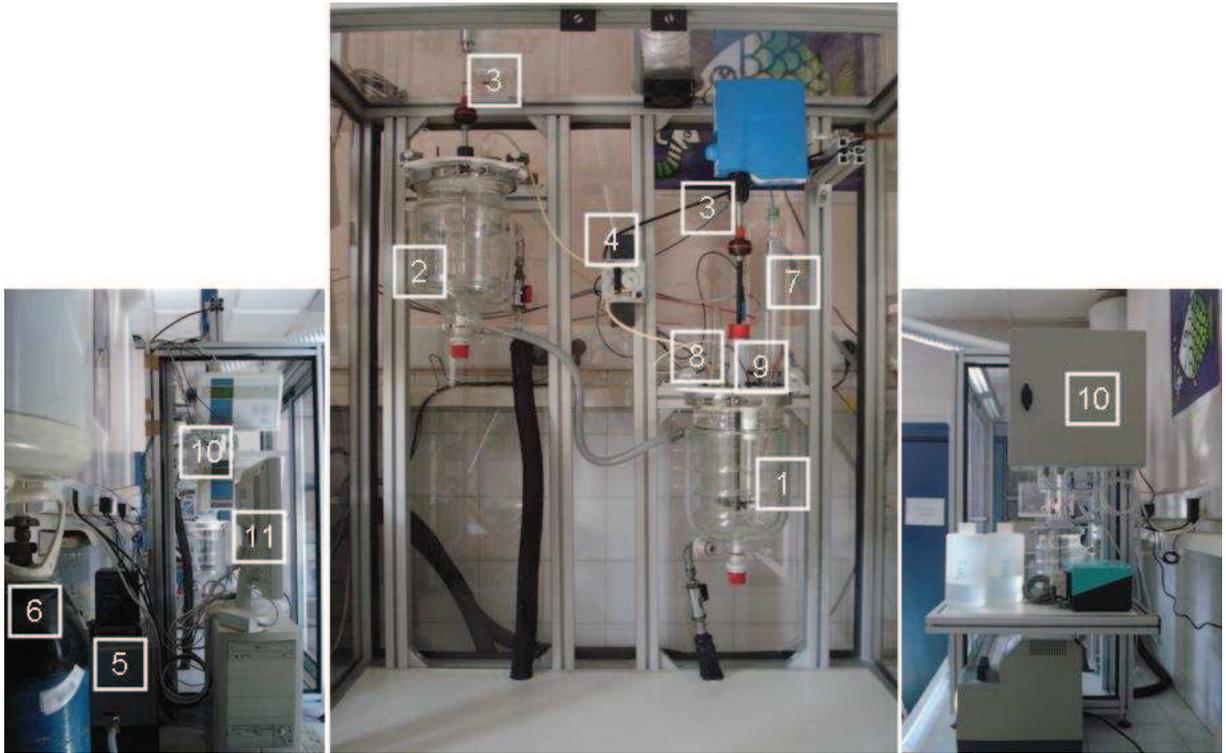


Figure 2.1 : vue d'ensemble du montage expérimental.

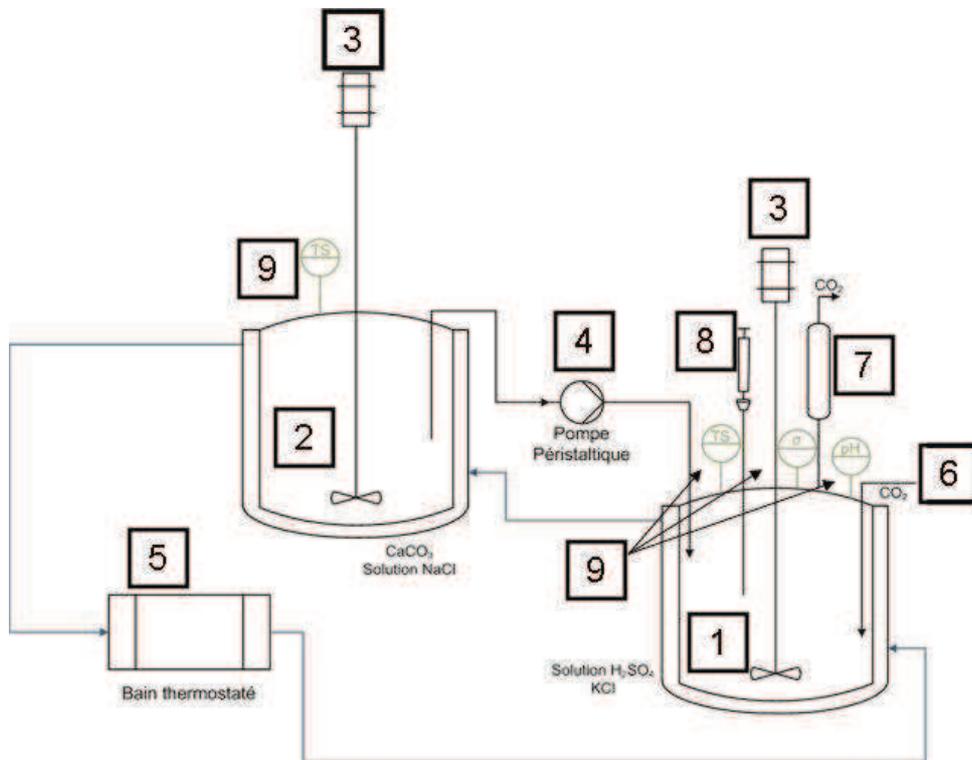


Figure 2.2 : schéma de principe du montage expérimental.

II.2.2 Réacteur

Le réacteur est un récipient en verre d'une capacité de trois litres et demi. Il est muni d'une double enveloppe permettant le passage d'un fluide caloporteur. Celle-ci contient un serpentin permettant d'uniformiser et d'accélérer l'écoulement de ce fluide pour une meilleure efficacité de la régulation en température.

Le couvercle en PTFE est fixé au bâti pour une plus grande facilité de montage/démontage du réacteur au cours des opérations d'expérimentation et de maintenance.

Il est usiné de manière à permettre sa fixation avec le réacteur au moyen d'un collier de fermeture et permet le passage et le maintien des éléments suivants :

- l'agitateur mécanique permettant le maintien en suspension du solide formé dans le mélange réactionnel ;
- la sonde d'acquisition du pH ;
- la sonde d'acquisition de la conductivité ;
- la sonde d'acquisition de la température ;
- la sonde de mesure externe du dispositif de régulation en température ;
- le tube de prélèvement ;
- le flexible connecté en amont à une bombonne de gaz permettant la régulation de l'atmosphère au dessus du mélange réactionnel ;
- le condenseur permettant d'éviter la formation de vapeurs acides et muni en aval d'un flexible permettant l'évacuation des gaz ;
- quatre contre-pales en verre, espacées de 90°, permettant d'éviter la formation de vortex au cours de l'agitation.

II.2.3 Réservoir

Le réservoir est un récipient en verre d'une capacité de trois litres. Il est également muni d'une double enveloppe et celle-ci contient également un serpentin permettant d'uniformiser et d'accélérer l'écoulement du fluide. Son couvercle en PTFE est lui aussi fixé au bâti pour les mêmes raisons de facilités d'utilisation et de nettoyage. Comme le couvercle du réacteur, il est usiné de manière à permettre sa fixation avec le réacteur au moyen d'un collier de fermeture et à permettre le passage et le maintien des éléments suivant :

- l'agitateur mécanique assurant la mise et le maintien en suspension de la calcite pulvérulente ;
- quatre contre-pales en inox, espacées de 90°, permettant d'éviter la formation de vortex au cours de l'agitation ;
- le thermocouple permettant le contrôle de la température dans le réservoir ;
- le tube permettant le prélèvement de suspension.

II.2.4 Alimentation du réacteur

L'acheminement du contenu du réservoir est assuré par un tube flexible en néoprène de section interne 1,6mm via une pompe péristaltique Watson-Marlow Sci-Q 400. La vitesse de rotation de la tête de pompe combinée à la section du tube permet d'assurer une plage de débit de fluide s'étendant de 1 à 10ml.min⁻¹ avec une précision de 0,1ml.min⁻¹.

II.2.5 Régulation de température

La régulation de température est assurée dans le réacteur et le réservoir par un cryo-polystat d'une capacité de 4,5l (hors circuit externe) équipé d'un boîtier de réglage de la température de consigne. La gamme de températures étudiée ne s'étendant pas au-delà de 60°C, le fluide caloporteur choisi pour l'étude est l'eau. Celle-ci est transportée dans un circuit sériel polystat – réservoir – réacteur par des tubes flexibles isolés thermiquement afin d'éviter toute déperdition de chaleur.

II.2.6 Mesures en ligne et contrôle des appareillages

Le dispositif expérimental est équipé d'un ensemble de boîtiers électroniques interconnectés permettant d'une part l'acquisition des données collectées par les sondes de pH, de conductivité et de température et permettant d'autre part d'asservir le polystat, la pompe péristaltique et les multimètres servant au traitement des signaux électriques émis par les sondes. L'interface homme/machine est réalisée sous le logiciel *Labview* et se présente sous l'aspect d'une fenêtre appelée « face avant » dont l'aspect général est présenté sur la *figure 2.3* ; l'évolution des grandeurs mesurées est reportée sur des graphes déroulants et les réglages des appareils (débit d'alimentation, consigne de température, fréquence d'acquisition des valeurs mesurées en ligne) sont indiqués dans des afficheurs.

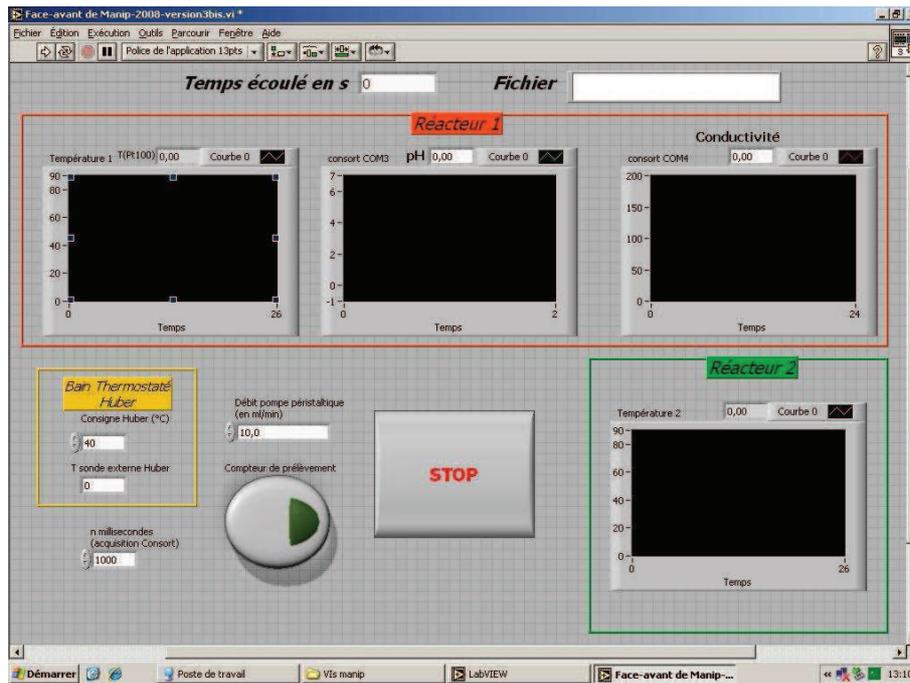


Figure 3.3 : Face avant de l'interface homme/machine.

II.3 Produits utilisés

Le *tableau 2.1* contient la liste des matériaux élémentaires à partir desquels ont été réalisés les solutions et suspensions utilisés pour les expériences.

Nom du produit	Désignation	Etat du produit	Informations sur le produit
Dioxyde de carbone	CO ₂	Gazeux	-
Eau ultra pure	H ₂ O	Liquide	Résistivité égale à 18,2MΩ
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Liquide	Concentration à 95 – 97%
Chlorure de potassium	KCl	Solide en poudre	-
Chlorure de sodium	NaCl	Solide en poudre	-
Calcite Mickhart 65	CaCO ₃	Solide en poudre	Cf. Annexe A

Tableau 2.1: liste des produits utilisés au cours des expériences.

II.3.1 Dans le réacteur

Le réacteur contient initialement une solution concentrée d'acide sulfurique et les éléments traceurs potassium (K) et chlore (Cl). Pour une meilleure reproductibilité de la composition en acide sulfurique et en éléments traceurs d'une expérience à l'autre, chaque solution est obtenue par dilution d'une même solution mère préparée à partir d'eau ultra-pure, d'acide sulfurique et de chlorure de potassium (KCl).

II.3.2 Dans le réservoir

Le réservoir contient initialement une suspension faiblement concentrée (i.e. de fraction volumique en solide supérieure à 0,5%) de calcite (CaCO_3) dans une solution aqueuse contenant les éléments traceurs Na et Cl. Comme précédemment et pour les mêmes raisons de reproductibilité, chaque solution aqueuse est obtenue par dilution d'une même solution mère préparée à partir d'eau ultra-pure et de chlorure de sodium (NaCl).

II.3.3 Solution témoin

Pour détecter des erreurs occasionnelles liées à l'étalonnage et/ou à la dérive des appareils d'analyse chimique des échantillons liquides, une solution témoin de composition invariable est préparée en grande quantité et utilisée comme témoin dans toutes les séries d'analyse. Elle contient les éléments sodium (Na), magnésium (Mg), chlore (Cl), potassium (K), calcium (Ca), Strontium (Sr) et soufre (S) sous forme de sulfate (SO_4).

II.4 Protocoles expérimentaux

II.4.1 Préparation des solides

La calcite, dont la distribution granulométrique initiale est présentée en *annexe* (référence annexe), est segmentée en classes de tailles par tamisage à sec sur table vibrante pour un tri grossier préliminaire ; puis par tamisage en voie humide afin d'éliminer les agglomérats de particules. Les tamisages sont effectués sur les tamis d'ouverture de maille 125 μ m, 80 μ m, 63 μ m et 40 μ m. Les particules de taille inférieure à 40 μ m sont séparées par un système d'élutriation composé d'amont en aval :

- d'un bidon de grande capacité contenant de l'eau ultra pure et un dispersant ;
- d'un tube en néoprène de section interne 8mm permettant d'acheminer l'eau du bidon à la colonne d'élutriation via une pompe péristaltique ;
- d'un tube en plexiglas constituant la colonne d'élutriation et équipé à sa base (en amont) d'une grille en inox de maillage fin permettant un écoulement uniforme sur toute la section du tube et d'un filtre d'ouverture de pore 0,5 μ m évitant le passage de la calcite dans les parties en amont de colonne ;
- d'un bac de décantation dédié à la fraction granulométrique de la calcite évacuée de la colonne.

Les chlorures de sodium et de potassium sont conservés à l'étuve à 60°C de manière à éviter qu'ils s'hydratent et faussent les calculs de concentration en traceurs chimiques.

II.4.2 Préparation des solutions

Les solutions utilisées dans le réacteur, le réservoir et pour la synthèse d'échantillons témoins sont obtenues par dilution de solutions mères. Ces solutions mères sont stockées dans des flacons de capacité 2l. Les quantités sont choisies de sorte que les quantités d'acide sulfurique et de calcite soient sensiblement égales mais que l'acide soit en léger excès et de manière à ce que les concentrations en sels dissous soient clairement détectables en analyse chimique mais sans pour autant augmenter la force ionique de la phase aqueuse du mélange de manière exagérée.

Solution mère SM1. Cette solution mère est destinée à la préparation de la solution d'acide sulfurique. Elle est préparée de sorte qu'une fraction destinée à être diluée pour une expérience contienne une demi-mole d'acide sulfurique et que cette fraction, après dilution porte la concentration des traceurs K et Cl à 10^{-2}mol.l^{-1} . Du fait du caractère fortement exothermique des réactions entre l'acide sulfurique et l'eau d'une part, et entre l'acide sulfurique et les sels alcalins d'autre part, la séquence d'introduction des divers composés est systématiquement la même et est effectuée sur une balance adéquate dans un flacon préalablement taré. Les différentes substances utilisées sont quant à elles préalablement pesées sur des balances de précision. La séquence est la suivante :

1. introduction d'environ 1200g d'eau ultra-pure ;
2. introduction de 11,19g de chlorure de potassium en poudre ;
3. agitation jusqu'à dissolution complète du sel ;
4. introduction de 515,4g de solution d'acide sulfurique à 95-97% ;
5. agitation jusqu'à homogénéisation de la solution ;
6. rinçage à l'eau ultra-pure des récipients de pesée du sel et de l'acide ;
7. ajout des eaux de rinçage et complément à 2000g avec de l'eau ultra-pure.

Solution mère SM2. Cette solution mère est destinée à la préparation de la solution aqueuse qui constituera la phase continue de la suspension de calcite. Elle est préparée de manière à ce qu'une fraction destinée à être diluée pour une expérience porte, après dilution, la concentration en éléments traceurs Na et Cl à 10^{-2}mol.l^{-1} . Les concentrations en traceur Cl sont délibérément identiques dans les deux solutions filles de sorte que l'apport du chlore issu du réservoir compense la dilution du chlore dans le réacteur. De même que précédemment, la séquence d'introduction des divers composés est systématiquement la même et est effectuée sur une balance adéquate dans un flacon préalablement taré. Les différentes substances utilisées sont quant à elles préalablement pesées sur des balances de précision. La séquence est la suivante :

1. introduction d'environ 1500g d'eau ultra-pure ;
2. introduction de 23,4g de chlorure de sodium en poudre ;
3. agitation jusqu'à dissolution complète du sel ;
4. rinçage à l'eau ultra-pure du récipient de pesée du sel ;
5. ajout de l'eau de rinçage et complément à 2000g avec de l'eau ultra-pure.

Solution mère CTRL. Cette solution mère est destinée à la préparation d'échantillons témoins permettant de détecter des erreurs dues à l'étalonnage et à la dérive des appareils d'analyse chimique. Elle contient toutes les espèces aqueuses dont on souhaite déterminer la teneur pour l'établissement des profils de concentration. Les quantités sont choisies dans le but d'obtenir au sein des échantillons témoins, après dilution de la solution mère, des concentrations en espèces impliquées dans les divers actes chimiques du processus du même ordre de grandeur que celles de ces mêmes espèces relevées au cours des expériences.

De même que pour la préparation des solutions mères SM1 et SM2, la séquence d'introduction des divers composés est systématiquement la même et est effectuée sur une balance adéquate dans un flacon préalablement taré. Les différentes substances utilisées sont quant à elles préalablement pesées sur des balances de précision. La séquence est la suivante :

1. introduction d'environ 1500g d'eau ultra-pure ;
2. introduction de 1g de chlorure de sodium en poudre ;
3. introduction de 1g de chlorure de potassium en poudre ;
4. agitation jusqu'à dissolution complète des sels ;
5. introduction de 15g d'acide sulfurique analytique ;
6. introduction de 0,5g de calcite (voir *Annexe A*) ;
7. agitation jusqu'à dissolution complète de la calcite ;
8. rinçage à l'eau ultra-pure des divers récipients de pesée ;
9. ajout des eaux de rinçage et complément à 2000g avec de l'eau ultra-pure.

II.4.3 Mise en fonction du dispositif expérimental

La préparation du dispositif expérimental est systématiquement conduite de manière identique pour chaque expérience et obéit à la séquence suivante :

1. Le réacteur muni de sa vanne de fond en position fermée est placé sur un socle servant à assurer son maintien sur la balance de précision. L'ensemble est taré puis, une masse d'environ 1200g d'eau ultra pure y est introduite.
2. Une masse de 200g de solution mère SM1 est introduite dans un bécher de capacité 250ml préalablement taré sur une balance de précision.
3. Le contenu du bécher est introduit dans le réacteur.
4. Afin de s'assurer que toute la matière réactive à bien été introduite dans le réacteur, le bécher est ensuite rincé à l'eau ultra-pure et cette eau de rinçage également introduite dans le réacteur.
5. La solution dans le réacteur est complétée à l'eau ultra-pure jusqu'à 1500g.

6. Le réacteur est fixé sur son couvercle et maintenu en position par un collier de serrage puis mis sous agitation.
7. Le réservoir, muni de sa vanne de fond en position fermée, est à son tour placé sur le socle et le tout sur la balance de précision. L'ensemble est taré puis, une masse d'environ 1500g d'eau ultra pure y est introduite.
8. Une masse de 200g de solution mère SM2 est introduite dans un bécher de capacité 250ml préalablement taré sur une balance de précision.
9. Le contenu du bécher est introduit dans le réservoir.
10. Afin de s'assurer que toute la matière réactive à bien été introduite dans le réservoir, le bécher est ensuite rincé à l'eau ultra-pure et cette eau de rinçage également introduite dans le réservoir.
11. La solution dans le réservoir est complétée à l'eau ultra-pure jusqu'à 2000g.
12. Une masse de 68g de calcite de distribution granulométrique désirée est pesée sur une balance de précision est introduite dans le réservoir.
13. Le réservoir est fixé sur son couvercle et maintenu en position par un collier de serrage puis mis sous agitation.
14. Les différents éléments du circuit de régulation thermique du réacteur et du réservoir sont montés et le polystat mis en service.
15. Les appareils d'asservissement du polystat et de la pompe et les appareils de mesure et d'enregistrement des valeurs de température, de pH et de conductivité sont mis en service. La consigne de température et le débit de distribution de la pompe péristaltique sont réglés aux valeurs désirées.
16. La solution contenue dans le réacteur est saturée en dioxyde de carbone par bullage 15 minutes avant la mise en marche de la pompe.
17. Une fois la température de consigne atteinte, la pompe est mise en marche et les modules d'enregistrement et le chronomètre sont activés.

II.4.4 Déroulement, interruption et équilibrage

Lorsque le remplissage du réacteur est terminé – soit quand la neutralisation est quasiment terminée – la pompe est arrêtée. L'agitation du mélange est maintenue pendant une durée de 3 heures, de sorte que l'équilibre thermodynamique entre le précipité et la solution soit atteint. En vue d'obtenir la courbe de solubilité du gypse propre à chaque jeu de conditions expérimentales, une série de 4 à 6 ajouts d'une masse d'environ 15g d'acide sulfurique 95-97% est effectuée. Un échantillon du mélange est prélevé avant cette série d'ajouts et entre chaque ajout d'acide sulfurique concentré.

Le polystat et le débit gazeux sont ensuite arrêtés. Le réacteur est vidangé et son contenu versé dans un container dédié au stockage des produits acides. Le réservoir est lui aussi vidangé et son contenu séparé par sédimentation. Le liquide est versé dans l'évier et le solide lavé à l'éthanol puis étuvé à 60°C pendant au moins 24h en vue d'être recyclé. Les sondes, hélices d'agitation et contre-pales sont abondamment rincées à l'eau ultra-pure. Le circuit de régulation thermique est vidangé puis démonté et les appareils d'asservissement, de mesure et d'enregistrement sont mis hors-service. Les seringues de prélèvement ainsi que le réacteur et le réservoir sont lavés avec soin à l'eau courante combinée avec un détergent alcalin, puis à l'eau courante combinée à un détergent acide et enfin rincée à une température de 75°C à l'eau ultra-pure dans un lave-verrerie.

II.4.5 Echantillonnage

En tout, pour chaque expérience, une vingtaine de prélèvements sont effectués au cours du mélange (selon la nature de l'expérience) à des taux d'avancement du mélange définis dans le *tableau 2.2* ci-dessous.

Taux de remplissage (%)	0	3	7	10	13	17	20	23	27
Taux de remplissage (%)	33	37	40	43	47	50	53	60	80

Tableau 2.2 : taux d'avancement du mélange correspondant aux prélèvements d'échantillons.

Le protocole opératoire pour le prélèvement d'une fraction de mélange réactionnel, la séparation solide liquide et la dilution de la fraction liquide est systématiquement la suivante :

1. l'échantillon est prélevé à l'instant désiré par un ensemble {canne – vanne – seringue} ;
2. le prélèvement est signalé sur le logiciel de gestion du dispositif par un click sur le bouton « compteur de prélèvement » ;
3. la vanne est fermée après qu'un volume d'environ 5ml a été prélevé puis l'ensemble {seringue – vanne} est déconnecté du capillaire ;
4. la seringue de prélèvement est connectée à une cartouche en PTFE munie d'une membrane filtrante en polycarbonate d'une ouverture de pore de 0,5 μ m ;
5. le contenu de la seringue est filtré à travers la membrane (ouverture de pore de 0,45 μ m) au dessus d'un tube à échantillon de capacité 50ml préalablement taré sur une balance de précision ;
6. la masse de filtrat est consignée dans un tableau ;

7. le filtrat est complété à environ exactement 50,00g par de l'eau ultra-pure ;
8. la masse de l'échantillon liquide dilué est consignée dans un tableau ;
9. une masse d'environ exactement 5,00g de cet échantillon dilué est prélevée à l'aide d'une pipette automatique et introduite dans un nouveau tube à échantillon de 50ml préalablement taré ;
10. la masse d'échantillon dilué prélevée est consignée dans un tableau ;
11. ce prélèvement est complété à environ exactement 50,00g par de l'eau ultra-pure ;
12. la masse de l'échantillon est une nouvelle fois consignée dans un tableau ;
13. la seringue de prélèvement est déconnectée de la cartouche filtrante et remplacée par une seringue contenant 5ml d'éthanol à 96% ;
14. le contenu de cette seringue est percolé à travers le solide retenu par la membrane au dessus d'un bécher poubelle ;
15. la membrane et le solide rincé sont extraits de la cartouche et stockés dans un conteneur approprié.

II.5 Analyses

II.5.1 Analyse de la phase liquide

La méthode utilisée pour l'analyse des échantillons liquides est l'ICP-AES. Cette méthode d'analyse présente pour avantages la possibilité d'analyser un grand nombre d'échantillons en un temps très court et permet l'accès aux concentrations d'un grand nombre d'éléments avec une très bonne précision (le seuil de détection se situe autour de la dizaine de ppb selon l'élément et la raie d'émission considérés). Ses inconvénients sont que le plasma servant à l'atomisation des éléments génère une dérive au cours du temps qui justifie l'emploi d'un témoin repassé tous les cinq échantillons au cours d'une même série.

II.5.2 Analyse de la phase solide

Trois aspects du solide cristallin sont étudiés au cours de ces analyses : sa nature, sa distribution granulométrique et sa forme. Les méthodes utilisées pour l'analyse des échantillons solides sont :

- La diffraction de rayons X ;
- La granulométrie laser en voie liquide ;
- Le comptage de particules ;
- La microscopie électronique à balayage ;

La diffraction de rayons X est utilisée sur la fraction solide prélevée après que l'équilibre thermodynamique est atteint dans le réacteur et permet de s'assurer que le gypse est la seule phase solide présente une fois cet équilibre atteint.

Pour l'étude des distributions granulométriques, deux méthodes sont utilisées : l'analyse par diffraction laser d'échantillons mis en suspension dans une phase liquide et le comptage de particules par un appareil Coulter counter. Le comptage de particules possède sur la granulométrie laser l'avantage d'être plus précis lorsque le solide possède des dimensions caractéristiques s'écartant de celles de la sphère, ainsi que celui de nécessiter des quantités de solide moins importantes pour l'analyse. Néanmoins, il possède les inconvénients d'une mise en œuvre plus lourde mais surtout de ne pas permettre l'analyse de particules d'envergure inférieure à 10 μ m selon le tube utilisé (voir descriptif de l'appareil de mesure en annexe). De ce fait, la granulométrie laser en voie liquide est utilisée sur la fraction solide prélevée après que l'équilibre thermodynamique est atteint dans le réacteur afin de connaître les distributions granulométriques en nombre et en volume de la poudre solide synthétisée par précipitation. Le comptage de particules est quant à lui utilisé pour l'étude de l'évolution des distributions granulométriques en nombre et en volume du solide en cours de mélange, lorsque les quantités de solide prélevées sont faibles.

Enfin, la microscopie électronique à balayage est dédiée à l'étude morphologique du solide à différents états d'avancement du mélange. Les images acquises par le logiciel de traitement visent à apporter une information sur l'aspect général de la population cristalline ; à savoir le type(s) de faciès cristallin(s) et l'ordre de grandeur de la dimension caractéristique des cristaux. Elles permettent également la description précise d'un cristal représentatif de l'ensemble de la population quant à son état de surface s'il s'agit d'un monocristal, ou à l'agencement des cristaux entre eux s'il s'agit d'un assemblage compact de cristaux.

Chapitre III : Etude expérimentale

Le matériel et les méthodes utilisés pour la description du procédé ont été exposés au chapitre précédent. Le présent chapitre a pour objet la description du corpus de données expérimentales issu des analyses des fractions liquides et solides des échantillons prélevés en cours d'expérience.

Il s'ouvre avec la présentation préliminaire de la méthodologie de traitement des résultats d'analyse des échantillons. Il se poursuit avec l'étude paramétrique du procédé pour laquelle les résultats relatifs à l'expérience standard sont décrits de manière détaillée puis servent de base à l'analyse comparative de l'impact de chaque paramètre opératoire sur la cinétique des processus chimiques impliqués dans le procédé ainsi que sur les caractéristiques géométriques du produit de synthèse. Les paramètres opératoires en question sont :

1. la saturation de la phase liquide du mélange en dioxyde de carbone dissous ;
2. la température du mélange ;
3. la teneur initiale du mélange en acide sulfurique ;
4. la taille des particules de calcite injectées dans le mélange ;
5. le débit d'alimentation du mélange en suspension de calcite ;
6. l'ensemencement du mélange par des cristaux de gypse.

Ce chapitre se termine par les conclusions sur l'étude paramétrique en vue de la modélisation des lois cinétiques régissant le comportement du système chimique étudié et déterminant les caractéristiques géométriques du solide produit.

III.1 Présentation des résultats d'analyse

Quatre aspects du procédé expérimental sont à prendre en compte dans la description phénoménologique de l'évolution du système chimique au sein du réacteur :

1. Le mélange de la suspension de calcite et de la solution d'acide sulfurique dans le réacteur de précipitation ;
2. la libération du calcium contenu dans la calcite ;
3. la neutralisation de l'acide sulfurique tenant lieu d'avancement de réaction ;
4. la formation du gypse sous diverses formes dans le mélange.

III.1.1 Analyse des fractions liquides

Mesures de la masse de sodium en phase liquide.

Le sodium est présent en concentration connue sous la forme d'un sel de chlore dans de la suspension de calcite (cf. chapitre précédent). La masse de cet élément présent dans la phase liquide du mélange permet ainsi de connaître le volume de suspension ajouté dans le réacteur. Son profil temporel est comparé au profil théoriquement attendu pour une variation de volume induite par une vitesse d'alimentation en suspension de $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de calculer des écarts entre les débits expérimental et théorique.

Mesures de la masse de magnésium en phase liquide.

Le magnésium est présent dans la calcite à l'état de traces et n'est pas incorporé dans le gypse. La masse de cet élément présent dans la phase liquide du mélange permet de connaître la masse instantanée de calcite dissoute dans le mélange. La masse du magnésium présent en solution à l'équilibre avec le gypse permet de calculer la quantité totale de calcite délivrée en fin de mélange.

Mesures de la quantité de sulfate en phase liquide.

Le sulfate est présent dans la phase liquide et dans le gypse. La quantité de sulfate restant en solution dans le mélange donne ainsi accès à la quantité de gypse formé au cours de chaque expérience. Le profil temporel de la quantité de sulfate en solution est présenté conjointement à celui de la quantité de calcite consommée afin de mettre en évidence l'avancement de la réaction de neutralisation.

Mesures de la quantité de calcium en phase liquide.

Le calcium apparaît en phase liquide par dissolution de la calcite et en disparaît par formation du gypse. L'évolution de la quantité de cet élément en solution est donc une source d'information précieuse sur le déroulement de ces deux réactions au cours du mélange.

Suivi de l'avancement de la réaction.

Afin de rendre compte de l'avancement de la réaction, un diagramme représentant respectivement en abscisse et en ordonnée les quantités totales de sulfate et de calcium présentes en phase liquide au cours du mélange, est établi pour chaque expérience. A celui-ci est superposé un second diagramme représentant respectivement en abscisse et en ordonnée les masses totales de sulfate et de calcium présentes en phase liquide en conditions d'équilibre de cette phase avec le gypse déterminée expérimentalement. Sur ce diagramme, l'axe des abscisses figurant la masse totale de sulfate en phase liquide est volontairement orienté de sorte que cette masse soit décroissante de la gauche vers la droite. Cette orientation a pour but, dans la mesure où la masse de sulfate décroît au cours du temps, de figurer de manière implicite l'avancement du temps expérimental.

Cette représentation d'écart à l'équilibre par comparaisons de grandeurs extensives n'est pas habituelle. Elle est néanmoins adoptée dans ce chapitre afin de conserver une représentation en quantités de matière des espèces calcium et sulfate pour le suivi de l'avancement tout en indiquant la valeur de ces quantités si le système était à l'équilibre.

III.1.2 Analyse des fractions solides

Mesures de distributions en taille.

Les distributions granulométriques déterminées par comptage de particules sont exposées sur un diagramme représentant en abscisse le diamètre d'une sphère de volume équivalent et en ordonnée le pourcentage volumique des particules de diamètre correspondant.

Les distributions granulométriques déterminées par granulométrie laser en voie liquide sont exposées sur un diagramme représentant en abscisse le diamètre d'une sphère de surface projetée équivalente et en ordonnée le pourcentage volumique des particules de diamètre correspondant.

Imagerie en microscopie électronique.

La forme des cristaux de gypse formés au cours des expériences est présentée sur des images de microscopie électronique à balayage représentant pour chaque échantillon une vue d'ensemble du produit et une vue détaillée des objets jugés représentatifs de celui-ci.

III.2 Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques du procédé

Afin de faciliter la lecture des commentaires, les expériences relatives à l'étude paramétrique sont désignées suivant la nomenclature précisée dans le *tableau 3.1*.

Paramètre d'étude	Valeur du paramètre	Désignation
Saturation en dioxyde de carbone	$[\text{CO}_2(\text{aq})] = C_{\text{sat}}$	A
	$[\text{CO}_2(\text{aq})]$ libre	B
Température	$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$	C
	$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$	A
	$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$	D
Concentration initiale en acide sulfurique	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,60\text{ mol.kg}^{-1}$	E
	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,30\text{ mol.kg}^{-1}$	A
	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,15\text{ mol.kg}^{-1}$	F
Fraction granulométrique de calcite	$d_{50} = 55\mu\text{m}$	A
	$d_{50} = 35\mu\text{m}$	G
	$d_{50} = 25\mu\text{m}$	H
Débit d'alimentation en suspension	$Q = 10\text{ml.min}^{-1}$	A
	$Q = 5,0\text{ml.min}^{-1}$	I
	$Q = 2,5\text{ml.min}^{-1}$	J
Ensemencement	Pas d'arrêt d'alimentation	A
	Arrêt après 25min de mélange	K
	Arrêt après 45min de mélange	L

Tableau 3.1 : Désignation des expériences effectuées dans le cadre de l'étude paramétrique.

III.2.1 Expérience standard

L'expérience standard sert de pivot à l'ensemble de l'étude paramétrique en ce sens que ses résultats sont confrontés à ceux de chaque expérience pour laquelle un paramètre opératoire fait l'objet d'une modification en vue d'étudier son influence sur le déroulement du procédé et les caractéristiques géométriques du gypse synthétisé. Elle est conduite de la manière suivante :

- la phase liquide est initialement saturée en dioxyde de carbone dissous – la pression partielle de ce gaz étant ainsi fixée à 1 bar – afin de rendre la teneur en ce composé stable et connue tout au long de l’expérience ;
- la température est fixée à 40 °C, température à laquelle la solubilité du gypse est maximale et permet la formation du gypse en un temps raisonnablement court ;
- la concentration initiale en acide sulfurique est de 0,3 moles par kg d’eau ;
- la taille des particules de calcite en suspension est calibrée entre 40 et 63 μ m ;
- le débit d’alimentation est fixé à 10 ml de suspension par minute ;
- la solution d’acide sulfurique et la suspension de calcite ne sont pas ensemencées par des cristaux de gypse.

III.2.1.a Analyse de la phase liquide

Le profil temporel relatif à l’expérience **A** de la masse totale de sodium accumulée en phase liquide est présenté sur la *figure 3.1*.

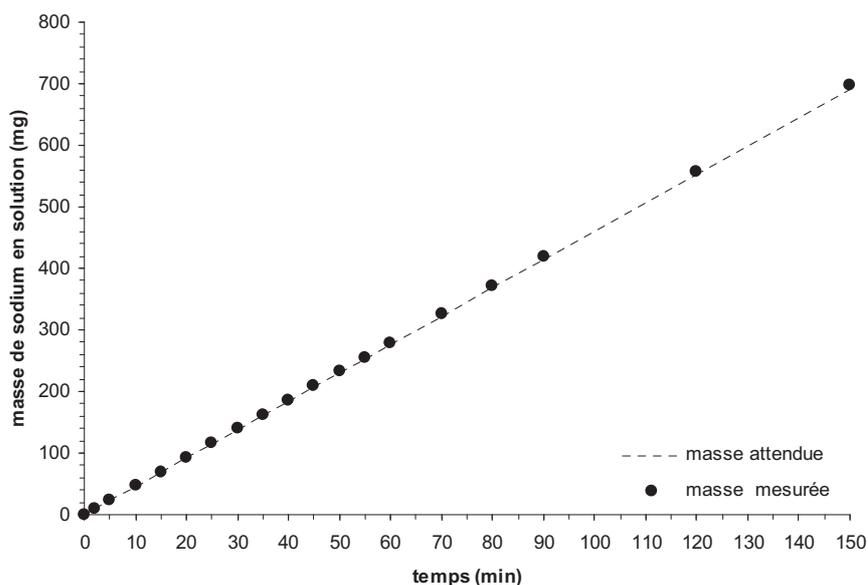


Figure 3.1 : Profils théorique et expérimental de la masse de sodium mesurée (expérience A).

L’accumulation dans le mélange de la masse de sodium provenant du réservoir de suspension est linéaire. Cette masse est très légèrement supérieure à la masse théorique attendue avec une erreur relative constante de 1%. Cette différence permet d’estimer le débit réel d’alimentation en suspension à 10,1ml.min⁻¹.

Le profil temporel relatif à l'expérience **A** de la masse de magnésium accumulée en phase liquide est présenté sur la *figure 3.2*.

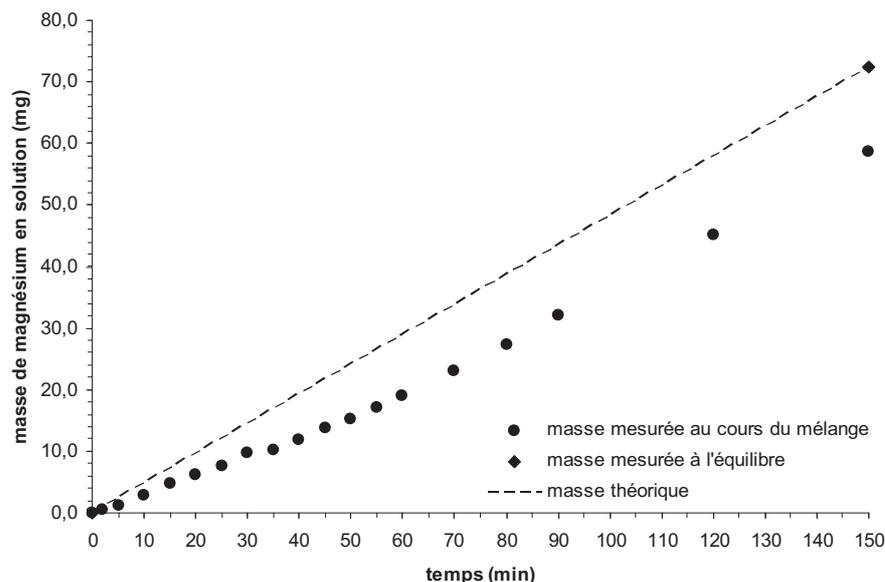


Figure 3.2 : Masses de magnésium théoriquement ajoutée (pointillés) et mesurée au cours de l'expérience A (points) et à l'équilibre en fin d'expérience A (losange).

Le magnésium n'étant pas incorporé dans le gypse et la dissolution de la calcite étant quasiment instantanée dans la gamme de pH de la réaction (compris entre 0,5 et 2), cet élément devrait s'accumuler linéairement dans le réacteur et à la même vitesse que la calcite y est injectée. Or, d'une part il existe un écart relativement important (de 8%) entre les masses mesurées à l'arrêt de l'alimentation et à l'équilibre qui indique que la vitesse de dissolution du carbonate n'est pas instantanée. D'autre part la masse de magnésium ne présente pas un profil d'accumulation linéaire mais parabolique.

Une expérience annexe a été réalisée. Elle a pour objectif premier de déterminer si la courbure de ce profil traduit un comportement inhérent au processus réactionnel ou s'il reflète une variation du rapport solide/liquide de la suspension injectée en cours de mélange et pour objectif second de vérifier que la dissolution de la calcite n'est pas instantanée. Cette expérience est conduite de la même manière que l'expérience **A** mais en substituant à la solution d'acide sulfurique une solution d'acide nitrique d'égale normalité ; de sorte que le procédé se ramène au seul processus de dissolution de la calcite.

Le profil de la masse de magnésium accumulée au cours de l'expérience de dissolution dans l'acide nitrique est exposé en *figure 3.3* avec le profil de la masse mesurée au cours de l'expérience **A** et à l'équilibre en fin d'expérience **A**.

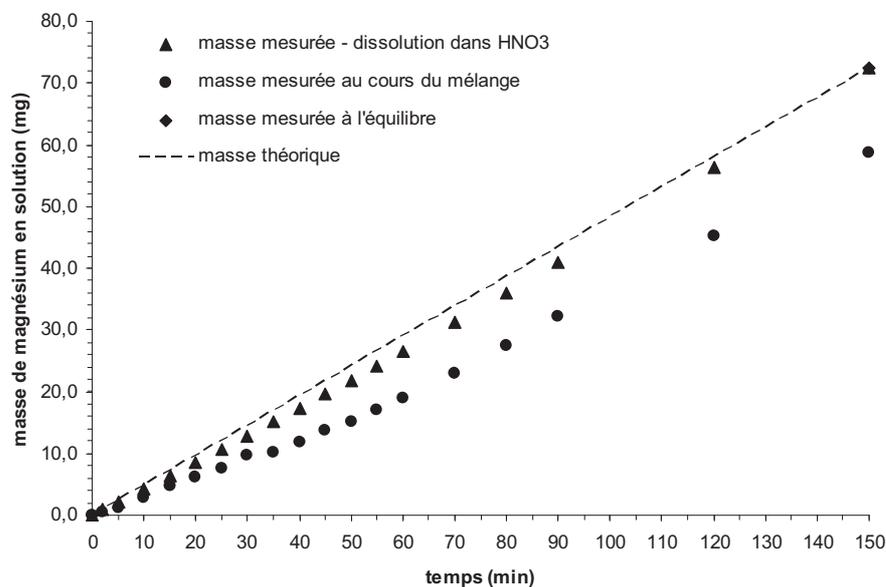


Figure 3.3 : Masses de magnésium théoriquement ajoutée (pointillés) et mesurée au cours de la dissolution de la calcite dans une solution d'acide nitrique 0,6 mol.kg⁻¹ (triangles), au cours de l'expérience A (points) et à l'équilibre en fin d'expérience A (losange).

Ce graphe montre en premier lieu que les masses de magnésium mesurées en fin d'expérience de dissolution et lorsque l'équilibre est atteint en fin d'expérience **A** sont égales, ce qui atteste que des quantités égales de calcite ont été injectées dans ces deux expériences. Il montre en second lieu que le profil d'accumulation du magnésium au cours de l'expérience de dissolution de la calcite dans l'acide nitrique est parabolique à l'instar du profil de l'expérience **A**. Il montre enfin un écart croissant entre les masses de magnésium accumulées au cours des expériences **A** et de dissolution dans l'acide nitrique.

L'observation d'un profil d'accumulation légèrement parabolique du magnésium au cours de l'expérience de dissolution dans HNO₃ atteste d'une modification du rapport solide/liquide par fractionnement au cours de l'injection de la suspension dans le réacteur.

L'observation de l'écart croissant entre les masses de magnésium accumulées au cours des expériences **A** et de dissolution dans l'acide nitrique confirme que la dissolution de la calcite ne peut être considérée comme instantanée dans l'expérience **A**.

Le profil temporel relatif à l'expérience **A** de la quantité totale de sulfate restant est exposé en *figure 3.4* avec le profil théorique de la quantité de calcite injectée dans le réacteur.

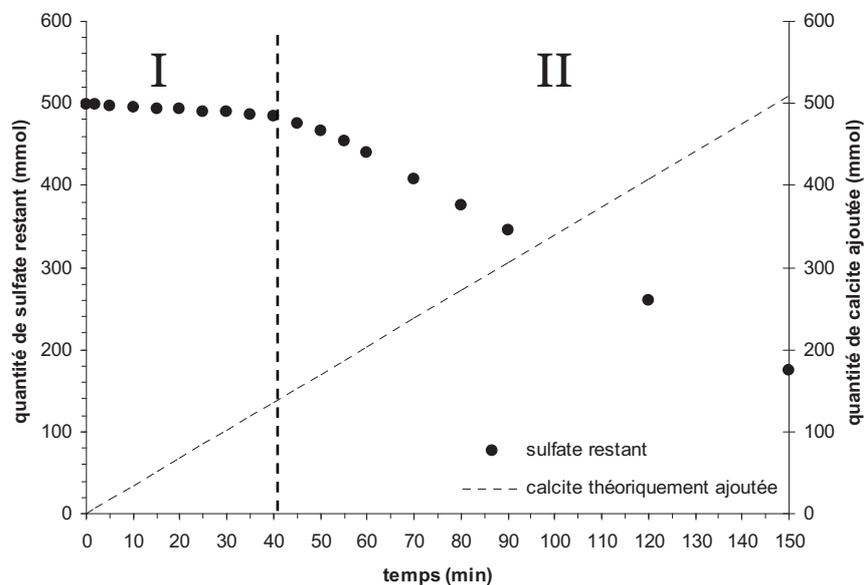


Figure 3.4 : Quantité de calcite théoriquement ajoutée et quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours de l'expérience A.

Le graphe fait ressortir deux domaines temporels. Un premier domaine (I) dans lequel la formation du gypse demeure un phénomène marginal dans la mesure où seulement 5% de la quantité de sulfate présente dans le réacteur ont été consommés alors que 25% de la quantité de calcite nécessaires à la neutralisation complète de l'acide ont déjà été injectés. Un second domaine (II) dans lequel la formation du gypse, vraisemblablement par précipitation, devient prépondérante puisque 70% de la quantité de sulfate restante sont consommés suite à l'apport de 60% de la quantité de calcite nécessaires à la neutralisation complète de l'acide. La formation du gypse par précipitation en réacteur semi-ouvert nécessite donc l'accumulation préliminaire d'une quantité importante de calcium en solution avant de devenir réellement efficace.

Le profil temporel relatif à l'expérience A de la quantité totale de calcium présente en phase liquide est présenté sur la *figure 3.5*.

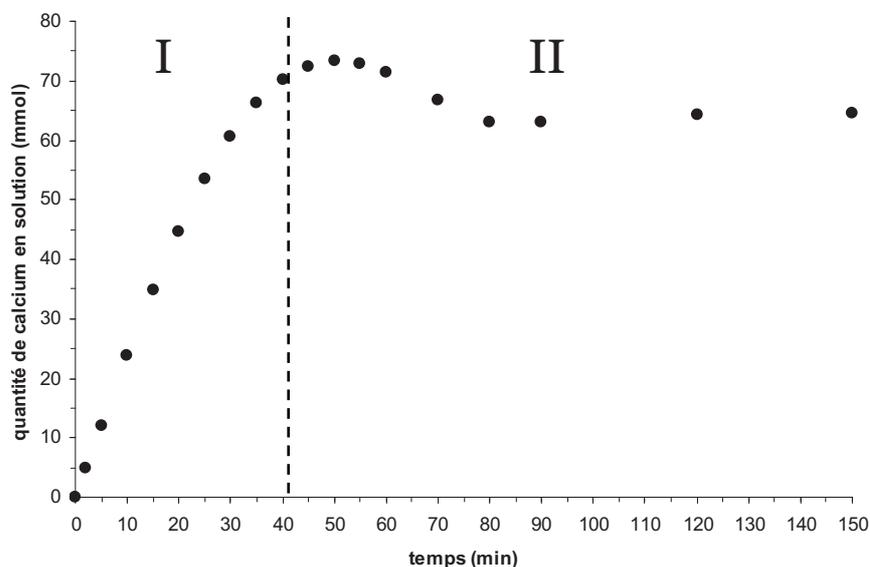


Figure 3.5 : Quantité de calcium mesurée au cours de l'expérience A.

Deux domaines ressortent de ce graphique. Le premier domaine (I) est caractérisé par l'accumulation du calcium en solution. Cette accumulation est linéaire jusqu'à environ 30 minutes de mélange puis de moins en moins rapide. Le second domaine (II) est caractérisé par la diminution du calcium de la solution après que sa quantité mesurée a atteint un maximum après 45 minutes de mélange. Cette quantité devient ensuite constante à partir de 80 minutes de mélange jusqu'à l'arrêt de l'alimentation.

Le premier domaine est l'étape du processus au cours de laquelle le phénomène prépondérant est sans conteste la dissolution de la calcite ajoutée au mélange induisant l'accumulation du calcium en solution. Le second domaine est l'étape du processus au cours duquel, tandis que la calcite continue à se dissoudre, le gypse se forme par précipitation à partir du sulfate et du calcium accumulé grâce à la dissolution de la calcite. Cette dernière assertion est étayée par les observations de la *figure 3.4* mettant en exergue l'accélération de la vitesse de formation du gypse après 45 minutes de mélange ; date à laquelle la quantité de calcium en solution atteint un maximum avant de décroître. Le palier observé à partir de 80 minutes est en toute logique une étape du procédé où, à mesure que la phase liquide du mélange s'appauvrit en sulfate, la vitesse de formation du gypse diminue et la quantité de calcium consommée par unité de temps devient voisine de celle libérée par la dissolution de la calcite.

Le profil d'avancement de la réaction dans les conditions du mélange standard est présenté sur la *figure 3.6* conjointement au profil mesuré en conditions d'équilibre entre les phases liquide et solides. Le but de cette représentation est de visualiser la sursaturation de la phase aqueuse en gypse. La variation instantanée de la composition du fluide y est représentée par un vecteur tangent au profil au point de mesure considéré. Afin de représenter les parts prises par les réactions de dissolution de la calcite et de précipitation du gypse à cette variation, le vecteur tangent est décomposé en deux vecteurs représentant respectivement chacune de ces deux réactions.

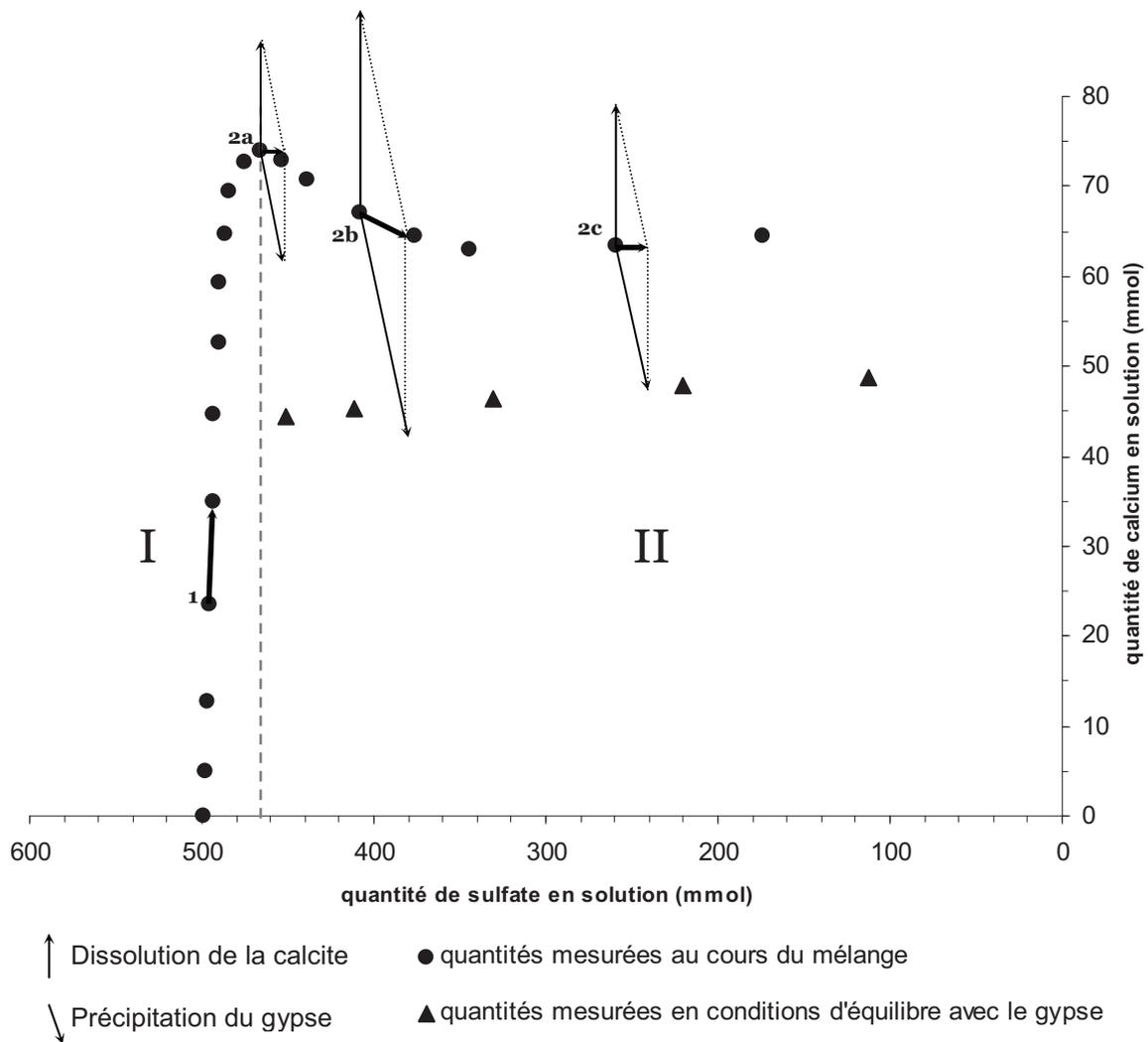


Figure 3.6 : Quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours de l'expérience A pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

Ce profil combinant les profils présents en *figures 3.4* et *3.5* met en relief, de manière analogue au profil de la *figure 3.5*, deux domaines en suivant l'avancement de la réaction. Dans un premier temps (I) est observé un accroissement important de la quantité de calcium associé à une faible diminution de la quantité de sulfate (1) qui confirme que la dissolution de la calcite injectée dans le réacteur est le processus prédominant en début d'expérience et que la formation de gypse demeure un phénomène marginal. Dans un deuxième temps (zone II), la quantité de calcium atteint un maximum (2a) pour ensuite diminuer tandis que la quantité de sulfate commence à diminuer significativement (2b). Cette observation atteste de la précipitation du gypse dans la mesure où est observée une diminution conjointe des quantités de calcium et de sulfate en solution. En fin de mélange est observée une légère augmentation de la quantité de calcium ainsi qu'une diminution toujours plus importante de la quantité de sulfate (2c) confirmant que les deux processus ont toujours lieu mais que la vitesse de formation du gypse n'est plus suffisamment grande pour que l'un ou l'autre processus puisse être qualifié de prépondérant.

Il ressort globalement de cette figure que le processus de précipitation est initié une fois que la quantité de calcium en phase aqueuse est suffisamment supérieure à la quantité de calcium attendue en conditions d'équilibre avec le gypse. Il est également notable que la courbe représentant le système en cours de mélange a tendance dans la deuxième phase à converger vers la courbe représentant l'équilibre ; en d'autres termes que le système chimique {calcium – sulfate – eau} tend à rejoindre l'équilibre thermodynamique. Ce comportement reflète le rôle de force motrice de la précipitation que joue l'écart à l'équilibre.

III.2.1.b Analyse de la phase solide

La fraction solide des échantillons prélevés entre 40 et 150 minutes a été analysée au compteur de particules. La fraction solide des échantillons prélevés avant 40 minutes étant en quantité insuffisante pour garantir un résultat fiable a été écartée. Les résultats obtenus sont présentés sur la *figure 3.7*.

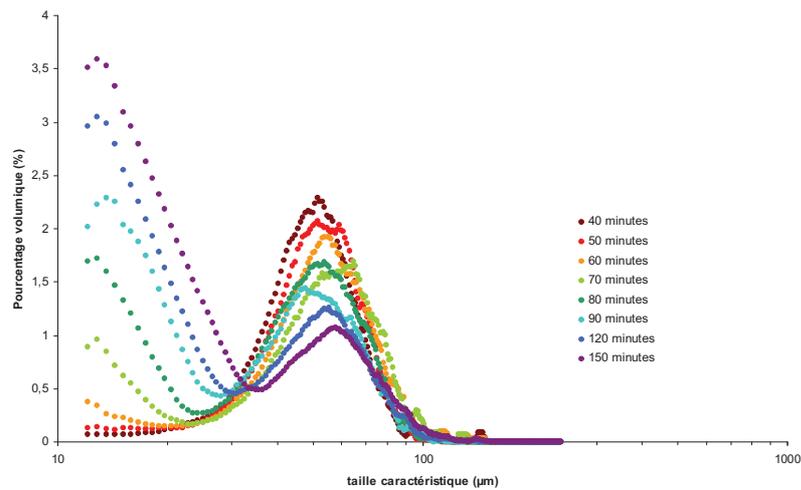


Figure 3.7 : Evolution de la distribution granulométrique du solide mesurée par le compteur de particules au cours de l'expérience A.

La distribution, de monomodale, devient bimodale à mesure que le mélange des réactifs progresse. Les deux classes modales sont centrées sur des tailles respectives de 15µm pour la première et 60µm pour la seconde. La classe modale associée à la taille de 15µm peu peuplée à 40 minutes devient la classe majoritaire à mesure que le mélange progresse. Au regard des informations fournies par la description de la phase liquide, il est raisonnable d'envisager que la population de grande taille est constituée de particules de calcite en cours de dissolution puisqu'elle est présente avant 45 minutes de mélange – date avant laquelle la dissolution de la calcite est le processus prédominant – et que la seconde population est constituée de cristaux de gypse en cours de précipitation puisqu'elle apparaît après 50 minutes de mélange – date après laquelle le processus de précipitation du gypse est considéré comme prédominant.

La *figure 3.8* permet de confronter les résultats obtenus par le compteur de particules avec ceux obtenus par granulométrie laser à partir de l'échantillon prélevé à 150 minutes lors de l'arrêt de l'alimentation en suspension.

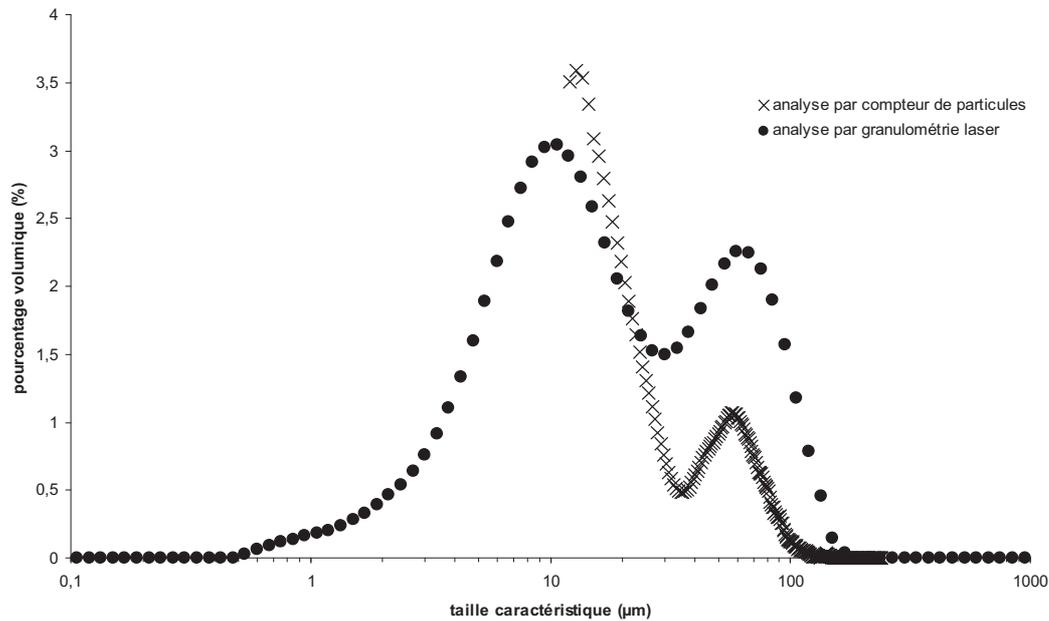


Figure 3.8 : Comparaison des distributions granulométriques du solide récupéré en fin de mélange pour l'expérience A obtenues par compteur de particules et granulométrie laser.

Les deux distributions granulométriques présentées en *figure 3.7* ne sont pas superposables mais ont la même allure à savoir que sont observées deux distributions bimodales dont la première classe modale est plus peuplée que la seconde.

La première classe modale de la distribution déterminée par le compteur de particules est déplacée vers les plus grandes tailles par rapport à la distribution déterminée par granulométrie laser (15µm pour la première méthode contre 10µm pour la seconde) alors que la seconde classe est centrée sur la même taille caractéristique (60µm) pour les deux méthodes de mesure.

Le rapport des pourcentages volumiques des deux classes modales sont relativement différents d'une méthode à l'autre. Ce rapport est évalué à 3,5 avec le compteur de particules contre seulement 1,5 avec la granulométrie laser.

Les images de microscopie électronique à balayage des *figures 3.9* et *3.10* représentent la fraction de solide des échantillons prélevés après 10 minutes de mélange et au temps expérimental d'arrêt de l'injection de suspension dans le réacteur.

Le solide présent dans le réacteur après 10 minutes de mélange (*figure 3.9a*) est constitué de particules arrondies dont l'envergure peut être estimée qualitativement à une cinquantaine de microns. Une vue détaillée de l'une de ces particules (*figure 3.10a*) montre un objet de forme ellipsoïdale dont la surface est recouverte de cristaux enchevêtrés, présentant un faciès aciculaire et dont la taille estimée est de l'ordre de grandeur du micron (*figure 3.10b*).

Le solide présent dans le réacteur en fin d'expérience après 150 minutes de mélange (*figure 3.9b*) est constitué de deux types de particules bien distincts. Le premier type de particules se présente sous la forme d'objets ellipsoïdaux d'envergure approximativement égale à une cinquantaine de microns – en toute logique le même type de particules que celui rencontré en début d'expérience. Le second apparaît comme un ensemble de cristaux de faciès aciculaire – du gypse – et dont les dimensions estimées qualitativement sont d'environ une centaine de microns de longueur par une dizaine de microns de largeur. En reconsidérant l'information fournie par les appareils destinés à l'établissement de profils de distribution granulométrique, dont la mesure est d'autant plus faussée que l'écart à la sphéricité des particules analysées est grand, il est envisageable de considérer que la taille réelle de ces dernières particules est plus proche de 100 μm que de 10 μm .

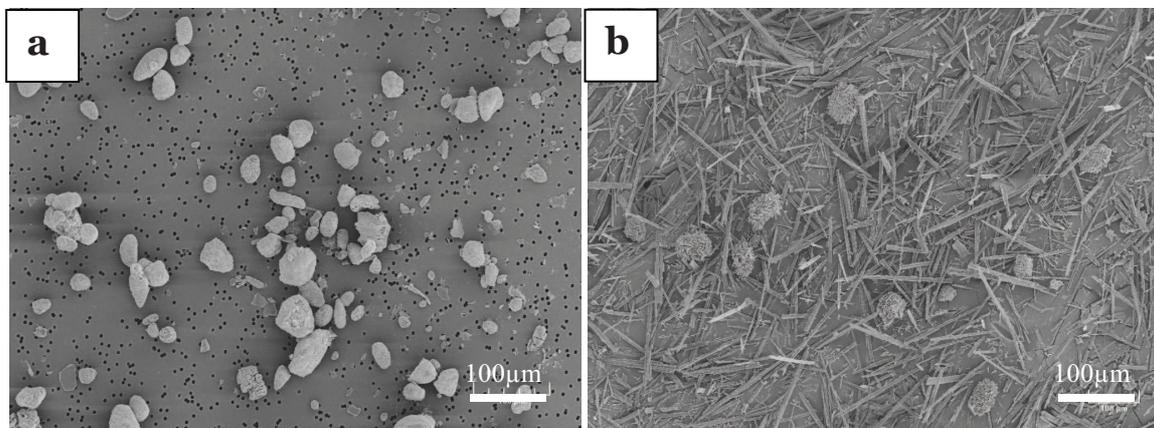


Figure 3.9 : Images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides prélevées au cours de l'expérience A après 10 minutes de mélange (a) et après 150 minutes de mélange (b).

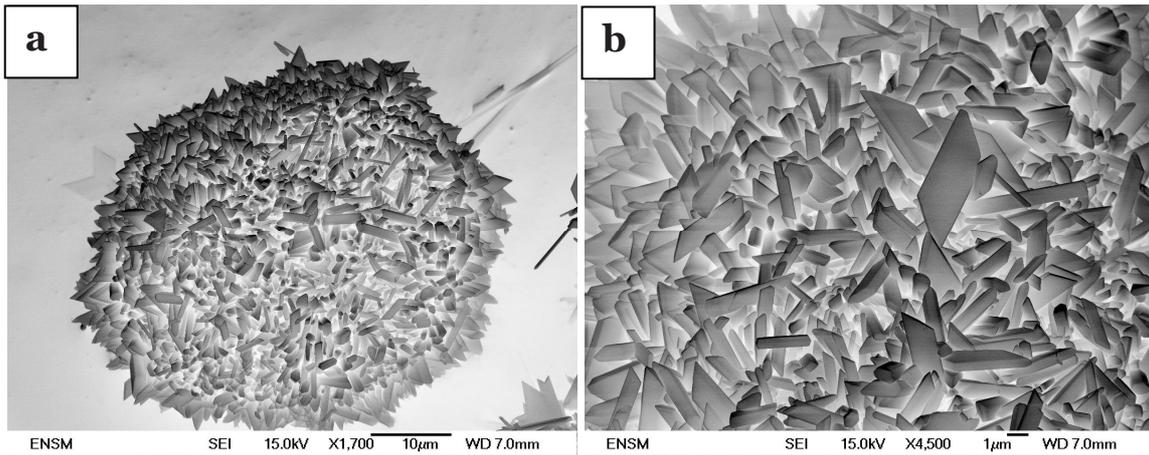


Figure 3.10 : Images de microscopie électronique à balayage des particules observées dans la fraction solide prélevée au cours de l'expérience A après 10 minutes de mélange. (a) : particule représentative de la population. (b) : état de surface de la particule.

Une comparaison des vues détaillées de particules de forme ellipsoïdale observées en début (*figure 3.11a*) et en fin (*figure 3.11b*) d'expérience permet de rendre compte de l'évolution de leur texture. Les particules observées en début d'expérience après 10 minutes de mélange y sont recouvertes par un ensemble de cristaux enchevêtrés et d'une taille voisine du micron. Les particules observées en fin d'expérience après 150 minutes de mélange sont pour la plupart recouvertes de cristaux non plus enchevêtrés mais regroupés en bouquets et partageant le même point d'émergence ; leur taille est plutôt de l'ordre de la dizaine de microns que de celle du micron et leur orientation par rapport à la surface de la particule ellipsoïdale est tangentielle. Ce type d'état de surface n'est pas le seul rencontré à cet avancement du mélange. La *figure 3.11c* montre en effet la coexistence en fin d'expérience (après 150 minutes de mélange) des deux types d'états de surface des particules ellipsoïdales décrites dans ce paragraphe.

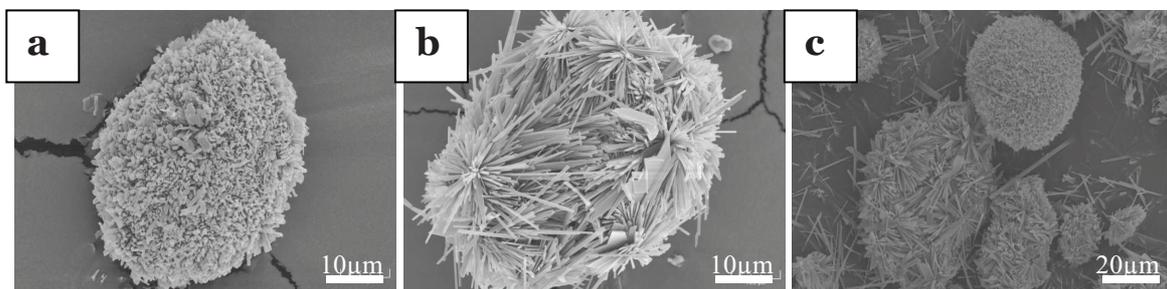


Figure 3.11 : Images de microscopie électronique à balayage des particules de forme ellipsoïdale observées en début (a) et en fin d'expérience A (b et c).

Dans la mesure où les particules de forme ellipsoïdale ont une envergure voisine de celle des particules de calcite utilisées comme réactif pour cette étude et dans la mesure où les objets les recouvrant ont – après un temps suffisamment long – une forme évoquant le faciès du gypse, il semble que ce dernier se forme en partie en surface des particules de calcite tout au long de l'expérience. Afin de confirmer cette assertion, une expérience subsidiaire a été effectuée. Cette expérience a consisté à mettre en suspension dans de l'eau ultra-pure et pour une durée d'une heure l'intégralité du solide récupéré après 30 minutes de mélange en conditions expérimentales standard afin de dissoudre la couche de gypse supposée s'être formée sur la surface de chaque particule de calcite et ainsi vérifier la composition et l'état de surface du cœur des particules en question.

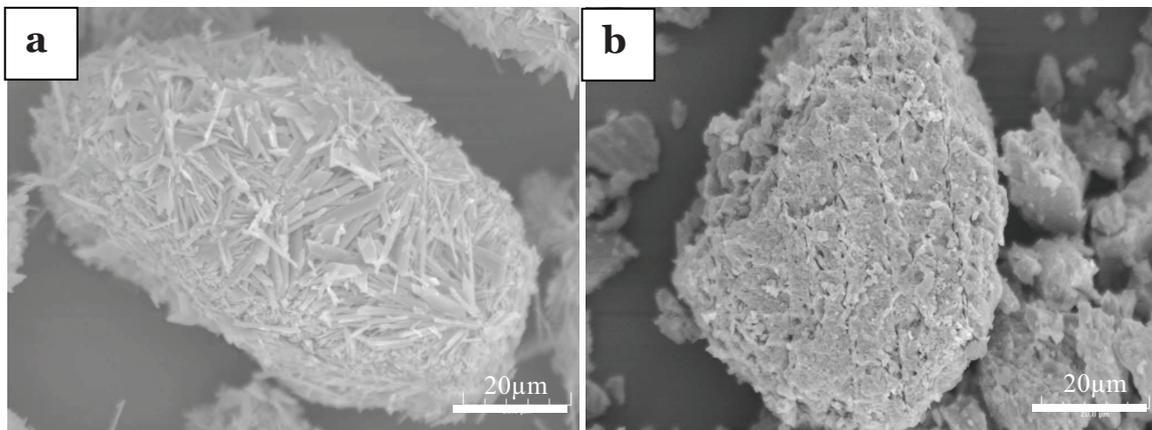


Figure 3.12 : Images de microscopie électronique à balayage du solide récupéré après 30 minutes de mélange en conditions expérimentales standard (a) et récupéré après une heure de mise en suspension dans de l'eau ultra-pure (b).

Après filtration et séchage, le solide récupéré après 30 minutes de mélange en conditions expérimentales standard a été séparé en deux fractions. La première a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une microsonde pour analyse élémentaire. La seconde a été mise en suspension une heure dans l'eau ultra-pure puis, après filtration et séchage, a fait l'objet de la même étude.

Le solide observé avant le traitement à l'eau ultra-pure (*figure 3.12a*) présente bien à sa surface un ensemble de cristaux d'habitus aciculaire et la microsonde confirme la présence des éléments calcium et soufre. Le solide observé après traitement à l'eau ultra-pure (*figure 3.12b*) est de toute évidence de la calcite et présente un état de surface très corrodée, typique de minéral en cours de dissolution en faisant apparaître une attaque privilégiée le long de clivages et/ou plans de macles. Une telle rugosité de surface suggère d'ailleurs que la calcite est soumise à une dissolution dont la vitesse est élevée.

III.2.1.c Bilan de l'expérience standard

Cette expérience permet de discuter des trois aspects caractéristiques du processus de mélange : l'aspect mécanique relatif à l'alimentation en suspension, l'aspect chimique relatif à l'évolution du système {calcium – sulfate} et l'aspect géométrique relatif à l'évolution granulométrique et morphologique du solide.

Du point de vue mécanique, le débit d'alimentation s'avère relativement précis comme en atteste la faible erreur relative entre les masses théorique et expérimentale de traceur accumulé dans le réacteur. L'expérience de dissolution dans l'acide nitrique met en évidence un fractionnement de la calcite dans le réservoir au niveau du point de prélèvement. Ce fractionnement induit une concentration de la calcite dans le réservoir qui aboutit au niveau du réacteur à une accumulation des produits de dissolution de la calcite non plus linéaire mais parabolique.

Du point de vue chimique, le processus de mélange évolue en deux étapes qui se distinguent par l'absence ou la présence du phénomène de précipitation. La première étape consiste ainsi essentiellement en la dissolution de la calcite injectée dans le mélange. La seconde consiste en la précipitation du gypse à partir du sulfate présent initialement dans le réacteur et du calcium accumulé au cours de la dissolution du carbonate. Cette réaction devient rapidement prépondérante par rapport à la dissolution puis s'atténue progressivement à mesure que diminue l'écart à l'équilibre avec le gypse.

Du point de vue du solide, l'expérience montre une population constituée de particule de calcite d'une taille médiane d'environ 50 μ m se maintenant tout au long du processus et dont la surface est recouverte de cristaux de gypse en quantité plus ou moins importante selon leur temps de séjour dans le mélange. Après de cette population apparaît progressivement une population de cristaux de gypse d'habitus aciculaire dont la taille mesurée par diffraction laser et par compteur Coulter est de l'ordre de 10 μ m ; tandis que celle estimée d'après l'observation des images de microscopie électronique est de l'ordre de 100 μ m. La grande différence entre la taille observée au microscope électronique et les mesures de diffraction laser et du compteur Coulter met en évidence l'inadéquation des méthodes de mesure de distributions granulométriques dans le cas de particules non-sphériques.

III.2.2 Influence de la saturation de la phase liquide en CO₂

L'étude paramétrique à proprement parler débute par la comparaison des expériences de précipitation à partir d'une phase liquide saturée (expérience **A**) ou non (expérience **B**) en dioxyde de carbone dissous afin de déterminer si ce paramètre influence le procédé, notamment au niveau du processus de dissolution de la calcite.

III.2.2.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels de la masse de sodium accumulée en phase liquide relatifs aux expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.13* aux côtés du profil théorique.

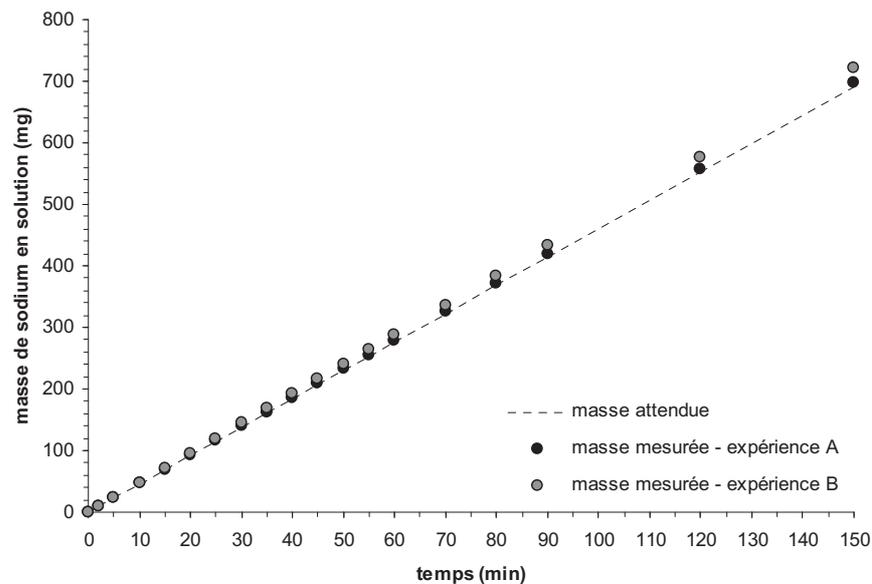


Figure 3.13 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A et B.

Les profils montrent que la masse de sodium mesurée au cours de l'expérience **B** présente un profil d'accumulation linéaire à l'instar de la masse mesurée au cours de l'expérience **A**. Elle est également supérieure à la masse théorique attendue avec une erreur relative de 4,5% par rapport à cette dernière. Le débit effectif d'alimentation en suspension est ainsi évalué à 10,45 ml.min⁻¹.

Les profils temporels de la masse de magnésium accumulée en phase liquide relatifs aux expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.14*.

Le graphe illustre que la masse de magnésium en solution au cours de l'expérience **B** est plus importante à un instant donné que la masse de magnésium accumulée dans le cadre de l'expérience standard comme le laissait présager le débit effectif d'alimentation plus important dans l'expérience **B**.

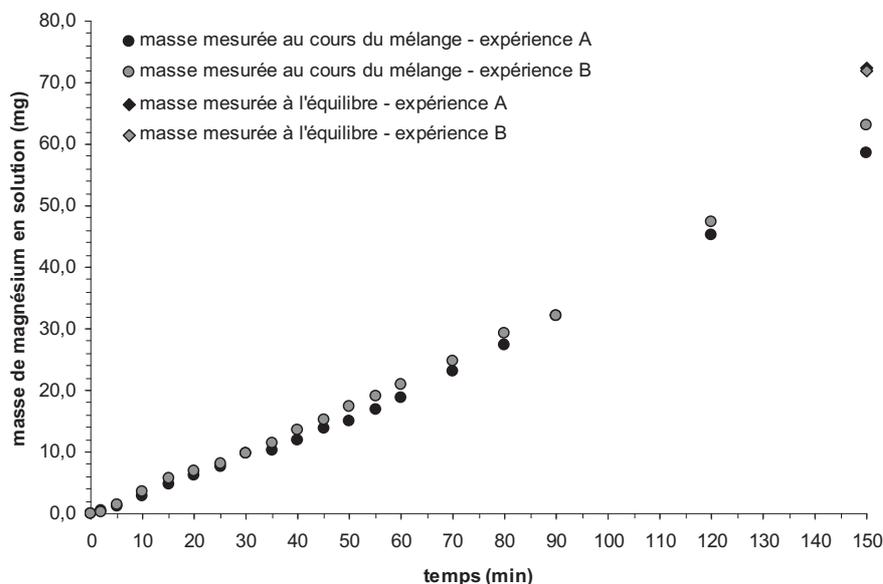


Figure 3.14 : Masse de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losanges) pour les expériences A et B.

Les profils temporels de la quantité de sulfate présente en phase liquide relatifs aux expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.15* conjointement au profil théorique de la quantité de calcite ajoutée au mélange.

Les profils de consommation du sulfate dans le cadre des deux expériences sont quasiment identiques à ceci près que, eu égard aux légères différences de débit d'alimentation en suspension découlant de l'observation de la *figure 3.13*, la quantité de sulfate diminue plus vite dans le cas de l'expérience **B**.

Les profils temporels de la quantité de calcium présente en phase liquide relatifs aux expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.16*.

Le graphe fait apparaître que, pour les mêmes raisons de différence entre les débits effectifs d'alimentation en suspension des deux expériences, la quantité de calcium présente en solution dans le cas de l'expérience **B** est légèrement supérieure à temps de mélange égal au cours de la première phase du mélange – la dissolution de la calcite.

Le processus de précipitation du gypse commence et s'achève donc plus tôt sans pour autant que soit enregistrée une différence significative en terme de quantité maximum de calcium présente en solution au cours de la deuxième phase.

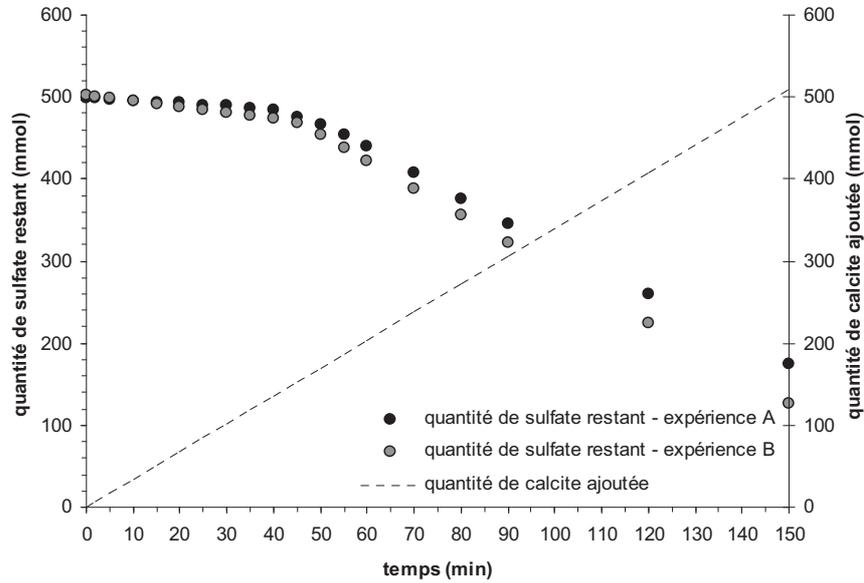


Figure 3.15 : Quantité de calcite théoriquement ajoutée et quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A et B.

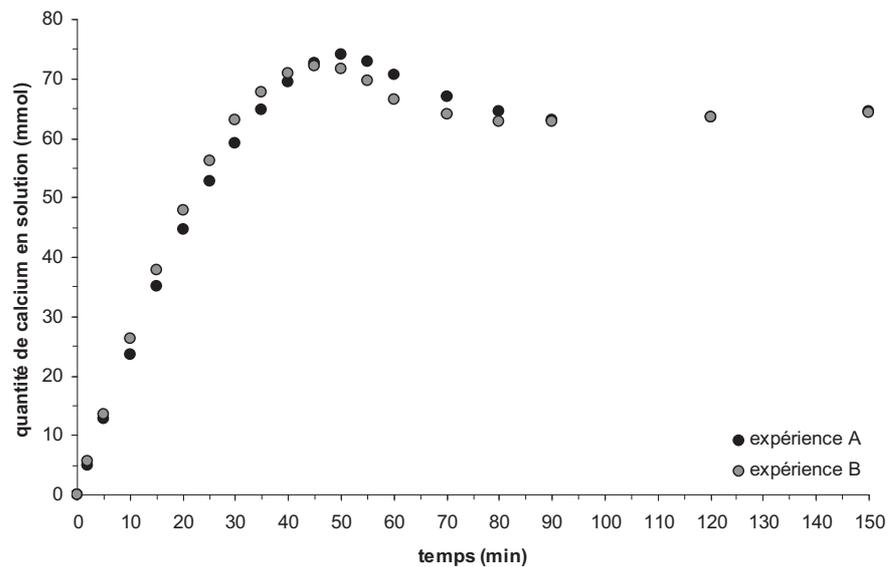


Figure 3.16 : Quantité de calcium mesurée au cours des expériences A et B.

Les profils d'évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.17* conjointement aux profils mesurés en conditions d'équilibre entre les phase liquide et solide afin de rendre compte de la sursaturation de la phase aqueuse en gypse.

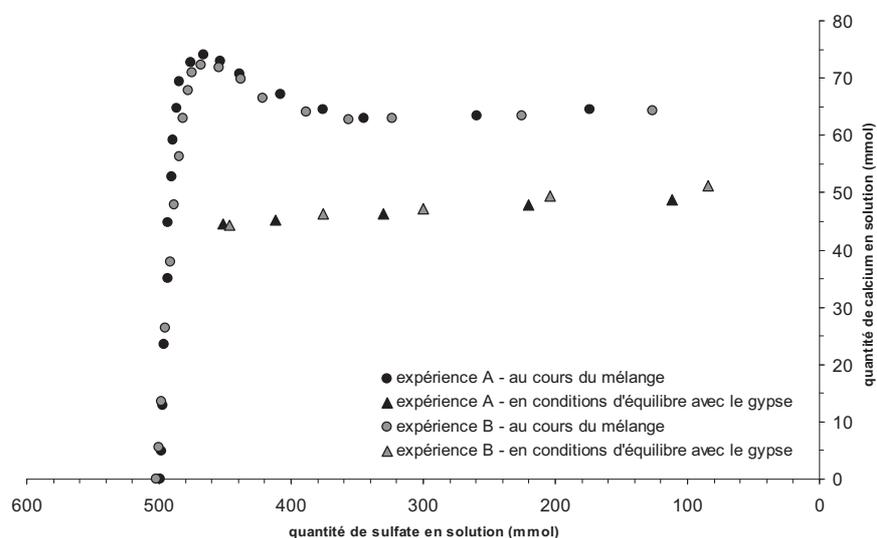


Figure 3.17 : Quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A et B pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

Le système chimique {calcium – sulfate} évolue de manière identique au cours des deux expériences. Il semble donc que ce paramètre n'ait pas d'impact sur l'avancement de la réaction. La raison en est que, vraisemblablement, l'extraction du dioxyde de carbone dissous – via le barbotage permanent – produit par la dissolution de la calcite ne limite pas la réaction d'une part et que, d'autre part, le pH est suffisamment bas pour que les ions bicarbonate n'aient aucun effet sur la cinétique de dissolution de la calcite.

III.2.2.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux récupérés en fin des expériences **A** et **B** sont présentés sur la *figure 3.18*.

Les distributions en taille de particules précipitées au cours de ces deux expériences sont quasiment superposables ; bien que celle des cristaux précipités en phase liquide non saturée en gaz carbonique soit légèrement déplacée vers les grandes tailles.

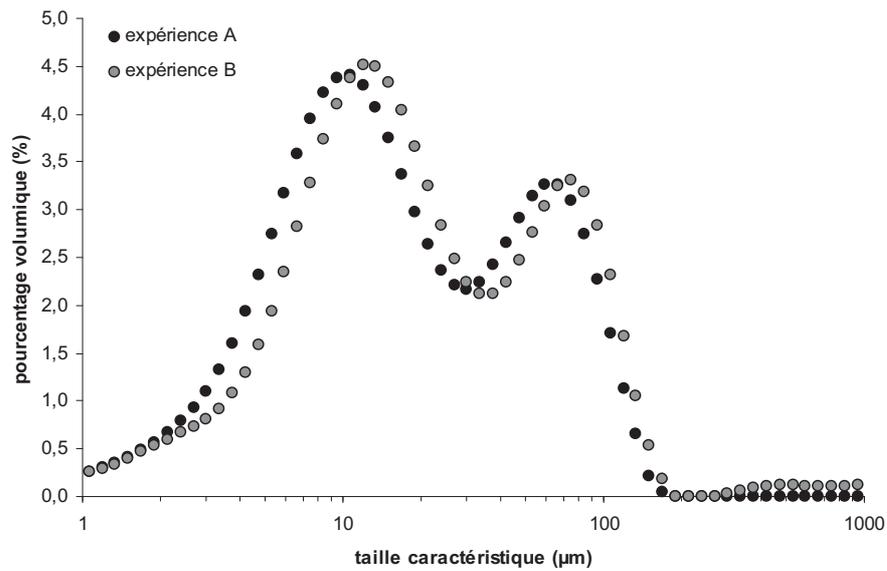


Figure 3.18 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A et B.

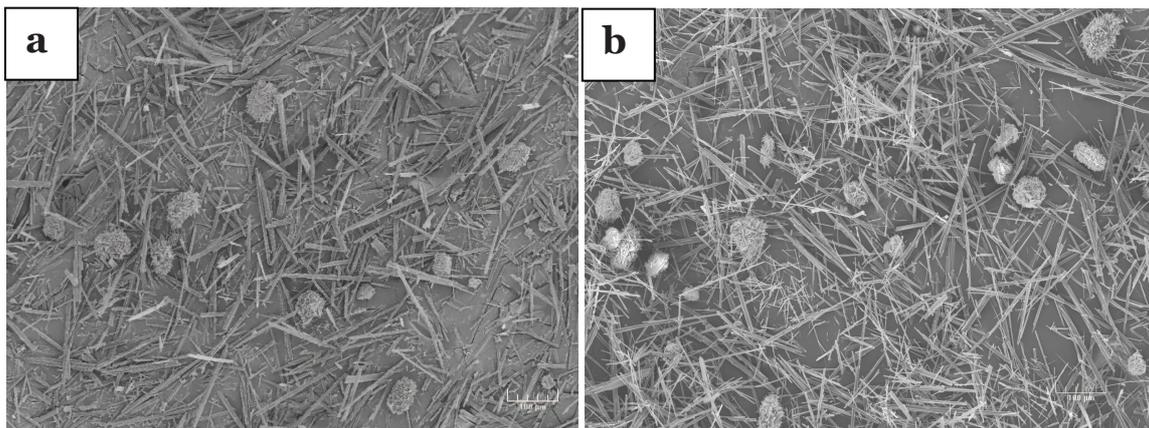


Figure 3.19 : images de microscopie électronique du solide prélevé en fin de mélange des expériences A (a) et B (b).

La *figure 3.19* représentant les images de microscopie électronique du solide récupéré en fin de mélange au cours des expériences **A** et **B** ne montre aucune différence d'ordre morphologique entre les particules synthétisées.

III.2.2.c Bilan de l'étude sur la saturation de la phase liquide du mélange en CO₂

Au regard des différents profils en éléments chimiques intervenant dans les processus de mélange, de dissolution de la calcite et de précipitation du gypse et en considérant les distributions granulométriques et les images de microscopie électronique du produit recueilli en fin des expériences conduites avec et sans saturation de la phase liquide en dioxyde de carbone, il est évident que ce paramètre n'a aucune influence sur le procédé de synthèse à l'étude. Les faibles différences observées avec l'expérience sont plutôt à mettre sur le compte de la reproductibilité des conditions de mélange.

III.2.3 Influence de la température

Deux expériences ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la température sur le comportement du système chimique à l'étude dans ces travaux. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions qui sont celles de l'expérience standard (expérience **A**) excepté la température qui a été fixée à 60°C pour la première variante (expérience **C**) et 20°C pour la seconde (expérience **D**).

III.2.3.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **C** et **D** de la masse de sodium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.20* conjointement au profil théorique.

L'accumulation du sodium dans le mélange est linéaire pour chaque expérience. L'écart au profil théorique observé pour l'expérience **C** est quasiment identique à celui observé pour l'expérience **A** dans la mesure où ces deux profils se superposent presque exactement. Le débit effectif de l'expérience **C** est de 10,2 ml.min⁻¹ avec une erreur relative de 2% par rapport au débit théorique. La masse de sodium accumulée dans la phase liquide du mélange est par contre plus faible que la masse théorique attendue dans le cas de l'expérience **D** et conduit à une erreur relative de 4% par rapport au débit attendu soit une valeur de débit de 9,6 ml.min⁻¹.

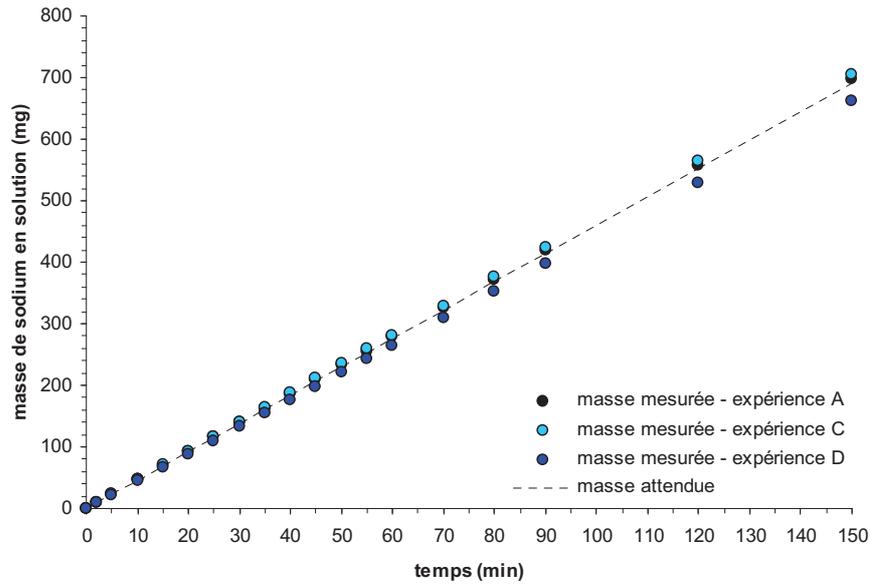


Figure 3.20 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A, C et D.

Les profils temporels relatifs aux expériences A, C et D de la masse de magnésium accumulée en phase liquide sont présentés sur la figure 3.21.

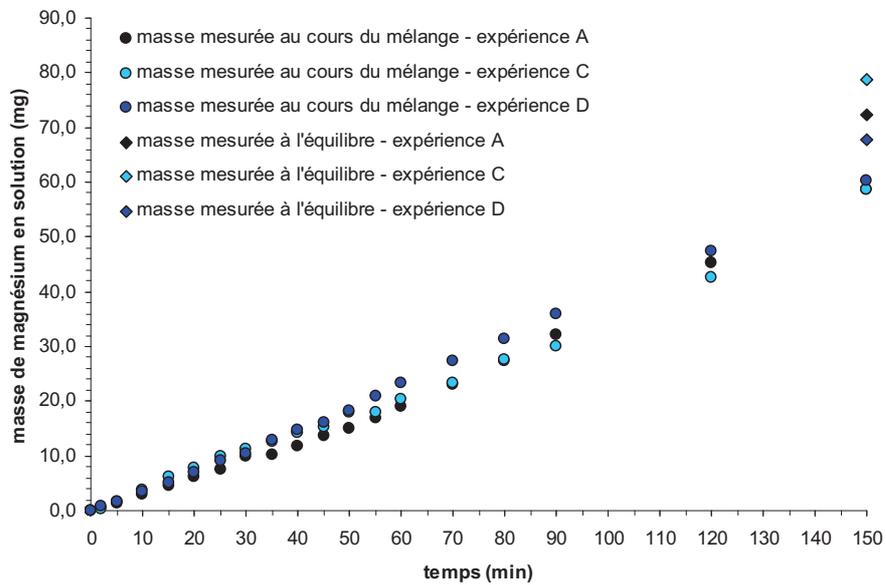


Figure 3.21 : Masses de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losanges) pour les expériences A, C et D.

Les masses de magnésium accumulées en phase liquide au cours des expériences **A**, **C** et **D** sont relativement proches jusqu'à environ 30 minutes de mélange. Au-delà de ce temps de mélange, le magnésium continue à s'accumuler régulièrement dans l'expérience **D** tandis que dans les expériences **A** et **C** est observé un léger décalage. Il est également observé que la différence entre les masses mesurées à l'arrêt de l'alimentation et à l'équilibre avec le gypse augmente avec la température. Ceci suggère que la libération des produits de dissolution de la calcite est d'autant plus retardée que la température est élevée.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **C** et **D** de la quantité totale de sulfate demeurant en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.22* aux côtés du profil de la quantité de calcite ajoutée.

Les quantités de sulfate en phase liquide au cours des expériences **A**, **C** et **D** ont un profil similaire. La disparition de cette espèce est relativement lente jusqu'à un temps de mélange d'environ 40 minutes. Elle se fait ensuite plus rapidement à compter de cet instant avec un changement de pente assez net dans le cas des expériences **A** et **D** mais plus discret dans le cas de l'expérience **C**. La vitesse à laquelle le sulfate disparaît demeure enfin relativement constante dans le cadre des expériences **A** et **D** mais semble diminuer dans le cas de l'expérience **C**.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **C** et **D** de la quantité totale de calcium en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.23*.

En début d'expérience, où la dissolution de la calcite est le processus prédominant, le calcium s'accumule plus rapidement au cours des expériences **C** et **D** qu'au cours de l'expérience **A** à l'image du magnésium (cf. *figure 3.21*).

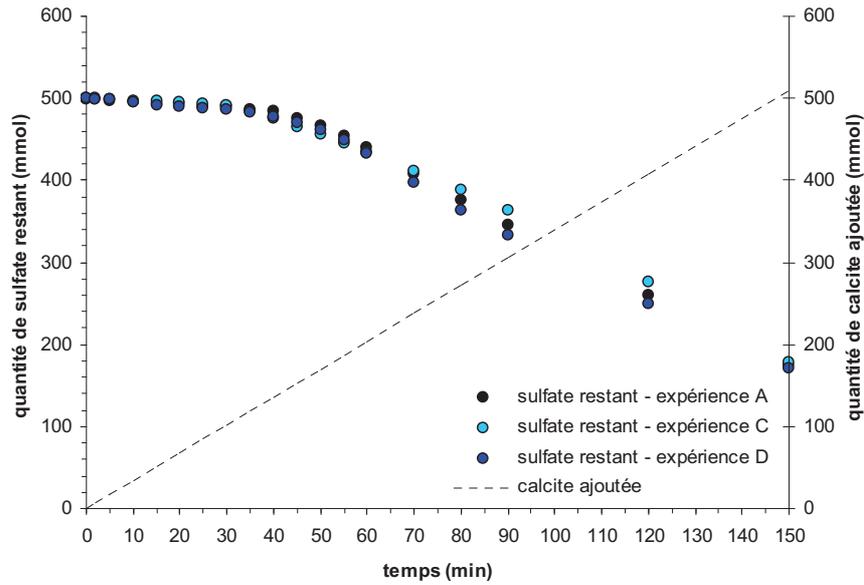


Figure 3.22 : Profils de la quantité de calcite théoriquement ajoutée et de la quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A, C et D.

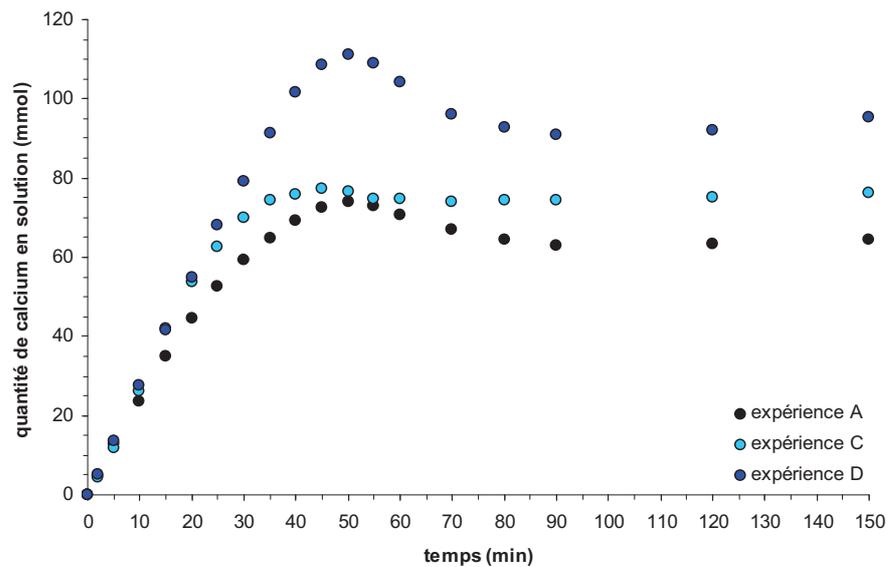


Figure 3.23 : Profils expérimentaux de la quantité de calcium mesurée (expériences A, C et D).

Cette accumulation est constante jusqu'à 20 minutes de mélange dans le cas de l'expérience A, 30 minutes dans celui de l'expérience C et jusqu'à 40 minutes de mélange dans le cas de l'expérience D. L'instant à partir duquel le profil d'accumulation s'infléchit marquant l'émergence du processus de précipitation, il est clair que ce dernier apparaît d'autant plus tardivement que la température est basse.

Une fois les germes cristallins présents, le processus de précipitation est initié et prend de plus en plus d'importance jusqu'à supplanter la dissolution au niveau de l'impact sur le bilan du calcium. Cette tendance est reflétée par la quantité maximale de calcium en solution, nettement plus élevée dans le cas de l'expérience **D** que dans les deux autres.

La concavité du profil autour de ce maximum est un élément révélateur au niveau de la vitesse de précipitation. Elle est d'autant plus importante que la température est basse, et une mesure de cette tendance est donnée par l'écart entre le maximum et le minimum local qui lui fait suite – cette diminution est de l'ordre de 20mg, 10mg et 5mg pour les expériences **D**, **A** et **C** respectivement.

A compter de l'instant où le minimum local évoqué précédemment est atteint, la vitesse de précipitation du gypse a suffisamment diminué pour retrouver une valeur du même ordre de grandeur que celle de la dissolution de la calcite. Ceci explique le profil quasi-stationnaire de la quantité de calcium excepté dans le cas de l'expérience **D** pour laquelle elle augmente nettement.

Les profils d'évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A**, **C** et **D** sont présentés sur le diagramme de la *figure 3.24* conjointement aux profils mesurés en conditions d'équilibre entre les phase liquide et solide afin de rendre compte de la sursaturation de la phase aqueuse en gypse.

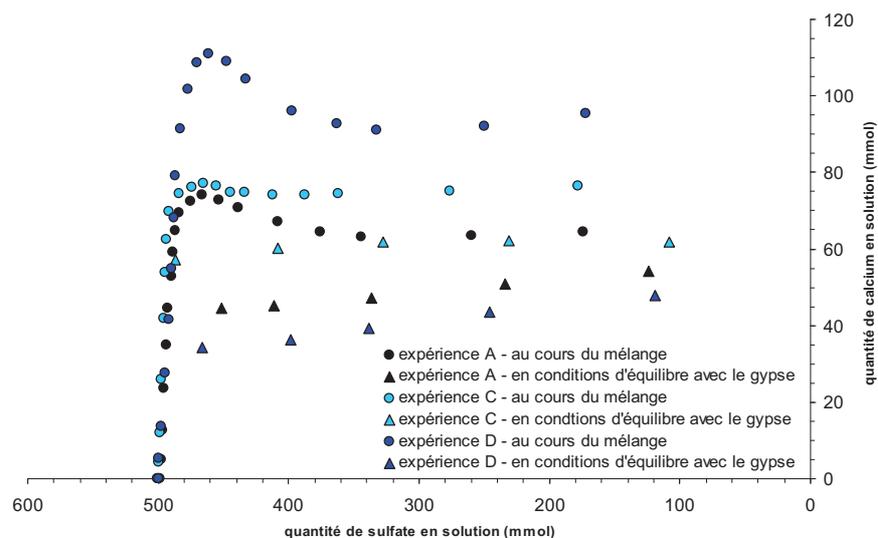


Figure 3.24 : quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A, C et D pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

Ce diagramme montre qualitativement l'augmentation de l'écart à l'équilibre à mesure que diminue la température. Cet écart intervient sur la vitesse de précipitation.

III.2.3.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux récupérés en fin des expériences **A**, **C** et **D** sont présentés en *figure 3.25*.

La première différence principale entre les distributions issues des expériences **C** et **D** et celle de l'expérience **A** est la nette prédominance du mode représentatif des particules provenant de la conversion de la calcite en gypse. La seconde est la plus grande taille des deux types de solide. Pour ces distributions, le mode représentatif des particules converties est associé à une taille de 95 μm dans le cas de l'expérience **C** et de 120 μm dans celui de l'expérience **D**. Au niveau du mode représentatif des cristaux précipités, la taille associée est de 15 μm dans le cas de l'expérience **C** et de 20 μm dans le cas de l'expérience **D**.

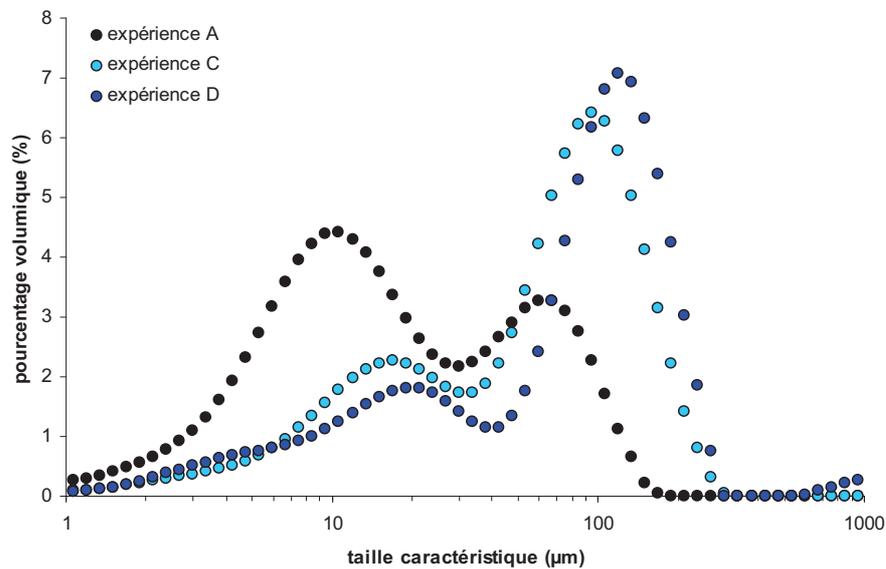


Figure 3.25 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A, C et D.

Les images de microscopies exposées en *figure 3.26* tendent à conforter ces observations. Le solide récolté en fin des expériences **C** et **D** est à forte dominante en particules de calcite recouverte de cristaux de gypse (*figures 3.26a* et *3.26c*) alors que le solide recueilli en fin d'expérience **A** est majoritairement composé de cristaux aciculaires (*figure 3.26b*). Les particules de calcite converties sont aussi de plus grande envergure, notamment dans le cas de l'expérience **D** (*figures 3.26a*).

Une autre différence majeure entre ces deux expériences est l'orientation des cristaux formés en surface des particules de calcite. La vue détaillée de la *figure 3.27a* met en évidence une orientation centripète de ces cristaux contrairement à ceux visibles dans le cas de l'expérience standard pour laquelle ceux-ci sont orientés tangentiellement à surface de la particule mère et dont les sources d'émergence sont multiples (*figure 3.27b*). Il est d'ailleurs fort probable que les cristaux libres observés sur cette même figure soient initialement intégrés à cette structure mais s'en soient détachés par attrition.

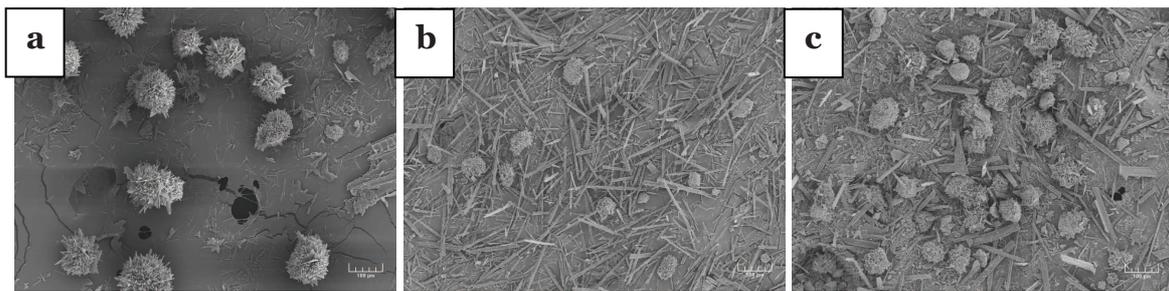


Figure 3.26 : images de microscopie électronique représentant une vue d'ensemble des fractions solides des échantillons prélevés en fin des expériences D (a), A (b) et C (c).

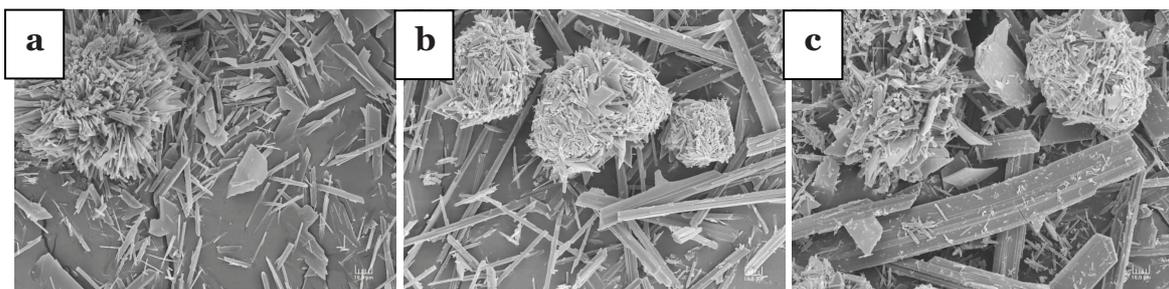


Figure 3.27 : images de microscopie électronique représentant une vue détaillée des fractions solides des échantillons prélevés en fin des expériences D (a), A (b) et C (c).

Même si le solide récolté en fin d'expérience **C** semble plus hétérogène, il n'est pas à exclure qu'en termes de volume de matière solide les cristaux aciculaires de gypse précipités soient minoritaires (*figure 3.26c*). Il est en outre intéressant de noter que les cristaux aciculaires formés au cours de l'expérience **C** diffèrent de ceux formés en conditions standard en ceci qu'ils sont assimilables à des objets bidimensionnels avec une largeur de l'ordre de la vingtaine de microns (*figure 3.27c*) alors que les cristaux précipités au cours de l'expérience standard (*figure 3.27b*) ont une largeur d'une dizaine de micromètres et s'apparentent ainsi, avec un rapport longueur/largeur supérieur à 10 à des objets monodimensionnels. Il n'est cependant observé aucune différence morphologique entre les particules ellipsoïdales issues des expériences **A** et **C**.

III.2.3.c Bilan phénoménologique de l'étude en température

L'étude en température dénote une réponse complexe du système chimique aux modifications de ce paramètre.

En premier lieu, il est observé que les produits de dissolution de la calcite sont libérés d'autant plus vite en solution que la température est faible. En second lieu, la sursaturation en gypse est d'autant plus faible que la température est élevée. En dernier lieu, le solide produit possède des caractéristiques morphologiques et granulométriques relativement différentes d'une expérience à l'autre. Dans les deux cas où la température est modifiée, les particules issues de la conversion de la calcite deviennent prédominantes en termes de masse relative. A température plus basse, ces particules sont nettement plus volumineuses par rapport au standard et le gypse est orienté normalement à leur surface tandis que les cristaux libres sont de petite taille et il est envisageable qu'ils n'apparaissent pas par précipitation mais par attrition des cristaux formés en surface des particules de calcite. A température plus élevée, elles sont légèrement plus volumineuses mais le gypse formé à leur surface reste orienté tangentiellement avec des sources d'émergence multiples comme dans le cas standard. Les cristaux libres sont par contre plus massifs et s'apparentent à des objets bidimensionnels.

III.2.4 Influence de la concentration en acide sulfurique

Deux expériences ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la concentration initiale en acide sur l'évolution du mélange. Ces expériences ont été réalisées dans les conditions de l'expérience standard (expérience **A**) excepté la concentration initiale qui a été fixée à $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour la première expérience (expérience **E**) et $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour la seconde (expérience **F**). Dans la configuration de cette dernière expérience, le mélange est arrêté après seulement 90 minutes au-delà desquelles le sulfate est totalement neutralisé.

III.2.4.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **E** et **F** de la masse de sodium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.28* avec le profil théorique.

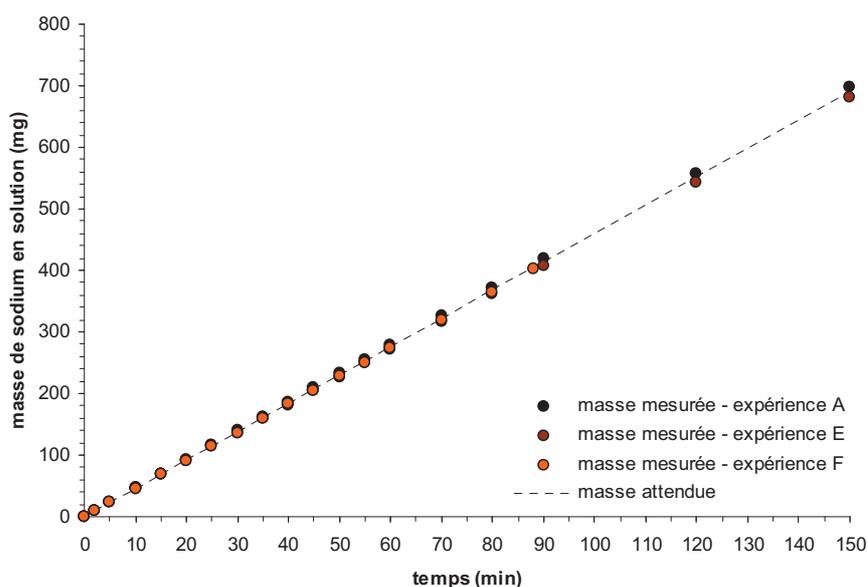


Figure 3.28 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A, E et F.

Les profils d'accumulation du sodium sont très proches du profil théorique et attestent d'une bonne reproductibilité du débit pour ces trois expériences. Le débit est notamment évalué à $9,85 \text{ ml.min}^{-1}$ pour l'expérience **E** et $9,92 \text{ ml.min}^{-1}$ pour l'expérience **F** – soit une erreur relative sur ce paramètre de 1,5% et 0,8% respectivement.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **E** et **F** de la masse de magnésium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.29*.

La masse de magnésium augmente plus rapidement et plus régulièrement dans le cas de l'expérience **F** que dans les deux autres. La masse mesurée à l'équilibre avec le gypse, égale à celle mesurée en fin de mélange, indique par ailleurs que le processus de dissolution de la calcite est achevé dès l'arrêt de l'alimentation pour l'expérience **F**. Les profils des expériences **A** et **E** sont quant à eux relativement proches et le décrochement observé aux alentours de 40 minutes de mélange dans l'expérience **A** est observé plus précocement dans l'expérience **E**.

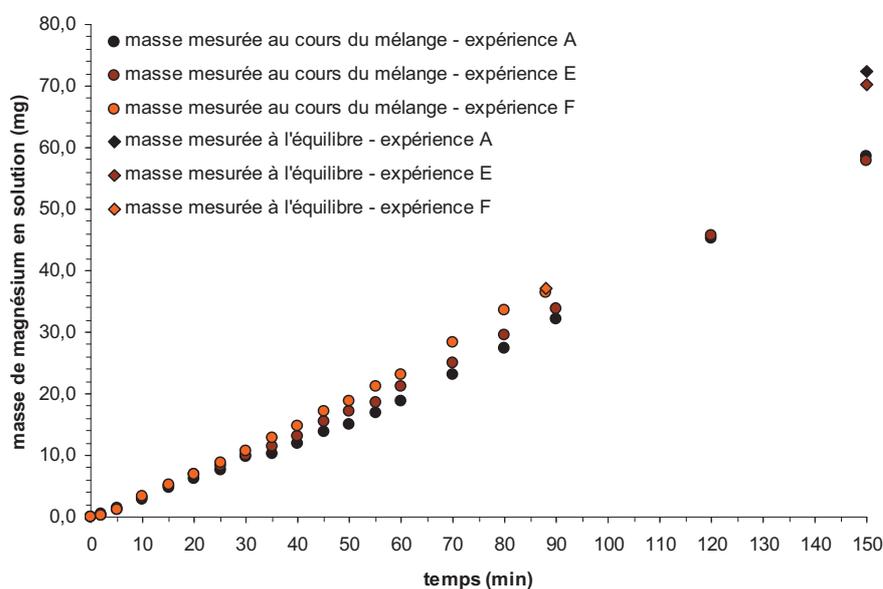


Figure 3.29 : Profils expérimentaux de la masse de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losange) pour les expériences A, E et F.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **E** et **F** de la quantité totale de sulfate résiduel en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.30* avec le profil théorique d'ajout de la calcite.

Pour chaque concentration la quantité de sulfate évolue en deux temps : une faible diminution en début de mélange et une vitesse de disparition plus élevée en fin de mélange. Concernant les expériences **A** et **F**, le changement de pente semble d'autant plus tardif que la concentration initiale en acide est élevée. Le profil de l'expérience **E** se démarque des deux autres en ceci que la diminution de la quantité de sulfate est plus importante en début d'expérience et qu'ainsi la variation de pente entre les deux parties de la courbe est moins nette.

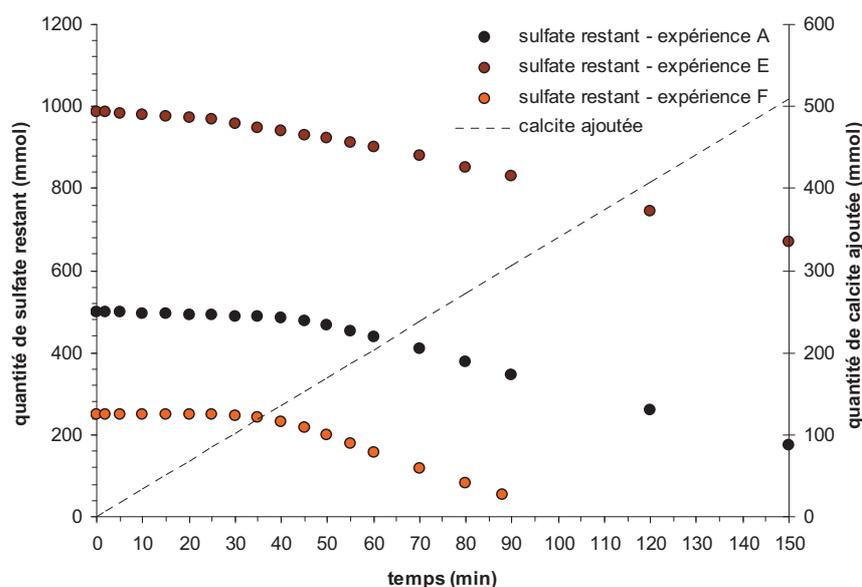


Figure 3.30 : Profils de la quantité de calcite théoriquement ajoutée et de la quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A, E et F.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **E** et **F** de la quantité de calcium en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.31*.

Cette figure montre également un changement qualitatif dans l'expérience menée avec la concentration en acide la plus élevée. La quantité de calcium en phase liquide ne présente pas dans cette configuration de maximum mais une inflexion entre 20 et 30 minutes de mélange. Cette observation montre que la vitesse de formation du gypse est relativement faible par rapport aux deux autres expériences.

Cette expérience mise à part il est possible d'observer qu'au cours de la phase initiale du mélange où la dissolution de la calcite est le processus prédominant, le calcium s'accumule plus rapidement dans le cas de l'expérience **F** que dans celui de l'expérience **A** à l'instar du magnésium (cf. *figure 3.29*).

La libération plus rapide du calcium dans l'expérience **F** se traduit par une quantité de calcium en solution plus importante que l'expérience **A** à temps de mélange égal. Cette quantité va d'autant plus s'accumuler que la précipitation est amorcée tardivement (vers 30 minutes contre 25 minutes dans le cas de l'expérience **A**).

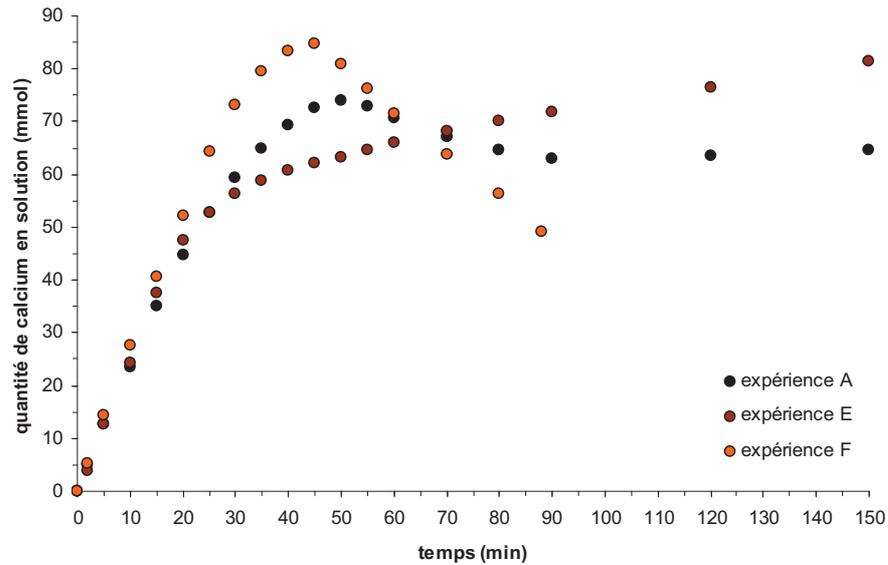


Figure 3.31 : Profils expérimentaux de la quantité de calcium mesurée (expériences A, E et F).

La vitesse de précipitation apparaît également plus importante dans l'expérience **F** comme en témoigne la vitesse de disparition plus accrue du calcium une fois ce processus prédominant. Elle ne diminue pas non plus jusqu'une valeur de l'ordre de grandeur de la vitesse de dissolution de la calcite dans la mesure où n'est observé aucun régime pseudo stationnaire pour le calcium en fin de cette expérience.

Les profils d'évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A**, **E** et **F** sont présentés sur la *figure 3.32* conjointement aux profils mesurés en conditions d'équilibre avec le gypse.

La quantité de calcium à l'équilibre liquide/solide est d'autant plus basse que la concentration initiale en acide est faible. La solubilité du sulfate de calcium diminuant avec la concentration en acide sulfurique contribue à un écart à l'équilibre plus important permettant de justifier la vitesse de précipitation plus élevée dans l'expérience **F** que dans l'expérience **A**.

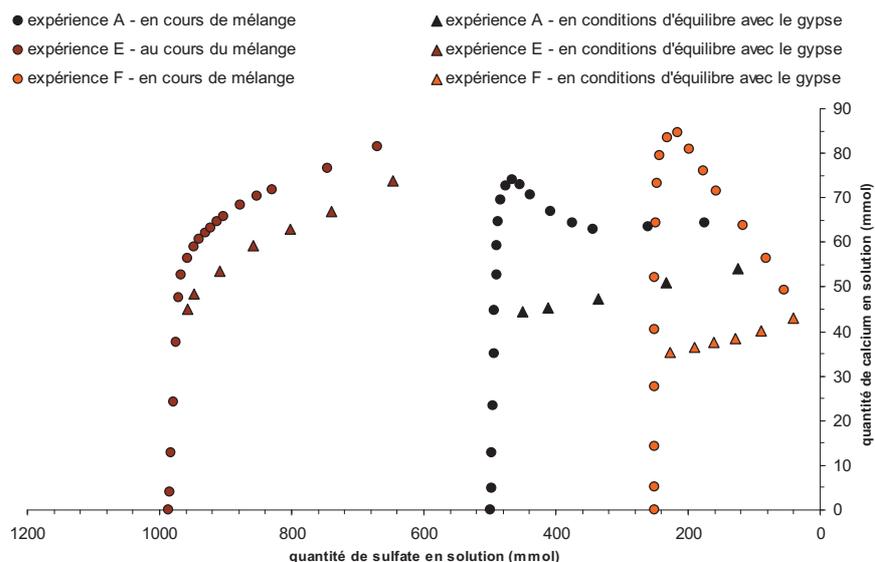


Figure 3.32 : quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A, E et F pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

III.2.4.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux récupérés à la fin du mélange des expériences A, E et F sont présentés sur la *figure 3.33*.

Les distributions granulométriques du solide récupéré en fin des expériences A et F sont similaires mais les cristaux formés en masse et en surface des particules de calcite possèdent des dimensions plus importantes dans l'expérience F par rapport à l'expérience A. La distribution relative à l'expérience E présente une inversion des modes mineur et majeur par rapport aux deux autres distributions. Cette observation traduit le fait que le processus de formation de gypse prédominant dans le cas des expériences A et F est la précipitation de fines particules alors que le processus prédominant dans le cas de l'expérience E est la conversion des particules de calcite.

Ceci est corroboré par les images de microscopie électronique présentées en *figure 3.34* montrant une population hétérogène de cristaux précipités et de particules de calcite converties en gypse dans le cas des expériences A et F (*figures 3.34a* et *3.34b*) et une population majoritairement composée de particules de calcite converties en gypse dans le cas de l'expérience E (*figure 3.34c*).

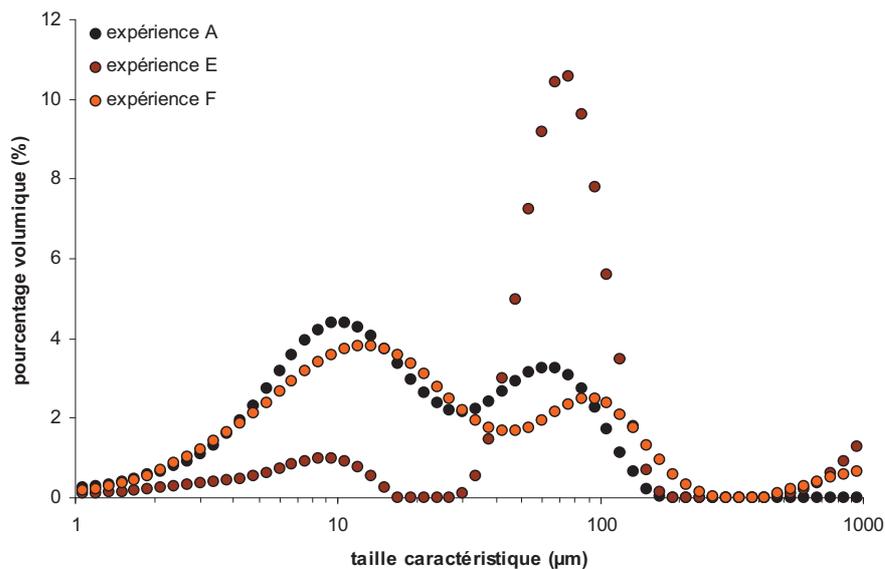


Figure 3.33 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A, E et F.

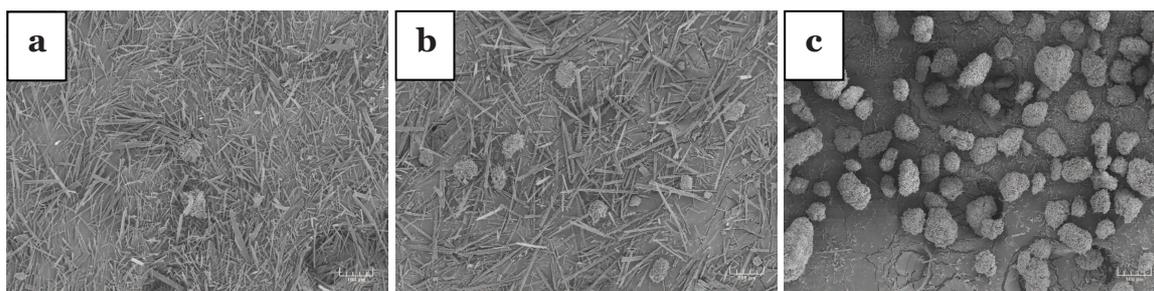


Figure 3.34 : images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides des échantillons prélevés en fin des expériences F (a), A (b) et E (c).

III.2.4.c Bilan phénoménologique de l'étude en concentration

Concernant l'aspect chimique, l'effet le plus important de la variation de ce paramètre est observé au niveau de l'écart à l'équilibre, lequel est d'autant plus faible que la concentration initiale en acide est élevée. Concernant le solide, le rôle majeur de ce paramètre se retrouve au niveau de la nature des particules dans la mesure où l'augmentation de la concentration en acide conduit essentiellement à la formation de particules de calcite par conversion des particules de calcite tandis que sa diminution aboutit majoritairement à la production de cristaux indépendants par précipitation. Au regard de cette dernière observation, il est envisageable que la dissolution de la calcite, plus lente dans le cas des expériences A et E, soit limitée par la formation de gypse directement à la surface des particules.

III.2.5 Influence de la granulométrie de la calcite

Deux expériences ont été réalisées afin de tester l'influence de la distribution granulométrique des particules de calcite sur l'évolution du mélange. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions qui sont celles de l'expérience standard (expérience **A**) excepté la fraction granulométrique de la calcite utilisée. La première expérience (expérience **G**) utilise en suspension une population de la calcite, intitulée M35, dont la classe modale est centrée sur une taille de 35 μm . La seconde (expérience **H**) utilise en suspension une population, intitulée M25, de la calcite dont la classe modale est centrée sur une taille de 25 μm . Les distributions granulométriques de ces populations sont présentées en *figure 3.35*.

III.2.5.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **G** et **H** de la masse de sodium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.36* avec le profil théorique. Les profils d'accumulation sont très proches du profil théorique et attestent d'une bonne reproductibilité du mélange pour ces trois expériences. Plus précisément, le débit effectif de l'expérience **G** est de 10,2 ml.min⁻¹ (erreur relative par rapport au débit théorique de 2%) et celui de l'expérience **H** de 9,9 ml.min⁻¹ (erreur relative de 1%).

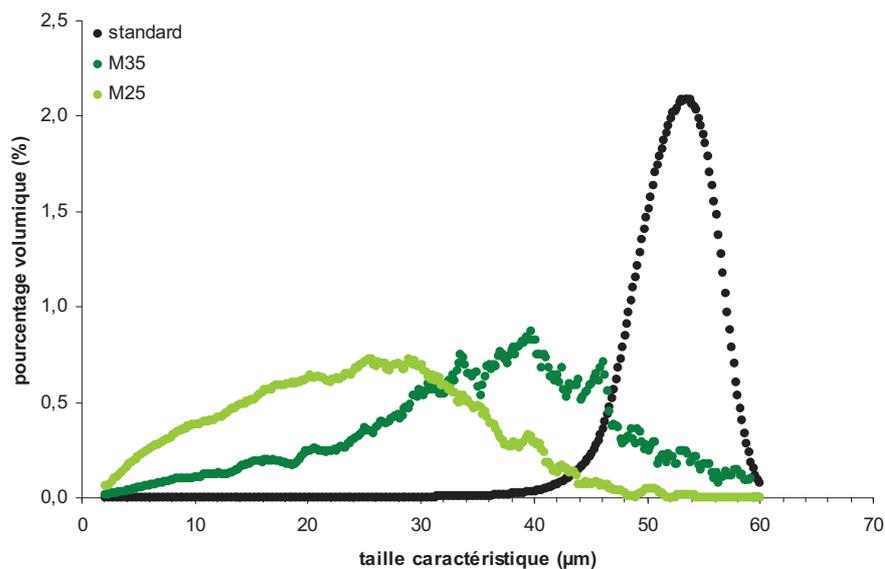


Figure 3.35 : distributions granulométriques en taille (exprimées en pourcentages volumiques) des fractions de calcite standard (classe modale centrée sur 55 μm), M35 et M25 utilisées pour les expériences A, G et H.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **G** et **H** de la masse de magnésium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.37*.

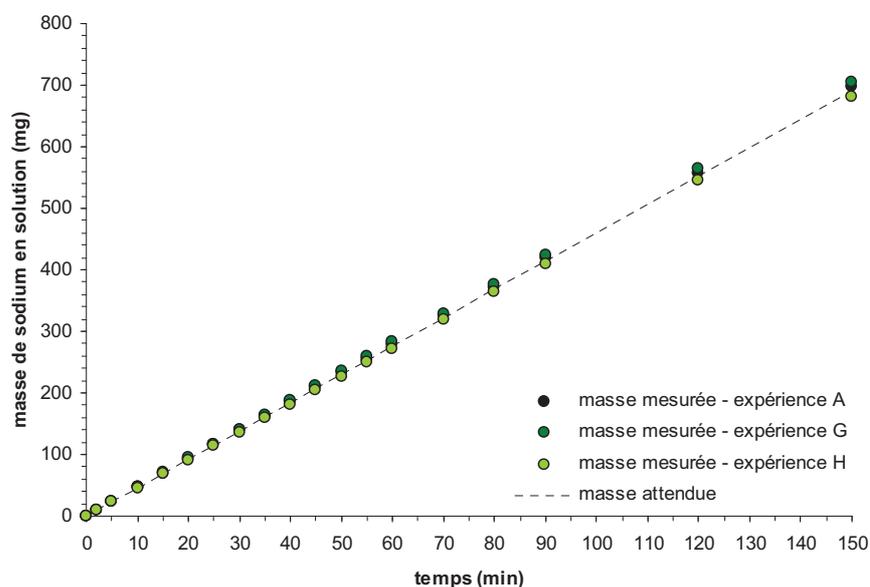


Figure 3.36 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A, G et H.

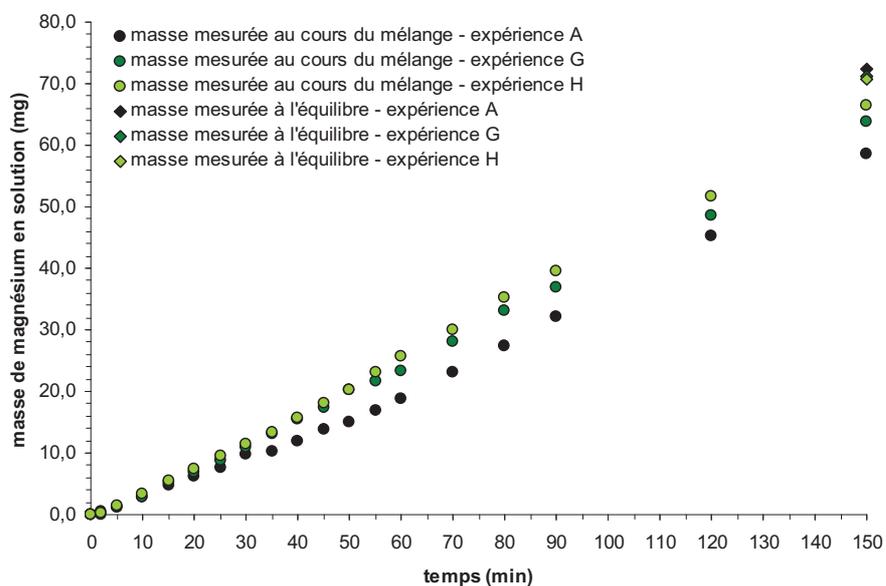


Figure 3.37 : Profils expérimentaux de la masse de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losanges) pour les expériences A, G et H.

L'élévation de la masse de magnésium passée en solution est régulière dans les expériences **G** et **H**. Les masses mesurées en fin d'expérience sont par ailleurs plus proches de la masse mesurée à l'équilibre pour ces deux expériences que pour l'expérience **A** (i.e. d'autant plus proches que la taille des particules de calcite est petite).

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **G** et **H** de la quantité de sulfate restant sont présentés sur la *figure 3.38* avec le profil théorique de la quantité de calcite ajoutée.

La consommation du sulfate en solution est plus rapide au cours des expériences **G** et **H** ; sans nul doute du fait de la libération plus rapide du calcium dans la solution comme le laissent supposer les profils de la *figure 3.37*.

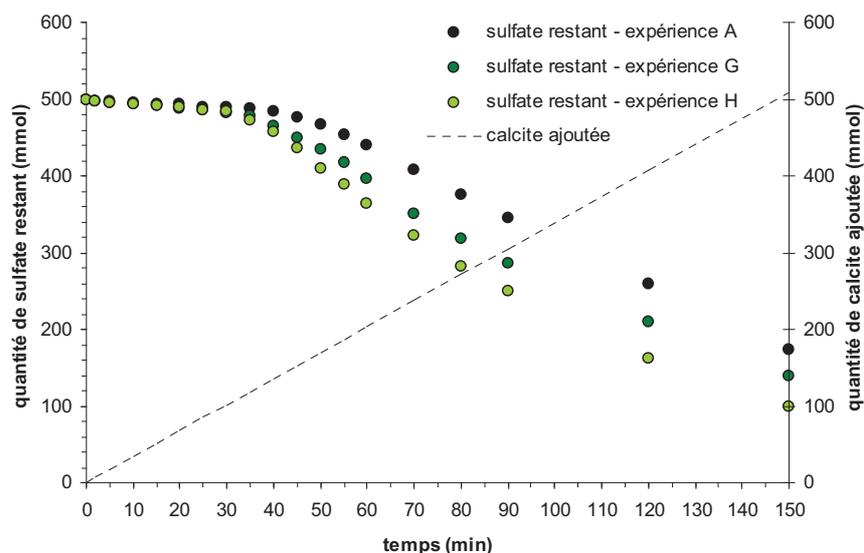


Figure 3.38 : Profils de la quantité de calcite théoriquement ajoutée et de la quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A, G et H.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **G** et **H** de la quantité de calcium mesurée sont présentés sur la *figure 3.39*.

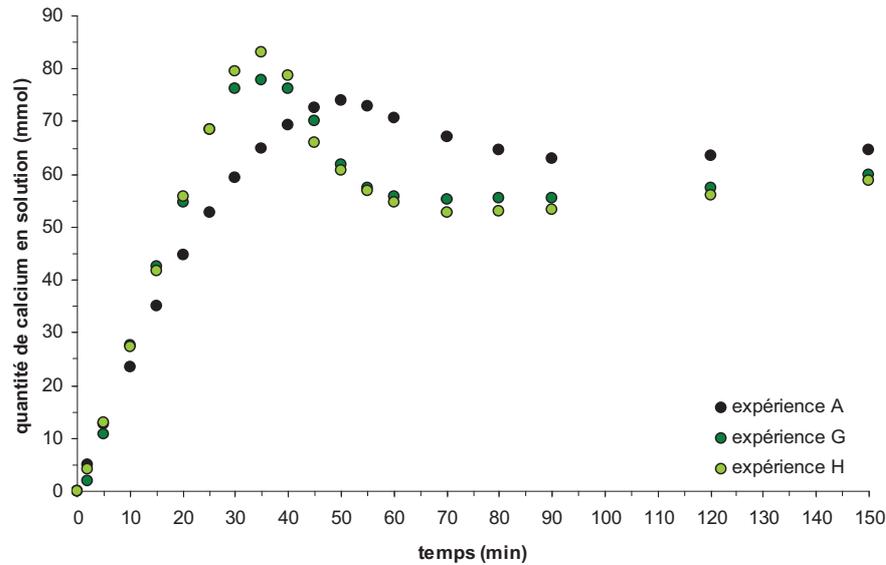


Figure 3.39 : Profils expérimentaux de la quantité de calcium mesurée (expériences A, G et H).

La dissolution de la calcite est visiblement plus rapide au cours des expériences **G** et **H**. La quantité maximale de calcium en solution y est aussi plus forte – d’autant plus forte que la population des particules de calcite est de petite taille – et le maximum apparaît plus tôt au cours du mélange. La dissolution rapide de la calcite est responsable du démarrage précoce de la précipitation par rapport à l’expérience **A**. La quantité maximale de calcium en solution au cours des expériences **G** et **H** est supérieure à celle de l’expérience **A**. La vitesse de précipitation est plus rapide et la quantité minimale de calcium en fin de mélange est plus basse dans le cas des expériences **G** et **H**.

Les profils d’évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A**, **G** et **H** sont présentés sur la *figure 3.40* conjointement aux profils mesurés en conditions d’équilibre.

La quantité maximale de calcium accumulé en solution avant l’initiation de la précipitation est d’autant plus importante que la taille des particules de calcite est petite et que l’écart à l’équilibre est plus grand. Les profils se rapprochent de la courbe d’équilibre lorsque la taille des particules de calcite diminue.

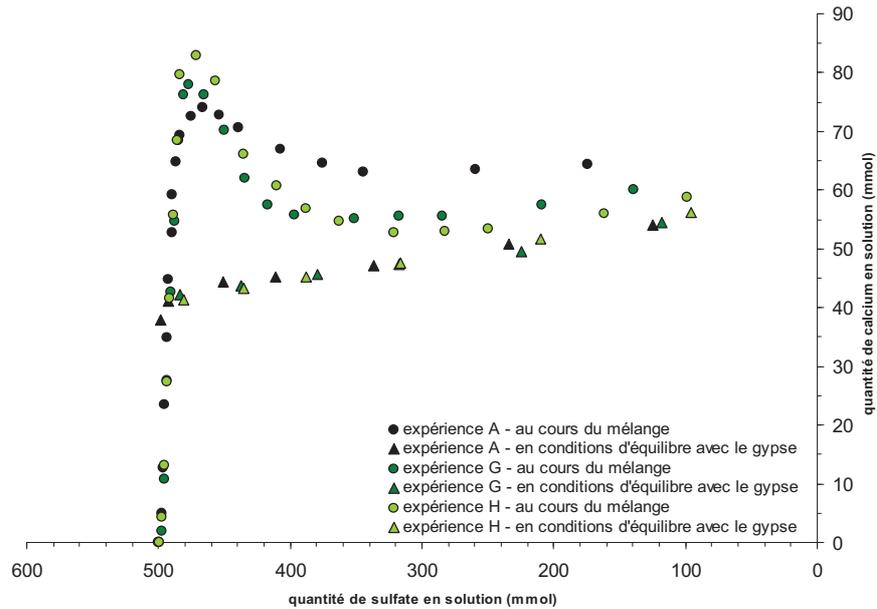


Figure 3.40 : quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A, G et H pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (cercles).

III.2.5.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux recueillis en fin des expériences **A**, **G** et **H** sont présentées sur la figure 3.41.

Cette figure fait apparaître une évolution de la distribution granulométrique vers un profil monomodal dans le cas des expériences **G** et **H**. Le mode associé à une taille caractéristique de $10\mu\text{m}$ relatif au solide formé par précipitation n'évolue pas vers les grandes tailles mais voit son intensité augmenter sensiblement. Le mode relatif au solide formé par conversion des particules de calcite a pour sa part quasiment disparu.

Cette tendance, à l'image de la plus grande proximité des profils de mélange et d'équilibre observée en figure 3.40 traduit une formation de gypse par précipitation plus efficace.

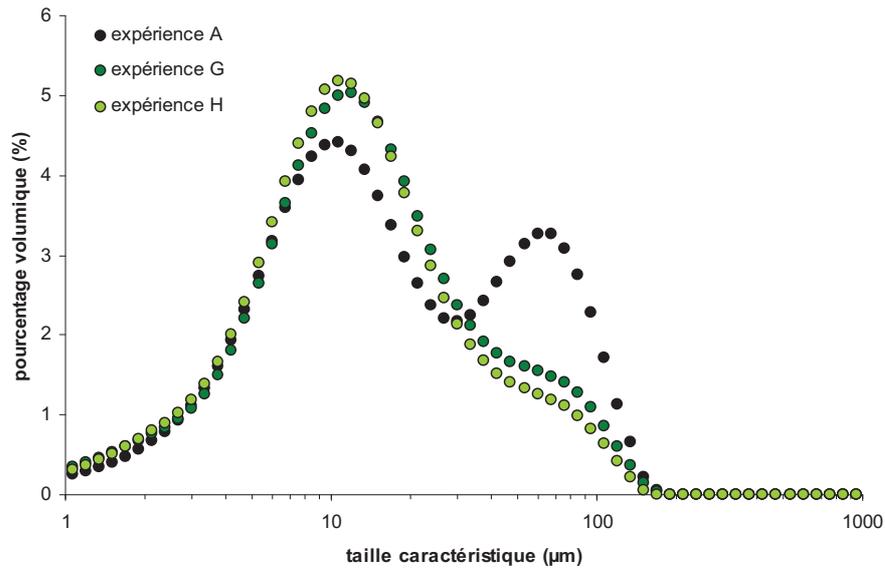


Figure 3.41 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A, G et H.

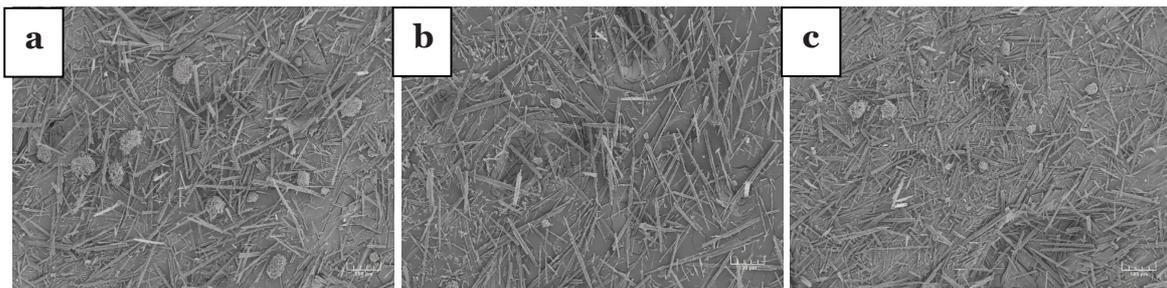


Figure 3.42 : images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides des échantillons prélevés en fin d'expérience A (a), G (b) et H (c).

III.2.5.c Bilan phénoménologique de l'étude de l'influence de la granulométrie de la calcite

Concernant la phase liquide, l'observation majeure réside dans l'écart à l'équilibre au seuil de la précipitation qui est d'autant plus important que les particules de calcite utilisées sont de petite taille. Concernant le solide, si la taille des particules précipitées ne semble pas évoluer significativement, la proportion de solide formé par conversion des particules de calcite est en revanche nettement moindre dans les expériences **G** et **H** pour lesquelles ces particules ont une taille inférieure à 40µm.

III.2.6 Influence du débit d'alimentation en suspension

Trois expériences ont été réalisées afin de déterminer l'influence du débit d'alimentation en suspension sur l'évolution du mélange. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions qui sont celles de l'expérience standard (expérience **A**) excepté le débit d'alimentation qui a été fixé respectivement à $5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (expérience **I**) et $2,5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (expérience **J**).

III.2.6.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **I**, et **J** de la masse totale de sodium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.43* avec le profil théorique attendu pour chaque débit.

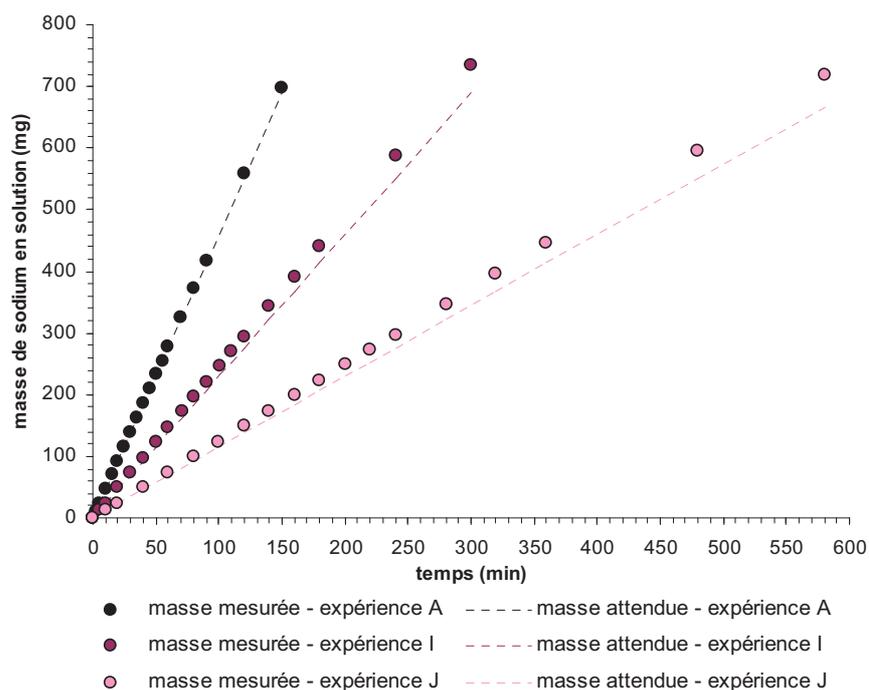


Figure 3.43 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A, I et J.

Le débit effectif est supérieur au débit théorique pour chacune des expériences pour lesquelles ce paramètre a fait l'objet d'une diminution. Plus précisément, l'écart au débit théorique est d'autant plus grand que le débit est faible avec des écarts de 6,5% et 7,8% correspondant à des débits effectifs de 10,65 et 10,78 ml.min⁻¹ respectivement pour les expériences **I** et **J**. Cet écart croissant de pair avec la diminution du débit suggère que la fraction de solide dans la suspension diminue lorsque sa vitesse de transfert est ralentie et montre les limites techniques de la pompe péristaltique utilisée pour le transfert de suspension aux faibles débits.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **I**, et **J** de la masse de magnésium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.44*.

Les masses de magnésium mesurées à l'équilibre pour les expériences **I** et **J** sont plus basses que pour l'expérience **A** ce qui indique que la quantité totale de solide acheminée dans le réacteur n'est pas identique pour les expériences **I** et **J**. La masse de magnésium mesurée en fin de mélange est par ailleurs nettement plus proche de la masse mesurée à l'équilibre pour ces deux expériences que pour l'expérience standard.

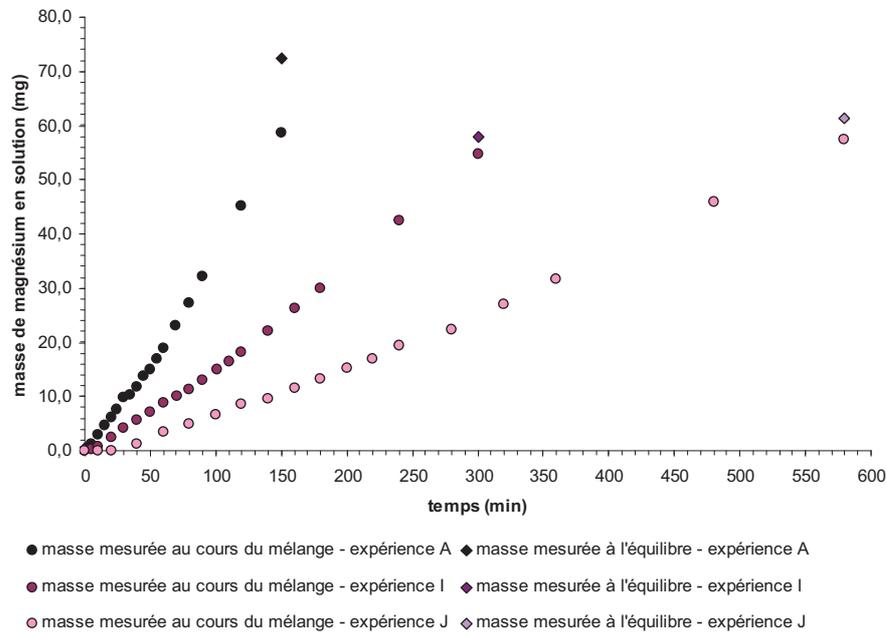


Figure 3.44 : Profils expérimentaux de la masse de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losanges) pour les expériences A, I et J.

En outre, l'écart entre les masses de magnésium mesurées à l'arrêt du mélange et à l'équilibre est moindre pour les expériences **I** et **J**, indiquant probablement que les débits utilisés pour ces deux expériences sont suffisamment bas pour éviter l'accumulation de calcite non dissoute.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **I**, et **J** de la quantité de sulfate présente en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.45* avec le profil théorique de la quantité de calcite ajoutée pour chaque débit.

Ces courbes se distinguent par une déclivité de la quantité de sulfate au cours de la précipitation d'autant moins prononcée que le débit d'alimentation associé est faible. Les quantités de sulfate résiduel en fin de mélange sont par ailleurs relativement proches.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **I**, et **J** de la quantité de calcium présente en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.46*.

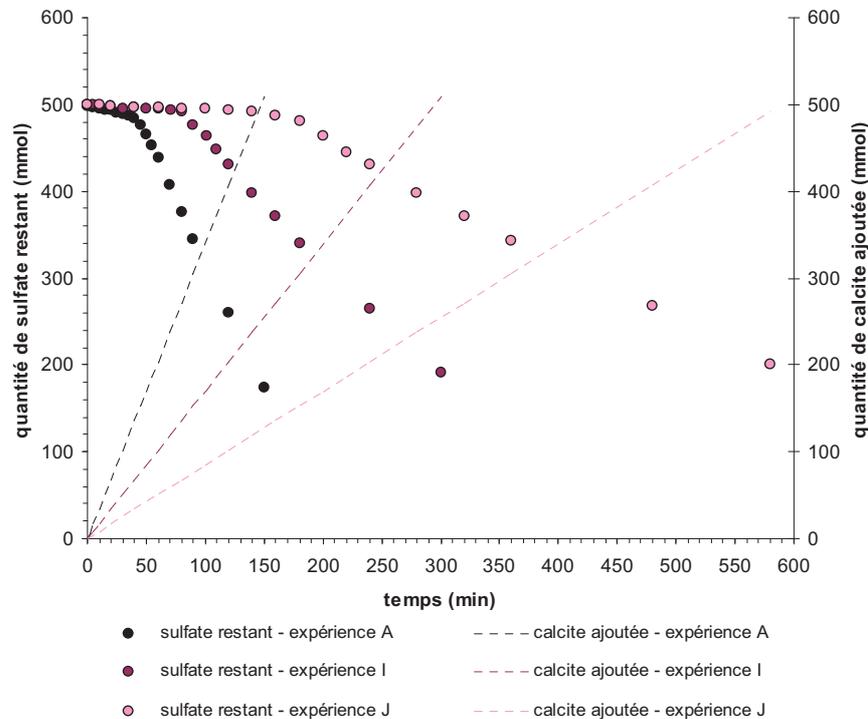


Figure 3.45 : Profils de la quantité de calcite théoriquement ajoutée et de la quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A, I et J.

La quantité de calcium accumulée au cours de la phase de dissolution de la calcite est logiquement linéaire. La quantité maximale accumulée alors que le processus de précipitation devient prédominant est d'autant plus haute que le débit d'alimentation associé est élevé. Cette fois encore la vitesse d'accumulation du calcium via le processus de dissolution intervient pour expliquer cette différence bien que celle-ci soit triviale puisque le solide n'est pas apporté au même rythme dans les trois cas.

Les différentes durées de mélange ne permettent par contre aucune comparaison relative sur les vitesses de précipitation à partir de cette figure.

Les profils d'évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A**, **I**, et **J** sont présentés sur la *figure 3.47* conjointement aux profils mesurés en conditions d'équilibre.

Comme il était possible de s'y attendre d'après la *figure 3.46*, l'écart à l'équilibre à un stade où la précipitation devient le processus prépondérant est d'autant plus important que le débit d'alimentation est élevé et la vitesse de précipitation est forte. Il est cependant notable qu'en fin de mélange, même si la neutralisation est d'autant plus aboutie que le débit est élevé, l'écart à l'équilibre est plus grand. Cette tendance s'explique par le fait que plus le débit est lent, plus le profil d'avancement se rapproche du profil d'équilibre.

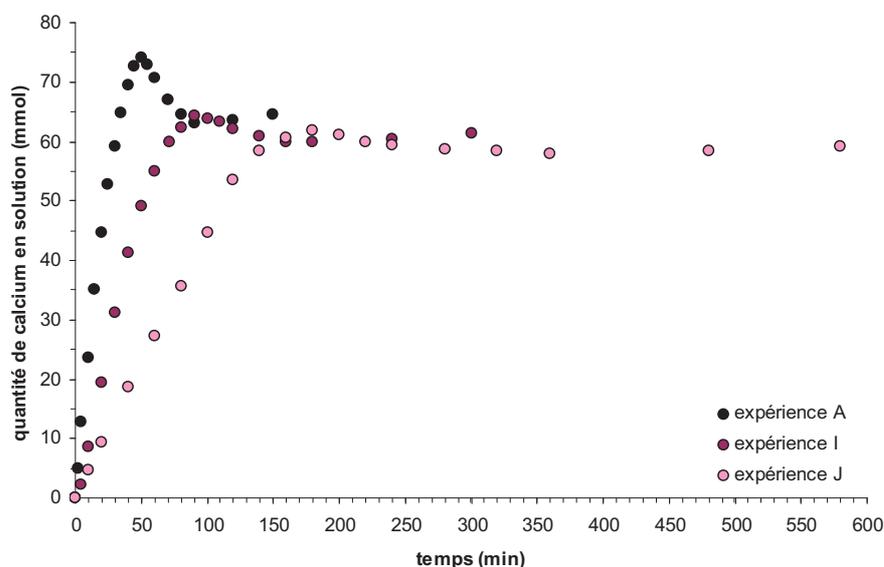


Figure 3.46 : Profils expérimentaux de la quantité de calcium mesurée (expériences A, I et J).

III.2.6.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux de gypse précipités au cours des expériences **A**, **I**, et **J** sont présentés en *figure 3.48*.

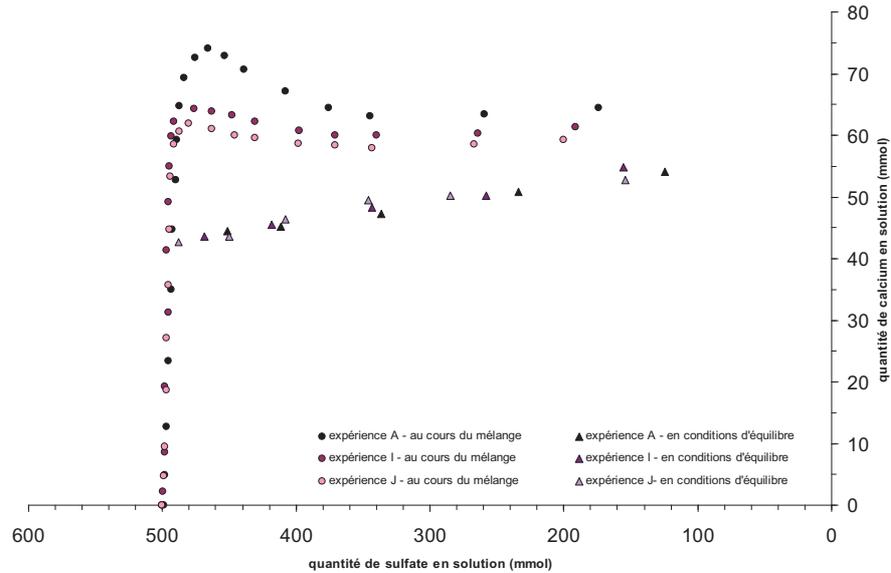


Figure 3.47 : quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A, I et J pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

Les classes modales respectivement associées aux cristaux précipités et aux particules de calcite converties sont déplacées vers les grandes tailles. Il est également constaté que le volume relatif des cristaux précipités, majoritaire dans le cas de l'expérience **A** devient minoritaire dans le cas des expériences **I** et **J**. Il est cependant possible d'émettre une réserve sur ce dernier résultat dans la mesure où apparaît une troisième population dans les tailles de l'ordre de 500 μ m figurant certainement une agglomération de cristaux formés au cours du mélange.

Concernant le déplacement du spectre granulométrique vers les grandes tailles, le résultat d'analyse granulométrique concernant les cristaux précipités est conforté par les images de microscopie électronique visibles en *figure 3.49*. Ce n'est cependant pas le cas des particules de calcite converties en gypse. Sur ces images est observée un accroissement de la taille des cristaux précipités d'une cinquantaine de microns entre l'expérience **A** et l'expérience **J** tandis que la tailles des particules de calcite converties ne semble pas augmenter.

Les images de microscopie électronique corroborent par contre la prédominance du solide formé par conversion des particules de calcite dans le cas des expériences **I** et **J**. Le volume de gypse présent sous la forme de particules de calcite converties ne semble pas varier mais les cristaux précipités sont d'autant moins nombreux que le débit d'alimentation est faible.

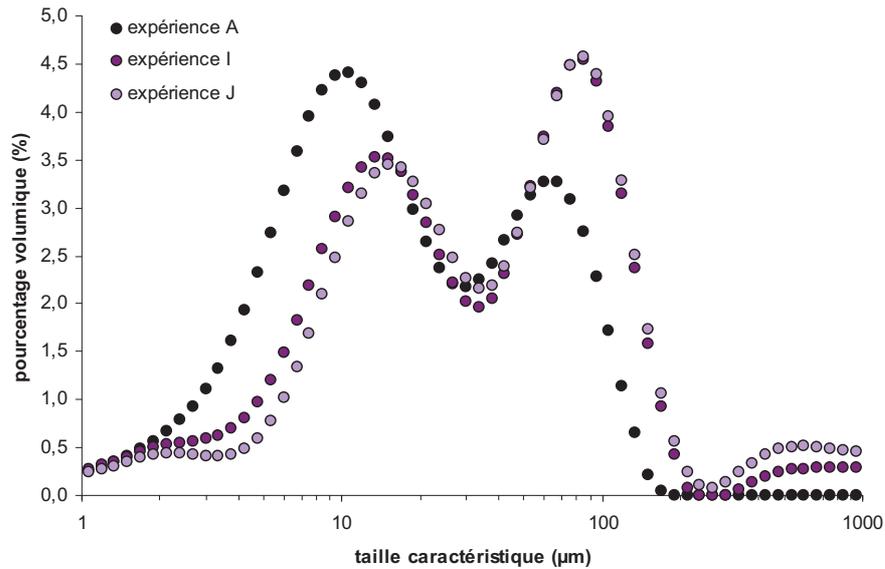


Figure 3.48 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A, I et J.

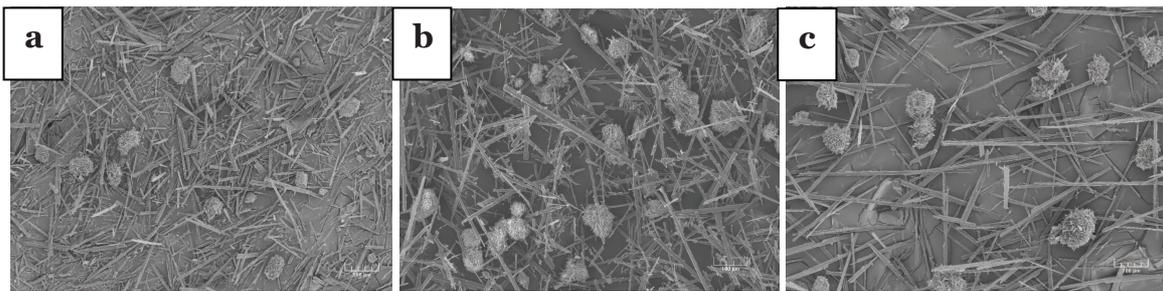


Figure 3.47 : images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides en fin des expériences A (a), I (b) et J (c).

III.2.6.c Bilan de l'étude sur le débit d'alimentation

Les expériences effectuées pour étudier l'effet du débit d'alimentation sur l'évolution de la réaction font bien apparaître une tendance prévisible à évoluer vers une suite d'équilibres à mesure que le débit diminue. Ce comportement se traduit au niveau du produit de synthèse par des vitesses de précipitation lentes favorisant la croissance des cristaux de gypse – qu'ils soient précipités ou formés en surface des particules de calcite – au détriment de leur nombre.

III.2.7 Ensemencement

Deux expériences ont été réalisées afin d'étudier unensemencement du mélange. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions qui sont celles de l'expérience standard (**A**) à ceci près que l'alimentation est suspendue pendant deux heures à un stade du mélange où le système est sursaturé en sulfate de calcium puis reprise jusqu'au terme du mélange. L'objectif de ce protocole est double. D'une part il permet, au cours de la phase de relaxation pendant laquelle le volume du mélange est constant, de suivre l'évolution de ce dernier vers l'équilibre en système fermé. D'autre part, il permet de reprendre la précipitation avec un système ensemencé dont les caractéristiques sont bien définies. Les deux expériences en question se distinguent par le stade choisi pour l'interruption de l'alimentation. Pour la première (expérience **K**), l'alimentation est stoppée après 25 minutes de mélange alors que le système {calcium – sulfate} vient juste de franchir la limite de saturation en gypse. L'alimentation y est reprise puis arrêtée définitivement après 145 minutes de mélange effectif (en excluant le laps de temps pendant lequel l'alimentation est suspendue). Pour la seconde (expérience **L**), l'alimentation est stoppée après 45 minutes de mélange juste avant que la quantité de calcium en phase liquide soit maximale. L'alimentation y est reprise puis arrêtée définitivement après 150 minutes de mélange effectif.

III.2.7.a Analyse de la phase liquide

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **K** et **L** de la masse de sodium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.48* avec le profil théorique attendu pour chaque expérience.

La masse de sodium accumulée au cours de chaque expérience présente un profil linéaire sur chaque domaine temporel où l'injection de la suspension est effective. Les valeurs mesurées sont très proches des valeurs attendues théoriquement. L'erreur relative entre les valeurs mesurées et théoriques n'excèdent pas 5% dans le cas de l'expérience **K** et 2% dans le cas de l'expérience **L**. Les débits effectifs sont respectivement de $9,5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10,2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les expériences **K** et **L**.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **K** et **L** de la masse de magnésium accumulée en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.49*.

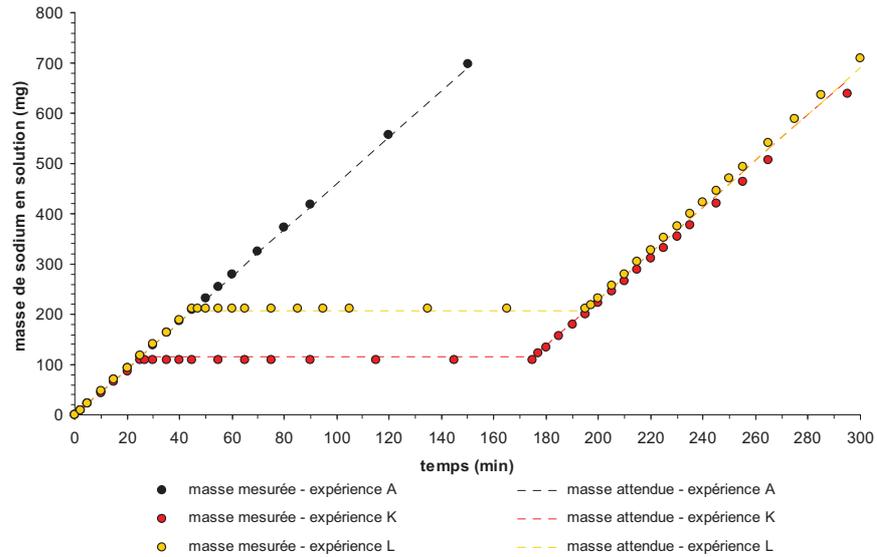


Figure 3.48 : Profils théorique et expérimentaux de la masse de sodium mesurée au cours des expériences A, K et L.

Les profils du magnésium sont relativement superposables dans la période comprise entre le début de mélange et l'arrêt de l'alimentation en suspension ; bien que le profil correspondant à l'expérience **L** soit légèrement en-deçà du profil standard (zones K1 et L1 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement). Au cours de la phase sans alimentation les deux expériences montrent un comportement différent. La masse de magnésium en solution demeure relativement constante dans le cas de l'expérience **K** (zone K2) tandis qu'elle augmente légèrement dans le cas de l'expérience **L** (zone L2). Il ne fait aucun doute que ce faible accroissement reflète l'achèvement de la dissolution de la calcite n'ayant pas encore réagi au contact de l'acide sulfurique.

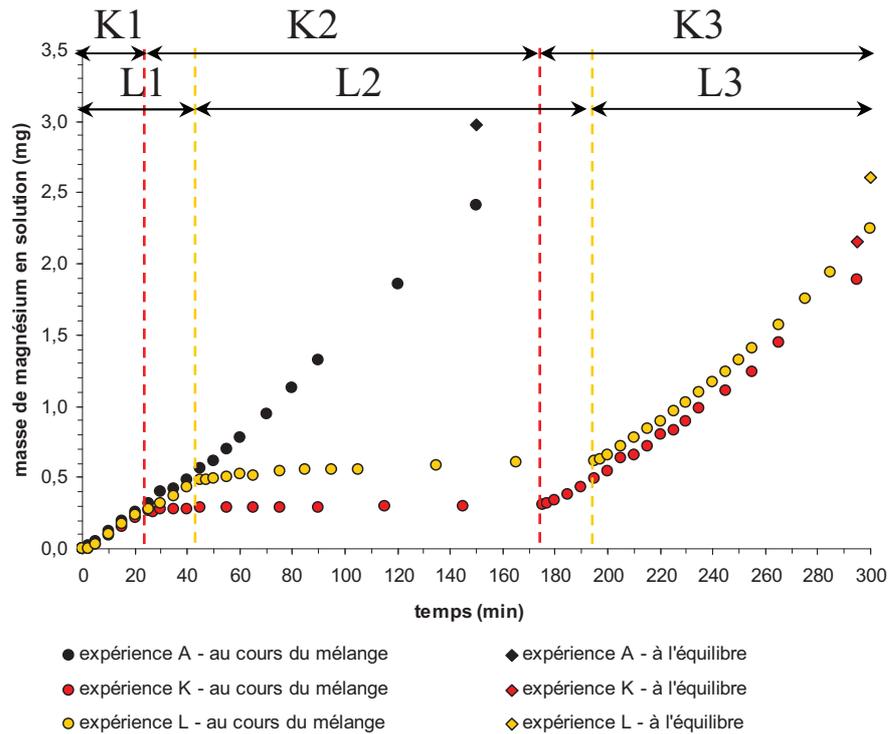


Figure 3.49 : Profils expérimentaux de la masse de magnésium mesurée au cours du mélange (points) et à l'équilibre (losanges) pour les expériences A, K et L.

Les profils temporels relatifs aux expériences A, K et L de la quantité de sulfate restant sont présentés sur la figure 3.50 avec le profil théorique de la quantité de calcite ajoutée pour chaque expérience.

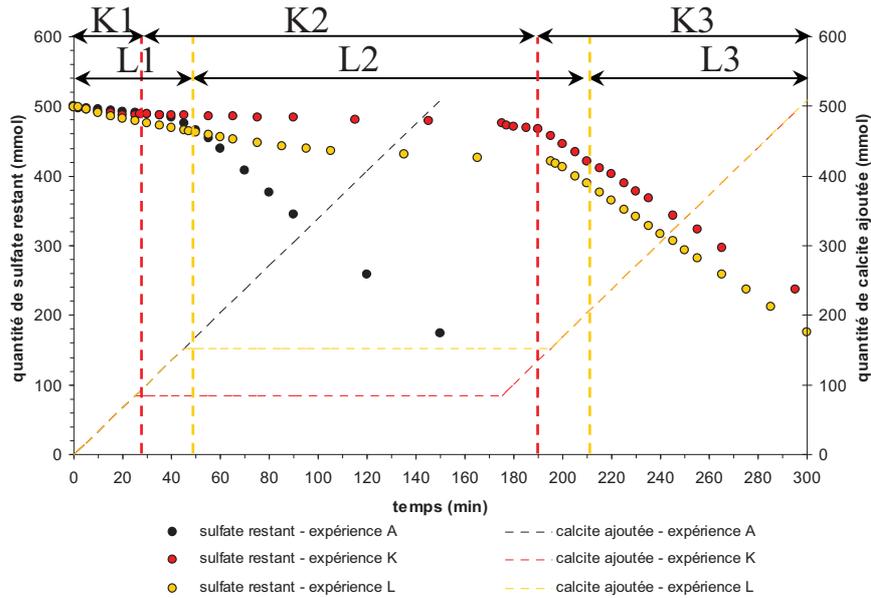


Figure 3.50 : Profils de la quantité de calcite théoriquement ajoutée et de la quantité de sulfate restant mesurée expérimentalement au cours des expériences A, K et L.

Les profils sont relativement superposables dans la période comprise entre le début de mélange et l'arrêt de l'alimentation en suspension (zones K1 et L1 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement). Au cours de la phase sans alimentation (zones K2 et L2 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement), les profils des deux expériences font apparaître une consommation du sulfate d'autant plus prononcée que l'arrêt d'alimentation est intervenu tard. Près de 10% de la quantité de sulfate présente en solution a été consommée au cours de l'expérience **L** contre seulement 2,5% au cours de l'expérience **K**. Il est fort probable que la différence de quantité de sulfate consommée pendant cette phase provienne de l'écart à l'équilibre plus important au moment où l'alimentation est suspendue et de la quantité plus importante de calcite non consommée dans le cas de l'expérience **L**. Au cours de la phase de reprise de l'alimentation (zones K3 et L3 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement), les profils ne sont une nouvelle fois plus superposables. Cette dernière tendance s'explique par l'état d'avancement de la neutralisation dans la mesure où, au cours de l'expérience **L**, une plus grande quantité de sulfate a été consommée au cours de phase d'arrêt.

Les profils temporels relatifs aux expériences **A**, **K** et **L** de la quantité de calcium présente en phase liquide sont présentés sur la *figure 3.51*.

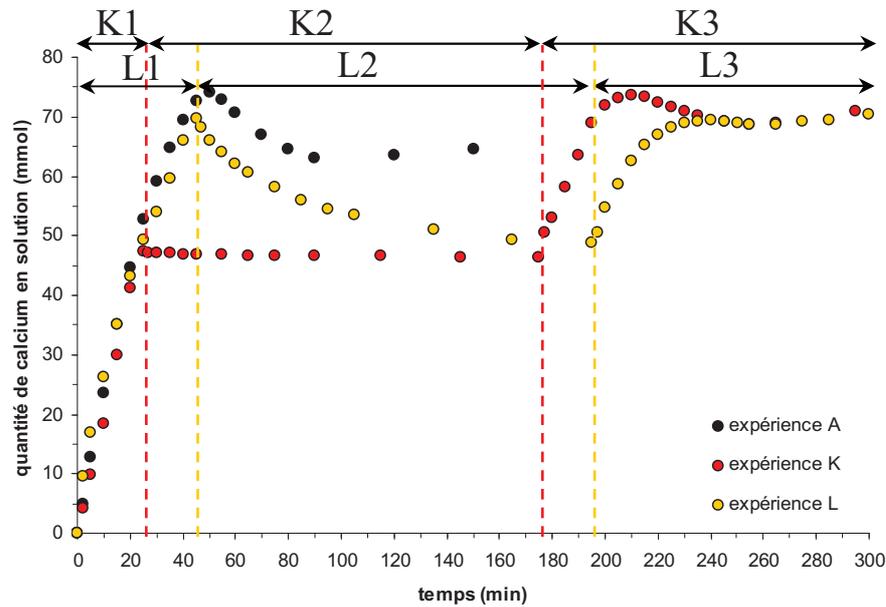


Figure 3.51 : Profils expérimentaux de la quantité de calcium mesurée (expériences A, K et L).

Les profils sont relativement superposables dans la période comprise en le début de mélange et l'arrêt de l'alimentation en suspension (zones K1 et L1 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement). Au cours de la phase sans alimentation (zones K2 et L2 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement), les profils des deux expériences font apparaître, à l'instar de la celle du sulfate en *figure 3.50*, une consommation du calcium d'autant plus prononcée que l'arrêt d'alimentation est intervenu tard. Près de 30% de la quantité de calcium présente en phase liquide a été consommée au cours de l'expérience **L** contre seulement 2,5% au cours de l'expérience **K**.

Il est à nouveau pertinent d'évoquer l'influence de l'accumulation du calcium dans la solution. Au cours de la phase de reprise de l'alimentation (zones K3 et L3 relatives aux expériences **K** et **L** respectivement), les profils présentent la même tendance : accroissement prononcé – maximum – diminution – minimum local – faible augmentation ; soit le comportement rencontré pour toute expérience sans arrêt. Il est cependant remarquable que le maximum est plus bas et l'écart entre ce maximum et le minimum local qui lui fait suite est moindre dans le cas de l'expérience **L**. Il est également notable qu'en dépit de cette différence le profil relatif à l'expérience **L** rejoint celui relatif à l'expérience **K** au niveau du minimum local cité précédemment.

La différence entre les profils de quantités de calcium de ces deux expériences dans le laps de temps séparant la reprise de l'alimentation du retour à un comportement stationnaire est à relier à l'abondance des cristaux de gypse ensemençant le mélange au moment où l'alimentation est à nouveau initiée.

Les profils d'évolution de la quantité de calcium en fonction de la quantité de sulfate relatifs aux expériences **A**, **K** et **L** sont présentés sur la *figure 3.52* conjointement aux profils mesurés en conditions d'équilibre.

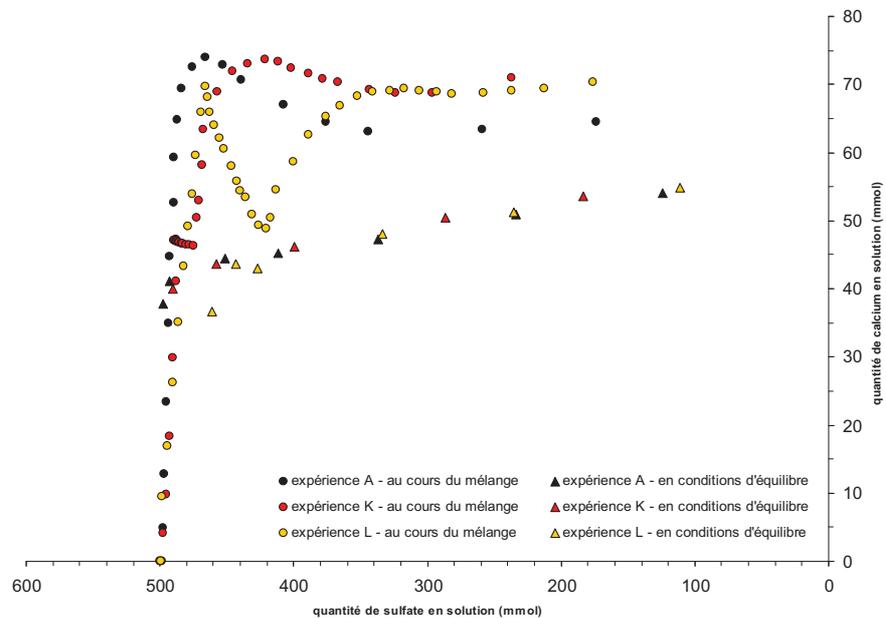


Figure 3.52 : quantités de calcium en fonction des quantités de sulfate mesurées au cours des expériences A, K et L pendant le mélange (points) et en conditions d'équilibre avec le gypse (triangles).

Dans les expériences **K** et **L**, le système évolue en quatre étapes. Une première étape de dissolution de la calcite grâce à laquelle le calcium dissous est amené au-delà de l'équilibre liquide/gypse. Une deuxième étape correspondant à l'arrêt de l'alimentation pour laquelle le système rejoint presque l'équilibre par formation de gypse et dissolution de la calcite résiduelle. Les troisième et quatrième étapes sont celles rencontrées dans l'expérience standard : une troisième étape de dissolution de la calcite et une quatrième étape marquant l'émergence et la prépondérance de la précipitation avant que dissolution et précipitation voient leurs vitesses respectives s'égaliser peu ou prou. L'écart à l'équilibre en fin d'alimentation est, pour ces deux expériences, supérieur à celui observé pour l'expérience **A**.

Cette différence résulte probablement de la différence entre les conditions dans lesquelles s'effectue le démarrage de l'expérience **A** et celles dans lesquelles s'effectue la reprise de l'alimentation dans les expériences **K** et **L**. Dans ces deux expériences le mélange contient déjà une quantité importante de cristaux de gypse au moment de la reprise. La présence de ces cristaux, qu'ils soient libres (expérience **L**) ou en surface des particules de calcite (expérience **K**), limite la tendance du système à s'écarter suffisamment de l'équilibre pour produire de nouveaux cristaux. Dans la mesure où le nombre de cristaux produits est moindre dans ces deux expériences, la surface réactive l'est également de sorte que la vitesse de croissance qui lui est proportionnelle soit réduite par rapport à l'expérience **A**. La vitesse de formation du gypse devient alors non plus voisine mais plus faible que la vitesse de dissolution de la calcite et justifie les quantités de calcium supérieur au moment de l'arrêt de l'alimentation.

Les profils d'avancement de ces deux expériences montrent les mêmes tendances mais ne sont cependant pas superposables. D'abord au niveau de la relaxation du système vers l'équilibre lors de l'interruption de l'alimentation, la quantité de gypse produite est nettement moins importante pour l'expérience **K** que pour l'expérience **L**. Cette différence tient au fait que l'écart à l'équilibre est bien moindre dans le premier cas que dans le second et qu'ainsi la quantité de gypse que le système doit précipiter pour revenir à l'équilibre l'est également. Ensuite au niveau de la reprise de l'alimentation, la pente observée dans le cas de l'expérience **K** est semblable à celle de l'expérience standard et traduit l'action de la seule dissolution de la calcite alors que celle, plus douce, observée dans le cadre de l'expérience **L** fait apparaître l'action combinée de la dissolution de carbonate et de la précipitation de sulfate. En troisième lieu, l'écart maximum à l'équilibre atteint dans le cas de l'expérience **K** est le même que dans le cas de l'expérience standard alors qu'il est moindre dans le cas de l'expérience **L**.

Le comportement du système dans cette expérience témoigne de l'effet de l'ensemencement par les cristaux de gypse précipités au cours de la période d'arrêt de l'alimentation. Ces derniers fournissent directement une surface parente pour la croissance et permettent ainsi de la poursuivre à une vitesse plus élevée.

III.2.7.b Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques des cristaux de gypse précipités au cours des expériences **A**, **K** et **L** sont présentés en *figure 3.53*.

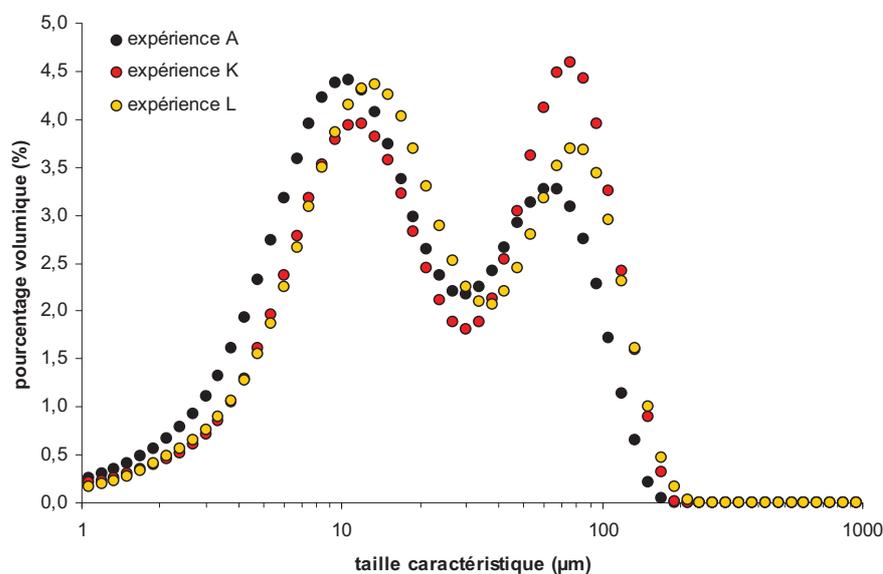


Figure 3.53 : distributions granulométriques établies par granulométrie laser du solide prélevé à la fin du mélange des expériences A, K et L.

Les distributions granulométriques des cristaux précipités au cours des expériences **K** et **L** diffèrent de celle des cristaux issus de l'expérience standard. La population de cristaux présents dans le mélange en fin d'expérience **K** est certes bimodale mais le volume occupé par les particules de calcite converties en gypse est plus important que celui occupé par les cristaux précipités. Par ailleurs, la taille des particules converties est légèrement plus grande d'une dizaine de microns tandis que le mode associé aux particules précipitées s'est déplacé vers les grandes tailles.

Dans la population de cristaux présents dans le mélange en fin d'expérience **L** le mode majeur reste celui associé aux particules précipitées mais les deux modes sont déplacés vers les grandes tailles. Le déplacement du mode associé aux particules résultant de la conversion de la calcite en gypse est d'environ 15µm et, dans une moindre mesure, celui associé mode représentant les particules précipitées est de l'ordre de 5µm.

L'arrêt de l'alimentation à un état d'avancement du mélange où la phase aqueuse est suffisamment sursaturée pour permettre la formation de solide sans pour autant l'être assez pour que cette formation se fasse par précipitation (expérience **K**), a eu pour effet de favoriser le processus de conversion et de former peu de cristaux constituant des semences. Concernant l'expérience **L**, l'ensemencement généré pendant la période d'arrêt a favorisé la croissance ultérieure et les cristaux précipités sont donc plus gros dans la mesure où le calcium excédentaire en solution a été investi majoritairement dans la croissance plutôt que dans la germination.

Les images de microscopies exposées en *figure 3.54* confirment la nette tendance du système à produire presque exclusivement du gypse par conversion des particules de calcite dans la configuration **K** (*figure 3.54a*). Lorsque l'arrêt est différé (**L**) le système produit du solide précipité au cours de la relaxation vers l'équilibre, même s'il demeure un volume non négligeable de particules de calcite converties en gypse (*figure 3.54b*).

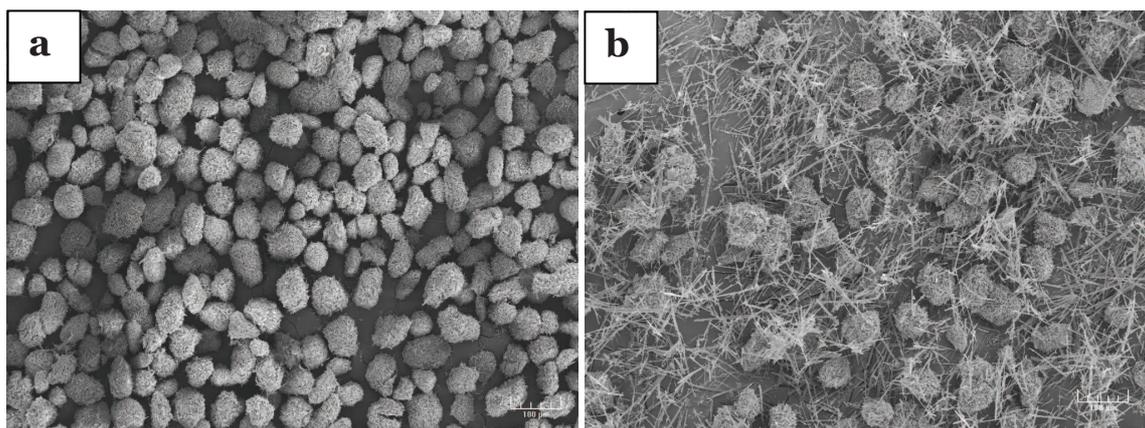


Figure 3.55 : images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides des échantillons prélevés en fin de la phase d'arrêt au cours des expériences K (a), et L (b).

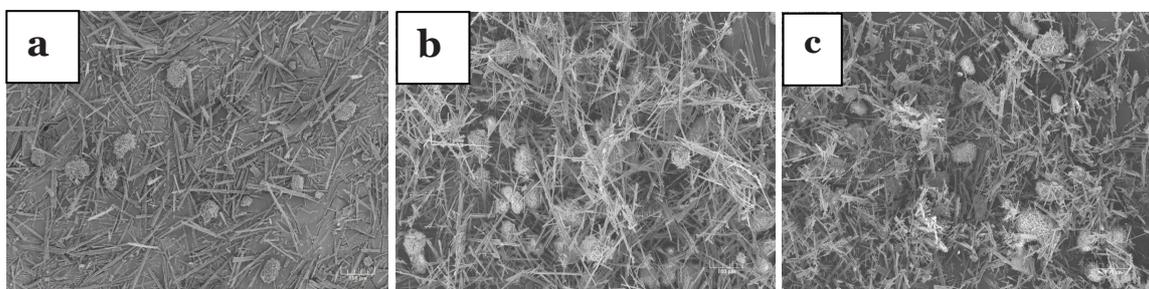


Figure 3.55 : images de microscopie électronique à balayage représentant une vue d'ensemble des fractions solides des échantillons prélevés en fin de mélange au cours des expériences A(a) K (b), et L (c).

Le solide récupéré en fin de mélange se présente dans les deux cas comme un mélange hétérogène de particules converties en gypse et de cristaux précipités. Si le nombre de particules converties ne semble pas plus important dans le cas de l'expérience **K** (*figure 3.55a*) que dans celui de l'expérience **L** (*figure 3.55b*), les cristaux précipités sont plus longs dans la configuration **K**.

III.2.7.c Bilan de l'étude avec ensemencement

La première expérience d'ensemencement se déroule avec un arrêt en conditions de légère sursaturation. Ces conditions, bien que favorables à la formation de solide ne permettent pas la stabilisation de germes cristallins de sorte qu'à la reprise de l'alimentation, la croissance s'effectue préférentiellement sur les cristaux recouvrant les particules de calcite converties et sa poursuite conduit à peu près au même résultat que l'expérience standard. La seconde expérience se déroule par contre avec un arrêt en conditions de sursaturation suffisamment élevée pour permettre la précipitation de cristaux en masse et la croissance ultérieure s'effectue alors majoritairement sur la surface parente offerte par ces semences plutôt que par conversion des particules de calcite.

III.3 Conclusions sur l'étude paramétrique

Cette étude a permis l'acquisition d'une quantité importante d'informations sur le déroulement du mélange d'une part et sur la réponse du système chimique à la modification des paramètres présentés comme susceptibles d'influer sur les aspects morphologique et granulométrique du solide produit d'autre part.

Le mélange se déroule en deux temps. Dans un premier temps, la réaction prépondérante est la dissolution de la calcite injectée dans le réacteur. Cette réaction est accompagnée par la formation (plus ou moins marginale selon le paramètre modifié) d'une couche de cristaux de gypse par conversion en surface des particules de calcite comme prédit par [Huminicki et Rimstidt, 2008]. Dans un deuxième temps, la réaction prépondérante devient la précipitation du gypse à partir du sulfate et du calcium accumulé en solution, tandis que les processus de dissolution et de conversion de la calcite se poursuivent.

L'étude paramétrique montre d'abord qu'excepté la saturation de la phase liquide en dioxyde de carbone dissous, tous les paramètres testés ont un impact important sur les écarts à l'équilibre obtenus au seuil de la précipitation que ce soit au niveau de la solubilité du gypse – comme c'est le cas des expériences en température et en concentration – ou de la quantité de calcium accumulée en solution.

Elle fait ensuite apparaître une grande sensibilité de la morphologie et de la taille des particules aux variations de ces paramètres. Certaines de ces variations contribuent à favoriser la formation de gypse par conversion des particules de calcite tandis que d'autres contribuent à la formation de cristaux aciculaires (voire tabulaires) par précipitation.

Les expériences conduites à 20°C, 40°C et 60°C révèlent d'une part l'augmentation de la solubilité du gypse avec la température et d'autre part la diminution de la vitesse de libération du calcium avec une augmentation de la valeur de ce paramètre. L'augmentation de la solubilité du gypse avec la température observée au cours de ces expériences est conforme à la tendance notée par [Adams et Papangelakis, 2003] et [Dutrizac, 2002]. La diminution de la vitesse de libération du calcium accompagnant l'augmentation de la température est vraisemblablement imputable à la couche de gypse formée à la surface de la calcite dans la mesure où elle devrait s'opposer aux transferts des solutés entre la calcite et la solution ; que ceux-ci soient des réactifs ou des produits de réaction.

La corrélation de ce phénomène avec la température doit cependant être discutée à la lumière d'un modèle de réaction-diffusion au sein du système {solution d'acide sulfurique – particule de calcite}.

L'évolution morphologique du solide précipité accompagnant une modification de la température est par contre nettement plus complexe à expliquer. De 40°C à 60°C, les cristaux précipités en solution voient bien leur taille augmenter et leur forme devenir tabulaire comme l'ont noté [Gominsek et al, 2005]. Cette tendance n'est cependant plus valide à la température de 20°C pour laquelle le gypse semble ne se former qu'en surface des particules de calcite et les cristaux libres suspectés d'être issus de l'attrition des cristaux formés en surface des particules de calcite plutôt que du processus de précipitation en solution.

Les expériences conduites avec une concentration initiale en acide sulfurique de 0,15mol.kg⁻¹, 0,3mol.kg⁻¹ et 0,6mol.kg⁻¹ mettent en évidence d'une part l'augmentation de la solubilité du gypse et d'autre part la diminution de la vitesse de libération du calcium accompagnant l'augmentation de la valeur de ce paramètre. L'augmentation de la solubilité du gypse avec la concentration en sulfate observée au cours de ces expériences est elle aussi conforme à la tendance notée par [Adams et Papangelakis, 2003] et [Dutrizac, 2002]. Le rôle joué par la couche de gypse se formant en surface des particules de calcite dans la diminution de la vitesse de libération du calcium n'est certainement pas négligeable mais doit lui aussi être discuté dans le cadre du modèle de diffusion réaction évoqué ci-avant.

L'évolution de la taille et du faciès des cristaux formés avec ce paramètre suggère que l'augmentation de la concentration en sulfate favorise la formation du gypse en surface de la calcite au détriment de sa formation par précipitation en solution.

Les expériences où le diamètre des particules de calcite utilisées a fait l'objet d'une modification ont logiquement fait apparaître une augmentation de la vitesse de libération du calcium en solution et un processus de neutralisation plus rapide avec le déplacement vers les petites tailles des distributions granulométriques de ces particules comme observé par [Barton et Vatanatham, 1975]. Le solide formé contient également d'autant moins de particules de calcite converties en gypse que celles-ci sont petites.

Les expériences où le débit d'alimentation en suspension (i.e. le temps de séjour des particules dans le réacteur) a été modifié ont mis en évidence la tendance du système à évoluer vers une suite d'équilibres réversibles à mesure que le débit d'alimentation diminue.

Ce comportement se traduit au niveau du produit de synthèse par la formation de cristaux de plus en plus grands qu'ils soient précipités en surface de la calcite ou en solution.

Enfin, les expériences comportant un arrêt et une reprise de l'alimentation en suspension et dont le but était de générer un ensemencement ont montré que lorsqu'un nombre suffisant de cristaux avaient été formés au cours de la phase d'arrêt, le niveau d'écart à l'équilibre atteint au cours de la phase de reprise était plus bas que celui atteint sans production de semences. Ce comportement se traduit par une précipitation de cristaux en solution favorisée par rapport à la précipitation de cristaux en surface comme l'ont observé [Adams et Papangelakis, 2003].

L'ensemble des observations effectuées dans ce groupe d'expériences souligne l'importance de la réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique. Cette étape a un impact crucial sur la formation des cristaux précipités en ce sens qu'elle fixe la quantité de calcium transféré vers la solution ainsi que la vitesse de ce transfert.

L'impact des paramètres opératoires sur ces deux grandeurs sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant afin d'élaborer un modèle de réaction entre calcite et solution d'acide permettant de prédire le plus finement possible l'accumulation du calcium dans la solution.

Dans ce chapitre seront également discutés les aspects thermodynamiques d'équilibre entre la solution et le gypse ainsi que l'influence des paramètres opératoires sur les écarts à cet équilibre observés au cours du mélange et sur les vitesses de formation du gypse.

Chapitre IV : De l'expérience au modèle

Les observations effectuées dans le chapitre précédent ont fait apparaître un processus réactionnel en deux étapes. La première étape est la réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique. Cette étape est initiée par la dissolution de la calcite aboutissant d'une part à la formation d'une couche de gypse à la surface de la calcite et d'autre part au transfert de calcium à travers cette couche vers la solution. La seconde étape est la précipitation du gypse à partir du sulfate en solution et du calcium provenant de la première étape.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'impact des paramètres opératoires sur les processus réactionnels mis en jeu au cours des étapes de dissolution de la calcite et de précipitation du gypse en solution. Cette quantification doit permettre de définir une stratégie de modélisation de ces deux étapes dont le développement fera l'objet des deux derniers chapitres.

Le chapitre se décompose en deux parties :

1. L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique. L'impact des paramètres sur la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite et la répartition du calcium libéré entre la couche de gypse et la solution y est évalué.
2. L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la précipitation du gypse en solution. Les mesures expérimentales de solubilité du gypse y sont confrontées aux données expérimentales de la littérature et aux données calculées par un logiciel de spéciation chimique. L'impact des paramètres sur les écarts à l'équilibre et les vitesses de formation du gypse y est évalué.

IV.1 Etude de la réaction entre les particules de calcite et la solution

IV.1.1 Libération du calcium en solution

Comme expliqué en *section III.1.1* le magnésium, présent dans la calcite à l'état de traces, n'est pas incorporé dans le gypse et sa quantité présente en solution permet de connaître la quantité cumulée de calcite dissoute à tout moment.

Cette quantité est exprimée selon (4.1) comme le produit de la quantité de magnésium par le rapport molaire entre les quantités de calcium et de magnésium présentes dans la calcite. Ce dernier est calculé selon (4.2) par rapport entre les quantités de calcium (sous forme solide et aqueuse) et de magnésium présentes dans le système à l'équilibre.

$$n(\text{Ca}_{\text{libéré}}^t) = n(\text{Mg}_{\text{aq}}^t) \times R_{\text{CaCO}_3}^{\text{Ca/Mg}} \quad (4.1)$$

$$R_{\text{CaCO}_3}^{\text{Ca/Mg}} = \frac{n(\text{Ca}_{\text{aq}}^*) + n(\text{Ca}_{\text{gypse}}^*)}{n(\text{Mg}_{\text{aq}}^*)} = \frac{n(\text{Ca}_{\text{aq}}^*) + n(\text{SO}_{4\text{aq}}^0) - n(\text{SO}_{4\text{aq}}^*)}{n(\text{Mg}_{\text{aq}}^*)} \quad (4.2)$$

La vitesse de dissolution de la calcite est déterminée à partir de la quantité de magnésium libérée par calcul différentiel sur trois points. L'évolution de cette vitesse au cours du mélange est reportée pour chaque paramètre opératoire (température, concentration en sulfate, taille des particules de calcite, débit d'alimentation et arrêt d'alimentation/ensemencement) sur les figures 4.1 à 4.5 respectivement.

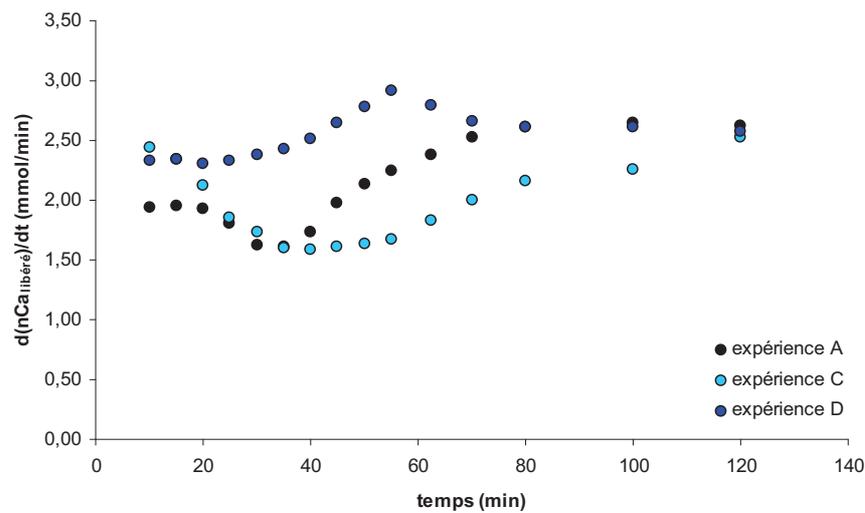


Figure 4.1 : Evolution de la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite au cours des expériences D (20°C), A (40°C) et C (60°C).

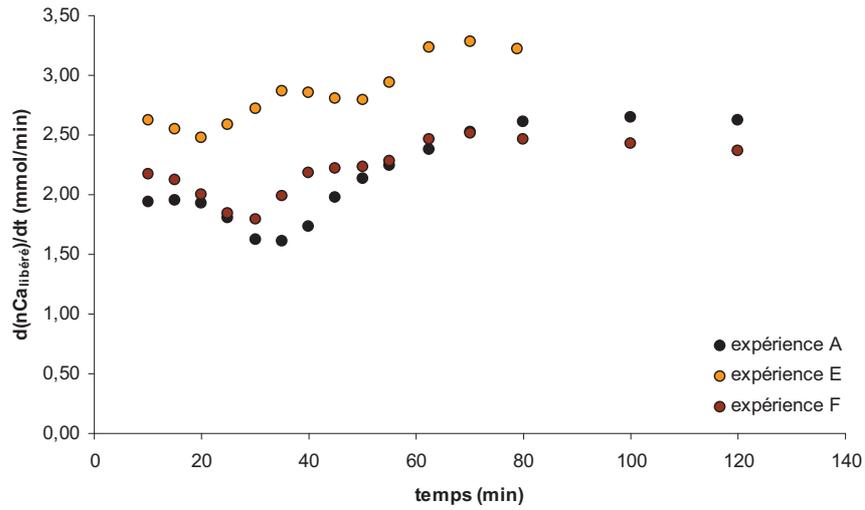


Figure 4.2 : Evolution de la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite au cours des expériences E ($mSO_4 = 0,15M$), A ($mSO_4 = 0,3M$) et F ($mSO_4 = 0,6M$).

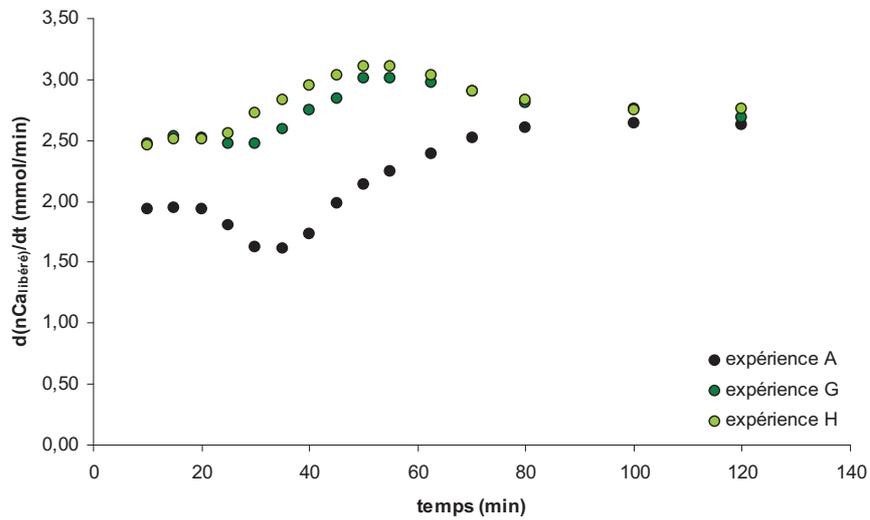


Figure 4.3 : Evolution de la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite au cours des expériences A ($40\mu m < d_{CaCO_3} < 63\mu m$), G ($20\mu m < d_{CaCO_3} < 40\mu m$) et H ($d_{CaCO_3} < 20\mu m$).

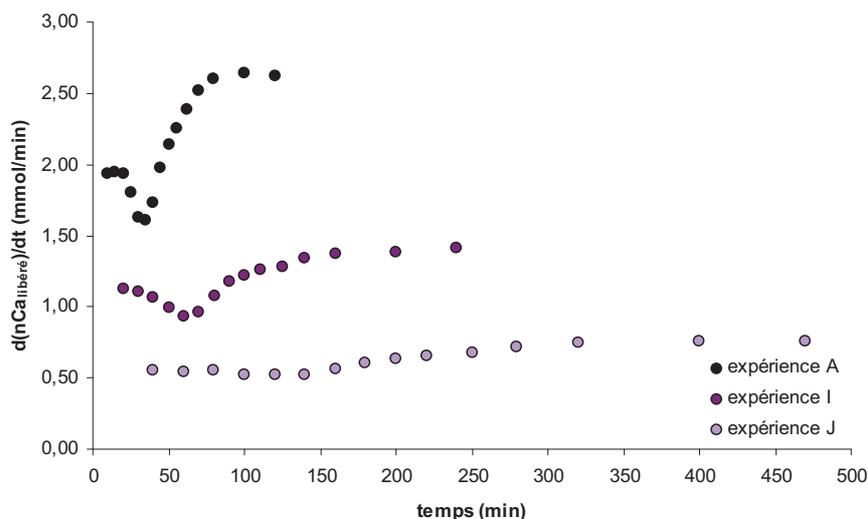


Figure 4.4 : Evolution de la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite au cours des expériences A ($Q = 10\text{ml}/\text{min}^{-1}$), I ($Q = 5\text{ml}/\text{min}^{-1}$) et J ($Q = 2,5\text{ml}/\text{min}^{-1}$).

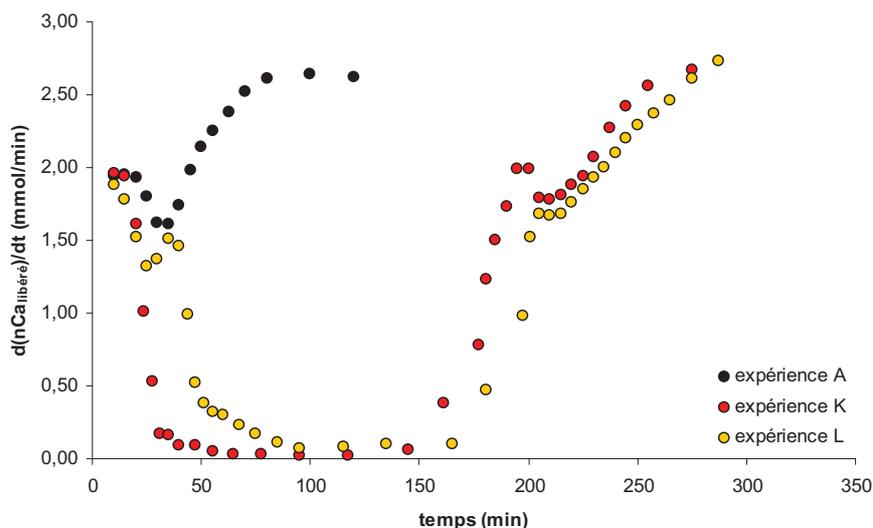


Figure 4.5 : Evolution de la vitesse de libération du calcium par dissolution de la calcite au cours des expériences A (sans arrêt), K (arrêt après 25min de mélange) et L (arrêt après 45min de mélange).

Les graphes des figures 4.1 à 4.5 font apparaître des profils de vitesse de libération du calcium non-linéaires. Il est notamment observé que cette vitesse diminue (plus ou moins longtemps et fortement selon l'expérience) jusqu'à une valeur minimale, puis remonte rapidement vers une valeur supérieure à la valeur du début de l'expérience. Le minimum de vitesse de dissolution de la calcite coïncide précisément, dans tous les cas, avec le moment où la teneur en calcium est maximale en solution.

Suite à ce minimum, dont la durée est brève, la vitesse de dissolution de la calcite augmente à nouveau à mesure que la teneur du calcium en solution diminue.

Dans certains cas (expériences **D**, **E**, **F**, **G** et **H**) la vitesse de dissolution de la calcite atteint un maximum avant de décroître et dans d'autres (expériences **A**, **C**, **I** et **J**) elle atteint une valeur constante jusqu'en fin de mélange. La *figure 4.1* montre que la calcite est libérée d'autant plus rapidement que la température est basse, notamment aux temps de mélanges où la concentration du calcium en solution est élevée. La *figure 4.2* montre pour sa part qu'à faible concentration en sulfate (expérience **E**) la dissolution de la calcite est plus rapide qu'à forte concentration (expériences **A** et **F**). La *figure 4.3* met en évidence que les petites tailles de particules (expériences **G** et **H**) favorisent une libération rapide du calcium. La *figure 4.4* montre que plus le débit d'alimentation est bas, plus la vitesse de dissolution de la calcite est proche de la stationnarité. Enfin, la *figure 4.5* permet, à partir de l'instant d'arrêt de l'alimentation en suspension, d'estimer le temps nécessaire à la dissolution complète de la calcite à environ 20 minutes pour l'expérience **K** et environ 50 minutes pour l'expérience **L**. Globalement, les vitesses de libération du calcium en solution sont nettement inférieures aux vitesses d'apport de la calcite en suspension ($3,4\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$) et varient entre $1,5\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ et $3\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV.2.2 Répartition du calcium libéré par la dissolution de la calcite

Il a été mis en évidence dans le chapitre précédent qu'en-deçà du temps pour lequel la précipitation du gypse en solution devient effective, ce dernier ne se forme qu'en surface de la calcite. C'est dans cette première partie des expériences qu'il est possible d'évaluer la répartition du calcium libéré par la dissolution de la calcite entre la couche de gypse et la solution. Cette répartition est représentée par un taux moyen de conversion des particules de calcite en gypse, noté x_{gypse} et calculé suivant (4.3) comme la fraction molaire de calcium transférée dans le gypse (celle transférée en solution est obtenue par complément à l'unité).

$$x_{\text{gypse}} = 1 - x_{\text{solution}} = \frac{n(\text{Ca}_{\text{gypse}}^t)}{n(\text{Ca}_{\text{libéré}}^t)} = \frac{n(\text{SO}_{4\text{aq}}^0) - n(\text{SO}_{4\text{aq}}^t)}{n(\text{Ca}_{\text{libéré}}^t)} \quad (4.3)$$

L'influence des paramètres opératoires (température, concentration en acide, taille de particule de calcite, débit d'alimentation et arrêt d'alimentation/ensemencement)

sur la répartition du calcium libéré entre la couche de gypse et la solution est mise en évidence sur des graphes représentant la fraction molaire de calcium transférée dans le gypse en fonction de la concentration en sulfate (figurant l'avancement du processus de neutralisation) sur les figures 4.6 à 4.10 respectivement.

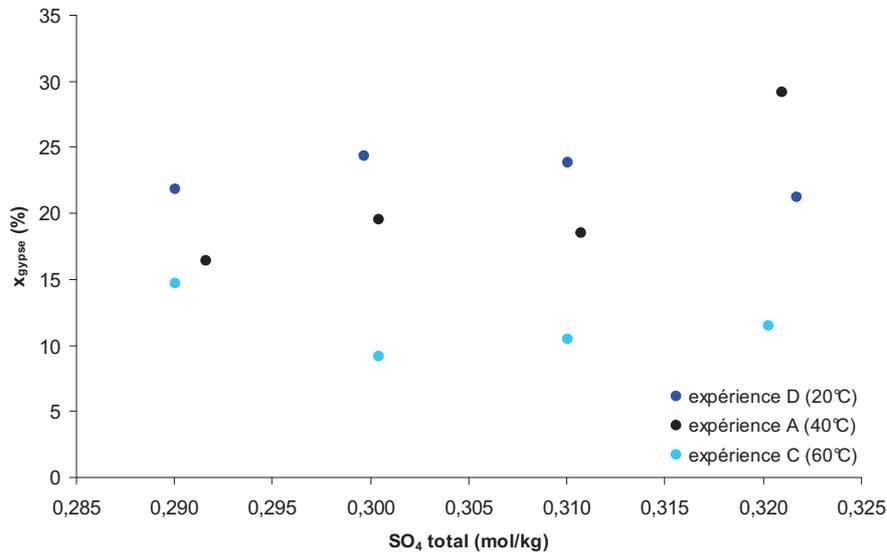


Figure 4.6 : fraction molaire de calcium libéré transféré dans la couche poreuse de gypse en fonction de la concentration en sulfate au cours des expériences D (20°C), A (40°C) et C (60°C).

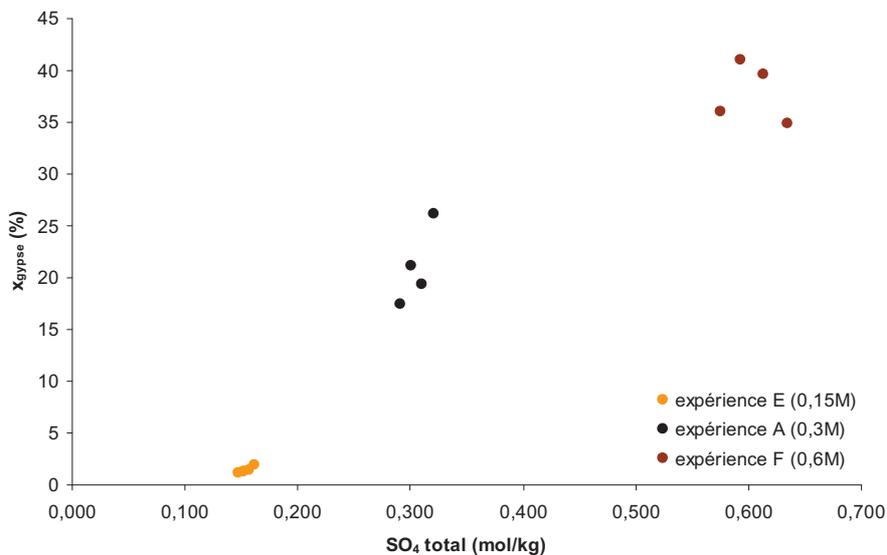


Figure 4.7 : fraction molaire de calcium libéré transféré dans la couche poreuse de gypse en fonction de la concentration en sulfate au cours des expériences E ($mSO_4 = 0,15M$), A ($mSO_4 = 0,3M$) et F ($mSO_4 = 0,6M$).

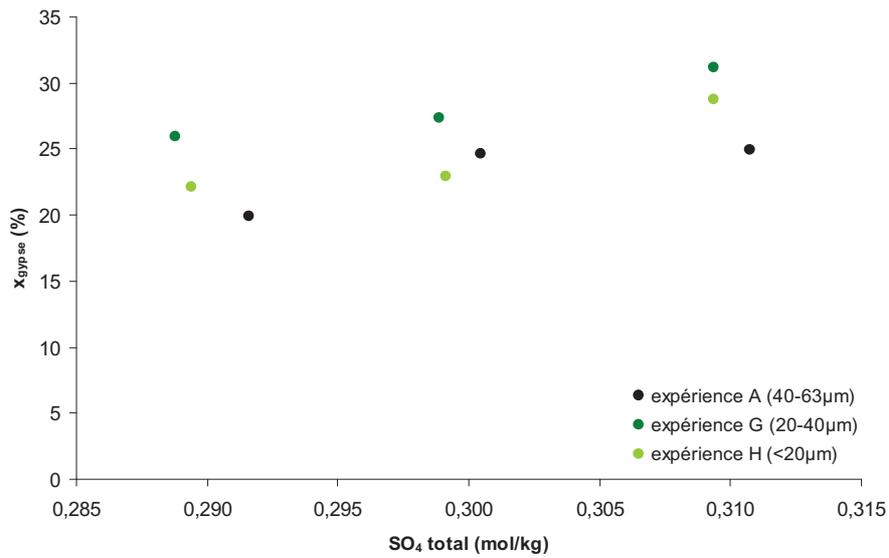


Figure 4.8 : fraction molaire de calcium libéré transféré dans la couche poreuse de gypse en fonction de la concentration en sulfate au cours des expériences A ($40\mu\text{m} < d_{\text{CaCO}_3} < 63\mu\text{m}$), G ($20\mu\text{m} < d_{\text{CaCO}_3} < 40\mu\text{m}$) et H ($d_{\text{CaCO}_3} < 20\mu\text{m}$).

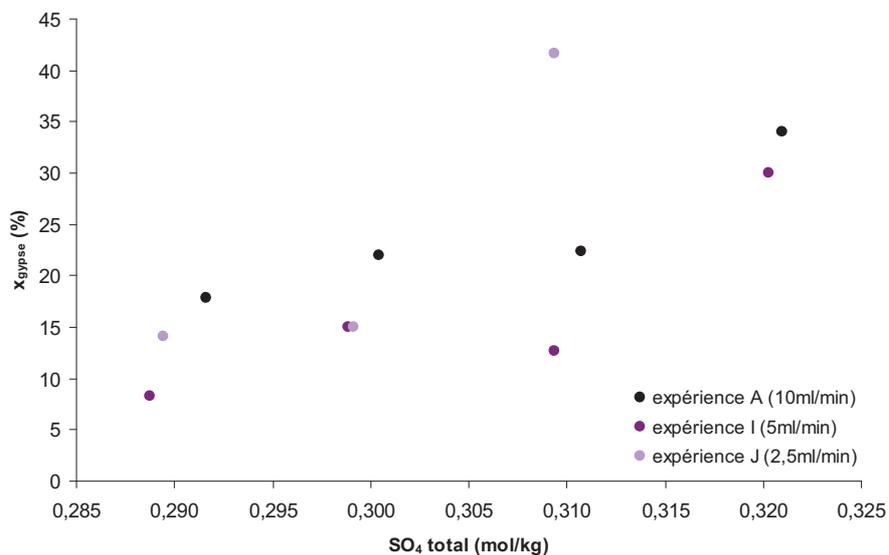


Figure 4.9 : fraction molaire de calcium libéré transféré dans la couche poreuse de gypse en fonction de la concentration en sulfate au cours des expériences A ($Q = 10\text{ml}/\text{min}^{-1}$), I ($Q = 5\text{ml}/\text{min}^{-1}$) et J ($Q = 2,5\text{ml}/\text{min}^{-1}$).

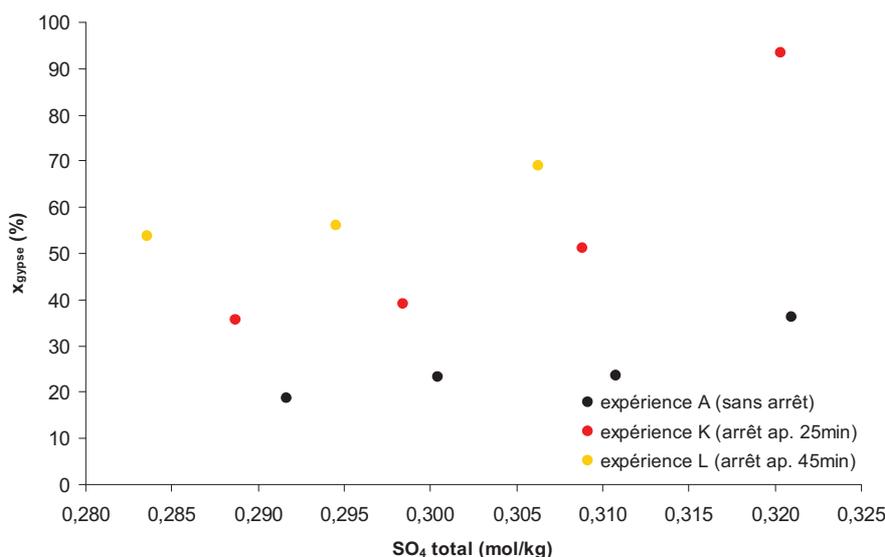


Figure 4.10 : fraction molaire de calcium libéré transféré dans la couche poreuse de gypse en fonction de la concentration en sulfate au cours des expériences A (sans arrêt), K (arrêt après 25min de mélange) et L (arrêt après 45min de mélange).

Les graphes représentant la fraction molaire de calcium transférée dans le gypse en fonction de la concentration en sulfate montrent que la conversion de la calcite en gypse est favorisée par une température basse (*figure 4.6*) et une concentration en sulfate élevée (*figure 4.7*). La taille des particules de calcite ne semble pas avoir d'effet notable (*figure 4.8*). L'impact du débit est difficile à interpréter sur la seule base de la *figure 4.9* dans la mesure où les points expérimentaux sont très dispersés pour les fortes teneurs en sulfate. Il semble toutefois que les taux de conversion soient plus faibles pour des débits d'alimentation peu soutenus. Les taux de conversion évalués sur la *figure 4.10* posent problème car les expériences **A**, **K** et **L** présentent des fractions de calcium transférées dans le gypse différentes alors que le scénario y est a priori identique avant l'arrêt de l'alimentation. Les difficultés d'interprétation des *figures 4.9* et *4.10* sont vraisemblablement liées à des difficultés particulières d'analyse du sulfate (notamment dans l'expérience **L**) et aux faibles écarts entre les valeurs de concentration en sulfate avant la précipitation en solution utilisées pour estimer la quantité de gypse formé en début de mélange (notamment pour les premiers points).

On retiendra néanmoins de cette analyse que dans le processus de conversion des grains de calcite en gypse, les cinétiques des réactions qui interviennent, à savoir la dissolution de la calcite et la précipitation du gypse à sa surface, sont toutes deux dépendantes des conditions expérimentales, et que l'ajustement de celles-ci permet, dans une certaine mesure, de moduler le taux de conversion, i.e. la densité de la couche poreuse de gypse formée sur les grains de calcite.

IV.2 Etude de la précipitation en solution

Lorsque l'on observe le système {cristal – solution} d'un électrolyte on constate parfois, pour des raisons cinétiques, que ce système n'est pas à l'équilibre thermodynamique ; à savoir que la concentration en soluté est supérieure à la solubilité du cristal. La solution est alors dite *sursaturée* et le système va évoluer de sorte à atteindre l'équilibre thermodynamique. Le mécanisme mis en jeu pour atteindre cet équilibre est appelé *crystallisation* [Mersmann, 2001].

IV.2.1 Etude de la solubilité du gypse dans le système $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

IV.2.1.a Rappels sur la solubilité

Définition de la solubilité

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs composés à l'état gazeux, liquide ou solide. Dans le cas des solutions liquides, le composé en large excès est appelé solvant et le(s) plus dilué(s) est (sont) appelés soluté(s).

On définit la *solubilité* (ou saturation) C^* d'un soluté dans un solvant comme la quantité maximale du soluté à l'état solide, liquide ou gazeux qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de solvant. Elle est fonction de la nature du solvant, de la température et de la pression mais également de la composition de la solution à laquelle appartient le soluté.

Ainsi, lorsqu'un composé solide A est à l'équilibre avec une solution liquide de A , la concentration de A au sein de la solution est égale à la solubilité C_A^* de A .

Si ce composé est un solide binaire de type A_xB_y , on définit le *produit de solubilité* par la relation (4.4) relativement à l'équilibre (4.5).

$$K_{A_xB_y} = (C_A^*)^x (C_B^*)^y \quad (4.4)$$



Dans l'expression de l'équilibre (4.5), x et y représentent les coefficients stœchiométriques respectifs de A et B et z désigne la valence des ions.

Ainsi, lorsqu'un composé solide du type A_xB_y est à l'équilibre avec une solution électrolytique de A et de B , les concentrations de A et de B au sein de la solution satisfont l'égalité (4.4).

L'expérience montre que la position de la plupart des équilibres ioniques en solution (et donc la solubilité des solides) dépend de la concentration totale en électrolyte(s) présent(s). Ce phénomène résulte des forces électrostatiques attractives et répulsives qui s'exercent entre les ions de l'électrolyte et ceux qui sont impliqués dans l'équilibre considéré. Ces forces ont pour effet d'entourer chaque ion du composé ionique dissocié d'une couche de solution qui contient un léger excès d'ions du signe opposé. La conséquence de cet effet est une diminution de l'attraction globale entre les ions constitutifs du composé ionique, et une augmentation de la solubilité qui croît d'autant plus que le nombre d'électrolyte en solution augmente.

Afin de représenter l'influence de ce nombre d'électrolytes, une propriété de la solution appelée force ionique et notée I est définie suivant (4.6) en fonction de la concentration C_i et de la charge formelle z_i des i espèces chargées présentes en solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (4.6)$$

Activité et coefficient d'activité d'un électrolyte

Pour décrire quantitativement la concentration effective des ions qui participent à un équilibre à force ionique donnée, on utilise l'*activité* définie selon (4.7) pour une espèce X .

$$a_X = \gamma_X C_X \quad (4.7)$$

Dans cette expression a_X désigne l'activité de l'espèce X , C_X sa concentration et γ_X une quantité sans dimension appelée *coefficient d'activité*. Le coefficient d'activité d'une espèce est une mesure de l'efficacité avec laquelle cette espèce influence l'équilibre auquel elle participe. Ainsi, l'expression du produit de solubilité thermodynamique d'un électrolyte X_mY_n est défini par :

$$Ks_{X_mY_n} = (a_X)^m (a_Y)^n \quad (4.8)$$

L'application de la définition (4.7) à la relation (4.8) donne :

$$Ks_{X_mY_n} = (\gamma_X C_X)^m (\gamma_Y C_Y)^n \quad (4.9)$$

Dans les solutions idéales (très diluées) où la force ionique est minimale, cette efficacité devient constante et le coefficient d'activité vaut 1. Dans ces conditions, l'activité et la concentration molaire de l'espèce sont identiques de sorte que le produit de solubilité se ramène à l'expression :

$$Ks_{X_mY_n} = (C_X)^m (C_Y)^n \quad (4.10)$$

Cependant, quand la concentration de la solution ionique augmente, la valeur du coefficient d'activité a tendance à diminuer jusqu'à une valeur minimum pouvant être significativement différente de 1. Une fois cette valeur critique atteinte, une augmentation subséquente de la force ionique de la solution contribuera à refaire augmenter la valeur du coefficient d'activité.

Il est important de noter que le coefficient d'activité est seulement une représentation mathématique des diverses interactions ayant lieu dans une solution ionique. On distingue usuellement deux types d'interaction provenant du fait que les ions sont des particules chargées : les interactions ion/solvant (regroupées sous le nom d'*effet électrophorétique*) et les interactions ion/ion (regroupées sous celui d'*effet de relaxation*).

Le premier type d'interactions provient du fait que, quand ils se déplacent en solution, les ions ont tendance à entraîner de nombreuses molécules de solvant avec eux. Ce phénomène entraîne une baisse marquée de la mobilité ionique.

Les interactions ion/ion apparaissent du fait de la charge électrique portée par ces particules en solution. Sur une base moyennée en temps, un ion de charge donnée est habituellement entouré par des ions de charge opposée. Cet arrangement réduit lui aussi la mobilité des ions en solution car de ce fait, ils ne peuvent pas se déplacer indépendamment les uns des autres. Cet effet de relaxation tend à augmenter avec la concentration de la solution, laquelle réduit la distance moyenne entre les ions.

On peut encore distinguer de nombreux autres types d'interactions ion/ion spécifiques incluant les forces électrostatiques à courte et à longue distance, les forces de dispersion de London et l'effet de réseau de solvatation.

De nombreux modèles ont été développés afin de calculer le coefficient d'activité d'un ion en solution. Le modèle conventionnel, toujours à la base des équations les plus récentes et les plus sophistiquées, est le modèle de Debye-Hückel [Pankow, 1994].

Modèle de Debye – Hückel

L'hypothèse de base derrière ce modèle est qu'un nuage d'ions portant la même charge mais de signes opposés entourent l'ion considéré occupant une position centrale. De plus, tous les ions y sont considérés comme des charges ponctuelles n'ayant aucun rayon. De la sorte, le modèle ne tient compte que des interactions électrostatiques à longue distance.

Le formalisme de ce modèle relie la force ionique I de la solution au coefficient d'activité d'une espèce i par la relation :

$$\ln(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (4.11)$$

Dans cette expression, le paramètre A représente les interactions électrostatiques à longue distance.

Il a été mis en évidence que le modèle de Debye-Hückel, formalisé de la sorte, ne permet de calculer efficacement le coefficient d'activité d'une solution 1-1 que pour une force ionique maximum de 10mmol.kg⁻¹.

Il a ainsi été modifié de manière à tenir compte du rayon des ions occupant la position centrale. Ce nouveau formalisme, prenant le nom de modèle de Debye-Hückel étendu, permet un calcul du coefficient d'activité pour des forces ioniques de l'ordre de 100mmol.kg⁻¹ à l'aide de l'expression :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \quad (4.12)$$

Dans cette expression, le paramètre B est un paramètre correctif associé au paramètre a_i , lequel représente le rayon de l'ion en position centrale et est exprimé en angströms (Å).

En dépit de cette amélioration significative, le modèle étendu ne peut être utilisé dans la plupart des applications pratiques. De plus, le rayon a_i est une quantité qu'il n'est pas aisé de déterminer et est d'ailleurs devenu un paramètre de faible signification physique ; principalement utilisé pour ajuster le modèle aux valeurs expérimentales. Dans certains cas, il arrive même qu'il prenne une valeur négative pour représenter fidèlement ces dernières.

En dépit de l'avantage visible de l'équation de Debye-Huckel étendue, la modification du terme a_i ne peut tenir compte de l'augmentation de la valeur du coefficient d'activité souvent observée à de fortes concentrations. Selon [Bockris, 1970] ce comportement peut s'expliquer par le fait que quand la concentration ionique augmente, un nombre plus important de molécules d'eau sont sollicitées pour la solvatation des ions en solution, laissant de moins en moins de molécules d'eau libres. La concentration effective des différentes espèces en solution sont ainsi augmentées par la réduction du nombre de molécules de solvant libres, ce qui conduit à une nette augmentation du coefficient d'activité.

De nombreux modèles ont été développés pour tenir compte de ce phénomène. La plupart d'entre eux possèdent deux termes. Le premier terme est très similaire à l'équation de Debye-Hückel. Le deuxième terme de ces modèles est un terme composite (proportionnel à la force ionique de la solution) qui prend en compte tous les autres phénomènes, incluant notamment la solvatation et les interactions à courte distance.

Modèle de Davies

Le plus connu de ces modèles est le modèle de Davies pour lequel le paramètre a_i est fixé à 3Å et permettant de prévoir le comportement d'une solution électrolytique de force ionique allant jusqu'à 500mmol.kg⁻¹.

La relation entre coefficient d'activité et force ionique de la solution électrolytique est établie par l'expression :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + 3.10^{-10}B\sqrt{I}} + \frac{0,2Az_i^2I}{\sqrt{1000}} \quad (4.13)$$

Modèle de Pitzer

En dépit de ces améliorations, [Bockris, 1970], [Gladstone, 1942] et [Harned, 1943] rapportent que la plupart de ces modèles ne peuvent pas tenir compte des phénomènes d'association ionique. Dans une solution électrolytique, les ions sont d'autant plus proches que la force ionique augmente. A un certain point, les ions sont si proches que leur agitation thermique n'est pas suffisante pour les séparer les uns des autres ; ils sont piégés dans les champs électrostatiques les uns des autres. Suivant ce processus, se forment de nouvelles paires d'ions sans charge nette et leur présence ne peut de la sorte pas être prise en compte pour le calcul des coefficients d'activité selon les modèles basés sur l'équation de Debye-Hückel.

Beaucoup de recherches récentes ont clairement démontré que les effets de l'activité chimique dans les électrolytes concentrés peuvent être précisément décrits par le modèle semi-empirique développé par [Pitzer, 1973]. Ce modèle est valide pour des forces ioniques supérieures à 1mol.kg⁻¹. Les équations de [Pitzer, 1973] pour les coefficients d'activité d'ions isolés consistent en un noyau figurant le modèle de Davies auquel s'ajoutent une série de termes contenant les différents paramètres d'interaction. Ces termes prennent en compte la dépendance à la force ionique des interactions à courte distance dans les solutions électrolytiques, ainsi que la formation de paires – éventuellement de triplets et de quadruplets. Afin de faire fonctionner le modèle, des valeurs expérimentales (spécifiques aux types d'ions et à l'interaction considérée) sont requises.

Selon le modèle de [Pitzer, 1973], les coefficients d'activité d'un cation M et d'un anion X peuvent être calculés respectivement selon les équations (4.14) et (4.15).

$$\begin{aligned}
\ln(\gamma_M) = & z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\
& + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_{c=1}^{N_c} m_a \psi_{Mca} \right) \\
& + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \psi_{Ma a'} \\
& + |z_M| \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{c=1}^{N_c} m_a m_c C_{ac} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{Mn})
\end{aligned} \tag{4.14}$$

$$\begin{aligned}
\ln(\gamma_X) = & z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{Xc} + ZC_{Xc}) \\
& + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \left(2\Phi_{Ma} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{Xca} \right) \\
& + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \psi_{Xc c'} \\
& + |z_X| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{Xn})
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Dans ces deux équations, M et X indiquent le cation et l'anion pour lesquels le coefficient d'activité est calculé. Les indices c et a se réfèrent aux autres cations et anions. Le noyau de Davies est formalisé dans le paramètre F . Les autres paramètres sont utilisés pour rendre compte de l'association ionique.

IV.2.1.b Solubilité du gypse en fonction de la température et de la concentration en sulfate

La solubilité du sulfate de calcium au sein du système ternaire $\{CaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O\}$ a été notamment étudiée par [Marshall et Jones, 1966], [Zdanovskii et Vlasov, 1968b], [Dutrizac, 2002] et [Adams et Papangelakis, 2003]. Les conditions opératoires varient selon les auteurs sur une gamme de température allant de l'ambiante à 250°C et une gamme de concentrations en acide sulfurique allant de 0 à 2,5 mol/kg de solution saturée.

Les données expérimentales issues des travaux de [Marshall et Jones, 1966] et [Zdanovskii et Vlasov, 1968b] corroborent le modèle de solubilité élaboré par [Christov et Moller, 2004] basé sur les équations d'interactions de [Pitzer, 1973] comme en atteste la concordance des solubilités mesurée et calculée en *figure 4.11*.

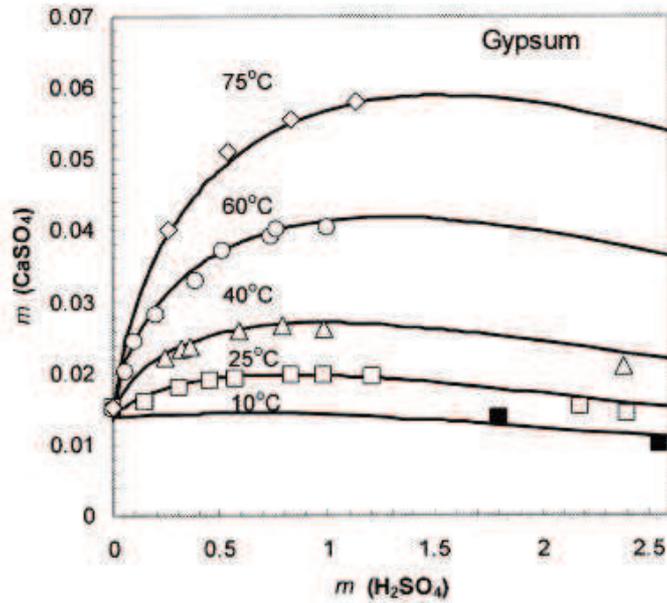


Figure 4.11 : Comparaison des solubilités du gypse calculées (courbes en trait plein d'après [Christov et Moller, 2004]) et mesurées à 10°C (carrés noirs – d'après [Zdanovskii et Vlasov, 1968b]), 25°C (carrés blancs – d'après [Marshall et Jones, 1966]), 40°C (triangles blancs – d'après [Marshall et Jones, 1966]), 60°C (ronds blancs – d'après [Marshall et Jones, 1966]) et 75°C (losanges blancs – d'après [Zdanovskii et Vlasov, 1968b]).

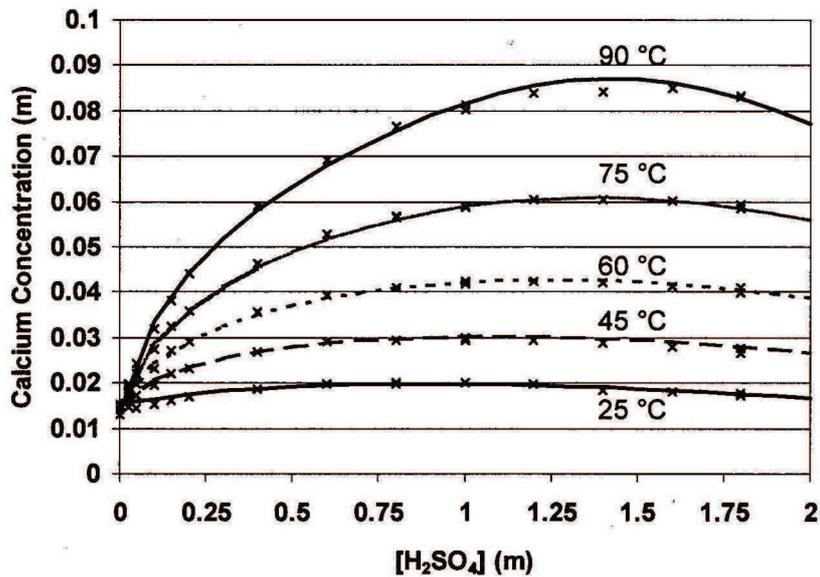


Figure 4.12 : concentration en calcium total à l'équilibre avec le gypse en fonction de la concentration en acide sulfurique à diverses températures. Les croix représentent les données expérimentales et les traits pleins les données issues de simulation numérique.
Extrait de [Adams et Papangelakis, 2003].

Les données expérimentales de [Marshall et Jones, 1966] et [Zdanovskii et Vlasov, 1968b] et le modèle de [Christov et Moller, 2004] indiquent pour une gamme de température comprise entre 10°C et 75°C une augmentation surprenante de la solubilité du gypse avec la concentration en acide jusqu'à un maximum précédant une légère diminution. Ils montrent également que la solubilité du gypse ne diminue pas avec la température comme c'est le cas dans l'eau pure, mais augmente avec celle-ci en présence d'acide sulfurique. Cette tendance est confirmée par [Adams et Papangelakis, 2003] dont les données expérimentales et simulées sont présentées en *figure 4.12*.

Les valeurs de solubilité du gypse mesurées au cours des expériences **D**, **A** et **C** effectuées aux températures respectives de 20, 40 et 60°C ont été comparées aux données expérimentales de [Marshall et Jones, 1966]. Elles ont également été comparées aux profils de solubilité simulés à l'aide d'un programme dédié à la spéciation de solutions aqueuses en équilibre avec des solides minéraux. Ce programme, dénommé ARXIM, est développé à l'EMSE en open source et utilise les équations de [Pitzer, 1973] pour la représentation des interactions entre espèces chimiques.

La *figure 4.13* met ainsi en évidence une bonne adéquation des valeurs expérimentales avec les profils simulés et les données de [Marshall et Jones, 1966], [Zdanovskii et Vlasov, 1968b], [Dutrizac, 2002] et [Adams et Papangelakis, 2003] sur une gamme de concentration en sulfate s'étendant de 0 à 0,6 mol.kg⁻¹ et une plage de températures s'étendant de 20°C à 60°C.

Il est toutefois notable que la solubilité du gypse mesurée au cours des expériences **D** et **A** est légèrement supérieure à la solubilité attendue d'après les calculs de simulation et les données des différents auteurs cités précédemment.

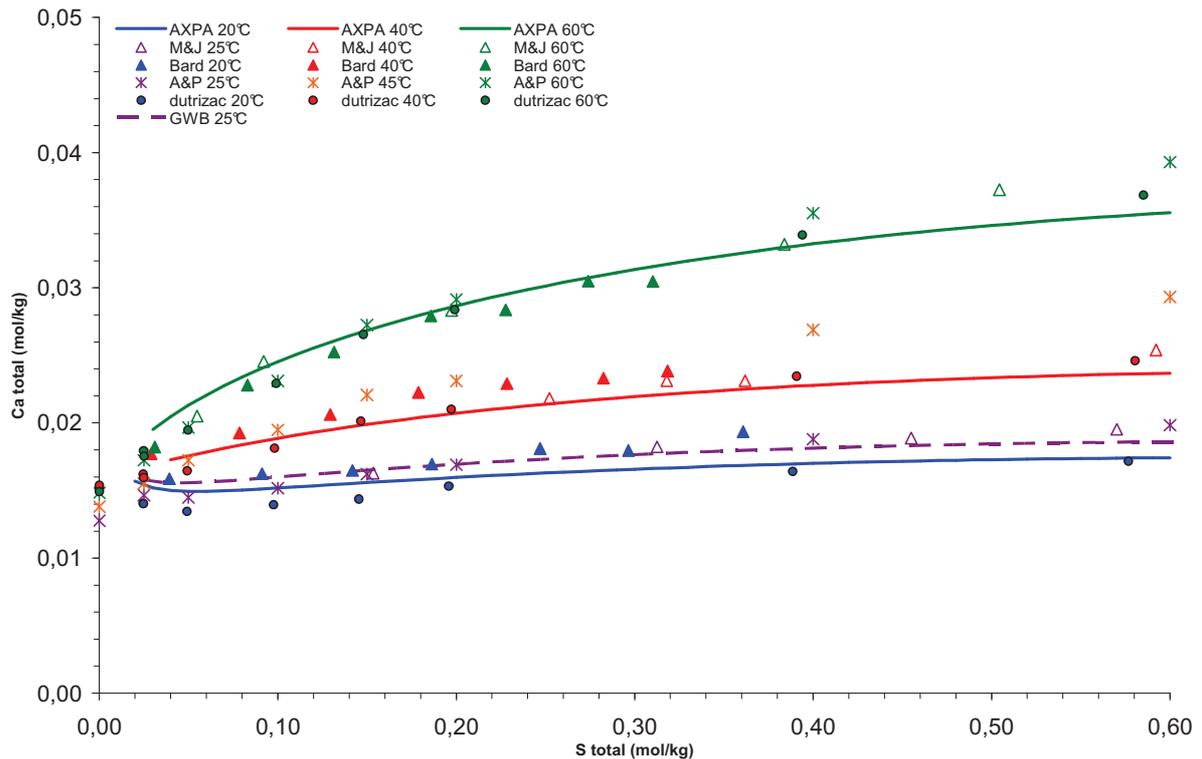


Figure 4.13 : Solubilité du gypse en fonction de la concentration en acide sulfurique. Solubilités mesurées (triangles pleins) et calculées (traits pleins) à 20°C (bleu), 25°C (violet), 40°C (rouge) et 60°C (vert). Les triangles vides indiquent les valeurs obtenues par [Marshall et Jones, 1966] à 25°C (violet), 40°C (rouge) et 60°C (vert). Les étoiles indiquent les valeurs obtenues par [Adams et Papangelakis, 2003] à 25°C, 45°C et 60°C. Les points indiquent les valeurs obtenues par [Dutrizac, 2002] à 20°C, 40°C et 60°C.

IV.2.1.c Particularités chimiques du système étudié

Les données expérimentales et les modèles de spéciation dans le système $\{CaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O\}$ montrent que la solubilité de ce minéral augmente avec la température et, dans une bien moindre mesure, avec la concentration en sulfate. Ces données peuvent être utilisées immédiatement pour évaluer l'état de saturation d'une solution par rapport au gypse et la corrélérer à la cinétique expérimentale de précipitation.

Mais il est intéressant en vue de la modélisation de limiter au maximum le nombre de variables chimiques à prendre en considération pour exprimer les écarts à l'équilibre, et les remarques qui suivent visent à justifier plusieurs simplifications qui seront utiles, dans les chapitres suivants, pour alléger la modélisation.

L'équilibre entre le gypse et les solutions aqueuses d'acide sulfurique fait intervenir les espèces : H^+ , OH^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} et H_2CO_3 , HCO_3^- , $CaHCO_3^-$, $CaCO_{3(aq)}$, CO_3^{2-} .

En milieu acide et à basse pression partielle de CO_2 , HCO_3^- , CaHCO_3^- et a fortiori CO_3^{2-} sont très peu abondants. De ce fait, dès que la concentration en acide sulfurique dépasse 0,01M, la neutralité électrique de la solution s'exprime par la relation :

$$H^+ + 2Ca^{2+} = HSO_4^- + 2SO_4^{2-} \quad (4.16)$$

Au premier ordre il est possible de l'exprimer par la relation :

$$H^+ \approx HSO_4^- \quad (4.17)$$

(4.16) et (4.17) ne font pas intervenir les ions sodium, potassium et chlore dans la mesure où l'addition d'un traceur sous forme de sel *NaCl* ou *KCl* ne modifie pas l'équilibre des charges.

Comme l'équilibre entre le gypse et la solution est régi par le produit de solubilité (4.18) et l'équilibre de spéciation des sulfates par la constante de seconde acidité de l'acide sulfurique (4.19), l'activité des ions calcium à l'équilibre peut être reformulée selon (4.20).

$$a_{Ca^{2+}}^* a_{SO_4^{2-}}^* = \frac{Ks_{gypse}}{a_{H_2O}^{*2}} \quad (4.18)$$

$$Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \quad (4.19)$$

$$a_{Ca^{2+}} \approx \frac{Ks_{gypse}}{Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-})} \times \frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}} \quad (4.20)$$

Si les coefficients d'activité sont peu variables (solutions assez peu concentrées), cette expression explique assez simplement pourquoi – de manière assez paradoxale à première vue – la solubilité du gypse ne varie pas beaucoup avec la concentration en acide sulfurique. La situation serait bien sûr très différente si les sulfates étaient apportés à la solution sous forme de sel (par exemple Li_2SO_4).

La manière très simple dont s'écrit la neutralité électrique dans ce système acide selon (4.17) a deux conséquences un peu inhabituelles mais très simplificatrices pour les modèles de conversion et de précipitation qui sont développés dans les chapitres suivants.

Tout d'abord l'équilibre de spéciation des sulfates (4.19), combiné à l'expression (4.17) de l'électroneutralité, implique que l'activité des ions sulfate est approximativement égale à la constante de seconde acidité de l'acide sulfurique et donc que la concentration en ions SO_4^{2-} varie très peu avec la concentration en acide sulfurique tant que le pH est assez bas pour que HSO_4^- reste l'espèce dominante du soufre. Il en résulte que le produit ionique du gypse exprimé selon (4.21) ne dépend, au premier ordre, que de l'activité de Ca^{2+} et donc que l'écart à l'équilibre, exprimé normalement par la grandeur $\left(1 - \frac{Q_{gypse}}{Ks_{gypse}}\right)$ peut ici être exprimé en fonction d'une seule variable chimique sous la forme $(a_{Ca^{2+}} - a_{Ca^{2+}}^*)$.

$$a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = \frac{Q_{gypse}}{a_{H_2O}^2} \quad (4.21)$$

Ceci revient à dire que, du point de vue des écarts à l'équilibre, cette solution d'électrolytes particulière peut-être décrite sans trop de distorsion comme une solution aqueuse de monomères électriquement neutres.

La seconde simplification qui résulte de la relation (4.17) est que dans un régime de diffusion, l'électroneutralité impose un couplage étroit entre les flux de protons et d'ions HSO_4^- . Ces espèces peuvent être toutes deux considérées comme consommées dans la dissolution des grains de calcite, et on pourrait donc se demander s'il y a lieu d'écrire la réaction de dissolution selon (4.22) et/ou selon (4.23).



En réalité, le mécanisme effectif importe assez peu puisque les flux de protons et d'ions HSO_4^- étant couplés par le biais de la neutralité électrique, les deux espèces doivent être amenées de manière simultanée au voisinage des grains de calcite.

Ce couplage imposant des flux diffusifs identiques se traduit par des coefficients de diffusion effectifs identiques même si, dans un contexte électrochimique différent, la mobilité des protons pourrait être nettement plus élevée que celle des ions HSO_4^- .

IV.2.2 Evaluation de la sursaturation

IV.2.2.a Rappels sur le phénomène de sursaturation

Sursaturation d'une solution électrolytique

Le mécanisme de cristallisation amenant le système évoqué précédemment à l'état d'équilibre thermodynamique va trouver sa force motrice dans la *sursaturation* qui s'exprime comme la différence de potentiel chimique entre la solution sursaturée et le cristal selon la relation :

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* \quad (4.24)$$

L'expression du potentiel chimique d'une espèce i est liée à son activité selon :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (4.25)$$

A partir de l'expression (4.24) combinée à la relation (4.25), on déduit l'expression de la sursaturation :

$$\Delta\mu_i = RT \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) \quad (4.26)$$

Dans les cas pratiques d'étude des mécanismes de cristallisation, on utilise d'autres grandeurs pour modéliser la sursaturation :

- Le rapport de sursaturation définit par $S = \frac{a}{a^*}$ [-] ;
- La sursaturation relative $\sigma = \frac{a - a^*}{a^*} = S - 1$ [-] ;
- La sursaturation absolue $\Delta a = a - a^*$ [mol.m⁻³] ;

Dans les cas où le soluté est un électrolyte de type A_xB_y , les grandeurs précédentes sont reformulées comme suit :

- Le rapport de sursaturation devient $S = \left(\frac{(a_A)^x (a_B)^y}{(a_A^*)^x (a_B^*)^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} = \left(\frac{Q}{K} \right)^{\frac{1}{\nu}} [-]$;
- La sursaturation relative $\sigma = \frac{[(a_A)^x (a_B)^y]^{\frac{1}{x+y}} - [(a_A^*)^x (a_B^*)^y]^{\frac{1}{x+y}}}{[(a_A^*)^x (a_B^*)^y]^{\frac{1}{x+y}}} = S - 1 [-]$;
- La sursaturation absolue $\Delta a = [(a_A)^x (a_B)^y]^{\frac{1}{x+y}} - [(a_A^*)^x (a_B^*)^y]^{\frac{1}{x+y}} [\text{mol.m}^{-3}]$;

Solubilité et métastabilité

La courbe de solubilité d'un composé chimique solide est généralement portée sur un diagramme représentant la concentration en soluté en fonction de la température en isobare comme sur la *figure 4.14*. La solubilité y est volontairement représentée croissante avec la température, du fait qu'une grande majorité des produits cristallisent de manière exothermique et se dissolvent de manière endothermique. Il est cependant important de noter qu'il existe des produits dont la solubilité décroît avec la température et l'on parle alors de système à solubilité inverse.

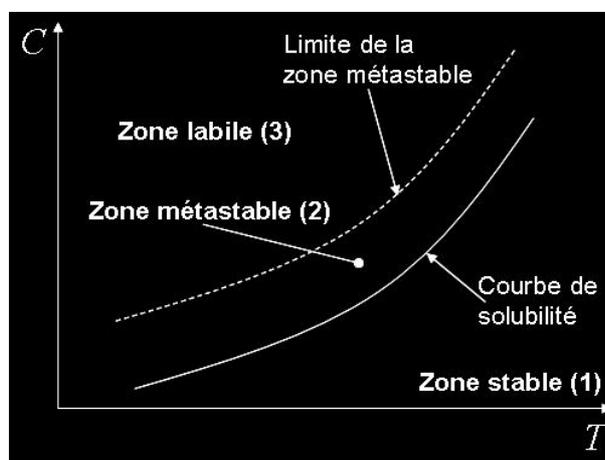


Figure 4.14 : Diagramme concentration – température et domaines de stabilité.

Le diagramme de cette figure se décompose en deux domaines :

- un premier domaine situé en-deçà de la courbe de solubilité (zone 1) et correspondant à la zone de sous saturation. Des cristaux ajoutés à une solution sous-saturée se dissolvent.
- un second domaine au-delà de la courbe de solubilité où la solution est sursaturée. Elle va alors évoluer vers l'équilibre thermodynamique en libérant l'excès de soluté sous forme de solide.

On peut distinguer deux zones au sein de ce domaine :

- la zone métastable (zone 2) située entre les courbes de solubilité d'une part, et la limite de la zone métastable d'autre part. La solution n'y est pas à l'équilibre thermodynamique mais le phénomène responsable de l'apparition spontanée de cristaux y est infiniment lent. Néanmoins, des cristaux introduits dans une telle solution pourront croître.
- la zone dite labile (zone 3), et située au-delà de la limite de la zone métastable où la sursaturation est suffisamment importante pour provoquer spontanément et en un temps bref l'apparition de cristaux à partir de la solution.

Il est important de garder à l'esprit que si la solubilité peut être considérée comme une limite thermodynamique entre solution et solide, ce n'est en revanche pas le cas de la limite de la zone métastable qui est de nature cinétique. Sa position sur le diagramme dépend en effet de paramètres opératoires ayant un impact sur la cinétique de cristallisation.

Les différentes manières d'obtenir la sursaturation d'une solution sont :

- le refroidissement d'une solution concentrée ;
- l'évaporation du solvant ;
- le relargage (ajout d'un non-solvant du soluté) ;
- la modification de la solubilité du composé par un autre paramètre que la température (le pH par exemple) ;
- la précipitation (réaction chimique dont l'un au moins des produits est insoluble dans le milieu considéré).

IV.2.2.b Sursaturation en gypse

Dans le cas présent, la sursaturation est obtenue grâce à l'augmentation progressive de la teneur en calcium libéré dans la solution par la dissolution de la calcite. Cette augmentation, combinée à une concentration en sulfate qui est en gros constante (cf. *paragraphe IV.2.1.c*), permet d'accroître le produit ionique du gypse au-delà de la valeur d'équilibre.

Afin de rendre compte de l'écart observé dans le cadre des expériences **A** à **L** entre le produit ionique des ions calcium et sulfate et le produit de solubilité, l'évolution du mélange est reporté pour chacune de ces expériences sur un diagramme représentant en abscisse la concentration totale en élément soufre et en ordonnée la concentration totale en élément calcium. Ces diagrammes sont enrichis des profils de concentration caractéristiques d'écarts à l'équilibre relatifs, définis par la relation (4.27) et calculés à l'aide du logiciel ARXIM, permettant de déterminer par interpolation le rapport de sursaturation $S = Q/K$ (ou indice de sursaturation) pour chaque mesure expérimentale.

$$\frac{Q}{K} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{Ca^{2+}}^* a_{SO_4^{2-}}^*} = S^2 \quad (4.27)$$

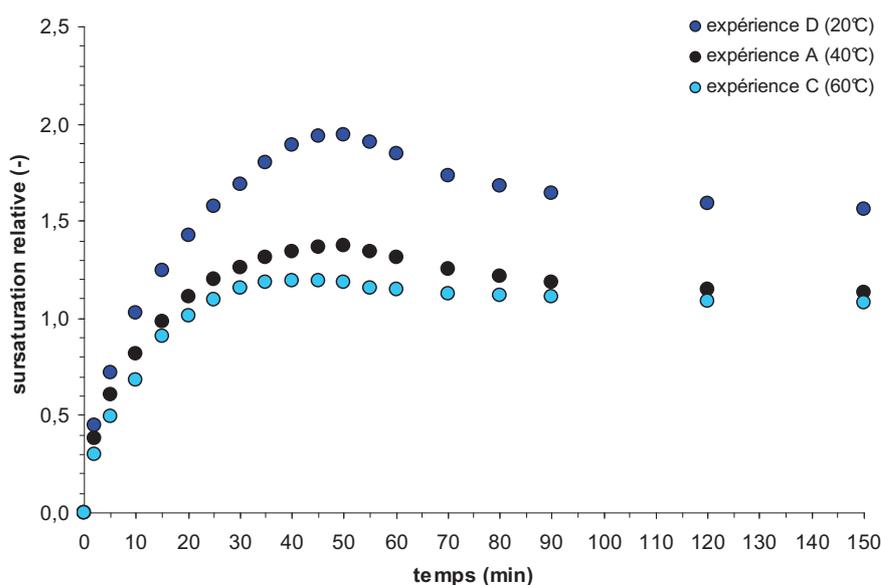


Figure 4.15 : sursaturations relatives observées pour les expériences **A**, **C** et **D**.

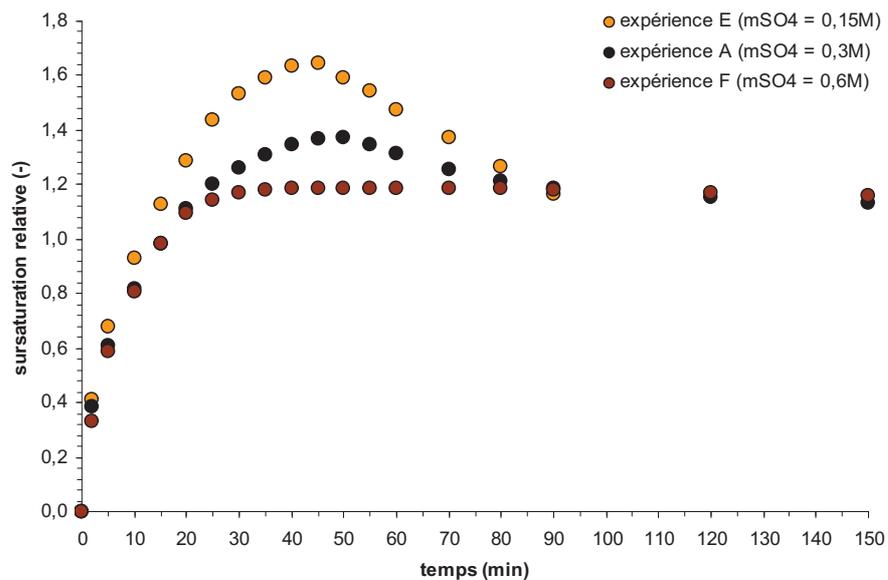


Figure 4.16 : sursaturations relatives observées pour les expériences **A**, **E** et **F**.

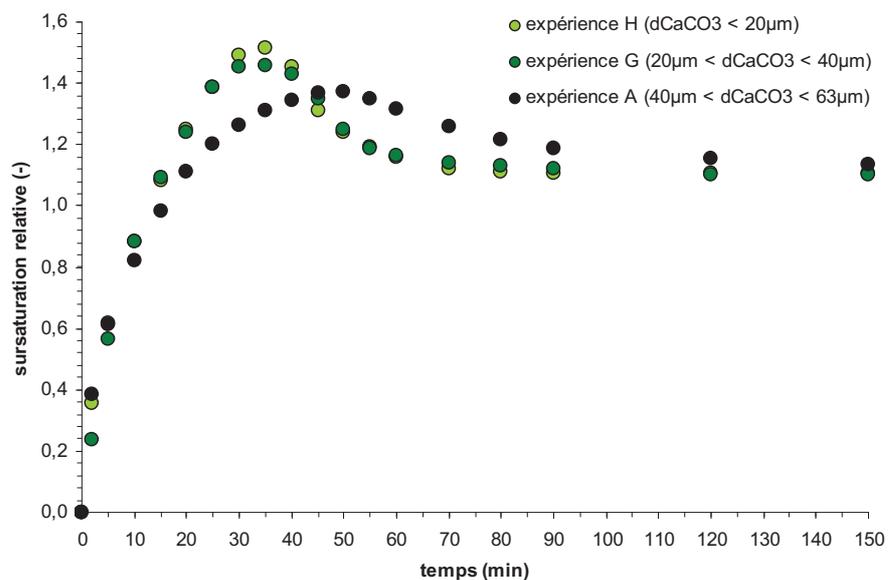


Figure 4.17 : sursaturations relatives observées pour les expériences **A**, **G** et **H**.

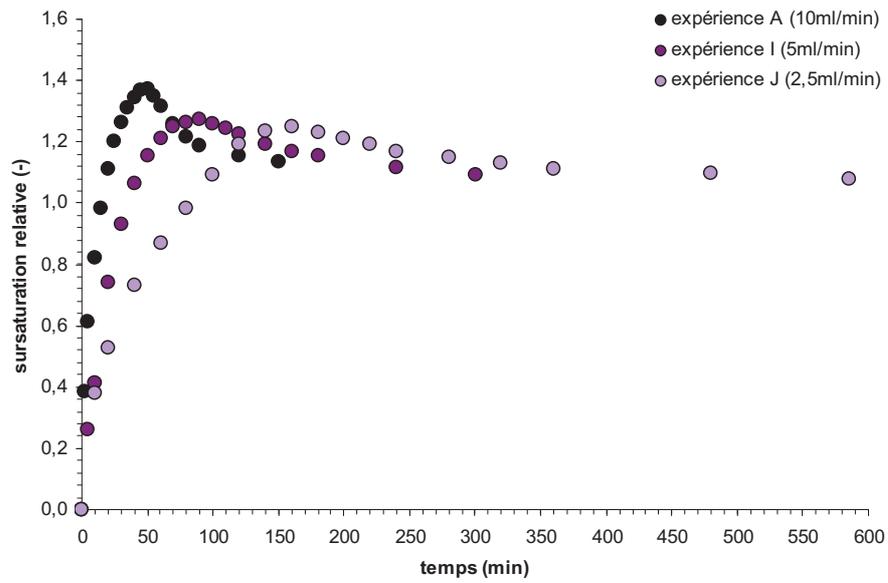


Figure 4.18 : sursaturations relatives observées pour les expériences A, I et J.

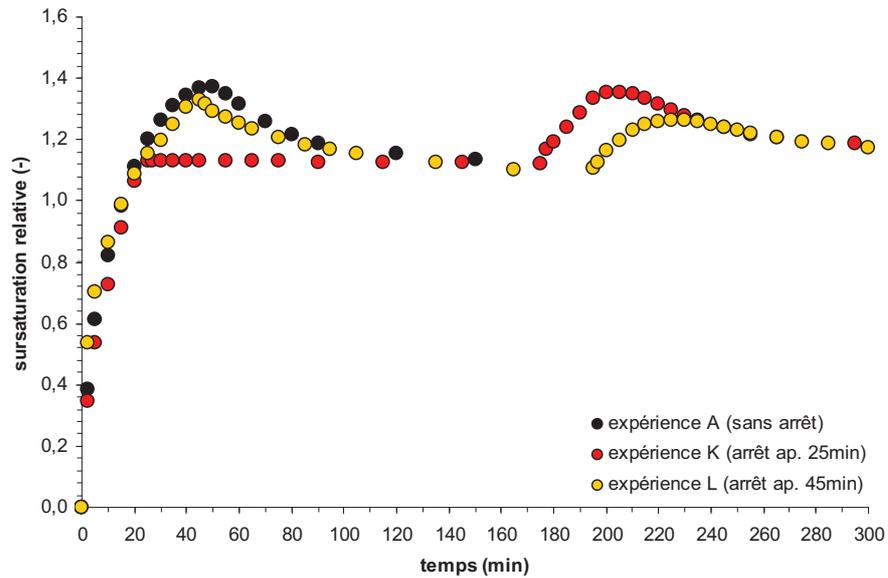


Figure 4.19 : sursaturations relatives observées pour les expériences A, K et L.

Les graphes des figures 4.15 à 4.19 montrent que l'indice de sursaturation en gypse atteint des valeurs d'autant plus élevées que la température est basse (figure 4.15), que la concentration en acide est faible (figure 4.16), que les particules de calcite sont de petite taille (figure 4.17) et que le débit d'alimentation en suspension est lent (figure 4.18).

L'indice de sursaturation en fin de mélange est supérieur à 1 pour toutes les expériences. Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer cette observation. La première est un empoisonnement de la croissance cristalline du gypse. Cette hypothèse est justifiable par la présence en solution de magnésium, dont l'effet inhibiteur sur la croissance du cristal de gypse a été mis en évidence par [Hamdona et al, 1993, 2007] (cf. *Tableau 1.3*). L'autre possibilité serait une erreur systématique dans le calcul de la sursaturation relative S . Cette dernière est déterminée à partir du modèle de solubilité du gypse et des concentrations expérimentales en calcium et en sulfate.

L'hypothèse de l'empoisonnement de la croissance semble peu plausible. Les sursaturations résiduelles en fin de mélange sont quasiment toutes identiques (excepté dans les expériences **D**, **K** et **L**) alors que les quantités de magnésium libérées en solution sont relativement hétérogènes d'une expérience à l'autre. L'hypothèse de l'erreur systématique sur les concentrations en calcium et en sulfate est justifiable par un mauvais étalonnage de l'appareil de mesure mais écartée par la bonne concordance entre les valeurs mesurée et attendue des échantillons témoins.

Le modèle thermochimique introduit probablement un léger biais dans l'estimation des sursaturations dans la mesure où la solubilité du gypse apparaît légèrement sous-estimée par rapport aux mesures de solubilité expérimentales comme illustré en *figure 4.13*. Néanmoins, ce biais (de l'ordre de 1 à 3 % sur les concentrations en Ca) n'explique pas la persistance d'un déséquilibre net entre le gypse et la solution en fin d'expérience et témoigne d'une cinétique de cristallisation relativement lente pour le gypse, même lorsque les cristaux sont abondants dans la suspension.

IV.2.3 Vitesses de formation du gypse

La vitesse de formation du gypse est déterminée à partir de la quantité de sulfate consommée par calcul différentiel sur trois points. L'évolution de cette vitesse au cours du mélange est reportée pour chaque paramètre opératoire (température, concentration en sulfate, taille des particules de calcite, débit d'alimentation et arrêt d'alimentation/ensemencement) sur les *figures 4.20* à *4.24* respectivement.

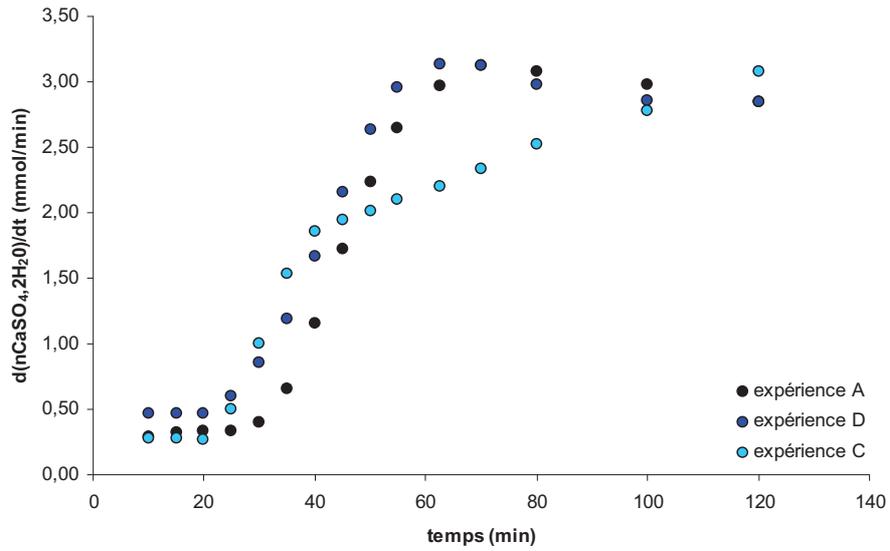


Figure 4.20 : Evolution de la vitesse de formation du gypse au cours des expériences D (20°C), A (40°C) et C (60°C).

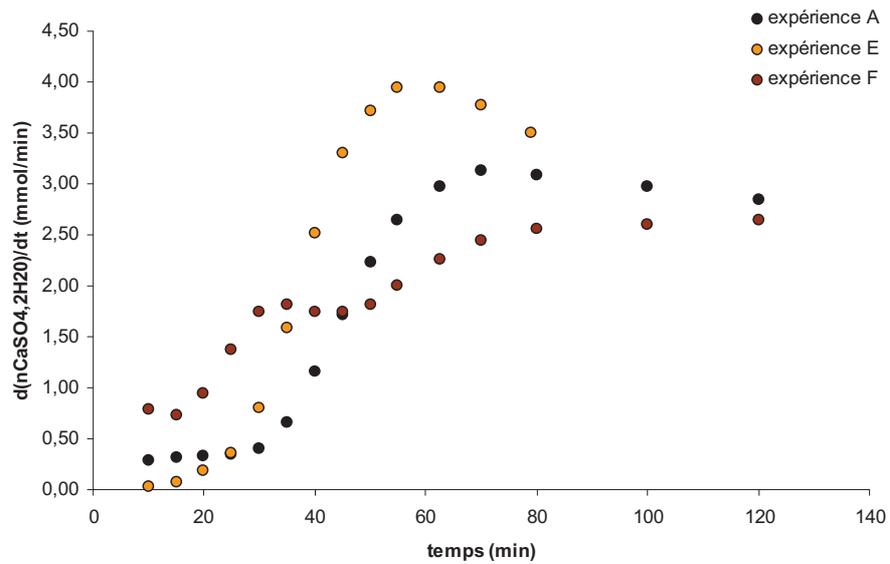


Figure 4.21 : Evolution de la vitesse de formation du gypse au cours des expériences E ($mSO_4 = 0,15M$), A ($mSO_4 = 0,3M$) et F ($mSO_4 = 0,6M$).

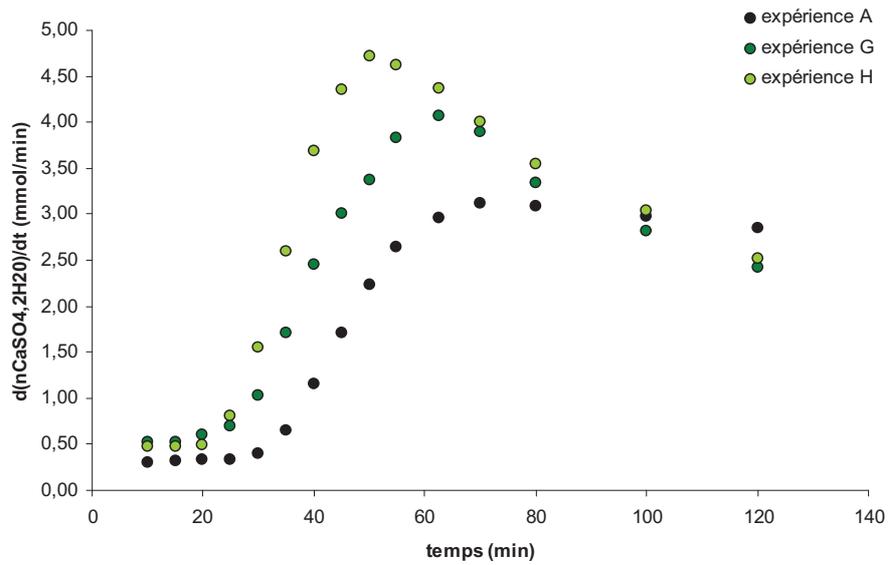


Figure 4.22 : Evolution de la vitesse de formation du gypse au cours des expériences A ($40\mu\text{m} < d_{\text{CaCO}_3} < 63\mu\text{m}$), G ($20\mu\text{m} < d_{\text{CaCO}_3} < 40\mu\text{m}$) et H ($d_{\text{CaCO}_3} < 20\mu\text{m}$).

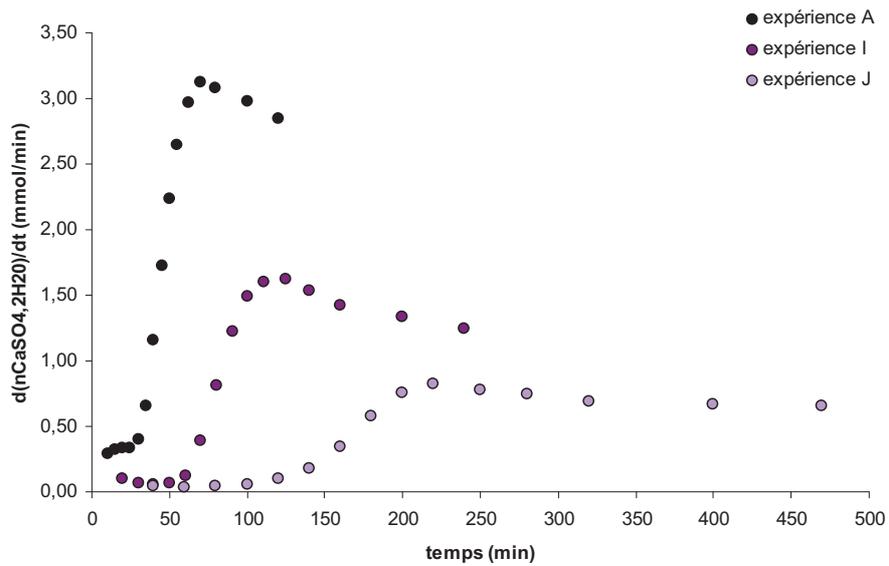


Figure 4.23 : Evolution de la vitesse de formation du gypse au cours des expériences A ($Q = 10\text{ml}/\text{min}^{-1}$), I ($Q = 5\text{ml}/\text{min}^{-1}$) et J ($Q = 2,5\text{ml}/\text{min}^{-1}$).

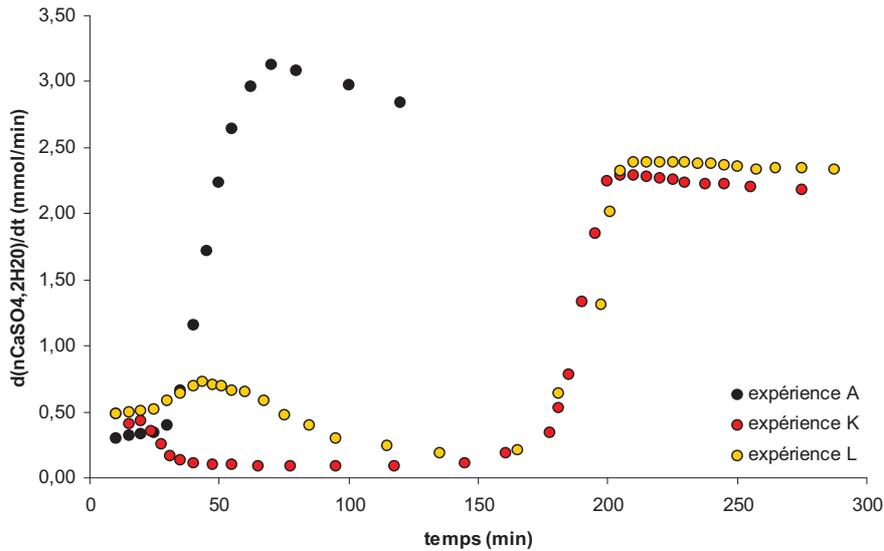


Figure 4.24 : Evolution de la vitesse de formation du gypse au cours des expériences A (sans arrêt), K (arrêt après 25min de mélange) et L (arrêt après 45min de mélange).

Les graphes des figures 4.20 à 4.24 font apparaître trois phases distinctes. Une première phase où le gypse se forme à une vitesse non-nulle, a peu près constante et de l'ordre de $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette phase correspond à un avancement du mélange où la dissolution de la calcite est le processus prédominant et la formation du gypse marginale. Au cours de la deuxième phase, la vitesse de formation du gypse croît fortement jusqu'à un maximum variant de 3 à $5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette phase correspond à un avancement du mélange où la précipitation du gypse en solution devient le processus prédominant. Au cours de la troisième phase, la vitesse de formation du gypse diminue plus ou moins fortement selon l'expérience, puis se stabilise. Les vitesses de formation du gypse au cours de la deuxième phase sont d'autant plus rapides que la température est basse (figure 4.20) et que la concentration en sulfate est faible (figure 4.21). Elles montrent également que plus les particules de calcite sont petites (figure 4.22) et plus le rythme auquel elles sont introduites dans le réacteur est soutenu (figure 4.23), plus la précipitation du gypse en solution est rapide.

IV.3 Synthèse et stratégie de modélisation

Le processus de réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique est initié par la dissolution de la calcite et aboutit au transfert d'une fraction de la quantité de calcium libéré vers une couche poreuse de gypse et de l'autre fraction vers la solution, où des cristaux de gypse de morphologie et de taille différentes seront précipités directement à partir de la solution.

Dans la phase initiale des expériences, le processus de conversion des grains de calcite régit seul l'évolution du système. On s'attachera donc tout d'abord à modéliser cette conversion (*Chapitre V*) en s'appuyant sur une phénoménologie expérimentale qui montre qu'à la fois la dissolution de la calcite et l'efficacité avec laquelle le gypse forme une couche poreuse sur celle-ci sont sensibles aux paramètres expérimentaux.

Une fois munis d'un modèle pour la conversion des grains de calcite, on disposera également d'un modèle prédisant la quantité de calcium qui s'échappe vers la solution, qui y engendre une nucléation, puis y entretient la cristallisation du gypse. Ce deuxième processus se présente comme un cas de nucléation-croissance assez classique, même si la manière dont la sursaturation est entretenue au cours du temps est un peu inhabituelle : il sera abordé au *Chapitre VI*.

Dans le processus de conversion des grains de calcite en gypse, qui constitue notre premier objectif de modélisation, il s'agira de rendre compte des cinétiques des deux réactions qui interviennent, à savoir la dissolution de la calcite et la précipitation du gypse à sa surface, ainsi que de la densité de la couche poreuse de gypse formée sur les grains de calcite, pour lesquelles nous pourrions tenter un ajustement du modèle aux données expérimentales discutées ci-dessus.

La libération du calcium par dissolution de la calcite est globalement plus rapide lorsque la température est basse, la concentration en sulfate faible et les particules de calcite de petite taille. La vitesse de libération du calcium est nécessairement plus lente lorsque le débit d'alimentation en suspension est faible. Quelle que soit l'expérience, cette vitesse est abaissée plus ou moins fortement lorsque la concentration en calcium dans la solution est élevée.

En termes de répartition du calcium libéré, le transfert du calcium vers la couche de gypse en début de mélange (i.e. lorsque la précipitation du gypse en solution n'est pas effective) semble favorisé par des températures basses et des concentrations en sulfate élevées. Ni la taille des particules de calcite ni le débit d'alimentation ne semblent influencer la répartition du calcium entre la couche de gypse et la solution.

La libération du calcium en direction de la solution est bien entendu accélérée lorsque la vitesse de dissolution de la calcite augmente, mais elle est aussi défavorisée par la formation de la couche poreuse de gypse, et les conditions qui influent sur l'un et l'autre de ces processus ne sont pas exactement les mêmes : il apparaît ainsi un couplage assez complexe entre la dissolution de la calcite et la précipitation du gypse à sa surface. La réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique doit évidemment prendre en compte l'impact de la couche de gypse sur les vitesses de transfert des espèces réactives et des produits de dissolution en phase aqueuse.

Le modèle de réaction susceptible de représenter ce processus de la manière la plus adéquate est le modèle dit « à cœur rétrécissant ». Ce modèle, présenté et adapté au chapitre suivant, met en jeu une particule de réactif solide (ici la calcite) environnée par une phase fluide (la solution d'acide sulfurique). Au cours du processus, la taille de la particule reste inchangée tandis que le réactif solide est converti en produit solide poreux (le gypse) au niveau d'un front de réaction (l'interface entre les deux minéraux) à progression centripète (d'où la dénomination du type de modèle).

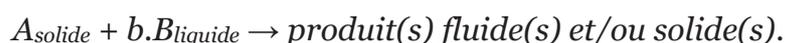
Le processus de précipitation en solution (*Chapitre VI*) est engendré et entretenu par l'écart à l'équilibre entre gypse et solution. Cet écart à l'équilibre est généré à partir du calcium libéré au cours de la dissolution de la calcite et du sulfate initialement présent en solution. Les écarts à cet équilibre sont d'autant plus élevés que la température est basse, la concentration en sulfate faible, les particules de calcite de petite taille et le débit d'alimentation élevé. La vitesse de précipitation du gypse suit logiquement les mêmes tendances.

Chapitre V : Modélisation de la réaction entre les particules de calcite et la solution

V.1 Rappels sur les réactions fluide/particules

V.1.1 Préambule

Les réactions fluide/particules sont des réactions hétérogènes au cours desquelles un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide et réagit avec celui pour le transformer en produit de réaction. Ces réactions sont du type :



Dans le cas de réactions non-catalytiques de particules solides baignant dans un fluide, il est possible de considérer deux modèles idéaux : le modèle dit « à conversion progressive » et le modèle dit « à cœur rétrécissant ».

Le modèle à conversion progressive s'appuie sur une représentation de la réaction entre le fluide et la particule où le premier entre dans la seconde pour y réagir en tout point à une vitesse fonction de la distance au bord. Le réactif solide est ainsi converti progressivement au sein de l'ensemble de la particule comme illustré sur la *figure 5. 1a*.

Le modèle à cœur rétrécissant s'appuie pour sa part sur une représentation différente du précédent en ceci que la réaction n'est plus volumique mais surfacique ; à savoir qu'elle se déroule en premier lieu à la surface de la particule, puis le front de réaction se déplace vers l'intérieur de celle-ci en laissant derrière lui un matériau complètement converti et un solide chimiquement inerte et appelé trivialement « *couche de cendres* ». Il existe ainsi à chaque instant un noyau de réactif solide n'ayant pas encore réagi appelé *cœur* et dont la taille est en constante diminution. Ce phénomène est illustré sur la *figure 5.1b*.

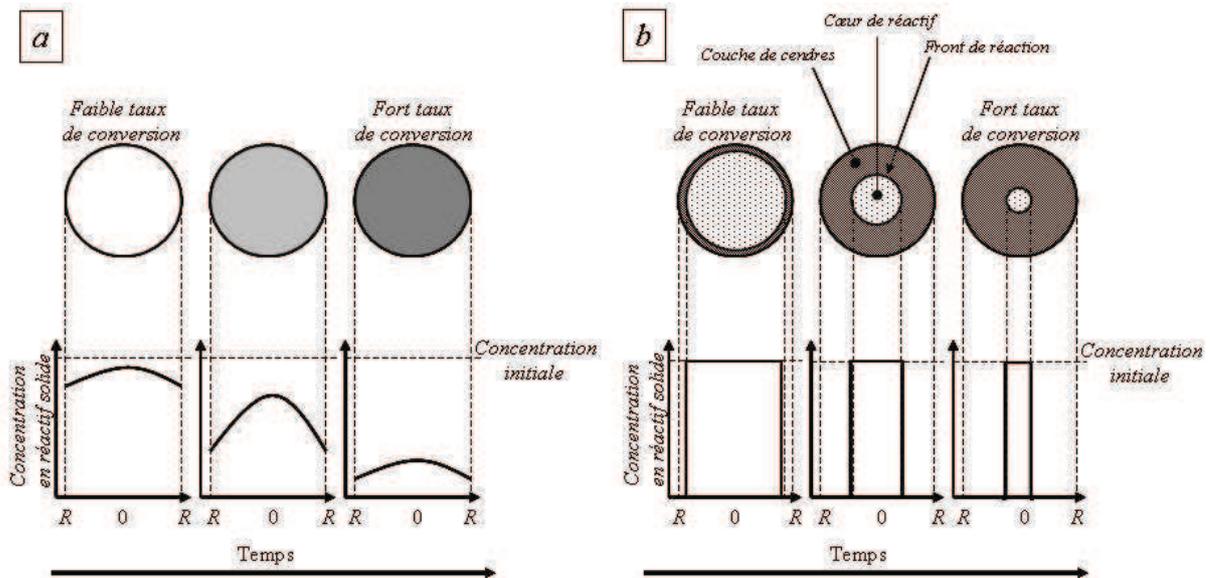


Figure 5.1 : évolution des profils de concentration et de la géométrie du réactif solide au cours du temps pour le modèle à conversion progressive (a) et pour le modèle à cœur rétrécissant (b).

Dans la mesure où le modèle à cœur rétrécissant semble représenter raisonnablement la réalité physique du processus réactionnel dans un grand nombre de situations comme attesté par [Levenspiel, 1999], ses équations cinétiques seront exposées dans ce paragraphe préférentiellement à celles du modèle à conversion progressive. Pour ce faire, les particules seront considérées comme des sphères contenant le réactif A et le fluide comme une solution aqueuse contenant l'espèce chimique B amenée à réagir avec le solide.

V.1.2 Modèle à cœur rétrécissant pour des particules sphériques de taille fixe

Ce modèle initialement développé par [Yagi et Kunii, 1961] prend en compte cinq étapes ayant successivement lieu au cours de la réaction :

1. diffusion du réactif B à travers le film enveloppant la particule dans lequel le régime d'écoulement de la solution est laminaire ;
2. pénétration et diffusion du réactif B à travers la couche de cendres vers la surface du cœur de la particule contenant le réactif A ;
3. réaction des réactifs A et B à la surface du cœur de la particule ;
4. diffusion du (des) produit(s) de réaction fluides à travers la couche de cendre vers la surface externe de la particule ;
5. diffusion du (des) produit(s) de réaction liquides à travers le film enveloppant la particule vers la solution.

Chacune de ces étapes possède sa vitesse propre et c'est la plus lente qui limite la cinétique globale de la réaction.

Il est possible que certaines de ces étapes n'aient pas lieu. N'ont notamment pas lieu les étapes 2 et 4 si aucun produit de réaction n'est solide ou les étapes 4 et 5 si, *contrario*, aucun produit de réaction n'est liquide. Dans la mesure où les produits de réaction de notre cas d'étude sont un liquide et un solide, de tels cas de figure ne sont pas envisagés et les équations cinétiques relatives à chaque cas de contrôle cinétique seront présentées dans la suite de ce paragraphe.

Les éléments permettant la description des équations cinétiques sont explicités sur le schéma de la *figure 5.2* représentant le profil de concentration en réactif *B* et les positions radiales des interfaces séparant les différentes zones de contrôle cinétique.

Dans la suite de ce paragraphe, les équations cinétiques proposées par [Levenspiel, 1999] sont établies avec pour référence la stœchiométrie de l'équation bilan (5.1). Les concentrations en réactif *B* intervenant dans l'expression des flux de matière sont supposées constantes dans le temps.



V.1.2.a Contrôle cinétique par la diffusion du réactif *B* dans le film fluide

La *figure 5.3* illustre la situation où la résistance au transfert du réactif *B* dans le film fluide exerce le contrôle cinétique sur la réaction globale.

Le flux de disparition du réactif *B* est exprimée selon la relation :

$$\Phi_f = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_B}{dt} = k_f (C_B^l - C_B^s) \quad (5.2)$$

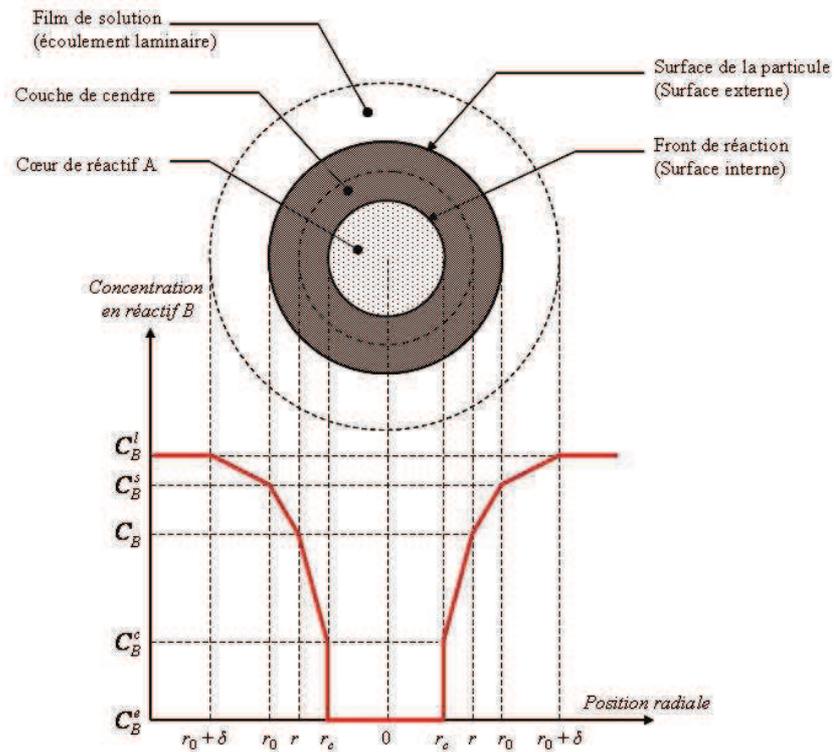


Figure 5.2 : représentation du profil de concentration du réactif B dans le cas d'une réaction avec particule à cœur rétrécissant sans changement de taille.

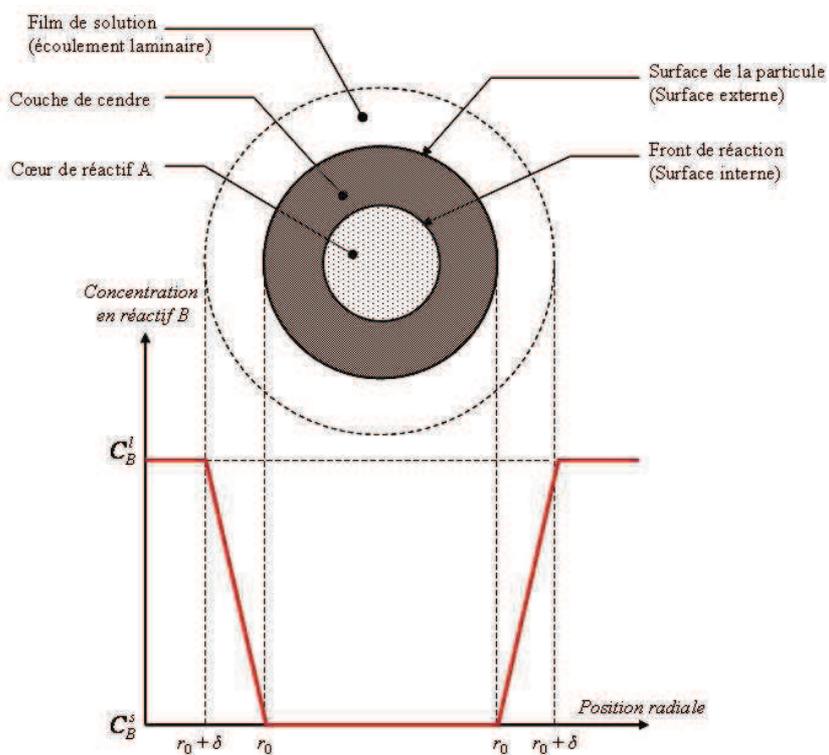


Figure 5.3 : Représentation d'une particule en cours de réaction dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion du réactif B dans le film fluide.

Le flux de disparition du réactif A est déterminée par la suite d'égalités (5.3) en faisant apparaître les masses molaire M_A et volumique ρ_A du solide et le volume V_c du cœur de la particule de rayon r_c .

$$-\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\rho_A}{M_A} \frac{dV_c}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\rho_A}{M_A} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = -\frac{\rho_A}{M_A} \frac{r_c^2}{r_0^2} \frac{dr_c}{dt} \quad (5.3)$$

La stœchiométrie de la relation (5.1) permet d'écrire l'égalité (5.4) entre les vitesses de disparition des réactifs A et B par unité de surface.

$$-\frac{b}{4\pi r_0^2} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_B}{dt} \quad (5.4)$$

En substituant à ces deux vitesses leurs expressions respectivement définies par les relations (5.2) et (5.3), (5.4) peut être réécrite selon :

$$-b \frac{\rho_A}{M_A} \frac{r_c^2}{r_0^2} \frac{dr_c}{dt} = k_f (C_B^l - C_B^s) \quad (5.5)$$

L'intégration (5.6) permet pour sa part de poser la relation (5.7) entre temps et position radiale du front de réaction.

$$\int_{r_0}^{r_c} r_c^2 dr_c = -\frac{M_A r_0^2 k_f (C_B^l - C_B^s)}{b \rho_A} \int_0^t dt \quad (5.6)$$

$$t = \frac{b \rho_A r_0}{3 M_A k_f (C_B^l - C_B^s)} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (5.7)$$

Lorsque la conversion est complète, le rayon du cœur de la particule est nul. Poser $r_c = 0$ dans (5.7) aboutit à l'expression (5.8) de la durée de conversion d'une particule de rayon r_0 dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion du réactif B dans le film fluide entourant la particule.

$$\tau_{film} = \frac{b \rho_A r_0}{3 M_A k_f (C_B^l - C_B^s)} \quad (5.8)$$

La combinaison de (5.7) et (5.8) permet d'écrire la relation (5.9) entre les grandeurs adimensionnées représentant la position du front de réaction et le temps.

$$\frac{t}{\tau_{film}} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (5.9)$$

V.1.2.b Contrôle cinétique par la diffusion du réactif B dans la couche de cendres

La *figure 5.4* illustre la situation où la résistance au transfert du réactif B dans la couche de cendre exerce le contrôle cinétique sur la réaction globale.

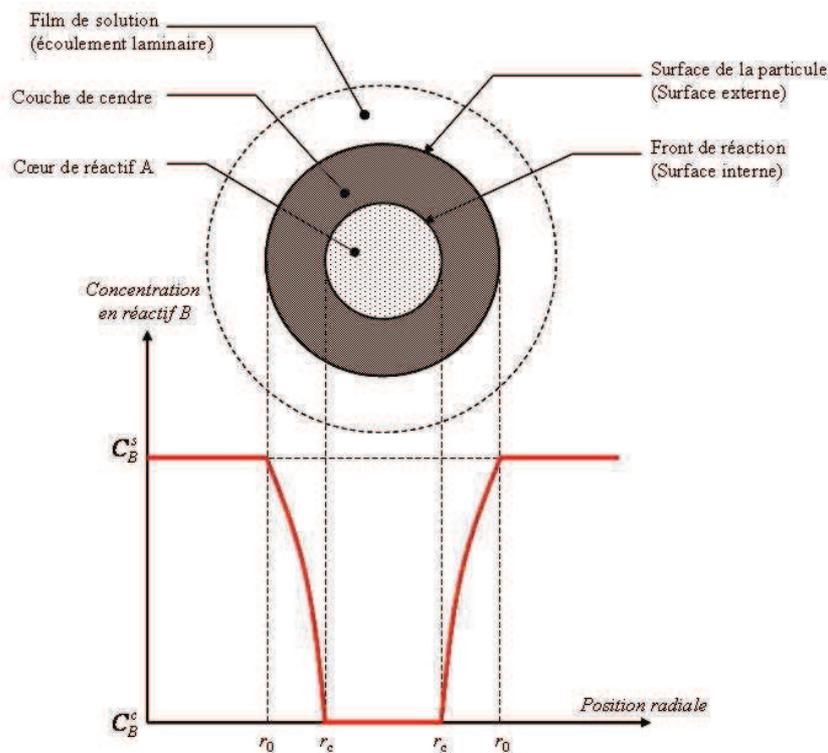


Figure 5.4 : Représentation d'une particule en cours de réaction dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion du réactif B dans la couche de cendres.

Le flux de disparition du réactif B est donné à tout instant par le flux de B diffusant à travers la surface d'une sphère de rayon r vers le cœur de la particule. Ce flux est exprimé selon la relation (5.10) comme le produit du coefficient de diffusion effectif de B dans la couche de cendres par le gradient radial de concentration en réactif B .

$$\Phi_c = -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dn_B}{dt} = D_B^e \frac{dC_B}{dr} \quad (5.10)$$

L'intégration de la relation (5.10) sur l'épaisseur de la couche de cendres de r_0 à r_c est exprimée par la relation (5.11) aboutissant à (5.12).

$$-\frac{dn_B}{dt} \int_{r_0}^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_B^e \int_{C_B^s}^{C_B^c} dC_B \quad (5.11)$$

$$-\frac{dn_B}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi D_B^e (C_B^s - C_B^c) \quad (5.12)$$

En reformulant (5.12) apparaît la vitesse de disparition du réactif B :

$$\frac{dn_B}{dt} = -4\pi \frac{r_c r_0}{r_c - r_0} D_B^e (C_B^s - C_B^c) \quad (5.13)$$

Un raisonnement analogue au cas précédent s'appuyant sur la stœchiométrie de la réaction aboutit à la relation (5.14) s'intégrant en (5.15).

$$-b \frac{\rho_A}{M_A} \int_{r_0}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) r_c^2 dr_c = D_B^e (C_B^l - C_B^s) \int_0^t dt \quad (5.14)$$

$$t = \frac{b\rho_A r_0^2}{6M_A D_B^e (C_B^s - C_B^c)} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (5.15)$$

Lorsque la conversion est complète, le rayon du cœur de la particule est nul. Poser $r_c = 0$ dans (5.15) permet d'écrire l'expression (5.16) de la durée de conversion d'une particule de rayon r_0 dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion du réactif B dans la couche de cendres.

$$\tau_{cendres} = \frac{b\rho_A r_0^2}{6M_A D_B^e (C_B^s - C_B^c)} \quad (5.16)$$

La combinaison des expressions (5.15) et (5.16) permet d'écrire la relation (5.17) entre les grandeurs adimensionnées représentant la position du front de réaction et le temps.

$$\frac{t}{\tau_{cendres}} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{r_0}\right)^3 \quad (5.17)$$

V.1.2.c Contrôle cinétique par la réaction de surface

La *figure 5.5* illustre la situation où la réaction entre les réactifs A et B à la surface du cœur de la particule exerce le contrôle cinétique sur la réaction globale.

Le flux de disparition du réactif B est donné à tout instant par la relation (5.18) exprimée comme le produit d'une constante de vitesse de réaction par l'écart entre les concentrations en réactif B à la surface du cœur de la particule et à l'équilibre.

$$\Phi_s = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_B}{dt} = k_s (C_B^c - C_B^e) \quad (5.18)$$

La vitesse de disparition du réactif A rapporté à la surface du cœur de la particule permet de définir la vitesse radiale de déplacement du front de réaction via la suite d'égalités (5.19).

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{\rho_A}{M_A} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = -\frac{\rho_A}{M_A} \frac{dr_c}{dt} \quad (5.19)$$

La combinaison des relations (5.4), (5.18) et (5.19) permet d'écrire la relation (5.20) qui s'intègre en (5.21).

$$-b \frac{\rho_A}{M_A} \int_{r_c}^{r_0} dr_c = k_s (C_B^c - C_B^e) \int_0^t dt \quad (5.20)$$

$$t = \frac{b\rho_A r_0}{M_A k_s (C_B^c - C_B^e)} \left(1 - \frac{r_c}{r_0} \right) \quad (5.21)$$

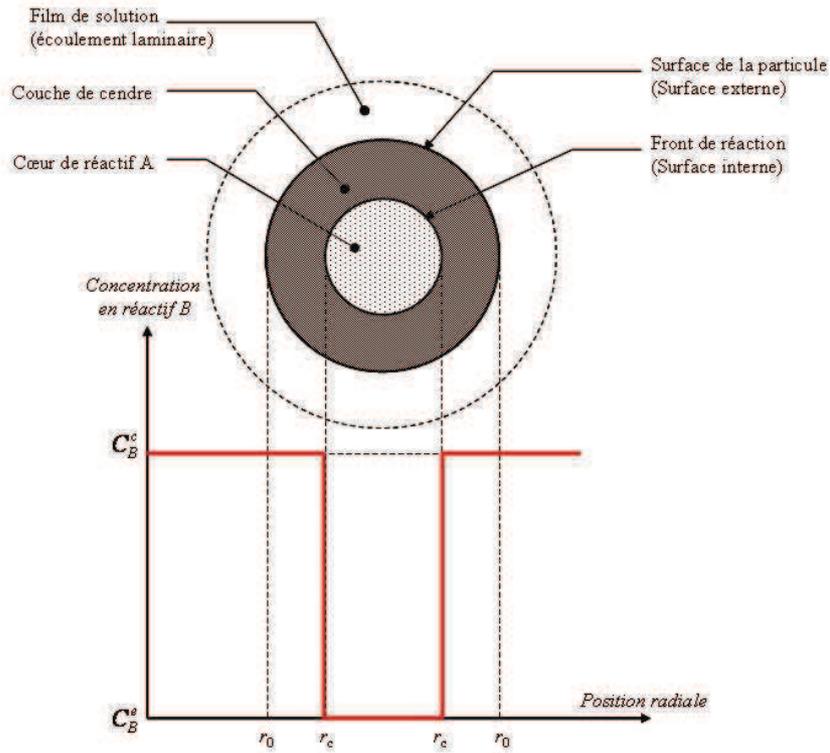


Figure 5.5 : Représentation d'une particule en cours de réaction dans le cas d'un contrôle cinétique par la réaction entre les réactifs A et B à la surface du cœur de la particule.

Le temps de conversion de la particule dans le cas d'un contrôle cinétique par la réaction entre les réactifs A et B à la surface du cœur de la particule est alors défini par la relation (5.22).

$$\tau_{surface} = \frac{b\rho_A r_0}{M_A k_s (C_B^c - C_B^e)} \quad (5.22)$$

La combinaison des expressions (5.21) et (5.22) permet d'écrire la relation (5.23) entre les grandeurs adimensionnées représentant la position du front de réaction et le temps.

$$\frac{t}{\tau_{surface}} = 1 - \frac{r_c}{r_0} \quad (5.23)$$

V.1.2.d Contrôle mixte

Les expressions établies dans les cas de figure précédents l'ont été en supposant qu'une seule des étapes du processus est susceptible d'exercer un contrôle cinétique. En considérant l'évolution dynamique du processus de conversion, force est de constater que cette hypothèse est fautive.

En début de réaction où le taux de conversion est très faible, l'épaisseur de la couche de cendre l'est également. Si la cinétique est imposée par un processus de transfert à faible taux d'avancement, il ne peut s'agir que du transfert des espèces dans le film fluide. A contrario, lorsque la réaction est presque terminée, l'épaisseur de la couche de cendres est grande et la résistance au transfert dans le film devient négligeable par rapport à celle exercée par la couche de cendres.

Afin de tenir compte de l'action simultanée des trois résistances aux transferts de matière au sein de la particule et de son environnement direct, il convient de reformuler les relations (5.2), (5.13) et (5.18) respectivement en relations (5.24), (5.25) et (5.26) de manière à exprimer la vitesse de disparition des réactifs comme le produit d'une constante par une différence de concentration.

$$\Phi_f = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_B}{dt} = k_f (C_B^l - C_B^s) \quad (5.24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_c = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_B}{dt} = k_c (C_B^s - C_B^c) \\ k_c = \frac{r_c D_B^e}{r_0 (r_0 - r_c)} \end{array} \right. \quad (5.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_s = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_B}{dt} = k'_s (C_B^c - C_B^e) \\ k'_s = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 k_s \end{array} \right. \quad (5.26)$$

Combiner ces trois relations permet d'aboutir à la relation (5.27) où les concentrations intermédiaires entre la solution et l'équilibre sont éliminées et où apparaît l'association sérielle des résistances aux transferts de matière au cours du processus.

$$(C_B^l - C_B^e) = -\frac{1}{S_e} \frac{dn_B}{dt} \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k'_s} \right) \quad (5.27)$$

Cette expression permet, à l'aide de la relation (5.5), d'exprimer le flux de disparition du solide selon :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dn_A}{dt} = \frac{b(C_B^l - C_B^e)}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_0(r_0 - r_c)}{r_c D_B^e} + \frac{r_0^2}{r_c^2 k_s}} \quad (5.28)$$

La durée du processus dans le cadre d'un contrôle mixte est dans ce cas définie comme la somme des durées définies dans le cas de chaque type de contrôle suivant :

$$\tau = \tau_{film} + \tau_{cendres} + \tau_{surface} \quad (5.29)$$

V.2 Réactivité de la calcite en milieu acide

V.2.1 Méthode de mesure

Le disque tournant est un dispositif dont l'utilisation est largement répandue pour la détermination des cinétiques de dissolution des minéraux.

Le minéral dont on souhaite étudier la cinétique de dissolution est placé sur un système rotatif et l'ensemble est immergé dans une solution aqueuse de composition connue. Le suivi de l'évolution de la composition de la solution lors du processus de dissolution permet de déterminer la quantité de minéral dissous à un temps donné et d'en déduire la vitesse de dissolution exprimée en mol.s⁻¹.

La connaissance de la surface du solide offerte à la dissolution permet ainsi de connaître la vitesse de dissolution normalisée à une surface de contact dont la dimension est homogène à un flux en mol.m⁻².s⁻¹ (unité classiquement admise pour l'expression des constantes de vitesse de dissolution et de précipitation). La détermination de la vitesse normalisée n'est cependant plus fiable lorsque la surface du minéral varie de façon trop importante du fait du processus de dissolution.

Le calcul s'appuie sur l'égalité des vitesses normalisées de réaction de surface et de transport définies respectivement par les relations (5.30) et (5.31) où X désigne le réactif responsable de la dissolution du minéral.

La réaction dite de transport est relative au transfert des réactifs dans le film fluide en écoulement laminaire au voisinage de la surface du minéral. L'expression (5.31) est donc analogue à celle du flux diffusif (5.2) de la section précédente. De la même manière, l'expression (5.30) est analogue à celle du flux réactif (5.18).

$$v_s = S_r k_s (C_X^s - C_X^e) \quad (5.30)$$

$$v_f = S_r k_f (C_X^l - C_X^s) \quad (5.31)$$

La combinaison de (5.30) et (5.31) permet de d'exprimer la vitesse de dissolution (5.32) via une constante de vitesse apparente définie par la relation (5.33).

$$v = S_r k_{app} (C_X^l - C_X^e) \quad (5.32)$$

$$k_{app} = \frac{k_s k_f}{k_s + k_f} \quad (5.33)$$

Deux cas limites sont alors possibles :

- la vitesse du phénomène de transport est lente au regard de celle du phénomène de surface (contrôle cinétique par le transport) en quel cas $k_f \ll k_s$ et $k_{app} = k_f$;
- la vitesse du processus de surface est lente au regard de celle du processus de transport (contrôle cinétique par la surface) en quel cas $k_s \ll k_f$ et $k_{app} = k_s$.

Deux paramètres sont accessibles en utilisant cette méthode de mesure : la constante de vitesse de la réaction de surface et le coefficient de diffusion D_X de l'espèce X à travers le film fluide d'épaisseur δ . Ce coefficient intervient dans l'expression (5.34) de la constante de vitesse du processus de transport établie par [Gregory et Riddford, 1956] en fonction de la viscosité cinématique ν et de la vitesse de rotation ω du disque.

$$k_f = \frac{D_X}{\delta} = 0,62 D_X^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (5.34)$$

La première s'obtient en augmentant la vitesse de rotation du disque ce qui permet d'augmenter l'importance du phénomène de réaction de surface par rapport au phénomène de diffusion.

Cette action permet *in fine* de déduire une constante cinétique de dissolution asymptotique à vitesse de rotation infinie qui est représentative d'un processus uniquement contrôlé par la réaction de surface.

Le second s'obtient à l'aide de la relation (5.34) permettant la représentation linéaire de l'inverse de la vitesse globale de dissolution en fonction de la racine de la vitesse d'agitation selon l'équation (5.35) dont la pente est fonction du coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{0,62 D_X^{2/3} v_I^{1/6}} \omega^{1/2} + \frac{1}{k_s (C_X^l - C_X^e)} \quad (5.35)$$

V.2.2 Cinétique de dissolution de la calcite

Selon [Plummer *et al*, 1978], [Chou *et al*, 1989] et [Wollast, 1990] la dissolution des carbonates de calcium et de magnésium peut être décrite par les trois réactions (5.36), (5.37) et (5.38) se déroulant en parallèle à l'interface minéral/eau.



La vitesse globale de dissolution du minéral s'écrit selon (5.39) en fonctions des constantes de vitesse de ces réactions et des coefficients d'activité des espèces aqueuses qui y sont impliquées.

$$v = k_1 a_{\text{H}^+}^n + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^p + k_3 - k_{-3} a_{\text{Me}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (5.39)$$

Dans cette expression chaque terme a pour objet de représenter l'un des phénomènes mis en jeu au cours de la dissolution. Le premier terme reflète ainsi la protonation de la surface du solide ($\text{pH} < 5$), le deuxième représente l'interaction de la surface du solide avec l'acide carbonique ($4 < \text{pH} < 6$), le troisième figure

l'hydratation de la surface ($pH > 6$) tandis le dernier terme rend compte de la précipitation.

Selon [Plummer et al, 1978] et [Alkattan et al, 1998] la valeur de l'exposant n est de 1 pour la calcite et [Busenberg et Plummer, 1982] rapportent une valeur de 1 pour l'exposant p .

Dans le cas de la calcite, l'expression (5.39) peut donc être reformulée en :

$$v = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 - k_{-3} a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (5.40)$$

Les travaux de [Pokrovsky et al, 2002, 2005, 2009] ont permis la détermination de la vitesse et de l'énergie d'activation de dissolution de la calcite à l'aide de la méthode du disque tournant. Les valeurs de la vitesse de dissolution et de l'énergie d'activation apparente sont répertoriées dans le *tableau 5.1* avec les conditions d'analyse.

Grandeur	Valeur	T (°C)	pCO_2 (atm)	pH	ω (rpm)	[NaCl] (mol.l ⁻¹)
vitesse de dissolution (mol.m ⁻² .s ⁻¹) ^a	$2,55 \cdot 10^{-5}$	25	1,2	3,95	425	0,1
Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹) ^b	48 ± 4	25 – 100	2 – 50	4	-	0,1

Tableau 5.1 : Vitesse de dissolution et énergie d'activation apparente de dissolution de la calcite d'après [Pokrovsky et al, 2005] (a) et [Pokrovsky et al, 2009] (b).

[Busenberg et Plummer, 1986] ainsi que [Chou et al, 1989] précisent que lorsque la dissolution se déroule dans des conditions de nette acidité (typiquement pour un pH inférieur à 5) le premier terme du second membre de l'équation (4.40) est nettement prédominant de sorte que cette dernière se ramène à l'expression (4.41).

$$v = k_1 a_{H^+} \quad (4.41)$$

Il a également été mis en évidence par [Sjöberg et Rickard, 1983, 1984a, 1984b] que pour un pH inférieur à 4, le transport des protons vers l'interface solide/solution exerce le contrôle cinétique sur une gamme de températures étendue (voir *figure 5.6*).

[Alkattan et al, 1998] ont étudié la dissolution de la calcite dans des conditions de forte acidité (pH compris entre -1 et 3) en s'appuyant sur la méthode du disque tournant. Les résultats obtenus à partir de poudre de calcite compressée pour des températures de 25, 50 et 80°C sont reportés en *figure 5.7*.

Les constantes de vitesse apparente de dissolution déduites des courbes $-\log(v) = f(pH)$ et les coefficients de diffusion de l'ion hydrogène déduits de la représentation graphique de l'équation (4.35) sont reportés dans le *tableau 5.2*.

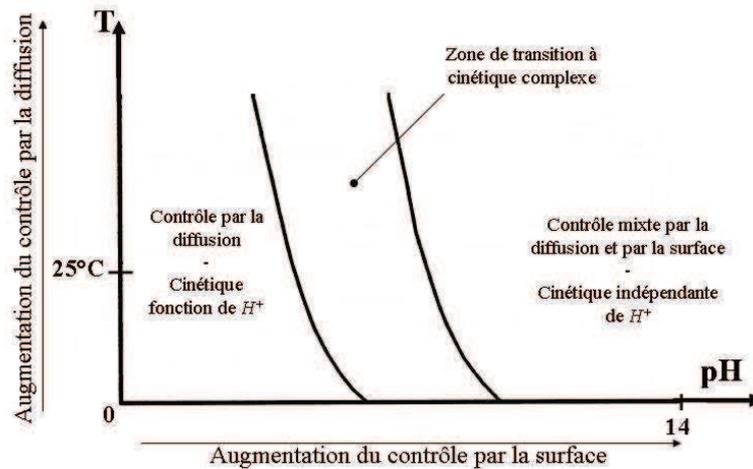


Figure 5.6 : dépendance au pH et à la température du contrôle cinétique de dissolution de la calcite d'après [Sjöberg et Rickard 1983].

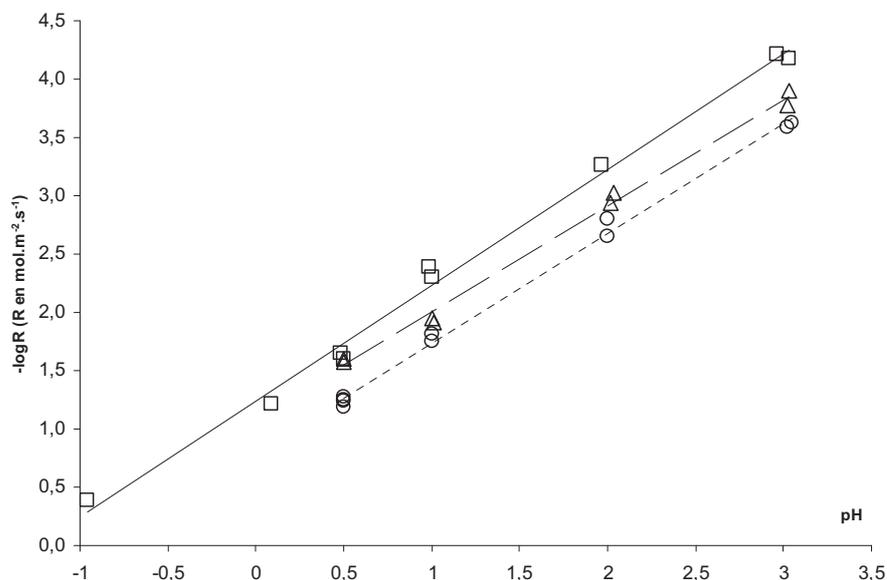


Figure 5.7 : vitesses de dissolution dans l'acide chlorhydrique de la calcite en fonction du pH à 25°C (carrés), 50°C (triangles) et 80°C (cercles). Poudres de calcite compressées sur disque tournant : $\omega = 340\text{rpm}$. D'après [Alkattan et al, 1998].

Température (°C)	D_{H^+} (m ² .s ⁻¹)	k_{app} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
25	$(2,9 \pm 0,4).10^{-9}$	$(7 \pm 2).10^{-2}$
50	$(4,0 \pm 0,4).10^{-9}$	$(16 \pm 2).10^{-2}$
80	$(9,4 \pm 0,4).10^{-9}$	$(25 \pm 2).10^{-2}$

Tableau 5.2 : paramètres physico-chimiques obtenus par [Alkattan et al, 1998] au cours de l'étude de la dissolution de la calcite en conditions de forte acidité.

V.2.3 Possibilité de passivation de la calcite

Le discours des précédents paragraphes s'est attaché à montrer que dans des conditions de nette acidité (pH < 5) la dissolution de la calcite se déroule par réaction directe des protons avec la surface du minéral que ce soit la réaction hétérogène ou le transport des protons qui contrôle la cinétique de la réaction globale.

L'acide chlorhydrique utilisé comme source de protons dans les études citées précédemment est susceptible de former avec le calcium libéré par la dissolution du sel de chlore dont la grande solubilité – de l'ordre de 745g.l⁻¹ de solution à 20°C – ne permet cependant pas sa précipitation dans les conditions expérimentales choisies.

Par contre, si la dissolution s'effectue en présence d'anions donnant avec les ions calcium un sel dont la solubilité est nettement moindre, il est possible qu'un précipité se forme à mesure que la calcite est dissoute.

Dans le cadre de leurs études sur la dissolution de calcite en présence de sulfate, [Booth et al, 1997] ont ainsi mis en évidence la formation d'une couche de gypse à la surface de la calcite (voir *figure 5.8*) susceptible d'annihiler totalement toute réaction impliquant le minéral – y compris sa dissolution. [Booth et al, 1997] ont proposé un mécanisme réactionnel dont la réaction de surface est décrite par le bilan (5.42) et dont la vitesse normalisée à la surface est définie par l'expression (5.43).



$$v = 2kC_{HSO_4^-}^s \quad (5.43)$$

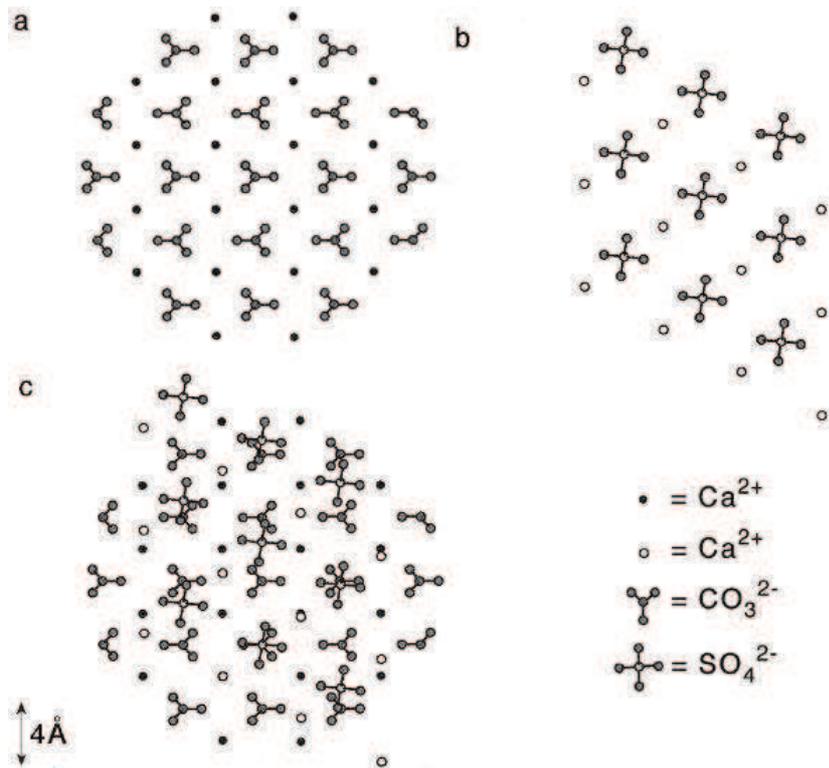


Figure 5.8 : (a) projection de la structure cristalline de la calcite sur le plan (211). (b) projection de la structure cristalline du gypse sur le plan (010). (c) superposition des projections (a) et (b) mettant en évidence l'affinité des plan (211) de la calcite et (010) du gypse. Extrait de [Booth et al, 1997].

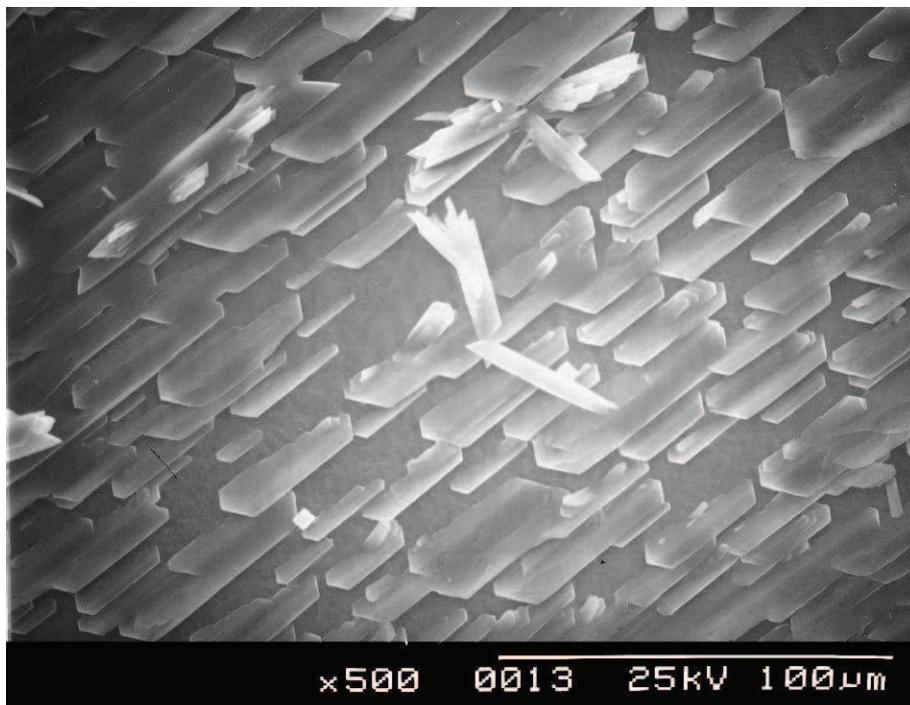


Figure 5.9 : formation de cristaux de gypse sur le plan de clivage (211) d'un cristal de calcite. Extrait de [Booth et al, 1997].

La formation du gypse se déroule ensuite par épitaxie directement en surface de la calcite du fait de la grande affinité entre les plan de clivage (211) de la calcite et (010) du gypse illustrée en *figure 5.8*. [Booth et al, 1997] proposent pour la formation du gypse un mécanisme de type germination instantanée – croissance lente à partir de l’hypothèse selon laquelle l’homogénéité de taille des cristaux observée en *figure 5.9* prouve que ces cristaux ont tous commencé à croître au même instant ; la passivation s’effectuant ensuite par coalescence des cristaux en croissance.

La diminution de la constante de vitesse de réaction de surface est définie suivant la relation (5.44) en fonction de la proportion de la surface recouverte de gypse.

$$k = (1 - S)k_0 = k_0 e^{-k'.t^2} \quad (5.44)$$

La valeur de la constante k_0 est estimée à $1,3.10^{-5}m.s^{-1}$ et la valeur moyenne de la constante k' est estimée à $1,1.10^{-5}s^{-2}$ dans les conditions expérimentales utilisées par [Booth et al, 1997].

Si la nucléation épitaxique du gypse et la passivation plus ou moins prononcée de la surface de la calcite qui peut en résulter sont bien illustrées par [Booth et al, 1997], ce n’est pas nécessairement ce qui se produit dans nos propres expériences, dont les modalités sont assez différentes au moins sur un point important : la calcite y est mise en contact avec l’acide sulfurique via une addition en suspension alors que l’acide est mis directement en contact avec le solide sec dans les expériences conduisant à une passivation prononcée

V.3 Modèle de conversion pour une particule

Le modèle de conversion a pour but de représenter la réaction entre les particules de calcite et l'acide sulfurique en vue de prédire la quantité de calcium libérée par la dissolution et la vitesse à laquelle cette quantité est transférée vers la solution. Il tient compte des quatre processus régissant la réaction entre la particule de calcite et la solution d'acide sulfurique :

- l'importation des réactifs vers la surface de la calcite ;
- la réaction de dissolution de la calcite ;
- la formation d'une couche poreuse de gypse ;
- l'exportation du calcium vers la solution.

Le modèle classique à cœur rétrécissant considère ce qui se produit à l'interface entre le solide rétrécissant et la couche de cendres comme une seule étape élémentaire de réaction. Cependant, il est ici question d'une dissolution couplée à une précipitation, mais ne se produisant pas exactement à la même vitesse, et ne présentant pas la même sensibilité aux paramètres de l'expérience comme le montre l'analyse des résultats au *Chapitre IV*.

De plus, la notion de taux de conversion n'apparaît pas dans le modèle à cœur rétrécissant classique, et le bilan de la réaction qui se produit à l'interface est toujours le même. Dans le cas de cette étude, au contraire, le bilan de la réaction de conversion est variable selon les conditions choisies, ce qui se traduit par un taux de conversion variable et son corollaire, une quantité variable de calcium exportée vers la solution.

Pour rendre compte de la phénoménologie observée, la dissolution de la calcite et la précipitation du gypse seront introduites dans un modèle de type cœur rétrécissant. Elles y apparaîtront comme des réactions séparées, mais dont les cinétiques sont interdépendantes. Cela conduira *in fine* à un enrichissement du modèle classique, dont la géométrie et les transferts par diffusion seront conservés, mais dont le schéma de réaction à l'interface sera développé pour reproduire un certain degré d'indépendance entre la dissolution et la précipitation qui s'y produisent.

Afin de simplifier le formalisme de ce modèle, la géométrie de la particule sera donc supposée sphérique et la composition de la phase liquide limitée aux seules espèces intervenant directement dans l'écriture des lois cinétiques régissant les processus mentionnés ci-avant.

V.3.1 Modèle géométrique de conversion

Le processus de conversion des particules de calcite est représenté en *figure 5.10*. Ce schéma fait apparaître l'évolution des profils de concentration des protons responsables de la dissolution de la calcite et des ions calcium dont une partie est transférée en solution tandis que l'autre est précipitée dans le gypse. La dimension spatiale est radiale et s'étend du centre de la particule à l'infini. Elle est découpée en quatre zones :

1. le cœur de la particule composé de la calcite non dissoute ($0 < r < r_c$) ;
2. la couche poreuse de gypse résultant de la conversion ($r_c < r < r_0$) ;
3. la couche limite d'épaisseur δ ($r_0 < r < r_0 + \delta$) ;
4. la solution ($r_0 + \delta < r$).

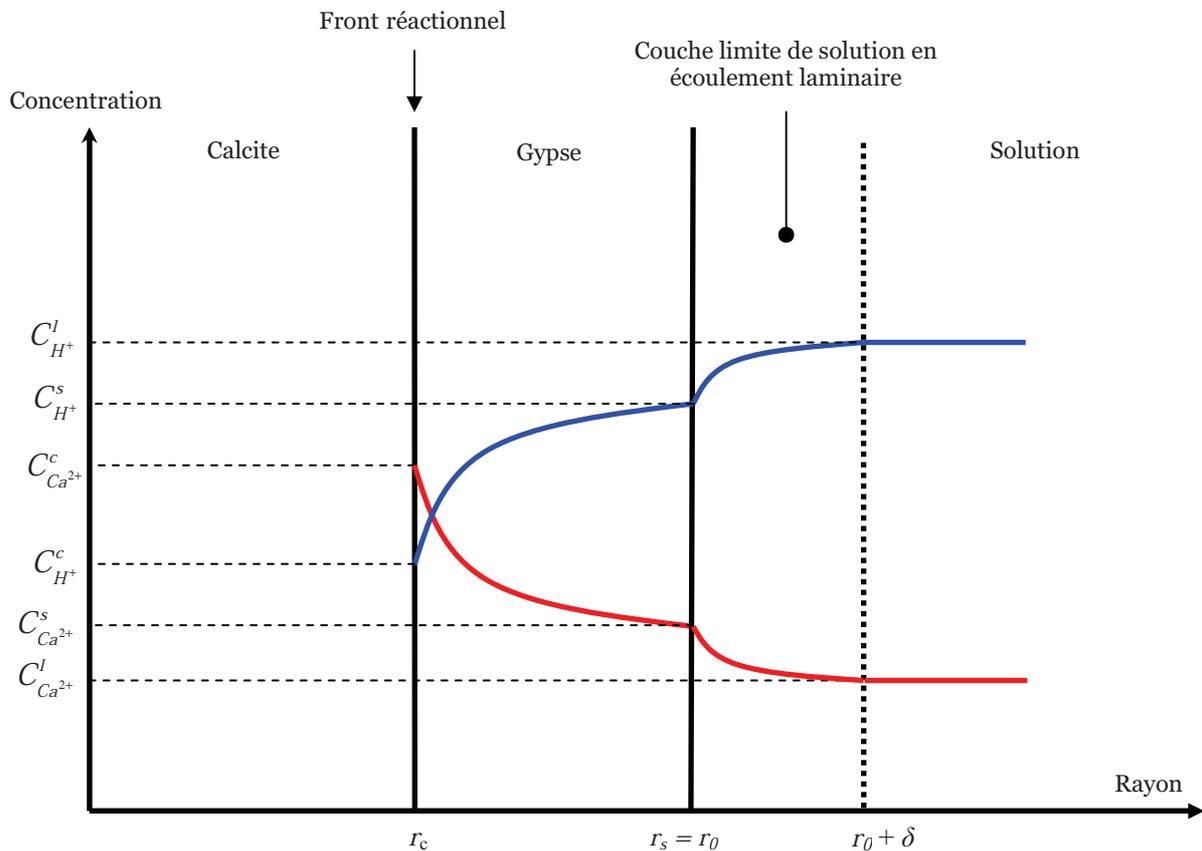


Figure 5.10 : Profils de concentration des protons et des ions calcium mis en jeu au cours du processus de conversion.

Conformément au modèle à cœur rétrécissant, la taille de la particule est ici considérée invariable et toute autre zone que la surface définie par le front de réaction est chimiquement inerte.

La porosité moyenne de la couche de gypse se formant au fur et à mesure de la conversion est définie par la relation (5.45) entre les volumes de calcite dissoute et de gypse formé.

$$\phi = \phi(t) = 1 - \frac{V_m^{calcite} (n_{calcite}^0 - n_{calcite}^t)}{V_m^{gypse} n_{gypse}^t} \quad (5.45)$$

Cette relation, analogue à celle proposée par [Huminicki et Rimstidt, 2008], définit une porosité indépendante du rayon de la particule et donc homogène dans le domaine spatial compris entre r_i et r_o . L'évolution de ce paramètre est ainsi purement temporelle, la porosité étant actualisée à chaque incrément en temps du fait de l'évolution des volumes respectifs de calcite dissoute et de gypse formé.

V.3.2 Résolution du bilan matière

Le modèle de conversion est basé sur le bilan matière du calcium selon la relation (5.46) entre les flux réactifs de dissolution de la calcite (Φ_d) et de précipitation du gypse (Φ_p) et le flux diffusif du calcium transféré de la surface de la calcite vers la solution (Φ_{Ca}).

$$\Phi_d = \Phi_p + \Phi_{Ca} \quad (5.46)$$

V.3.2.a Flux réactif de dissolution

Le flux réactif de dissolution de la calcite relatif au bilan (5.47) est représenté par l'expression (5.48).



$$\Phi_d = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_{calcite}}{dt} = -\frac{1}{2} \times \frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_{H^+}}{dt} = \frac{1}{2} k_d^T C_{H^+}^I \quad (5.48)$$

Le bilan (5.47) se décompose en étapes élémentaires (5.49), (5.50) et (5.51) pouvant chacune exercer le contrôle cinétique sur la réaction globale de dissolution.



Dans la mesure où le type de contrôle cinétique varie en fonction de l'avancement de la réaction de conversion, la constante de vitesse de dissolution du processus global est exprimée selon la relation (5.52) en considérant un régime mixte. Ce formalisme permet la prise en compte des résistances au transfert de matière induites par le film de solution en écoulement laminaire autour de la particule (k_{df}) et de la couche de gypse formée par conversion de la calcite (k_{dc}) ainsi que de la cinétique de la réaction de surface (k_{ds}).

$$\frac{1}{k_d^T} = \frac{1}{k_{df}^T} + \frac{1}{k_{dc}^T} + \frac{1}{k_{ds}^T} \quad (5.52)$$

Constante de vitesse de diffusion des protons dans le film fluide :

La constante de vitesse de diffusion des protons à travers le film fluide est relative à l'étape élémentaire (5.49) dont la vitesse est représentée par la relation :

$$v_{H^+}^f = 4\pi r_0^2 k_{df}^T (C_{H^+}^l - C_{H^+}^s) \quad (5.53)$$

Elle est déterminée à l'aide de la relation (5.54) entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Schmidt et de Reynolds.

$$Sh = 2 + 0,6.Sc^{1/3}.Re^{1/2} \quad (5.54)$$

Le nombre de Sherwood représentant le rapport entre le transfert massique total et le transfert massique par diffusion est défini par la relation :

$$Sh = \frac{k_{df}^T L}{D_{H^+}^T} \quad (5.55)$$

Le nombre de Schmidt représentant le rapport entre la diffusivité due aux forces visqueuses et la diffusivité massique est défini par la relation :

$$Sc = \frac{v_{H_2O}^T}{D_{H^+}^T} \quad (5.56)$$

Le nombre de Reynolds caractérisant le régime d'écoulement de la solution autour de la particule est défini par la relation (5.57) d'après la définition de [Herndtl et Mersmann, 1998].

$$Re = 0,139 \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot L^4}{v_{H_2O}^T} \right)^{4/9} \cdot \left(\frac{\omega \cdot d_{ag}^2}{v_{H_2O}^T} \right)^{0,133} \quad (5.57)$$

La puissance dissipée par le mobile d'agitation est déterminée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{N_p \rho_s \omega^3 d_{ag}^5}{\rho_{H_2O} V_T} \quad (5.58)$$

La variation de la valeur du coefficient de diffusion des protons en fonction de la température est définie par la relation (5.59) de proportionnalité de type Arrhenius entre les valeurs à la température d'étude et de référence.

$$D_{H^+}^T = \exp \left[- \frac{Ea_{D_{H^+}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] D_{H^+}^{T_{ref}} \quad (5.59)$$

In fine, la constante de vitesse de diffusion à travers la couche limite est exprimée selon la relation (5.60) en combinant les expressions (5.55) à (5.57).

$$k_{df}^T = \frac{D_{H^+}^T}{r_0} \left(1 + 0,3 Sc^{1/3} Re^{1/2} \right) \quad (5.60)$$

En considérant le diamètre de la particule comme la grandeur caractéristique du problème d'écoulement, l'épaisseur de la couche de diffusion est de l'ordre du micromètre.

Constante de vitesse de diffusion des protons dans la couche de gypse :

La constante de vitesse de diffusion des protons à travers la couche de gypse est relative à l'acte élémentaire (5.50) dont la vitesse est représentée par la relation :

$$v_{H^+}^c = 4\pi r_c^2 k_{dc}^T (C_{H^+}^s - C_{H^+}^c) = 4\pi \frac{r_0 r_c}{r_0 - r_c} D_{H^+}^{e,T} (C_{H^+}^s - C_{H^+}^c) \quad (5.61)$$

La constante de vitesse de diffusion des protons à travers la couche de gypse est liée au coefficient de diffusion effectif de cette espèce dans la couche de gypse. Ce dernier est exprimé via la relation (5.62) en fonction de la porosité et du coefficient de diffusion des protons en solution selon la loi de [Archie, 1942].

$$D_{H^+}^{e,T} = \phi^2 \cdot D_{H^+}^T \quad (5.62)$$

In fine, la constante de vitesse de diffusion à travers la couche de gypse est exprimée selon la relation (5.63) en combinant les expressions (5.61) et (5.62).

$$k_{dc}^T = \frac{r_0 \phi^2 D_{H^+}^T}{r_c (r_0 - r_c)} \quad (5.63)$$

Constante de vitesse de réaction de surface :

La constante de vitesse de réaction de surface est relative à l'acte élémentaire (5.51) dont la vitesse est représentée par la relation (5.64). Cette relation implique la concentration en protons à l'équilibre avec la calcite. Cette concentration peut être considérée nulle en supposant l'acte élémentaire (5.51) irréversible.

$$v_{H^+}^s = 4\pi r_c^2 k_{ds}^T (C_{H^+}^c - C_{H^+}^e) \quad (5.64)$$

La variation de la valeur de la constante de vitesse de la réaction de surface en fonction de la température est définie par la relation (5.65) de proportionnalité de type Arrhenius entre les valeurs à la température d'étude et de référence à 298K.

$$k_{ds}^T = \exp \left[-\frac{E a_{ds}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] k_{ds}^{T_{ref}} \quad (5.65)$$

Constante de vitesse globale :

La constante de vitesse globale du processus de dissolution peut être réécrite selon (5.66) en combinant les relations (5.52), (5.60), (5.63) et (5.65).

$$k_d^T = \frac{1}{\frac{r_c^2}{r_0^2 k_{df}^T} + \frac{r_c(r_0 - r_c)}{r_0 \phi^2 D_{H^+}^T} + \frac{1}{k_{ds}^T}} \quad (5.66)$$

V.3.2.b Flux réactif de précipitation

Le flux réactif de précipitation du gypse relatif au bilan (5.67) est représenté par l'expression (5.68) [Cetin, 2001].



$$\Phi_p = \frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_{gypse}}{dt} = k_p^T (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^e)^2 \quad (5.68)$$

La formulation (5.68) (extrêmement réductrice et sans doute très critiquable) ne vise pas ici à représenter la nucléation du gypse à la surface des grains de calcite, mais seulement la croissance du minéral sans être vraiment en mesure de définir quelle est la surface réelle des particules de gypse sur lesquelles cette croissance s'effectue.

Cette formulation essaye de rendre compte, pour l'essentiel, de l'impact de l'écart à l'équilibre sur la vitesse de croissance du gypse à proximité de la calcite en train de se dissoudre. Ce choix très simplificateur est surtout guidé par le souci d'obtenir une expression explicite, dépendant de la concentration en calcium, pour la consommation du calcium à l'interface. Le choix d'une cinétique de deuxième ordre est empirique ; la constante cinétique utilisée ne doit pas être considérée comme autre chose qu'un paramètre d'ajustement du modèle.

V.3.2.c Flux diffusif du calcium

Le flux diffusif des ions calcium relatif au bilan (5.69) est représenté par l'expression (5.70).



$$\Phi_{Ca} = \frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dn_{Ca^{2+}}}{dt} = k_{Ca}^T (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^l) \quad (5.70)$$

Le bilan (5.69) se décompose en actes élémentaires (5.71) et (5.72) pouvant chacun exercer le contrôle cinétique sur la réaction globale de dissolution.



Pour les mêmes raisons d'évolution du type de contrôle cinétique, la constante de vitesse de diffusion des ions calcium est exprimée selon la relation (5.73) permettant la prise en compte des résistances au transfert de matière induites par la couche de gypse formée par conversion de la calcite (via la constante k_{Cac}) et par le film de solution en écoulement laminaire autour de la particule (via la constante k_{Caf}).

$$\frac{1}{k_{Ca}^T} = \frac{1}{k_{Cac}^T} + \frac{1}{k_{Caf}^T} \quad (5.73)$$

Constante de vitesse de diffusion des ions calcium dans la couche de gypse :

La constante de vitesse de diffusion des ions calcium à travers la couche de gypse est relative à l'acte élémentaire (5.71) dont la vitesse est représentée par la relation :

$$v_{Ca^{2+}}^c = 4\pi r_c^2 k_{Cac}^T (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^s) = 4\pi \frac{r_0 r_c}{r_0 + r_c} D_{Ca^{2+}}^{e,T} (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^s) \quad (5.74)$$

La constante de vitesse de diffusion des ions calcium à travers la couche de gypse est elle aussi liée au coefficient de diffusion effectif de cette espèce dans la couche de gypse. Ce dernier est, à l'instar de celui des protons, exprimé via la relation (5.75) en fonction de la porosité et du coefficient de diffusion des ions calcium en solution selon la loi de [Archie, 1942].

$$D_{Ca^{2+}}^{e,T} = \phi^2 D_{Ca^{2+}}^T \quad (5.75)$$

En l'absence de données sur l'énergie d'activation du processus de diffusion des ions calcium en solution, la variation de la valeur du coefficient de diffusion des ions calcium en fonction de la température est définie par la relation (5.76) de proportionnalité de type Stokes-Einstein entre les valeurs à la température d'étude et de référence. Cette relation est fonction du rapport des viscosités cinématiques du solvant (ici l'eau) aux températures d'étude et de référence.

$$D_{Ca^{2+}}^T = \frac{T}{T_{ref}} \frac{\nu_{H_2O}^T}{\nu_{H_2O}^{T_{ref}}} D_{Ca^{2+}}^{T_{ref}} \quad (5.76)$$

In fine, la constante de vitesse de diffusion à travers la couche de gypse est exprimée selon la relation (5.77) en combinant les expressions (5.74) et (5.75).

$$k_{Cac}^T = \frac{r_0 \phi^2 D_{Ca^{2+}}^T}{r_c (r_0 - r_c)} \quad (5.77)$$

Constante de vitesse de diffusion des ions calcium dans le film fluide :

La constante de vitesse de diffusion des ions calcium à travers le film fluide est relative à l'acte élémentaire (5.72) dont la vitesse est représentée par la relation :

$$v_{Ca^{2+}}^f = 4\pi r_0^2 k_{Caf}^T (C_{Ca^{2+}}^S - C_{Ca^{2+}}^I) \quad (5.78)$$

Elle est déterminée à l'aide de la relation (5.54) entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Schmidt et de Reynolds. Les expressions de ces trois nombres dans le contexte de la diffusion des ions calcium sont identiques à celles présentées dans le contexte de la diffusion des protons ; à ceci près qu'il est bien entendu nécessaire de substituer le coefficient de diffusion du calcium à celui des protons.

In fine, la constante de vitesse de diffusion à travers la couche limite est exprimée selon la relation (5.79).

$$k_{Caf}^T = \frac{D_{Ca^{2+}}^T}{r_0} \left(1 + 0,3 Sc^{1/3} Re^{1/2} \right) \quad (5.79)$$

Constante de vitesse globale :

La constante de vitesse globale du processus de diffusion du calcium peut être réécrite selon (5.80) en combinant les relations (5.73), (5.77) et (5.79).

$$k_{Ca}^T = \frac{1}{\frac{r_c^2}{r_0^2 k_{Caf}^T} + \frac{r_c (r_0 - r_c)}{r_0 \phi^2 D_{Ca^{2+}}^T}} \quad (5.80)$$

V.3.2.d Calcul des quantités de matière

La concentration en ions calcium à la surface du cœur de la particule est implicitement formalisée dans le bilan matière (5.46) pouvant être reformulé selon la relation (5.81).

$$\frac{1}{2} k_d^T C_{H^+}^l = k_p^T (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^e)^2 + k_{Ca}^T (C_{Ca^{2+}}^c - C_{Ca^{2+}}^l) \quad (5.81)$$

Cette équation du second degré par rapport à la concentration en ions calcium à la surface du cœur, dont le discriminant est formulé par l'expression (5.82), possède parmi ses deux racines la solution définissant cette concentration selon la relation (5.83).

$$\Delta_{C_{Ca^{2+}}^c} = k_{Ca}^T{}^2 + 4k_{Ca}^T k_p^T (C_{Ca^{2+}}^l - C_{Ca^{2+}}^e) + 2k_p^T k_d^T C_{H^+}^l \quad (5.82)$$

$$C_{Ca^{2+}}^c = C_{Ca^{2+}}^e + \frac{\sqrt{\Delta_{C_{Ca^{2+}}^c}} - k_{Ca}^T}{2k_p^T} \quad (5.83)$$

Les concentrations en protons et en ions calcium au sein de la solution sont considérées constantes sur la durée de la conversion d'un grain de calcite. Cette hypothèse simplificatrice semble raisonnable si le temps de dissolution reste de l'ordre de quelques minutes. La concentration en ions calcium à l'équilibre avec le gypse déterminée à l'aide du modèle de [Pitzer, 1973] à concentration donnée en sulfate. Il est alors possible de calculer les flux de matières Φ_d , Φ_p et Φ_{Ca} à tout instant de la conversion.

La connaissance de ces trois flux permet de déterminer les quantités de calcite dissoute, de gypse précipité et d'ions calcium libérés au cours du processus de conversion selon les expressions respectives (5.84), (5.85) et (5.86).

$$-n_{calcite}^t = \int_0^t 4\pi r_c^2 \Phi_d dt \quad (5.84)$$

$$-n_{gypse}^t = \int_0^t 4\pi r_c^2 \Phi_p dt \quad (5.85)$$

$$-n_{Ca^{2+}}^t = \int_0^t 4\pi r_c^2 \Phi_{Ca} dt \quad (5.86)$$

V.3.2.e Evolution de la géométrie de la particule

Dans le formalisme du problème de conversion, le rayon externe de la particule est fixe (r_o) et le rayon de son cœur (r_i) évolue du fait de la réaction de dissolution.

En reformulant la relation (5.48) en relation (5.87) il est possible de relier le rayon du cœur de la particule à la vitesse de dissolution.

$$-\frac{dn_{calcite}^t}{dt} = -\frac{\rho_{calcite}}{M_{calcite}} 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4\pi r_c^2 \times \frac{1}{2} k_d^T C_{H^+}^l \quad (5.87)$$

Cette relation s'intègre sur le temps selon la relation (5.88) et aboutit à l'expression (5.89) du rayon du cœur de la particule en fonction de la durée du processus de conversion. Le passage de (5.88) à (5.89) nécessite cependant de rendre la constante de vitesse de dissolution indépendante du temps. Ceci implique de choisir une valeur moyenne pour la composante de résistance au transfert dans la couche de gypse, cette composante étant la seule susceptible de varier au cours de la simulation via la position radiale du front de réaction (r_c) et la porosité (\emptyset).

$$\int_0^{r_i} dr_c = - \frac{M_{\text{calcite}} C_{H^+}^l \int_0^t k_d^T dt}{2\rho_{\text{calcite}}} \quad (5.88)$$

$$r_c(t) = r_0 - \frac{M_{\text{calcite}} C_{H^+}^l k_d^T (t - t_0)}{2\rho_{\text{calcite}}} \quad (5.89)$$

La durée du processus de dissolution est alors définie à partir de l'expression (5.89) selon la relation :

$$\tau = \frac{2\rho_{\text{calcite}} r_0}{M_{\text{calcite}} k_d^T C_{H^+}^l} \quad (5.90)$$

La relation (5.90) met en évidence la dépendance de la durée du processus de dissolution à la température, la taille de la particule et le pH de la solution.

L'évolution de la durée du processus de dissolution avec ces trois paramètres est illustrée en *figure 5.11*.

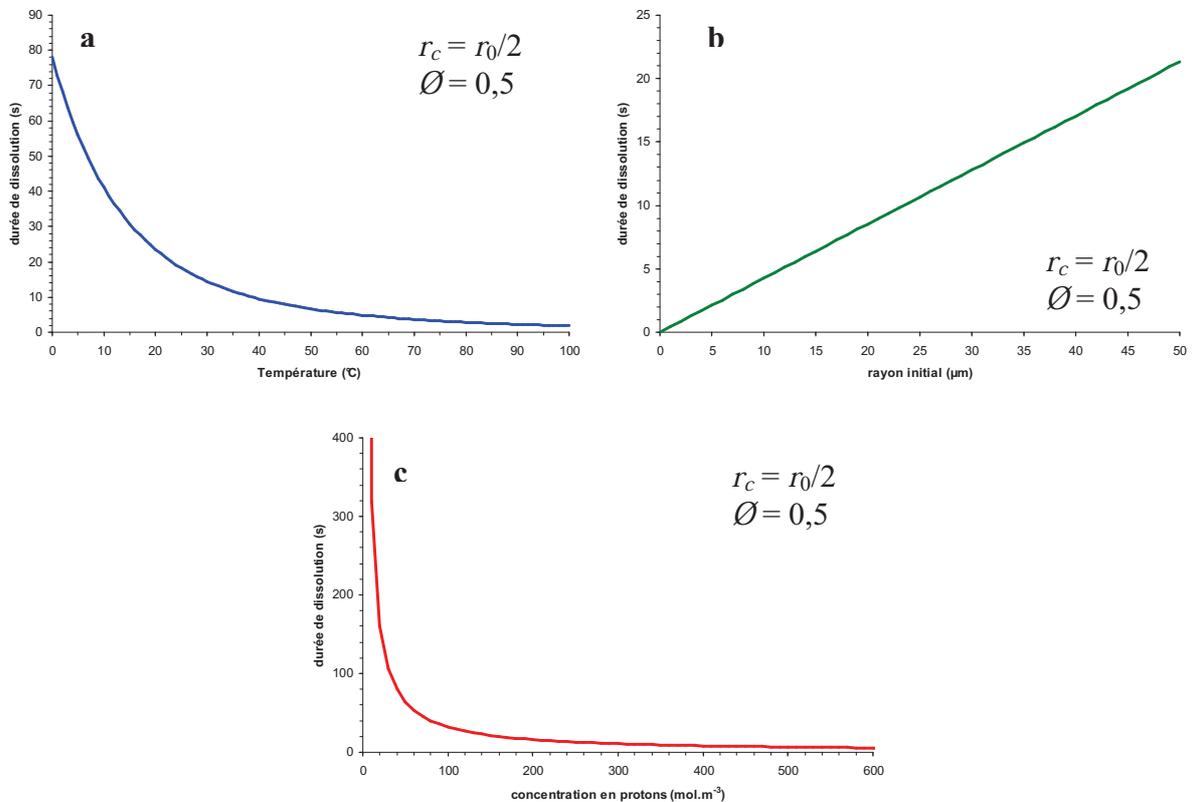


Figure 5.11 : Evolution de la durée du processus de dissolution avec la température (a), le rayon initial de la particule (b) et la concentration des protons en solution (c).

Comme attendu d'après la relation (5.90), la durée de dissolution croît linéairement avec la taille de la particule et hyperboliquement avec l'inverse de la température et la concentration en protons.

La variation de la température et du rayon initial de la particule conduisent à une variation relativement peu élevée du temps de dissolution dans la mesure où ce dernier reste de l'ordre d'une dizaine de secondes. Le paramètre auquel le temps de dissolution est le plus sensible est la concentration en protons, notamment lorsque cette dernière est faible. Des temps de dissolution relativement long sont ainsi attendus en fin de mélange, lorsque la solution voit son pH augmenter.

V.3.3 Essais de simulation

La conversion d'une particule a été simulée pour chaque expérience à trois stades caractéristiques de l'évolution du mélange :

- Le premier stade est le début du processus de mélange pour lequel la concentration du calcium en solution est nulle et le flux de dissolution est maximum ;
- Le second stade représente le mélange lorsque la concentration en calcium y est maximale ;
- Le dernier stade est la fin du processus de mélange pour lequel la concentration du calcium en solution est voisine de sa concentration d'équilibre avec le gypse et la solution est presque neutralisée.

Les constantes de vitesse et énergies d'activation des réactions chimiques et le coefficient de diffusion du calcium utilisés pour toutes les simulations sont listés dans le *tableau 5.4*.

Constante	Valeur	Source
$Ea_{D_{H^+}}$	$1,9 \cdot 10^4 \text{ J}$	[Alkattan, 1998]
$D_{H^+}^{298K}$	$2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[Alkattan, 1998]
k_{ds}^{298K}	$4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	[Pokrovsky, 2002]
Ea_{dc}	$4,82 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	[Pokrovsky, 2002]
k_p^{298K}	$8,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[Cetin, 2001]
Ea_p	$3,4 \cdot 10^4 \text{ J}$	[Cetin, 2001]
$D_{Ca^{2+}}^{298K}$	$7,93 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[Lasaga, 1998]

Tableau 5.4 : constantes utilisées pour les essais de simulation sur une particule.

Il est important de préciser que ces constantes sont ici utilisées à titre d'essai, sans tentative particulière d'ajustement du modèle aux données expérimentales. L'objectif n'étant pas d'être prédictif *ab initio*, mais plutôt de voir si ce modèle simple et explicite rend compte, malgré les simplifications qu'il comporte, de la sensibilité du résultat aux variations des paramètres de contrôle.

V.3.3.a Simulation dans le contexte de l'expérience A

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.5*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t ₀	333	0	21,9
$t_{C_{Ca^{2+}}^{max}}$	247	38	21,4
t _f	59	22	17,8

Tableau 5.5 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience A.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.12*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution (17% et 14% de la quantité de calcite dissoute respectivement). Elle est faible en fin de mélange (3% de la quantité de calcite dissoute).

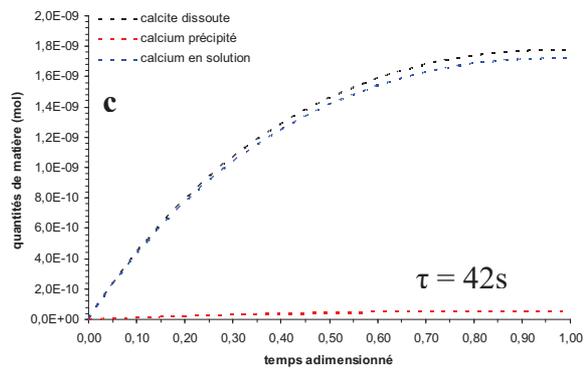
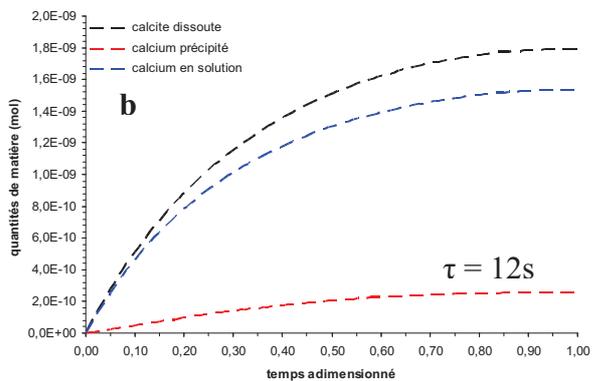
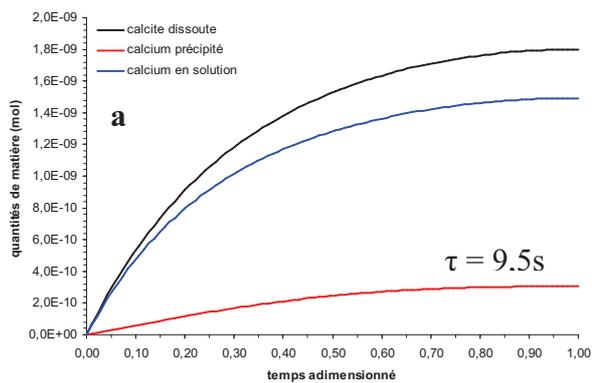
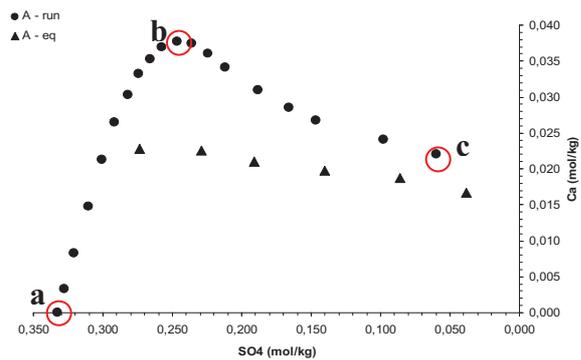


Figure 5.12 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience A.

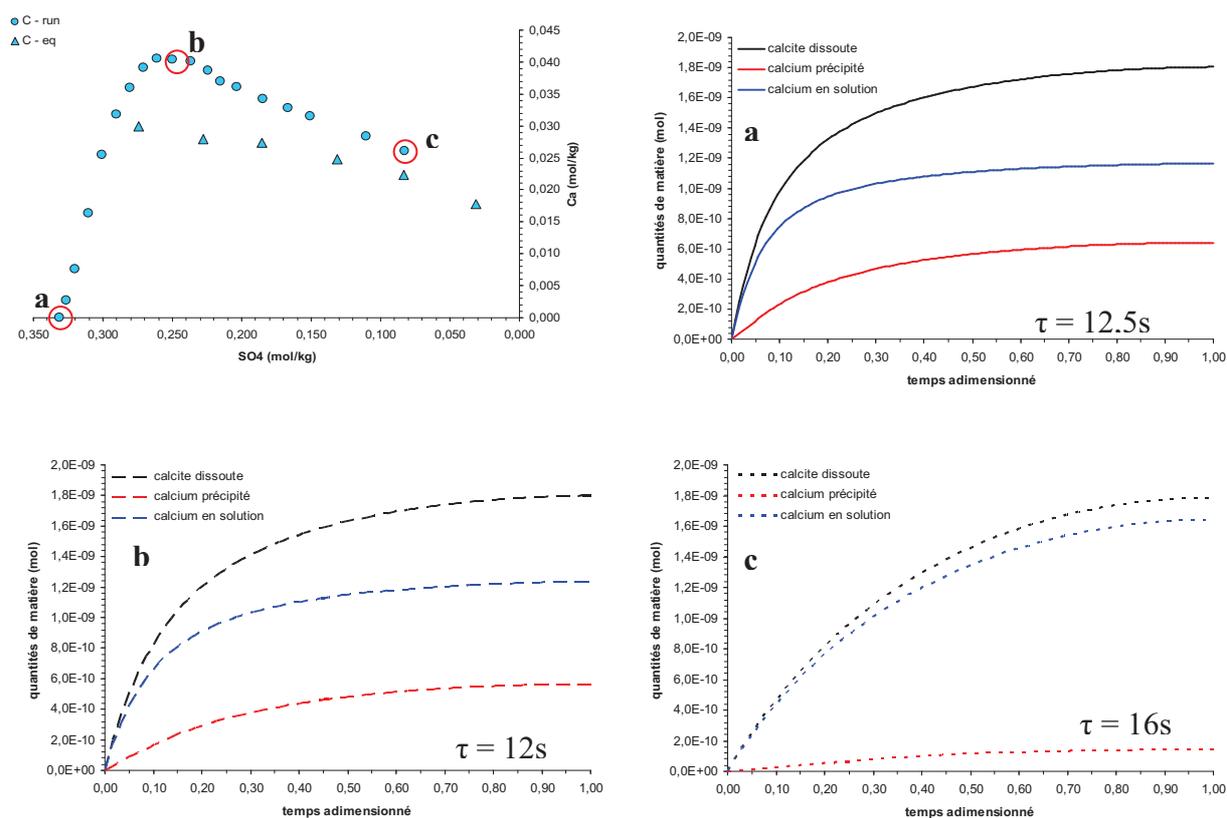


Figure 5.13 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcite libérée par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience C.

V.3.3.c Simulation dans le contexte de l'expérience D

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.7*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	333	0	16,5
$t_{Ca^{2+}}^{max}$	233	56	16,1
t_f	60	33,3	14,5

Tableau 5.7 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience D.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.14*.

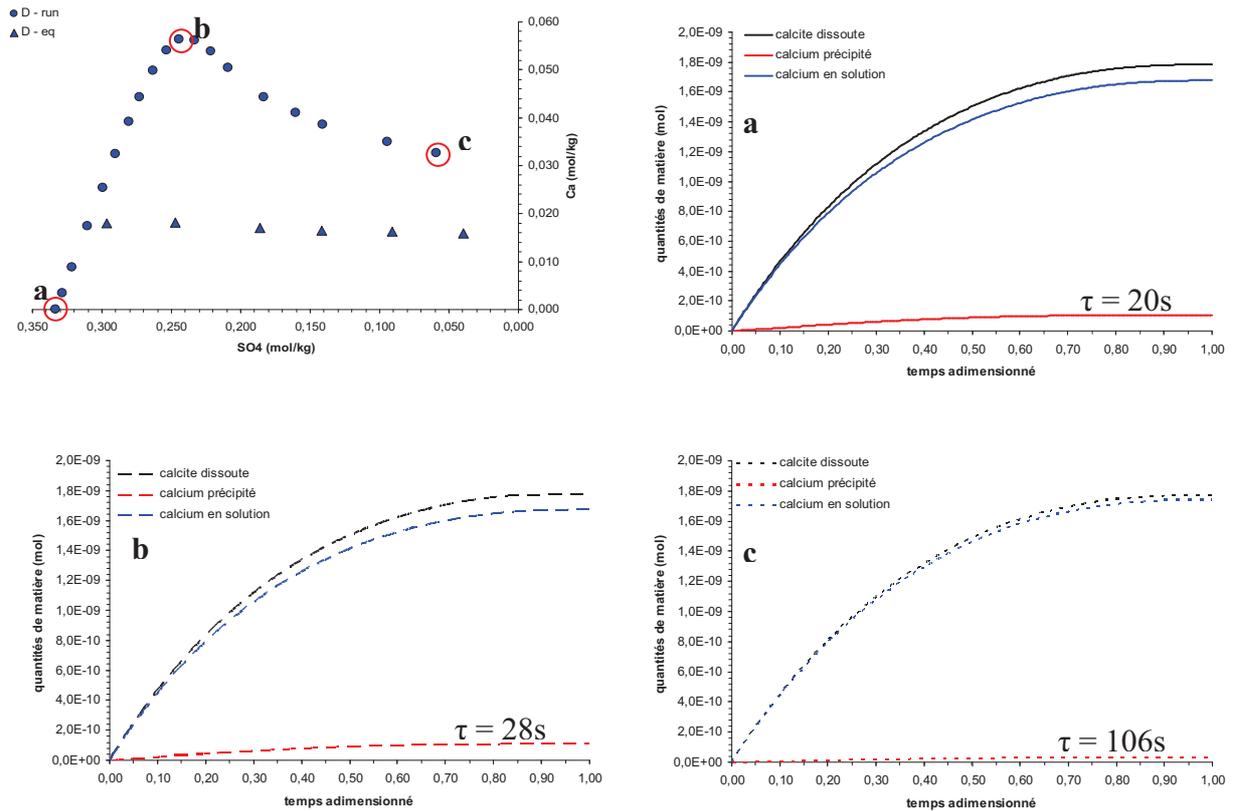


Figure 5.14 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience D.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution et relativement faibles (environ 6% de la quantité de calcite dissoute). Elle est très faible en fin de mélange (2% de la calcite dissoute).

V.3.3.d Simulation dans le contexte de l'expérience E

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.8*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	167	0	20
$t_{C_{Ca^{2+}}^{max}}$	112	44	19,3
t_f	23	21	16,7

Tableau 5.8 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience E.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.15*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution et peu élevées (environ 7% de la quantité de calcite dissoute). Elle est quasiment nulle en fin de mélange (environ 1% de la quantité de calcite dissoute).

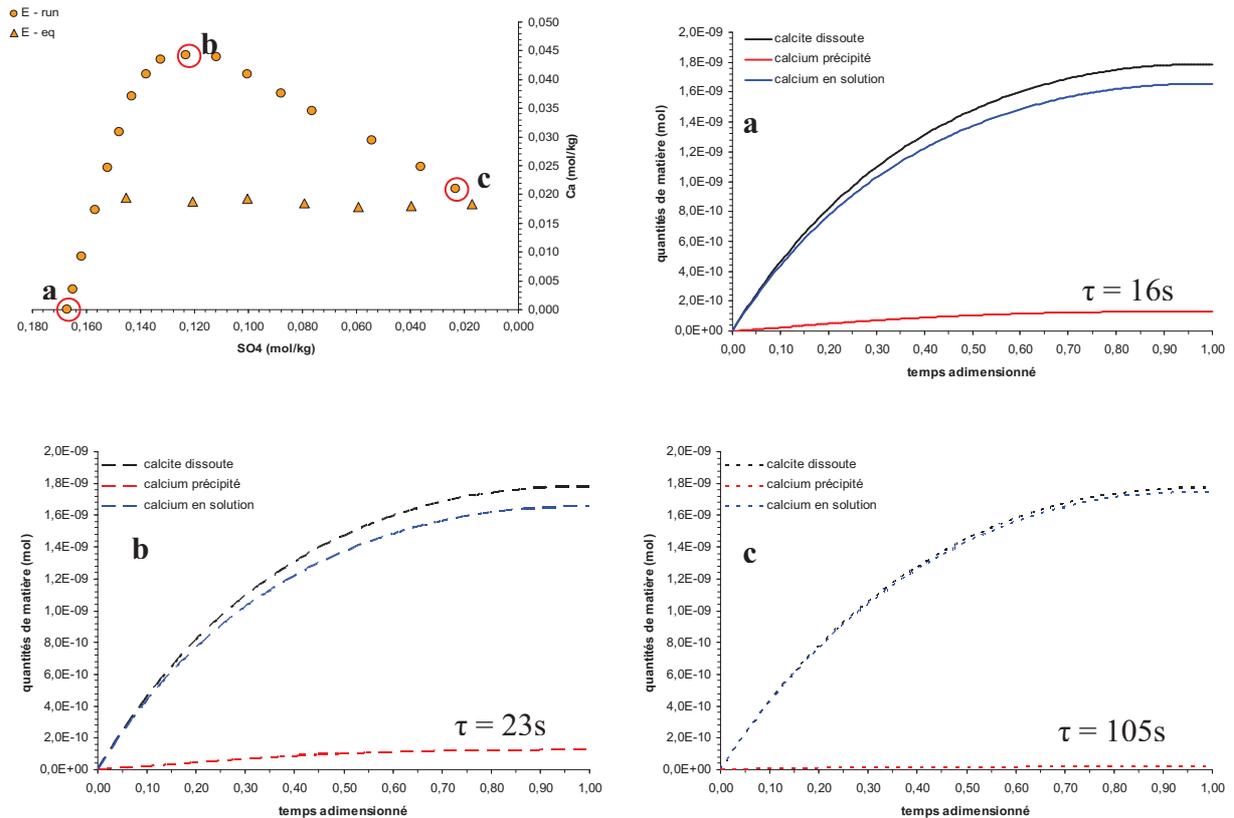


Figure 5.15 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience E.

V.3.3.e Simulation dans le contexte de l'expérience F

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.9*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t ₀	657	0	23,5
$t_{C_{Ca^{2+}}^{\max}}$	499	32	23,3
t _f	229	28	21,1

Tableau 5.9 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience F.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.16*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution et relativement importantes (respectivement 43% et 32% de la quantité de calcite dissoute). Elle est par contre non nulle en fin de mélange (le calcium du gypse représente environ 12,5% du calcium libéré par la dissolution de la calcite). Il est toutefois remarquable dans cette expérience que la solution est encore très acide (pratiquement autant que lorsque le calcium atteint sa valeur maximum dans l'expérience de référence). La vitesse de dissolution de la calcite est donc élevée et peut expliquer le taux relativement élevé de gypse produit en fin de mélange.

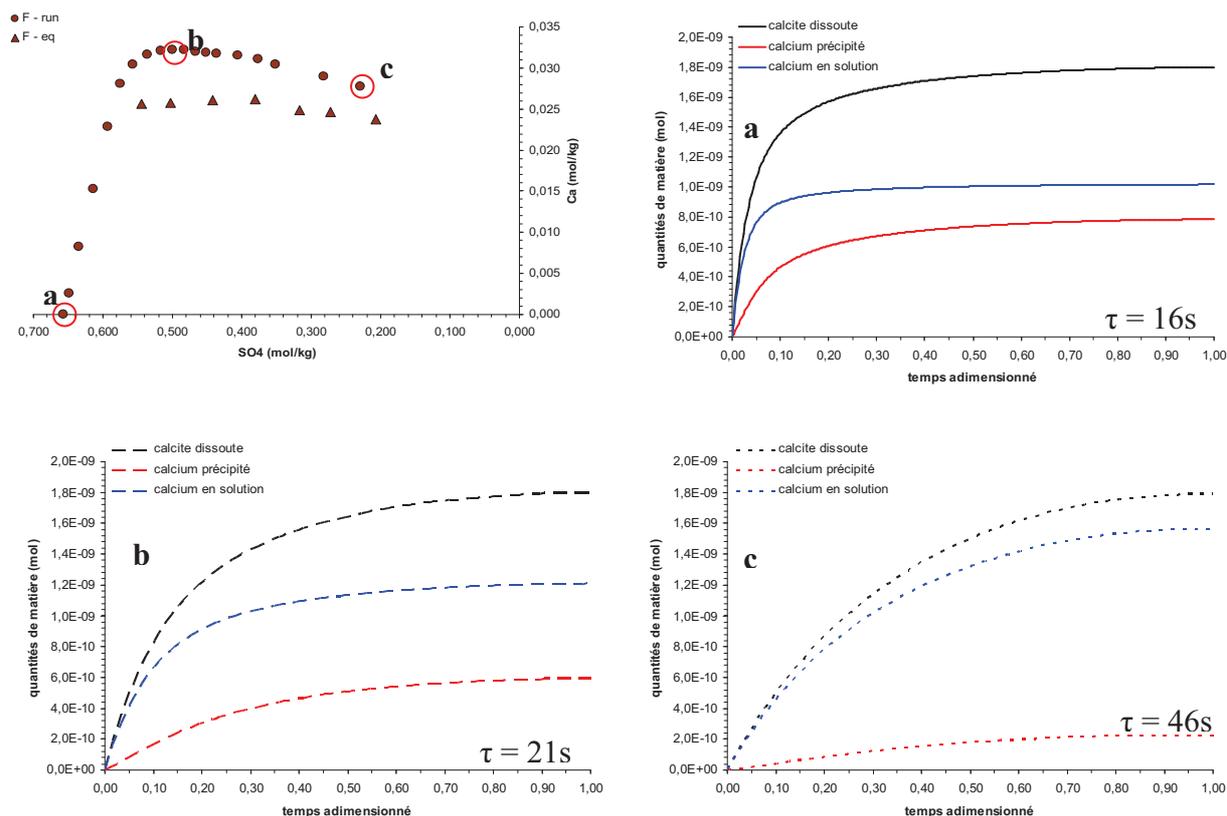


Figure 5.16 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcite libérée par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience F.

V.3.3.f Simulation dans le contexte de l'expérience G

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.10*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	333	0	21,9
$t_{C_{Ca^{2+}}^{max}}$	260	43	21,4
t_f	48	21	17,8

Tableau 5.10 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience G.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.17*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution et peu élevées (environ 10% de la quantité de calcite dissoute). Elle est très faible en fin de mélange (environ 1,5% de la calcite dissoute).

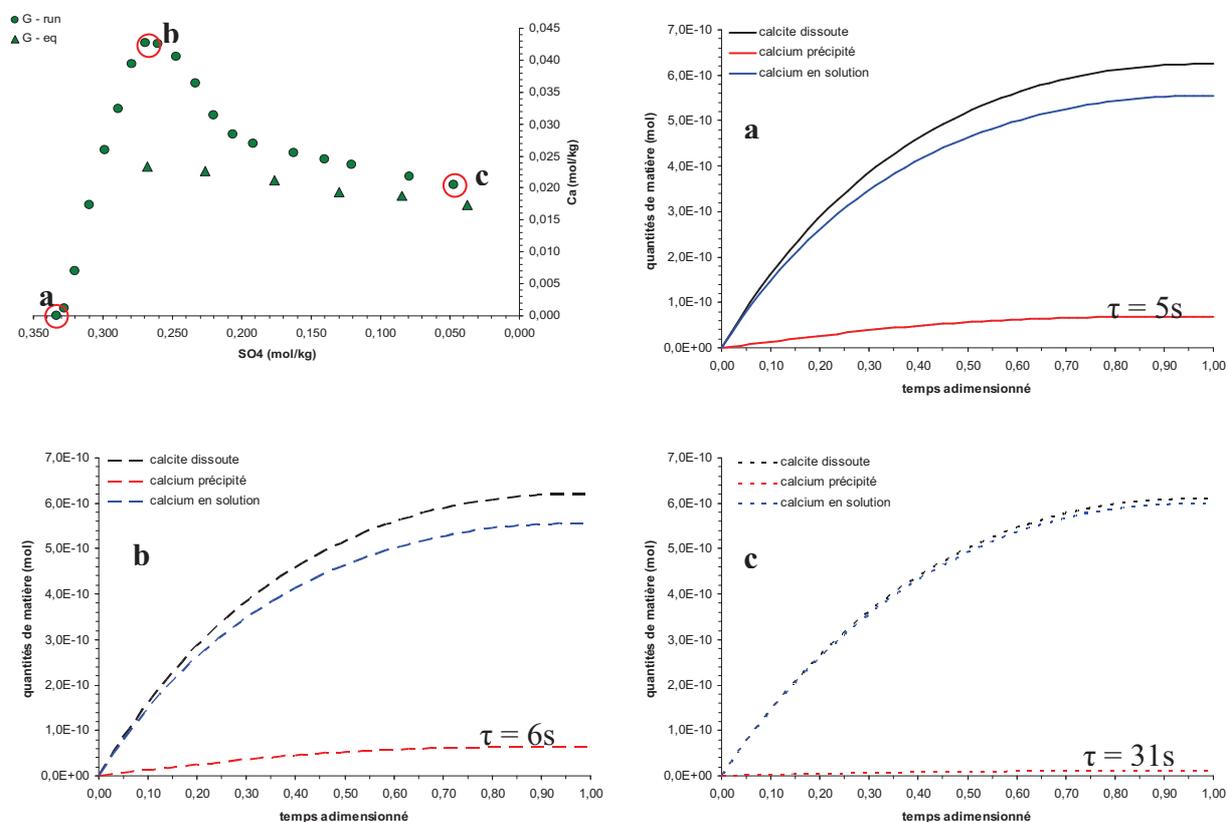


Figure 5.17 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience G.

V.3.3.g Simulation dans le contexte de l'expérience H

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le tableau 5.11.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	333	0	21,9
$t_{Ca^{2+}_{max}}$	257	45	21,4
t_f	34	20	17,8

Tableau 5.11 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience H.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.18*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution et très faibles (environ 7% de la quantité de calcite dissoute). Elle est quasiment nulle en fin de mélange (moins de 1% de la quantité de calcite dissoute).

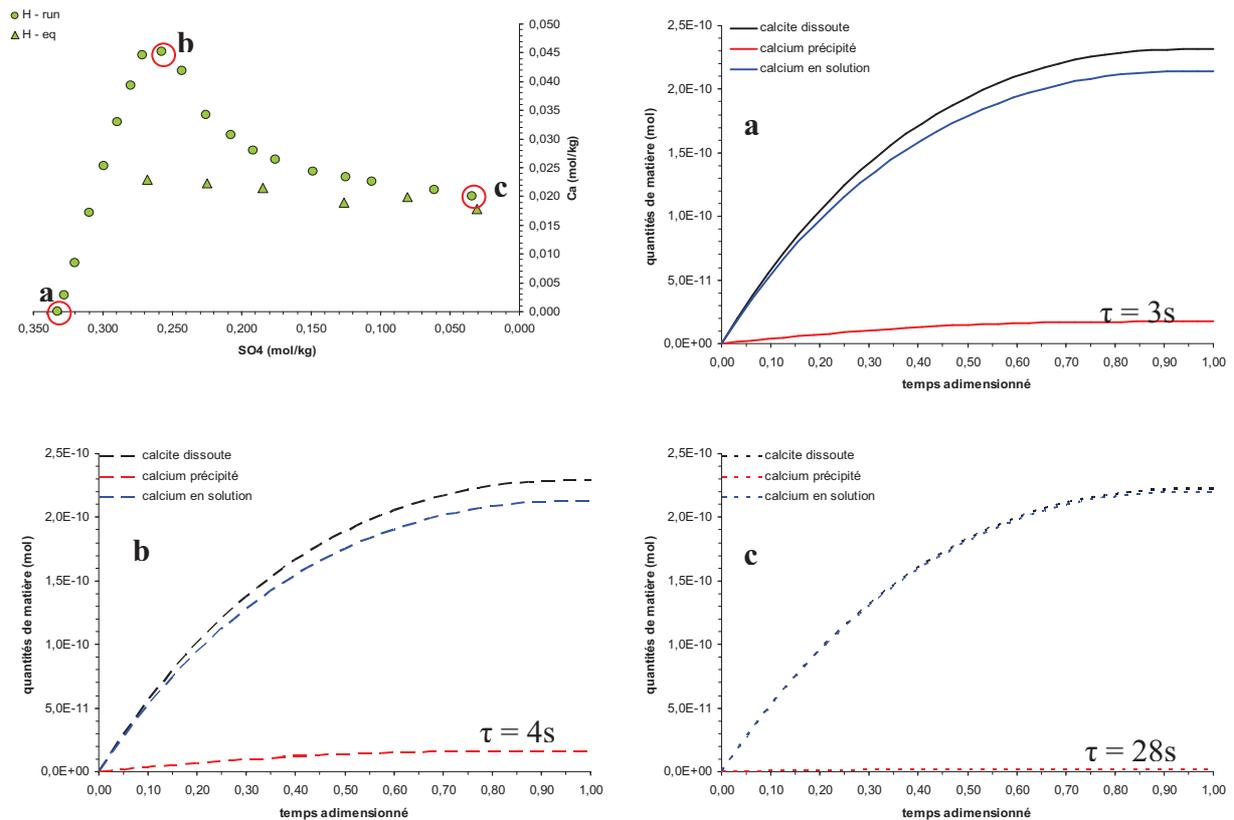


Figure 5.18 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience H.

V.3.3.h Simulation dans le contexte de l'expérience I

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.12*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	333	0	21,9
$t_{Ca^{2+}_{max}}$	247	33	21,4
t_f	59	21	17,8

Tableau 5.12 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience I.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en figure 5.19.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution (17% et 14% de la quantité de calcite dissoute respectivement). Elle est relativement faible en fin de mélange (environ 3% de la quantité de calcite dissoute).

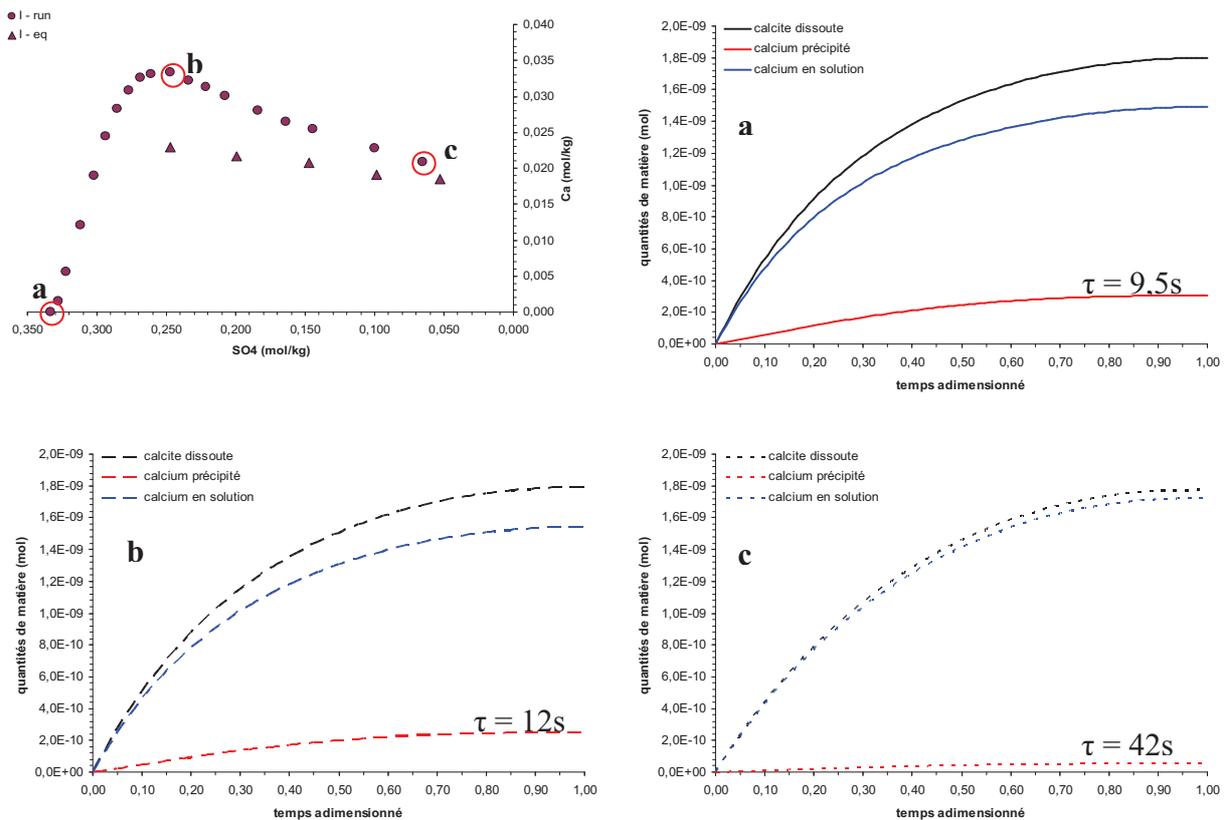


Figure 5.19 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience I.

V.3.3.i Simulation dans le contexte de l'expérience J

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les trois simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.13*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t_0	333	0	21,9
$t_{C_{Ca^{2+}}_{max}}$	249	32	21,4
t_f	70	21	17,8

Tableau 5.13 : concentrations caractéristiques des trois temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience J.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.20*.

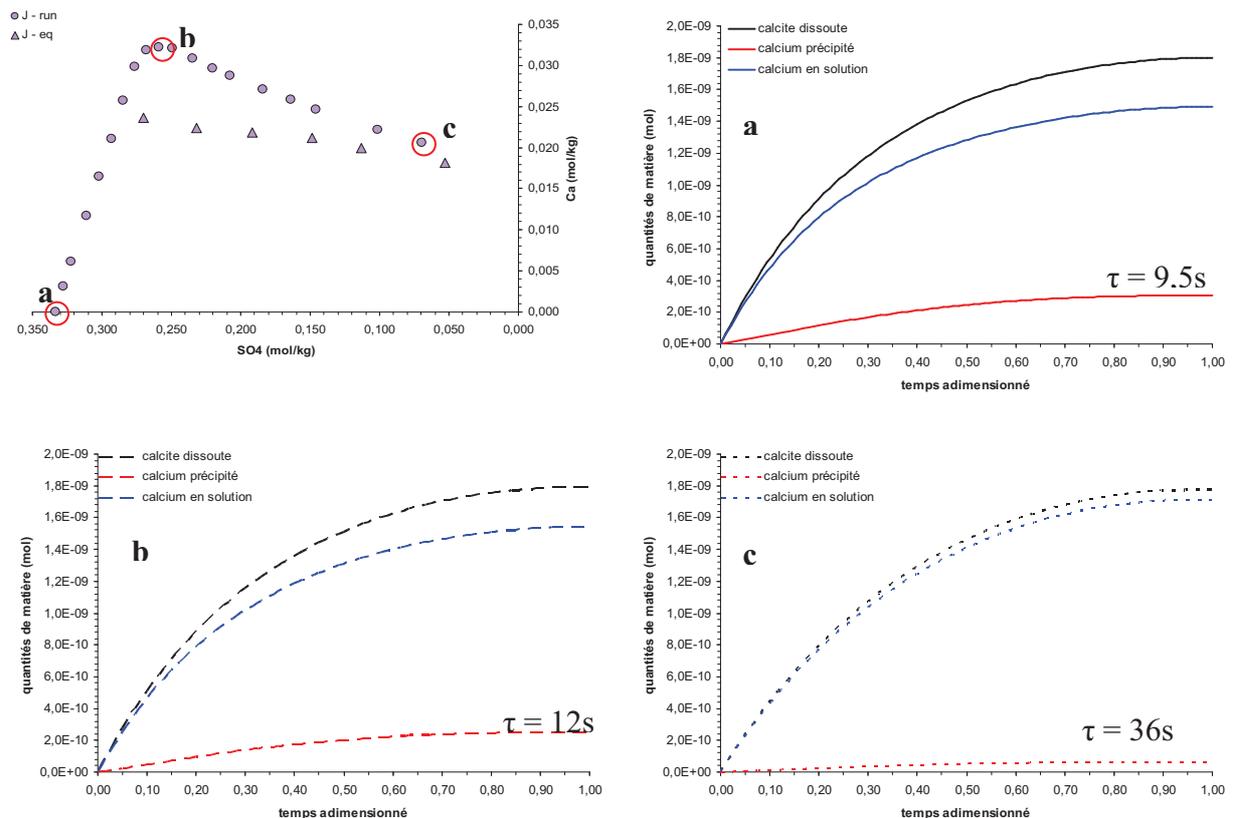


Figure 5.20 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux trois temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience J.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial et à quantité maximum de calcium en solution (17% et 14% de la quantité de calcite dissoute respectivement). Elle est relativement faible en fin de mélange (3,5% de la quantité de calcite dissoute).

V.3.3.j Simulation dans le contexte de l'expérience K

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les cinq simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.14*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t _o	333	0	21,9
t _{arrêt}	281	27	21,7
t _{reprise}	274	27	21,7
$t_{C_{Ca^{2+}}_{max}}$	226	36	21,1
t _f	82	25	18,3

Tableau 5.14 : concentrations caractéristiques des cinq temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience K.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les trois temps de mélange est présentée en *figure 5.21*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial, les temps d'arrêt et de reprise de l'alimentation et à quantité maximum de calcium en solution (17%, 15,5%, 15% et 13% de la quantité de calcite dissoute respectivement). Elle est faible en fin de mélange (4,5% de la quantité de calcite dissoute).

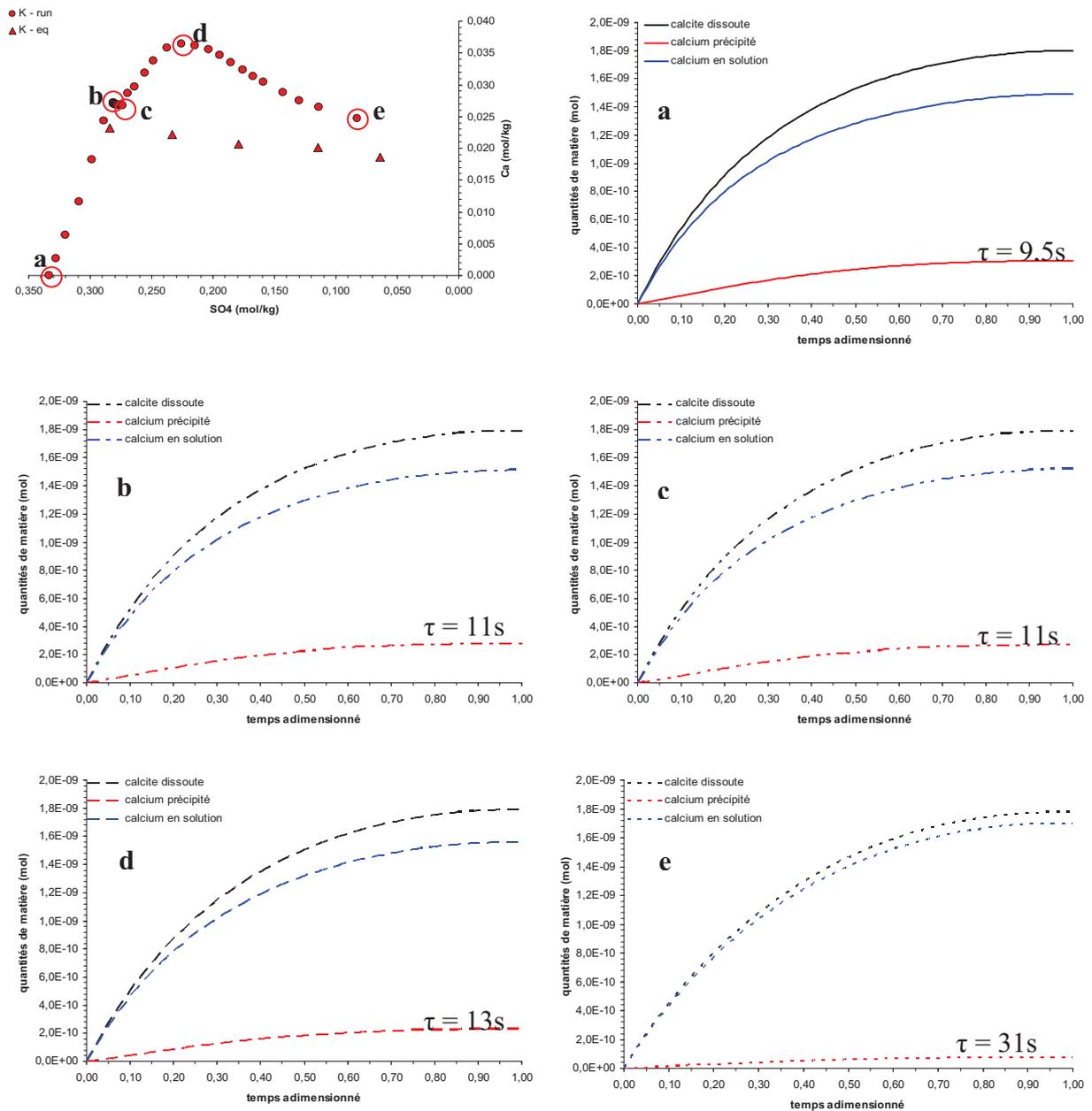


Figure 5.21 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux cinq temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience K.

V.3.3.k Simulation dans le contexte de l'expérience L

Les concentrations des protons, du calcium en solution et du calcium à l'équilibre avec le gypse utilisées pour les cinq simulations sont répertoriées dans le *tableau 5.15*.

Temps de mélange	$C_{H^+}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^b$ (mol.m ⁻³)	$C_{Ca^{2+}}^*$ (mol.m ⁻³)
t ₀	333	0	21,9
t _{arrêt}	239	36	21,2
t _{reprise}	216	25	20,9
$t_{C_{Ca^{2+}}^{max}}$	166	30	20
t _f	59	23	17,5

Tableau 5.15 : concentrations caractéristiques des cinq temps de mélange testés dans le contexte de l'expérience L.

L'évolution des quantités de calcite dissoute, de calcium passé en solution et de gypse formé au cours du processus de conversion pour les cinq temps de mélange est présentée en *figure 5.22*.

Les quantités de gypse formées au cours de la conversion sont sensiblement égales pour les temps de mélange initial, les temps d'arrêt et de reprise de l'alimentation et à quantité maximum de calcium en solution (17% et 13,5%, 11,5% et 9,5% de la quantité de calcite dissoute respectivement). Elle est faible en fin de mélange (environ 3,5% de la quantité de calcite dissoute).

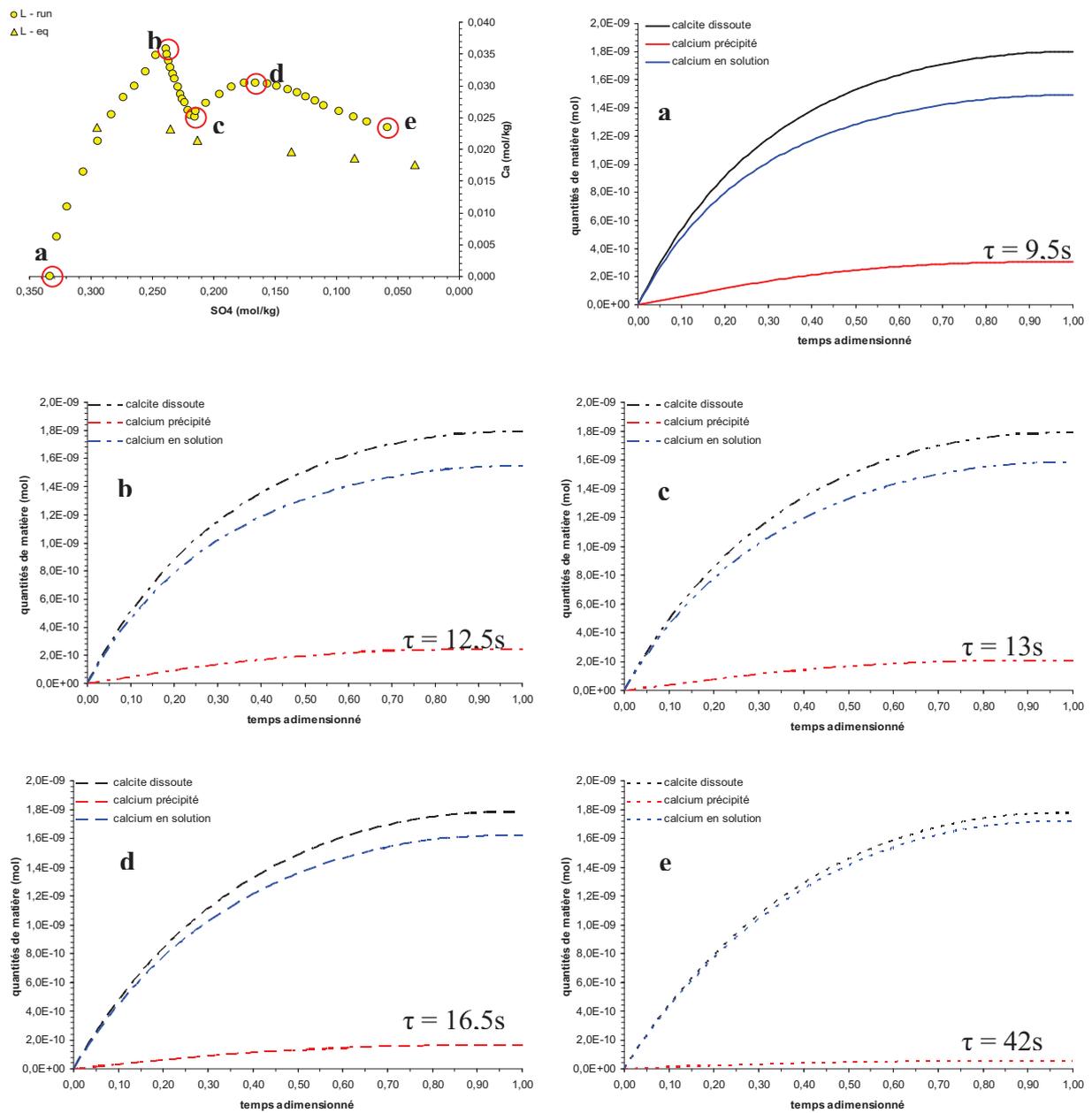


Figure 5.22 : simulation des profils d'évolutions des quantités de calcium libéré par la dissolution (noir), transféré en solution (bleu) et précipité dans le gypse (rouge) aux cinq temps de mélange étudiés dans le contexte de l'expérience L.

V.3.4 Éléments d'interprétation

Avec le jeu de paramètres qui a été choisi (sans ajustement) les temps de dissolution des grains de calcite sont très courts (inférieurs à la minute) par rapport à ceux que suggèrent les expériences avec arrêt (supérieurs à la dizaine de minutes). Compte tenu de la simplicité de la formulation, ce n'est guère surprenant. Il est néanmoins important de vérifier si ce modèle restitue (ou non) la sensibilité du processus de conversion aux paramètres de contrôle expérimentaux.

V.3.4.a Comparaison entre les résultats de simulation des différents temps de mélange

Une tendance générale se dessine lorsque que sont comparés les résultats des simulations issus d'un même ensemble de conditions expérimentales sur les trois temps de mélange. Les simulations représentant la conversion de particules arrivant dans le mélange aux temps t_0 et t_{Ca}^{max} font apparaître des quantités de gypse formées relativement voisines. La quantité formée à t_{Ca}^{max} est toujours légèrement inférieure à celle formée à t_0 . La quantité formée au temps t_f est par contre relativement faible par rapport à celles formées aux temps t_0 et t_{Ca}^{max} .

Ce phénomène s'explique en analysant la manière dont l'écart à l'équilibre avec le gypse – jouant le rôle de moteur du processus de précipitation – est généré et maintenu suivant le formalisme du modèle et dont la dépendance aux concentrations en protons et en calcium est illustrée par les relations (5.82) et (5.83). Ces deux relations font apparaître d'une part que l'écart à l'équilibre augmente avec le flux de dissolution (i.e. avec la concentration en protons dans la solution) et d'autre part qu'il augmente avec l'écart entre les concentrations en calcium dans la solution et à l'équilibre avec le gypse.

Le paramètre d'influence majeure sur le taux de production du gypse est sans conteste l'acidité de la solution – dans cette configuration du modèle. C'est en effet la concentration des protons en solution qui fixe la vitesse de dissolution de la calcite, c'est-à-dire la vitesse de libération du calcium au niveau du front de réaction où a également lieu de la précipitation. Si le calcium s'accumule rapidement à cette interface, la sursaturation (et donc le flux réactif de précipitation) augmentera d'autant plus et plus de gypse s'y formera. L'acidité est également un paramètre d'influence majeure sur la durée du processus de conversion – comme prédit par la relation (5.90). Les durées de dissolution de la particule sont notablement plus longues en fin de mélange lorsque la concentration des protons en solution y est faible.

V.3.4.b Comparaison entre les résultats de simulation des trois températures expérimentales

Les proportions de calcium respectivement passé en solution et précipité dans le gypse pour chaque temps de mélange et chaque température sont présentées en *figure 5.23* sous forme de diagramme en secteur.

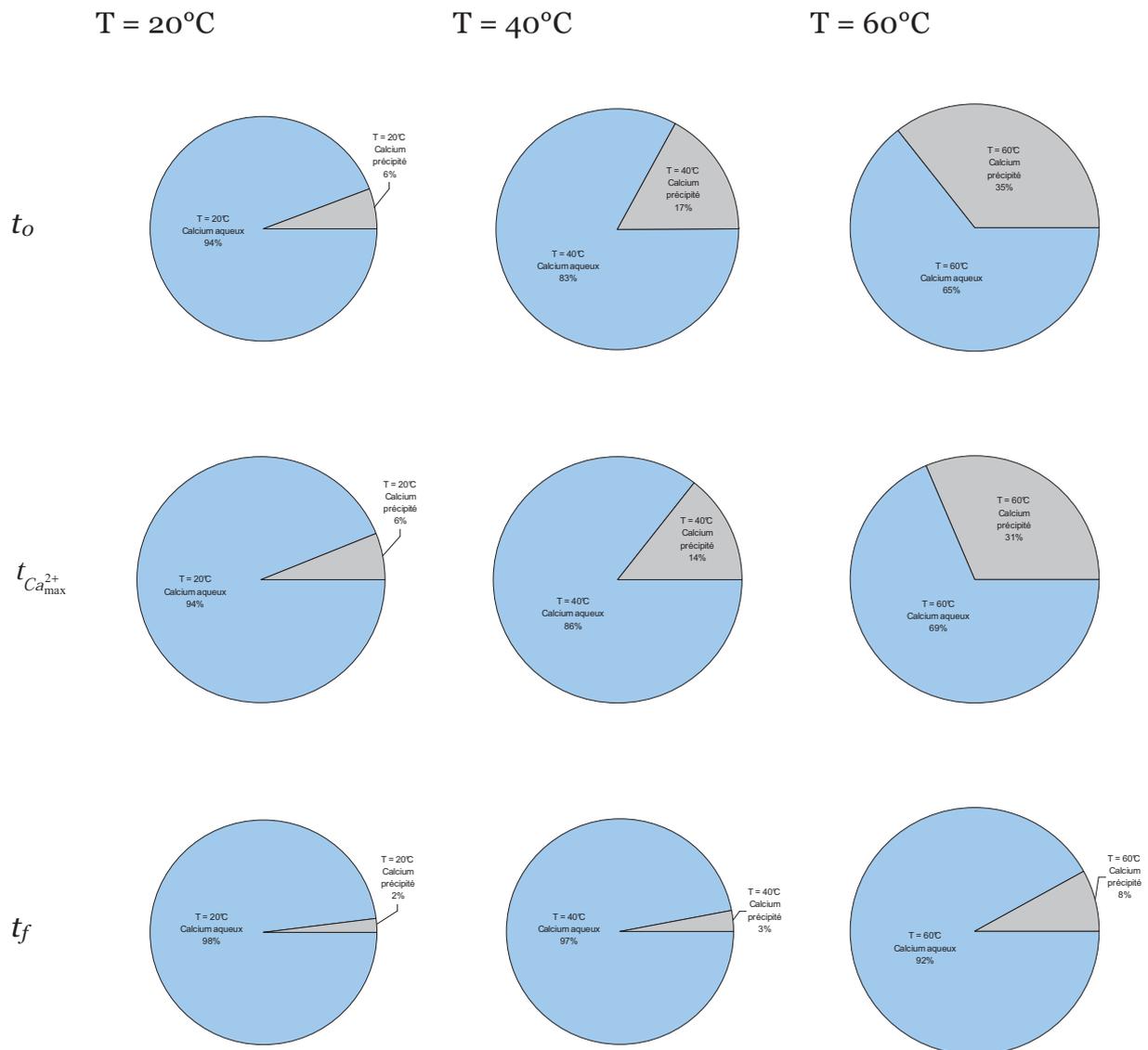


Figure 5.23 : répartition du calcium libéré par la dissolution des particules aux différents temps de mélange (en ligne) et aux températures de 20°C, 40°C et 60°C (en colonne).

Les résultats présentés dans cette figure montrent pour chaque temps de mélange une augmentation significative de la quantité de gypse formée sur la calcite avec la température. Cette prédiction du modèle est en désaccord apparent avec les estimations des taux de conversion en début d'expérience (*figure 4.6*), qui sont les plus bas pour l'expérience **C** (60°C). Elle est cependant en accord avec le fait que c'est dans l'expérience **D** (20°C) que la plus grande quantité de calcium est exportée vers la solution (*figure 3.23*), ce qui implique en retour un très faible taux de conversion à basse température. Il y a ici une difficulté à réconcilier les estimations des taux de conversion, effectuées à partir du rabattement du sulfate en début d'expérience, avec la mesure plus directe de l'enrichissement en calcium de la solution. Le rabattement du sulfate étant *a priori* beaucoup plus délicat à mesurer, il est probable que c'est ici l'estimation qui en est tirée pour le taux de conversion (*figure 4.6*) qui est erronée.

V.3.4.c Comparaison entre les résultats de simulation des trois concentrations expérimentales en acide

Les proportions de calcium respectivement passé en solution et précipité dans le gypse pour chaque temps de mélange et chaque concentration initiale en acide sulfurique sont présentées en *figure 4.24* sous forme de diagramme en secteur.

Les résultats présentés dans cette figure montrent pour chaque temps de mélange une augmentation significative de la quantité de gypse formée avec la concentration initiale en acide sulfurique. Cette fois, l'accord entre prédiction du modèle et résultats d'observation et/ou estimation des taux de conversion est excellent.

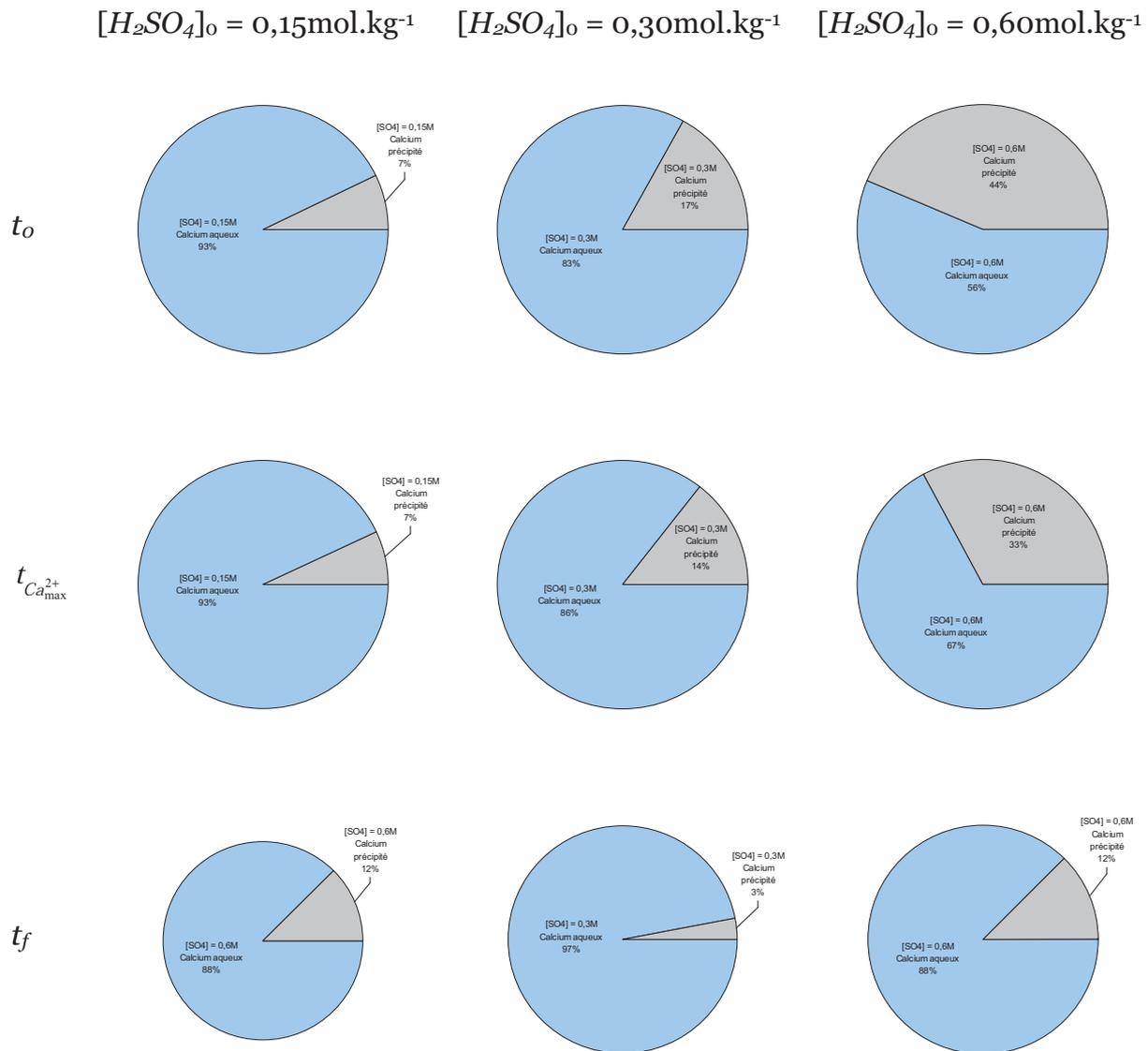


Figure 5.24 : répartition du calcium libéré par la dissolution des particules aux différents temps de mélange (en ligne) et aux concentrations de 0,15mol/kg, 0,30mol/kg et 0,60mol/kg (en colonne).

V.3.4.d Comparaison entre les résultats de simulation pour les trois tailles de particules de calcite utilisées

Les proportions de calcium respectivement passé en solution et précipité dans le gypse pour chaque temps de mélange et chaque taille de particules de calcite sont présentées en *figure 5.25* sous forme de diagramme en secteur.

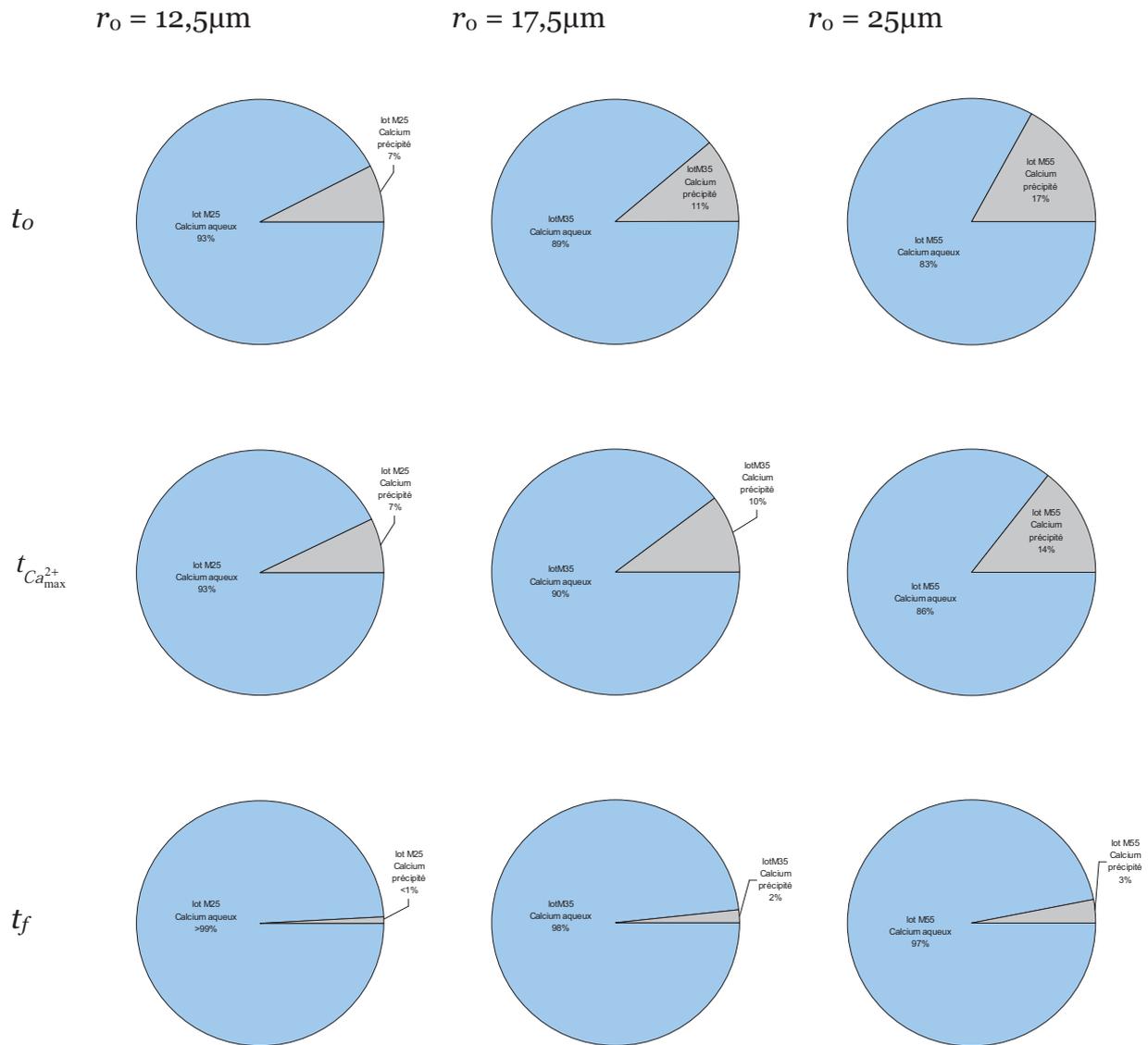


Figure 5.25 : répartition du calcium libéré par la dissolution des particules aux différents temps de mélange (en ligne) et pour des tailles initiales de particules de $12,5\mu\text{m}$, $17,5\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$ (en colonne).

Les résultats présentés dans cette figure montrent pour chaque temps de mélange une diminution significative de la quantité de gypse formée avec la taille initiale des particules de calcite. La prédiction du modèle n'est pas conforme à l'estimation du taux de conversion (figure 4.8). Elle est cependant cohérente avec le profil d'accumulation du calcium en phase liquide (figure 3.39) dans la mesure où les taux de conversion plus faibles simulés avec les particules de petite taille conduisent à des quantités de calcium en solution plus élevées puisque moins de calcium est capté par la couche de gypse, et accumulées plus rapidement car la couche poreuse, moins dense, aura moins tendance à ralentir le transfert par diffusion.

V.3.4.e Comparaison entre les résultats de simulation pour les trois débits expérimentaux utilisés

Les proportions de calcium respectivement passé en solution et précipité dans le gypse pour chaque temps de mélange et chaque débit expérimental sont présentées en *figure 5.26* sous forme de diagramme en secteur.

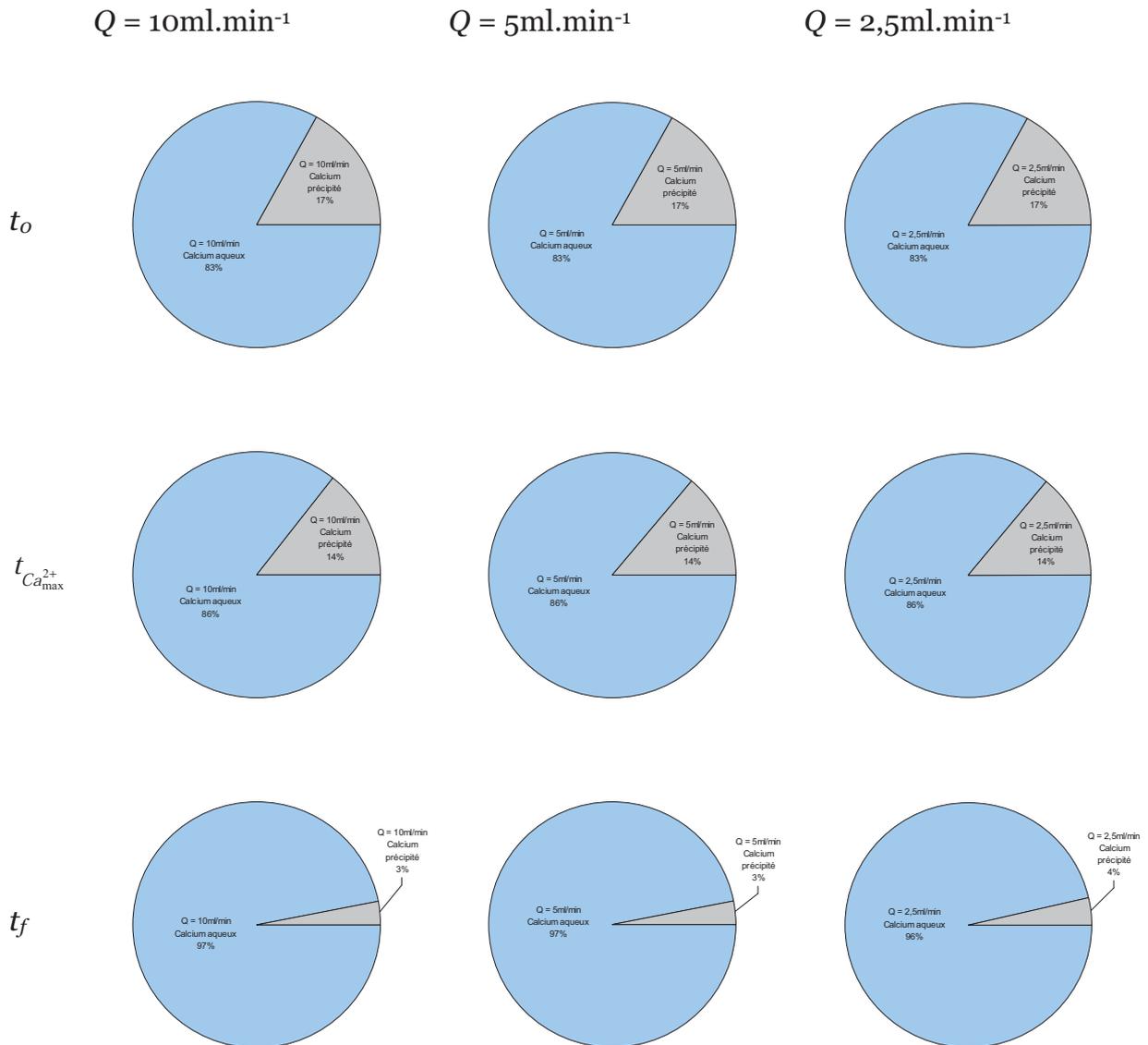


Figure 5.26 : répartition du calcium libéré par la dissolution des particules aux différents temps de mélange (en ligne) et pour des débits de 10ml/min, 5ml/min et 2,5ml/min (en colonne).

Les résultats présentés dans cette figure ne montrent aucune évolution significative de la quantité de gypse formée avec le débit d'alimentation en suspension pour chaque temps de mélange.

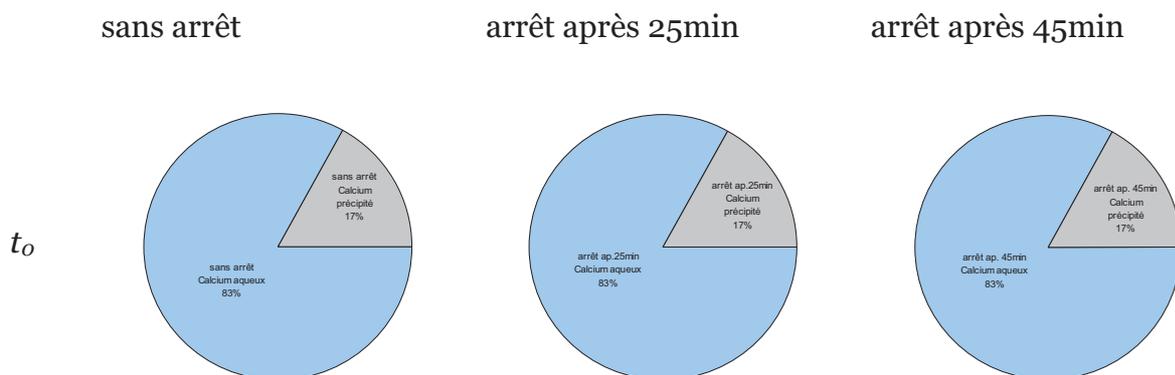
La prédiction du modèle est à nouveau en désaccord avec l'estimation du taux de conversion (*figure 4.9*) pour laquelle la quantité de gypse formée en remplacement de la calcite diminue avec le débit. Le rabattement du sulfate étant beaucoup plus faible (et donc d'autant plus délicat à mesurer) à bas débit, il est probable que c'est encore une fois l'estimation qui en est tirée pour le taux de conversion qui est erronée.

V.3.4.f Comparaison entre les résultats de simulation pour les expériences d'arrêt de l'alimentation

Les proportions de calcium respectivement passé en solution et précipité dans le gypse pour chaque temps de mélange et chaque expérience d'arrêt sont présentées en *figure 5.27* sous forme de diagramme en secteur.

Les résultats présentés dans cette figure ne montrent aucune évolution significative de la quantité de gypse formée selon l'occurrence ou l'absence d'arrêt de l'alimentation pour les temps de mélange initial et final. La quantité de gypse formée lorsque la concentration en calcium dans la solution est maximale s'avère par contre plus faible dans le cas de l'arrêt après 45 minutes de mélange que sans arrêt alors qu'elle lui est identique dans le cas de l'arrêt après 25 minutes de mélange. Les conversions simulées dans les conditions d'arrêt aboutissent à des quantités de gypse formé voisines pour les arrêts à 25 et 45 minutes. La quantité de gypse formée dans les conditions de reprise de l'alimentation est par contre plus faible lorsque cet arrêt intervient après 45 minutes de mélange que lorsqu'il intervient après 25 minutes de mélange.

Jusqu'à la phase d'arrêt, les trois expériences sont identiques et la comparaison avec les taux de remplacement estimés (*figure 4.10*) est donc sans intérêt.



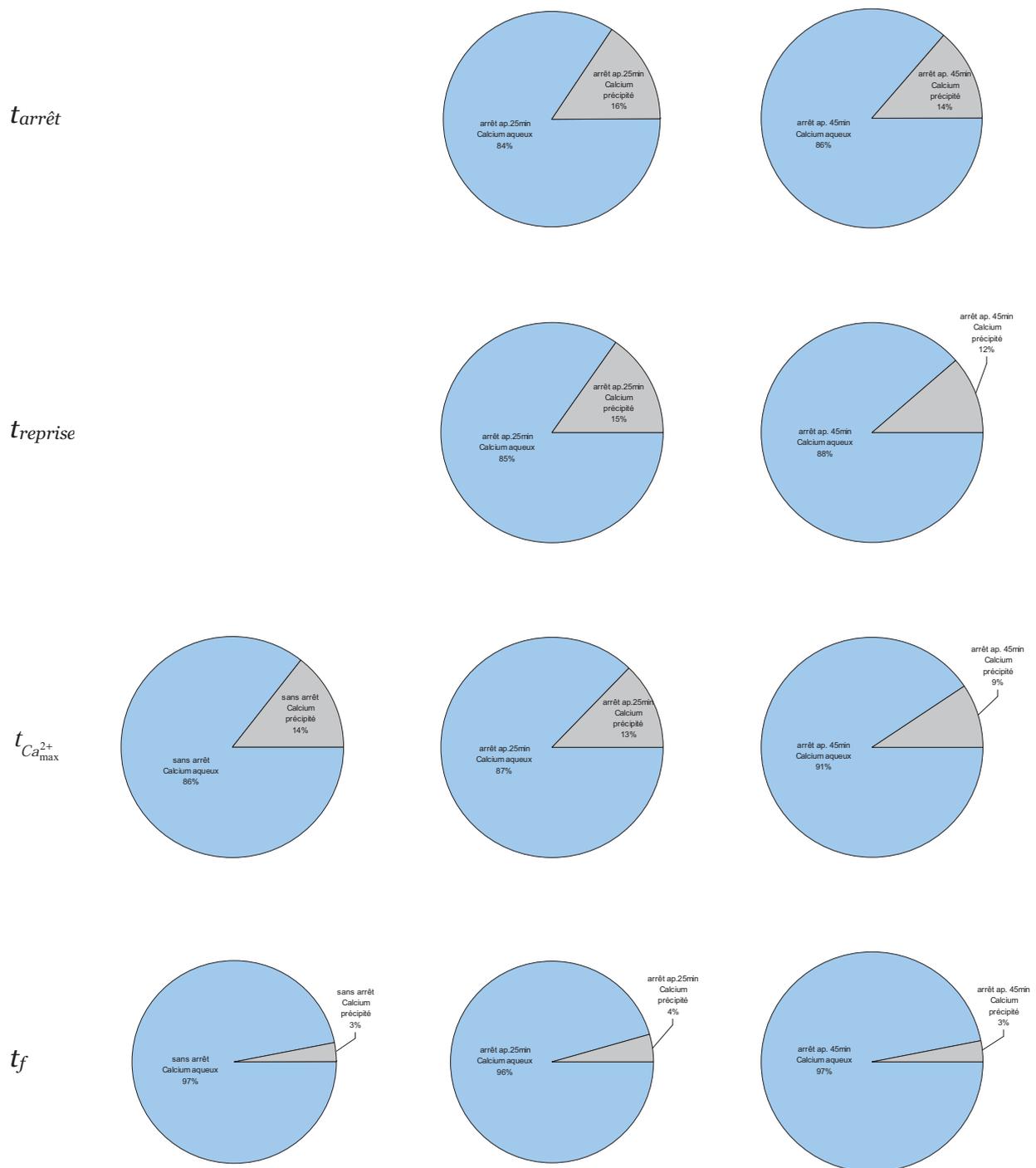


Figure 5.27 : répartition du calcium libéré par la dissolution des particules aux différents temps de mélange (en ligne) dans le contexte d'expériences sans arrêt de l'alimentation, avec arrêt après 25min de mélange et avec arrêt après 45min de mélange (en colonne).

V.3.5 Discussion des essais de simulation

Les différents résultats de simulation montrent que les modalités de la conversion partielle de la calcite en gypse peuvent être restituées, au moins en partie, par un modèle cinétique relativement simple couplant dissolution et précipitation dans un schéma de solide à cœur rétrécissant.

Bien sûr, en l'état, cette modélisation est très loin d'être prédictive. Les durées totales de dissolution des grains de calcite sont sérieusement sous-estimées par rapport à celles que suggèrent les expériences (K et L) avec interruption de l'alimentation. Les tentatives pour ajuster le modèle à des temps de conversion plus importants en ralentissant les flux diffusifs, en particulier en remplaçant la constante de diffusion de H^+ par celle de HSO_4^- comme suggéré au *paragraphe IV.2.1.c* n'ont pas fourni un résultat très différent en ce qui concerne la vitesse de dissolution de la calcite. Il faut donc sans doute imputer la surestimation de cette vitesse au fait que la limitation qu'impose la couche poreuse de gypse sur les transferts de réactifs entrants ou sortants n'est pas assez bien restituée dans le présent modèle.

A ce propos, il est important de préciser que la formation du gaz carbonique libéré par la dissolution de la calcite et son évacuation à travers la couche poreuse de gypse ont été exclues du modèle. Il s'en suit que ni la surface réactive supposée être le siège de sa formation ni le volume poreux occupé au cours de son évacuation ne sont pris en considération ; ceci alors que la première devrait limiter la vitesse de dissolution de la calcite et que la seconde devrait limiter la vitesse de transfert des protons et des ions calcium. Cette simplification peut éventuellement être l'une des causes de la brièveté des durées de dissolution estimées via les essais de simulation.

La deuxième grande difficulté dans la modélisation réside dans la représentation de la vitesse de précipitation du gypse poreux en remplacement partiel de la calcite, et de la porosité de la couche de gypse qui en résulte. Le modèle cinétique utilisé (5.26) est rudimentaire et ne prétend guère représenter autre chose que la dépendance de cette vitesse par rapport à la sursaturation en gypse à l'interface entre la calcite et le gypse. La constante cinétique de cette réaction [Cetin, 2001] peut bien entendu être ajustée pour accélérer ou ralentir la formation du gypse. Un tel ajustement est toutefois très artificiel, et dans de nombreux cas il conduit à une situation de blindage (la couche formée n'est plus poreuse, la réaction s'arrête) qui n'est jamais observée dans les expériences effectuées au cours de cette étude.

Une modélisation plus avancée de la formation du gypse ne pourrait sans doute pas faire l'économie d'un modèle de germination du gypse à la surface des grains de calcite, et d'une représentation de la croissance des germes dans l'ensemble de la couronne de gypse poreux, plutôt qu'à la seule interface.

En dépit de ses faiblesses patentées, et du petit nombre de variables chimiques auxquelles il fait appel, le modèle arrive tout de même à rendre compte d'une grande partie de la phénoménologie, et de sa sensibilité à différents paramètres de contrôle :

- Dans ce modèle, la vitesse de dissolution de la calcite est, au premier ordre, contrôlée par l'acidité de la solution ; mais elle est aussi limitée par la proportion de gypse formée en remplacement, conformément à une phénoménologie (cf. *paragraphe IV.1.1*) dans laquelle la vitesse de dissolution de la calcite chute sensiblement lorsque la sursaturation en gypse est maximale.
- L'augmentation de la concentration en acide favorise la dissolution de la calcite, accroît la sursaturation à l'interface et donc la formation de gypse par conversion. Ceci a pour effet de limiter la quantité de calcium transférée vers la solution, de limiter la concentration maximale en calcium qui est atteinte et donc la précipitation du gypse à partir de la solution (expériences E, A et F). Il s'agit là d'un paramètre de contrôle de toute première importance si l'objectif est de limiter, ou de favoriser, la précipitation du gypse à partir de la solution.
- La diminution de la taille des particules de calcite limite la formation de gypse par conversion et favorise le transfert du calcium vers la solution. Cette tendance est en accord avec l'augmentation de la concentration maximale en calcium qui accompagne la diminution de la taille des particules de calcite (expériences A, G et H).
- La variation du débit d'alimentation n'a aucune influence majeure sur le processus de conversion et n'affecte pas la manière dont le calcium est transféré vers la solution. La variation de la concentration maximale en calcium avec le débit semble être influencée par le seul processus de précipitation en solution.

- L'impact de la température sur le processus de conversion est plus complexe à cerner et ne semble pas être bien restitué par le modèle ; en particulier, il ne prédit pas le fait que la calcite soit dissoute plus rapidement dans l'expérience D (à 20°C) que dans les expériences A (à 40°C) et C (à 60°C) et, par conséquent, il sous-estime le taux de remplacement de la calcite par le gypse à 20°C. Au vu des distributions granulométriques des solides recueillis en fin d'expérience (*figure 3.25*), le remplacement de la calcite par le gypse est bel est bien plus efficace à 60°C qu'à 40°C, comme prédit par le modèle, mais il l'est aussi dans le cas à 20°C, résultat que le modèle est incapable de restituer. L'expérience **D** (à 20°C) pourrait vraisemblablement s'inscrire dans une tendance où la conversion est favorisée par la température en considérant l'orientation des cristaux de gypse formés en surface de la calcite ; tangentielle avec de multiples source d'émergence à 40°C et 60°C mais radiale avec une émergence centrifuge à 20°C. Cette observation suggère que le phénomène se déroulant en surface de la calcite est qualitativement différent lorsqu'il se produit à basse température et qu'il doit être décrit par un modèle – ou un jeu de paramètres cinétiques – assez différent. Le mécanisme de remplacement y serait donc très marginal (ce qui s'accorde bien avec l'idée que ce processus est favorisé à des températures supérieures) et remplacé par un mécanisme de précipitation conduisant à la formation de cristaux aciculaires (qui concorde bien avec l'idée d'une augmentation du rapport longueur/largeur accompagnant une diminution de la température) et dont la taille est d'ailleurs très vraisemblablement affectée par l'attrition.

V.3.6 Remarques sur le phénomène de remplacement vu par les géosciences

Les géosciences fournissent nombre d'exemples de réactions de remplacement entre minéraux et un corpus important d'observations. Ce phénomène, qui dans de nombreux cas préserve des informations texturales d'une extraordinaire finesse, est essentiel pour la fossilisation, la reconstitution de l'histoire minéralogique des roches, et il a suscité beaucoup d'intérêt de la part de la communauté des géosciences. La manière dont cette communauté décrit le processus et discute sa genèse est éclairante et fournit quelques pistes pour compléter la discussion du modèle de conversion qui vient d'être présenté. Cet éclairage est plus qualitatif, mais aussi plus pragmatique, vue la très grande variété de systèmes chimiques, de conditions aux limites (systèmes ouverts ou fermés) et de conditions (P, T) dans lesquels le remplacement minéral se manifeste dans la nature.

Dans un exposé de synthèse sur la problématique du remplacement d'un solide parent par un solide produit, [Putnis, 2009] passe en revue divers cas tirés de la nature ou de l'expérience, en recense les caractéristiques les plus récurrentes, et tente d'en tirer des leçons sur les mécanismes déterminants. [Putnis, 2002, 2009] insiste particulièrement sur les points suivants :

- la réaction de remplacement est toujours vue comme une réaction couplée de dissolution re-précipitation en contact avec une solution aqueuse et non comme un échange diffusif de constituants dans le solide : de ce fait, l'interface entre le parent et le produit est toujours brutale ;
- le solide produit par remplacement est typiquement turbide ou poreux, ce qui souligne l'importance de la solution aqueuse en tant que milieu de transfert des réactifs et qui démontre, dans le cas où la conversion mole pour mole conduirait à une augmentation de volume, qu'une partie au moins des produits solutés de la réaction doit être exportée ;
- il apparaît très souvent une relation d'orientation cristallographique entre solide parent et produit, épitactique si leur structure est identique, parfois plus complexe, mais les orientations parent-produit ne sont pas indépendantes.

Ce dernier point est particulièrement important au regard du mécanisme opérant à l'interface parent-produit, car l'information sur l'orientation cristalline du parent ne peut pas être transmise au solide produit à travers une interface aqueuse continue.

Cette observation conduit à présumer que la germination hétérogène intervient nécessairement dans la formation du produit, à la fois pour en favoriser la formation à l'interface (plutôt qu'ailleurs dans la solution) et pour conférer une orientation préférentielle aux germes des cristaux. Autrement dit, un certain degré de similitude cristallographique (« *matching* ») entre parent et produit favorise la nucléation hétérogène du produit au contact de son parent, et donc le phénomène de remplacement. En l'absence de ce « *matching* », le produit de réaction est typiquement polycristallin, mais il ne peut encore préserver certaines structures (macles, formes) du parent.

Selon cette analyse, la germination du produit (et donc le remplacement) doivent être d'autant plus faciles que le niveau de sursaturation **à l'interface** est élevé, ce qui conduit [Putnis, 2009] à penser que, même en l'absence de « *matching* » cristallographique, le remplacement doit être d'autant plus efficace que la dissolution d'un peu de parent engendre une sursaturation plus élevée du produit : il en résulte une règle empirique selon laquelle l'efficacité du remplacement est liée de manière primordiale à la **solubilité relative** entre parent et produit.

Si les observations compilées par [Putnis, 2009] et leur analyse sont très éclairantes sur le phénomène de remplacement et le niveau de couplage attendu entre la dissolution d'un parent et précipitation d'un produit, ils demeurent assez qualitatifs. La plupart des travaux s'attachent à la description fine de la texture du solide produit, et les variations de la composition de la solution aqueuse au cours de la réaction sont rarement discutées. Le travail de [Xia et al, 2009] sur le remplacement de la pentlandite $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ par la violarite $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_4$ en conditions hydrothermales est l'un des rares à mettre en relation de manière quantitative l'efficacité du remplacement (appréciée à travers l'échelle des détails de texture qui sont préservés) avec les conditions de l'expérience.

Par comparaison avec ces travaux, le système étudié ici présente l'avantage :

- d'être informé de manière quasi continue à la fois sur la place occupée dans le système par le solide produit, de son évolution morphologique et sur la chimie de la solution aqueuse environnante ;
- de permettre une quantification séparée (via des indicateurs géochimiques appropriés) de la vitesse de dissolution du parent et de la vitesse de précipitation du produit ;
- d'explorer la même phénoménologie à travers une variation étendue des paramètres de contrôle (température, chimie, taille de grain, vitesse de mélange).

Le système étudié ici n'est pas un milieu poreux, mais la problématique du remplacement telle qu'elle se présente en géosciences (i.e. la part de la cristallisation du produit par remplacement du parent par rapport à sa cristallisation dans les pores) trouve ici un analogue assez direct.

Les expériences effectuées dans le cadre de cette étude montrent que la proportion de gypse formé en remplacement de la calcite par rapport à celui qui est précipité séparément dans la solution est variable d'une expérience à l'autre. Cela signifie que l'efficacité du remplacement (mesuré par cette proportion) peut être reliée quantitativement à divers paramètres de contrôle. Il est alors tentant de tirer parti de ces variations (mesurables) pour tester l'analyse du phénomène que propose [Putnis, 2009] en reliant l'efficacité du remplacement calcite/gypse dans nos expériences aux facteurs déterminants du phénomène que cet auteur invoque, en particulier la solubilité relative des solides parent/produit.

Puisque dans la phase initiale des expériences la précipitation du gypse dans la masse de la solution n'a pas encore commencé alors que du gypse s'est déjà formé en remplacement (partiel) de la calcite, l'évaluation de l'efficacité de remplacement se restreint ici à cette phase initiale. La mesure de cette efficacité est représentée par le rapport entre la quantité de gypse formé par remplacement et la quantité de calcite dissoute dans le même temps, en nombre de moles (ce qui est accessible à partir des données chimiques sur la solution) plutôt qu'en volume (ce qui n'est guère envisageable ici). Cette efficacité du remplacement (mesurée) est mise en relation avec les variations de la solubilité relative parent/produit, évaluée pour chaque expérience sur les *figures 5.28 à 5.32*.

Dans le cas d'étude, la solubilité de la calcite est définie comme la quantité de calcite que peut dissoudre un litre de solution, en interdisant au gypse de précipiter.

Le calcul effectué sous une pression de CO₂ de 1 bar (on considère que le gaz s'échappe) conduit à une solubilité égale à la molalité de l'acide sulfurique (i.e. chaque mole d'acide permet de dissoudre une mole de CaCO₃). Ce calcul est peu affecté si le gaz n'est pas autorisé à s'échapper (100 bar). La solubilité de la calcite évaluée ainsi est sensible à l'acidité du bain, mais pas à la température (il ne s'agit pas de la solubilité dans l'eau pure).

Pour le gypse, la solubilité est définie comme la molalité en calcium d'une solution d'acide sulfurique à l'équilibre avec le gypse, quantité que pouvant être interprétée comme la quantité maximale de gypse pouvant précipiter en asséchant un litre de solution à l'équilibre. Cette solubilité varie peu avec la concentration en acide, mais augmente notablement avec la température. Le rapport de ces deux solubilités varie avec la température (un peu) et avec la concentration en acide sulfurique (beaucoup) dans les expériences conduites au cours de cette étude.

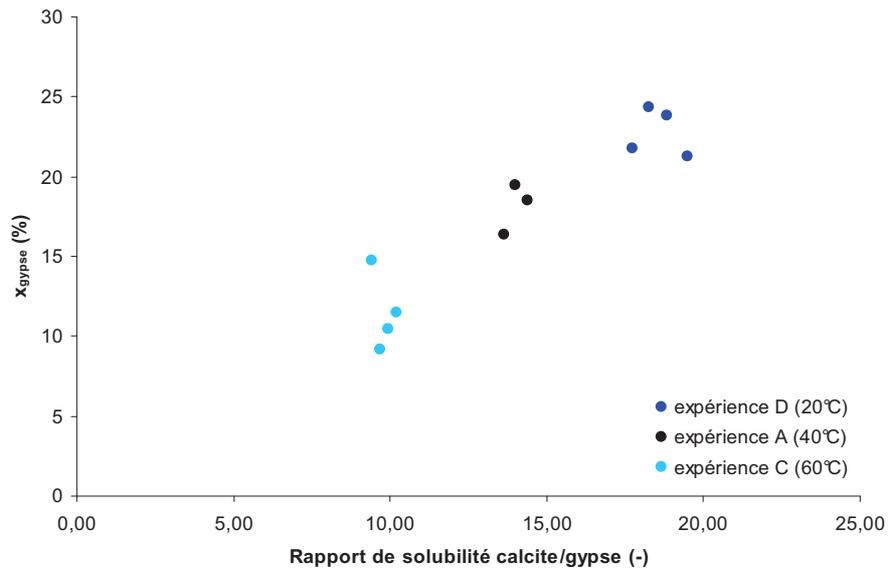


Figure 5.28 : comparaison de l'efficacité de remplacement de la calcite par le gypse rapportée à la solubilité relative des deux minéraux mesurée pour les expériences D (20°C), A (40°C) et C (60°C).

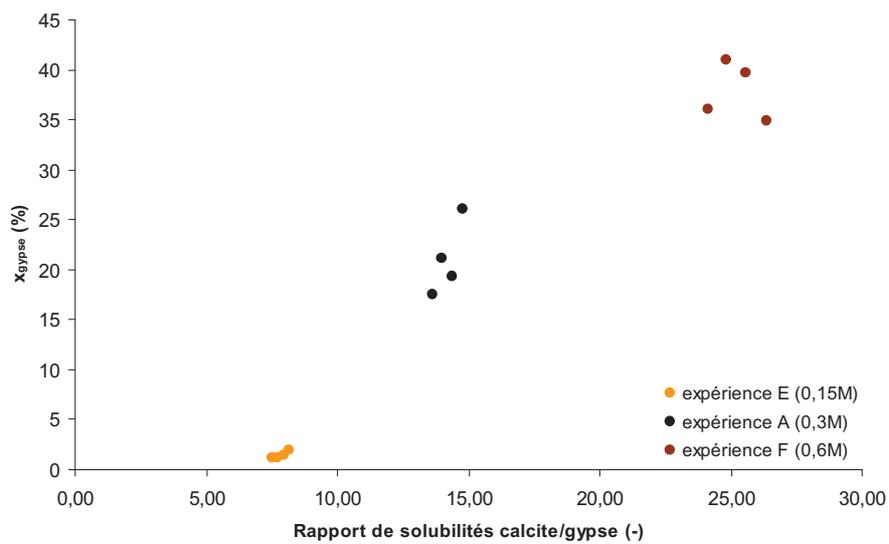


Figure 5.29 : comparaison de l'efficacité de remplacement de la calcite par le gypse rapportée à la solubilité relative des deux minéraux mesurée pour les expériences E ($mSO_4 = 0,15M$), A ($mSO_4 = 0,30M$) et F ($mSO_4 = 0,60M$).

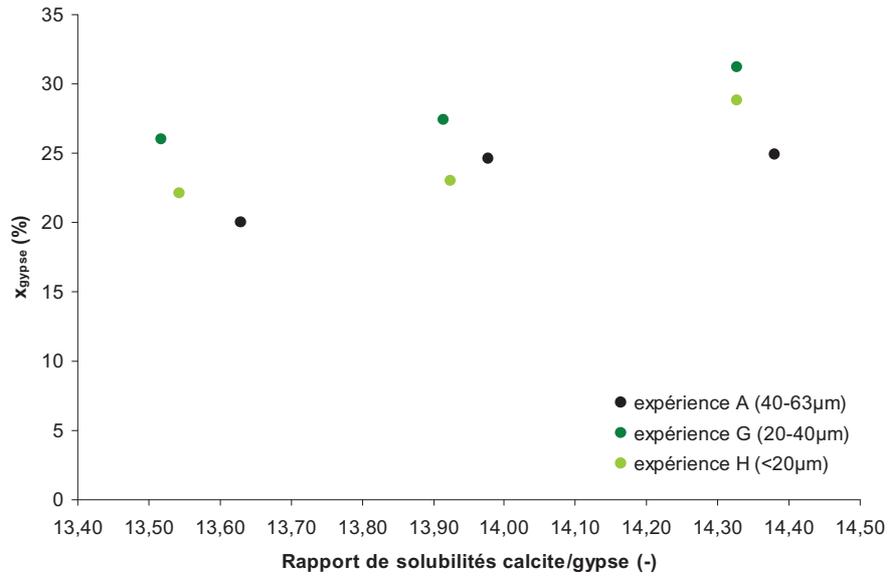


Figure 5.30 : comparaison de l'efficacité de remplacement de la calcite par le gypse rapportée à la solubilité relative des deux minéraux mesurée pour les expériences A ($40\mu\text{m} < d_{\text{calcite}} < 63\mu\text{m}$), G ($20\mu\text{m} < d_{\text{calcite}} < 40\mu\text{m}$) et H ($d_{\text{calcite}} < 20\mu\text{m}$).

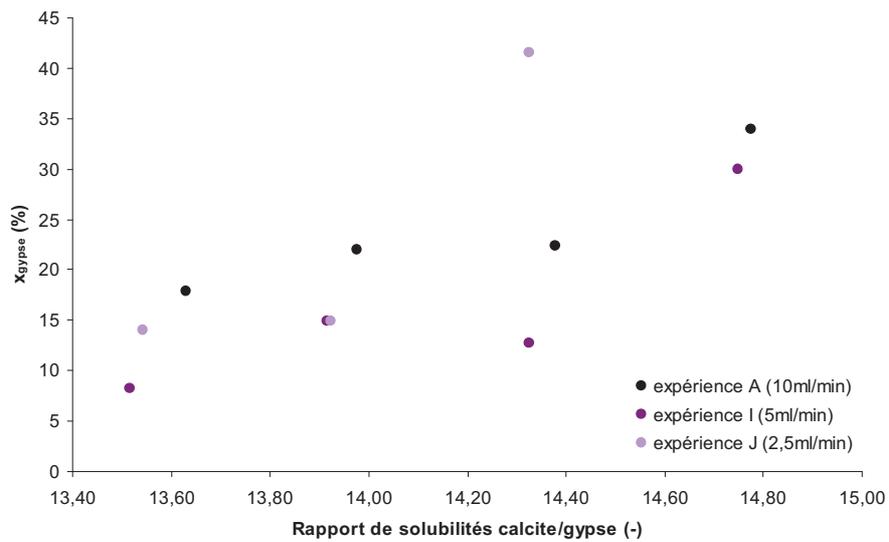


Figure 5.31 : comparaison de l'efficacité de remplacement de la calcite par le gypse rapportée à la solubilité relative des deux minéraux mesurée pour les expériences A ($Q = 10\text{ml/min}$), I ($Q = 5\text{ml/min}$) et J ($Q = 2,5\text{ml/min}$).

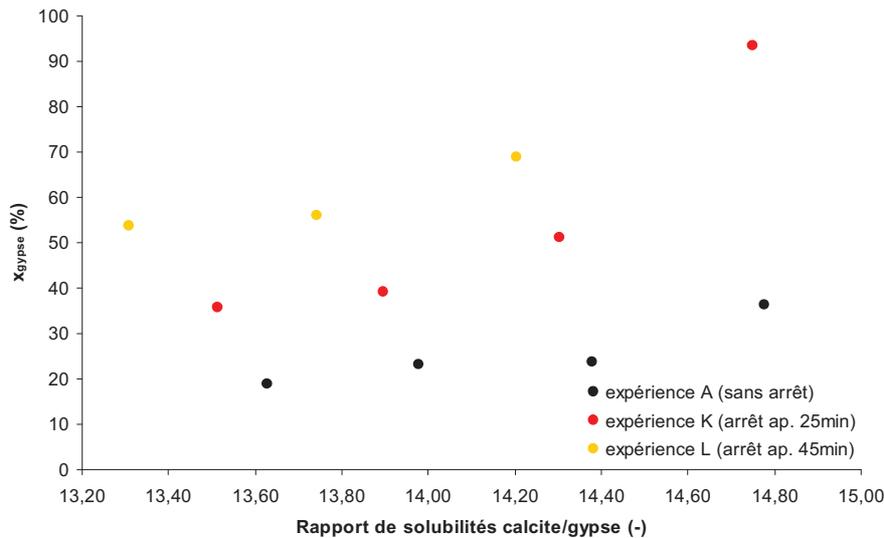


Figure 5.32: comparaison de l'efficacité de remplacement de la calcite par le gypse rapportée à la solubilité relative des deux minéraux mesurée pour les expériences A (sans arrêt), K (arrêt après 25min de mélange) et L (arrêt après 45min de mélange).

Les graphes des figures 5.28 à 5.32 montrent tous une augmentation de l'efficacité de remplacement avec la solubilité relative de la calcite et du gypse. Ce phénomène n'est pas insensible à la température qui agit sur la solubilité du gypse (figure 5.28). Il est cependant très sensible à la concentration en acide sulfurique qui affecte particulièrement la solubilité de la calcite ce qui est pertinent dans la mesure où la solubilité de ce minéral est égale à la molalité de l'acide sulfurique. L'efficacité du remplacement est surtout très sensible à la concentration en acide sulfurique, qui affecte particulièrement la solubilité de la calcite. Au total, le rapport de solubilité entre calcite (minéral parent) et gypse (minéral produit) semble fournir un assez bon indicateur de l'efficacité du remplacement, conformément à la règle empirique tirée de l'expérience naturaliste [Putnis, 2009]. Comme il s'agit d'un indicateur relativement aisé à évaluer, même dans une solution aqueuse contenant plusieurs constituants et beaucoup d'espèces en solution, il offre une perspective de modélisation du phénomène de remplacement dans le contexte géosciences.

Chapitre VI : Modélisation de la précipitation en solution

Dans ce chapitre est abordée la modélisation du processus de précipitation du gypse en solution. Dans un premier temps sont rappelées les notions fondamentales de cristallisation (germination et croissance) et de résolution de bilan de population. Dans un second temps les lois cinétiques de germination et de croissance, permettant la prédiction de la distribution de taille des cristaux de gypse, sont déterminées simultanément à l'aide d'un algorithme d'identification paramétrique basé sur la minimisation d'erreur quadratique entre grandeurs descriptives expérimentales et simulées.

VI.1 Rappels théoriques

VI.1.1 Rappels sur la germination

La *germination* est le mécanisme par lequel naissent les cristaux. Ce phénomène ne peut avoir lieu qu'au sein d'une solution sursaturée et l'on peut en distinguer deux sortes. Lorsque les cristaux d'un composé apparaissent dans une solution dépourvue d'autres cristaux de ce même composé, on parle de *germination primaire*. Lorsque la création des *germes cristallins* est liée à la présence de cristaux de ce composé préexistant dans la solution, on parle alors de *germination secondaire*.

La germination, qu'elle soit primaire ou secondaire, peut se décomposer en différents mécanismes intervenant dans des conditions opératoires précises.

VI.1.1.a Germination primaire homogène

Ce mécanisme de germination se rencontre rarement en pratique puisqu'il se déroule dans une solution parfaitement dépourvue de cristaux ou de particules étrangères (poussières, impuretés...) généralement nombreuses dans les cristalliseurs industriels.

Approche énergétique

Le processus de germination primaire homogène peut être considéré comme le résultat d'une suite de réactions bimoléculaires conduisant à la formation de clusters [Zettlemoyer, 1969] dont la taille atteint une valeur critique à partir de laquelle ils forment des germes.

La détermination de cette taille critique de germe se déduit du calcul de la variation d'énergie de Gibbs du germe résultant de la création d'une interface solide/liquide et du changement d'état du composé en cours de cristallisation. Si l'on considère le germe comme un objet sphérique de rayon r , la variation d'énergie libre peut s'exprimer selon la relation (6.1) comme la somme de deux termes : un terme surfacique et un terme volumique [Mersmann, 2001].

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma_{g,l} - \frac{4\pi N_A r^3}{3V_m} k_B T \ln S \quad (6.1)$$

L'expression de ΔG en fonction du rayon du germe cristallin passe par un maximum, ΔG^* correspondant à la barrière énergétique à franchir pour que ce germe puisse survivre dans la solution plutôt que de se désassembler. Cette valeur est atteinte lorsqu'il atteint la taille critique r^* dont on peut déterminer l'expression (6.2) – ainsi que celle de la barrière énergétique (6.3) – en dérivant la relation (6.1).

$$r^* = \frac{2V_m \gamma_{g,l}}{RT \ln S} \quad (6.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{3(RT \ln S)^2} \quad (6.3)$$

Approche cinétique

L'objet de cette approche est de déterminer la fréquence à laquelle des germes de taille critique intègrent une molécule de soluté et deviennent stables en solution. Le modèle cinétique dépend donc de la probabilité de rencontre entre les germes de taille critique et les molécules de soluté. Dans la littérature récente [Kashchiev et Van Rosmalen, 2003], [Mersmann, 2001] la vitesse de germination se ramène à l'expression :

$$r_{NI}^{\text{hom}} = A_{\text{hom}} f(S) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (6.4)$$

Plus la barrière énergétique et le rayon critique sont faibles, plus les chances d'obtenir des germes stables augmentent. Ceci permet de déduire que la fréquence de germination primaire est une fonction croissante de la température et de la sursaturation.

[Mersmann, 2001] propose comme expression du facteur préexponentiel une fonction de la diffusivité du soluté et de sa solubilité.

[Kashchiev et Van Rosmalen, 2003] proposent quant à eux deux expressions de ce facteur selon le type de mécanisme limitant le processus de germination (limitation par diffusion des molécules de soluté dans le milieu réactionnel ou par intégration des molécules de soluté aux germes cristallins). Ces expressions sont regroupées dans le *tableau 6.1*.

Auteur	Type de limitation	A_{hom}	$f(S)$
[Kashchiev et Van Rosmalen, 2003]	Diffusionnelle	$\frac{D_{AB} C_A^* N_A}{V_m} \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma_{g,l}}}$	$S \ln S$
[Kashchiev et Van Rosmalen, 2003]	Intégration	$D_{AB} C_A^* N_A \left(\frac{4\pi}{3V_m} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{\gamma_{g,l}}{k_B T}}$	S
[Mersmann, 2001]	-	$\frac{3}{2} D_{AB} (C_A^* N_A)^{\frac{7}{3}} \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma_{g,l}}}$	$S^{\frac{7}{3}}$

Tableau 6.1 : Expression des paramètres cinétiques de germination primaire homogène.

Même si les auteurs ont des opinions divergentes quant à l'expression des différents facteurs composant l'équation (6.4), celles-ci mettent en évidence une absence marquée de linéarité de la vitesse de germination par rapport au degré de sursaturation. C'est cette non-linéarité importante qui est à l'origine de l'existence d'une limite à la zone métastable. En effet, si l'on observe la *figure 6.1*, on remarque qu'il existe une valeur seuil de sursaturation en-deçà de laquelle la vitesse de germination est quasiment nulle et au-delà de laquelle cette vitesse croît de manière très prononcée.

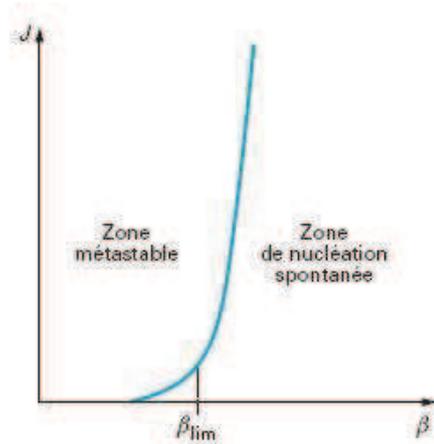


Figure 6.1 : Evolution de la vitesse de germination primaire homogène des cristaux en fonction de la sursaturation de la solution.

VI.1.1.b germination primaire hétérogène

En pratique, de très nombreuses particules (poussières, impuretés...) servent de substrat à la germination primaire et la favorisent. Dans cette configuration, les germes ne naissent plus du sein même de la solution mais sur ces particules étrangères. La germination primaire est alors dite *hétérogène*.

Approche thermodynamique

Il est possible de distinguer deux cas de figure : la naissance de nucléé bi- ou tridimensionnels.

Germe tridimensionnel

La barrière énergétique nécessaire à la création de germes de taille critique est abaissée par la présence de particules étrangères. Cette diminution est principalement liée à un angle de contact, noté α formé entre le germe et la particule faisant office de substrat [Klein, 1989]. Cet angle de contact est représenté sur la *figure 6.2*.

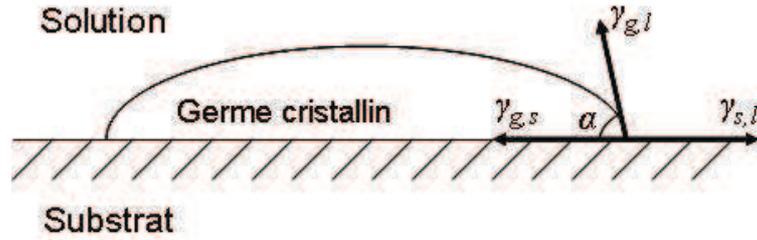


Figure 6.2 : Représentation d'un germe cristallin tridimensionnel à la surface d'une particule étrangère ou substrat.

On définit alors un facteur de réduction d'énergie $f_{hét}$ compris entre 0 et 1 satisfaisant à l'égalité :

$$f_{hét} = \frac{(2 + \cos \alpha)(1 - \cos^2 \alpha)}{4} \quad (6.5)$$

L'angle de contact α est de son côté défini par la relation (6.6.) découlant des représentations vectorielles des différentes tensions interfaciales de la *figure 6.2* précédente.

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{s,l} - \gamma_{g,s}}{\gamma_{g,l}} \quad (6.6)$$

La barrière énergétique de germination primaire hétérogène s'écrit donc comme le produit (6.7) du facteur de réduction par la valeur énergétique de cette même barrière dans le cas d'une germination primaire homogène.

$$\Delta G_{hét}^* = f_{hét} \Delta G^* \quad (6.7)$$

Ainsi, la barrière énergétique que le système doit franchir est plus basse dans le cas d'une germination primaire hétérogène que dans le cas d'une germination primaire homogène et l'on en peut en déduire que la limite de la zone métastable sera pour sa part plus basse. En outre, on peut observer deux cas limites pour l'angle α :

- l'angle de mouillage tend vers 180° et le mécanisme peut alors être assimilé à la germination primaire homogène d'un germe sphérique ;
- l'angle de mouillage tend vers 0 et le mécanisme peut dans ce cas être assimilé à la germination d'un germe bidimensionnel (*figure 6.3*) traité dans le paragraphe suivant.

Germe bidimensionnel

Lorsque le mouillage est quasi-total (i.e. quand $\alpha \approx 0$) le germe ne peut se développer que selon deux directions. Il est alors assimilé à un disque de hauteur équivalente au diamètre moléculaire du soluté [Kashchiev et Van Rosmalen, 2003].

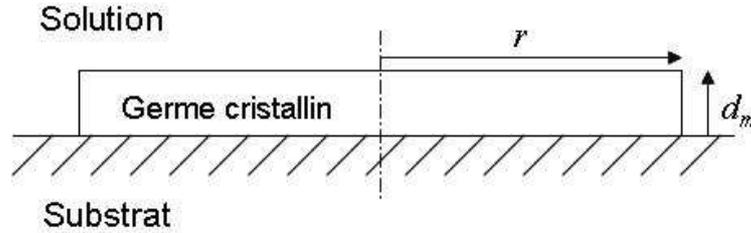


Figure 6.3 : Représentation d'un germe cristallin bidimensionnel à la surface d'une particule étrangère ou substrat.

La barrière énergétique à surmonter pour la création d'un germe bidimensionnel est calculée à l'aide des expressions (6.8) et (6.9).

$$\Delta G_{\text{hét}}^* = \frac{\pi a_0 d_m^2 \gamma_{g,l}^2}{k_B T \ln S - a_0 \Delta \gamma} \quad (6.8)$$

$$\Delta \gamma = \gamma_{g,s} - \gamma_{s,l} \quad (6.9)$$

Approche cinétique

La vitesse de germination primaire hétérogène se présente sous la même forme que celle de la germination primaire homogène – et ce quelle que soit la dimension du germe – selon la relation (6.10).

$$r_{N1}^{\text{hét}} = A_{\text{hét}} f_{\text{hét}}(S) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{RT}\right) \quad (6.10)$$

Une des différences essentielles entre les germinations primaires homogène et hétérogène réside dans l'expression du facteur préexponentiel. La présence plus ou moins importante de surface disponible sur les particules étrangères va en effet intervenir dans la cinétique de germination primaire hétérogène.

Selon [Mersmann, 2001], la valeur du facteur préexponentiel de germination primaire hétérogène est directement proportionnelle à la surface totale de substrat disponible par unité de volume.

VI.1.1.c Germination secondaire

Germination secondaire de surface

La germination secondaire de surface est un phénomène activé, régit par un mécanisme à plusieurs étapes et nécessitant lui aussi le franchissement d'une barrière énergétique avant de pouvoir se dérouler.

D'après [Mersmann, 2001], l'augmentation de la sursaturation génère des surfaces rugueuses en raison de l'apparition de germes bidimensionnels. De nouveaux germes peuvent alors apparaître sur les premiers conduisant à la formation de dendrites [Dirksen et Ring, 1991]. La deuxième étape du mécanisme est le détachement des germes pouvant être liée à la vitesse de cisaillement [Shamlou et al, 1990]. Cette hypothèse de mécanisme en deux étapes est également observée par [Verdurand et al, 2005]. Ces derniers ont observé que le détachement des germes est précédé par une croissance imparfaite des cristaux de semence à forte sursaturation. La sursaturation doit par ailleurs être suffisante pour assurer la stabilité des germes [Mersmann, 2001].

Au niveau thermodynamique, [Mersmann, 2001] se base sur la théorie de la germination hétérogène bidimensionnelle pour le calcul de l'enthalpie libre de formation d'un germe de taille critique et propose la relation (6.11) dans laquelle le terme d_{im} exprimé en mètres représente la distance séparant deux molécules de solutés à la surface du germe.

$$\Delta G_{surf}^* = \pi \frac{\gamma_{g,l}^3 d_m d_{im}}{RT \ln S} \quad (6.11)$$

[Mersmann, 2001] propose également avec la relation (6.12) une cinétique de germination secondaire surfacique faisant intervenir un facteur d'efficacité noté E relatif au détachement et à la survie des germes secondaires ainsi que la densité de surface disponible de cristaux notée a_c .

$$r_{N2}^{surf} = a_c \frac{D_{AB}}{d_m^4} E \exp\left(-\frac{\Delta G_{surf}^*}{RT}\right) \quad (6.12)$$

Germination secondaire de contact

Si la germination secondaire de surface est un phénomène actif, ce n'est pas le cas de la germination secondaire de contact. En effet, celle-ci ne nécessite pas le franchissement d'une barrière énergétique pour avoir lieu [Ottens et Jong, 1972], [Van der Heijden et al, 1994].

Les cristaux issus de ce mécanisme de germination sont des fragments de cristaux déjà présents en solution, en ce sens qu'ils ont été arrachés à des cristaux parents du fait de contraintes mécaniques dans l'enceinte de cristallisation. Ces contraintes sont généralement des chocs entre les cristaux parents et la paroi de l'enceinte ou d'autres cristaux [Liiri et al, 2002]. Le type de mobile d'agitation et le matériau utilisé peuvent accentuer ou modérer ce phénomène [Mandare et Pangarkar, 2003], [Evans et al, 1974]. La turbulence dans le cristalliseur, liée à la vitesse d'agitation, permet elle aussi de jouer sur ce paramètre par augmentation ou diminution de la fréquence de collision interparticulaire.

Les cinétiques de germination secondaire de contact les plus souvent rencontrées prennent en compte l'agitation par le biais de la puissance dissipée [Mersmann et al, 1998], [Van der Heijden et al, 1994]. L'aspect stochastique de la probabilité de collision des cristaux avec le matériel ou d'autres cristaux est également considéré. La cinétique de germination secondaire de surface s'exprime alors selon le modèle phénoménologique :

$$r_{N2}^{att} = k_{att} \epsilon^{j_E} C_S^{j_S} \Delta C^{j_C} \quad (6.13)$$

Germination secondaire apparente

La germination secondaire apparente n'est pas un mécanisme de germination en soi en ce sens qu'elle ne fait pas intervenir la formation de germes. Elle se produit lorsque les cristaux ou des fragments de cristaux collés à la surface d'autres cristaux se détachent [Mason et Strickland – Constable, 1966], ce qui est particulièrement visible lors de l'ensemencement d'un cristalliseur par des cristaux secs.

Ces derniers ont en effet de très nombreux fragments de cristaux sur leur surface qui peuvent se détacher facilement sous l'effet de l'hydrodynamique et de la solvatation après leur introduction dans l'enceinte de cristallisation. Certains auteurs préconisent d'ailleurs de traiter la semence dans une solution légèrement sous-saturée pour s'en affranchir [Nyvlt *et al*, 1985], [Kohl, 2000].

VI.1.2 Rappels sur la croissance cristalline

Dès lors qu'un cristal de taille supérieure à la taille critique d'un germe se trouve dans le milieu sursaturé, le système tend vers l'équilibre thermodynamique en égalisant la concentration en soluté et la solubilité. Il va pour cela intégrer de nouvelles molécules de soluté dans le cristal préexistant. Ce mécanisme de croissance cristalline met en jeu de nombreuses étapes, toutes susceptibles d'exercer le contrôle cinétique sur ce processus et encore mal comprises [Mersmann, 2001]. Ces étapes de croissance cristalline sont décrites dans la *figure 6.4*.

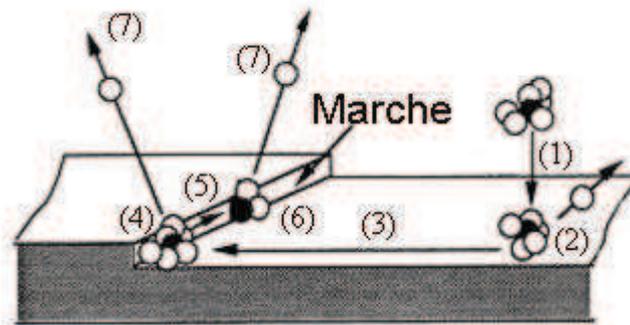


Figure 6.4 : Etapes du mécanisme élémentaire de croissance cristalline d'après [Mullin, 1993].

1. migration du soluté entouré de molécules de solvant à travers la couche limite vers la surface du cristal ;
2. adsorption du soluté à la surface du cristal ;
3. diffusion du soluté à la surface du cristal ;
4. attachement du soluté à une marche ;
5. diffusion du soluté dans la marche ;
6. intégration du soluté au réseau cristallin ;
7. libération totale ou partielle du solvant.

La croissance étant le plus souvent un phénomène exothermique, il faudrait rajouter à la *figure 6.4* une étape de dégagement de chaleur produite par la cristallisation.

La croissance cristalline est un processus dynamique au cours duquel le nombre d'unités de croissance qui s'attachent au cristal est supérieur au nombre d'unités s'en détachant. La vitesse de croissance d'une face est mesurée par la vitesse d'avancement du solide perpendiculairement au plan décrit par cette face. Elle est inversement proportionnelle à la densité réticulaire de la surface [Mullin, 1993].

Gibbs a suggéré que l'enthalpie libre totale d'un cristal en équilibre avec le milieu qui l'entoure à une température, une pression et un volume donnés doit être minimale. En d'autres termes, la somme sur les n faces d'un cristal du produit de l'enthalpie libre molaire par unité de surface g_i d'une face i par son aire A_i doit être minimale.

Les théories d'énergie de surface expliquent la forme finale d'un cristal à l'équilibre par la croissance des faces de façon à minimiser l'énergie de surface et à maximiser les énergies de liaison à l'intérieur de chaque couche. De ce fait, la forme extérieure d'un cristal découle des vitesses relatives de croissance de ses faces.

Il existe plusieurs modèles qui décrivent le mécanisme d'intégration, dont la plupart a été répertoriée par [Ohara et Reid, 1973].

La théorie de *Volmer* explique la croissance d'un cristal comme un processus discontinu d'adsorption du matériau couche par couche, appelée *théorie des couches d'adsorption* [Mullin, 1993]. Cette théorie n'explique cependant pas la possibilité d'une croissance cristalline à faible sursaturation.

Le modèle *BCF* de [Burton, Cabrera et Frank, 1951], palie à ce manque en s'appuyant sur l'hypothèse selon laquelle un certain type d'imperfections du cristal appelé *dislocation vis* favorise une croissance en spirale autour de l'axe de dislocation dans une configuration où la phase liquide du système est faiblement sursaturée.

Le modèle de germination et étalement ou *modèle « birth and spread »* explique quant à lui la croissance comme un mécanisme initié par une germination polynucléaire de surface et poursuivie par étalement des germes sur toute la face en croissance.

Enfin, la *théorie de diffusion-réaction* décrit pour sa part la croissance comme le dépôt continu de matière à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point de dépôt et le sein de la solution.

Cette vitesse dépend de la résistance au transfert imposée par les cinétiques respectives de diffusion à travers les couches de diffusion et d'adsorption.

VI.1.2.a Théorie des couches d'adsorption

La base de la théorie des couches d'adsorption de *Gibbs-Volmer* est thermodynamique. La croissance d'une face d'un cristal y est décrite comme un processus en deux étapes. En premier lieu, une unité de croissance migre vers la surface du cristal. Se forme ensuite à l'interface cristal/solution une couche d'adsorption en équilibre avec la solution et constituée par les unités de construction en attente de leur intégration dans le cristal.

D'après le modèle *VKS* de *Volmer, Kossel* et *Stranski* [Mullin, 1993], une face cristalline progresse par germinations successives de couches de hauteur monoatomique comme indiqué sur la *figure 6.5a*. Selon *Kossel*, chaque germination est suivie de l'intégration des unités de croissance (*6.5b*) dans les trous et les marches (centres actifs où les forces attractives sont les plus fortes) de couches de hauteur monoatomique. L'intégration des unités de croissance se déroule jusqu'à la formation d'une couche complète (*figure 6.5c*). Ce mécanisme de germination-intégration se répète jusqu'à ce que la sursaturation de la solution soit insuffisante pour permettre une nouvelle germination de surface.

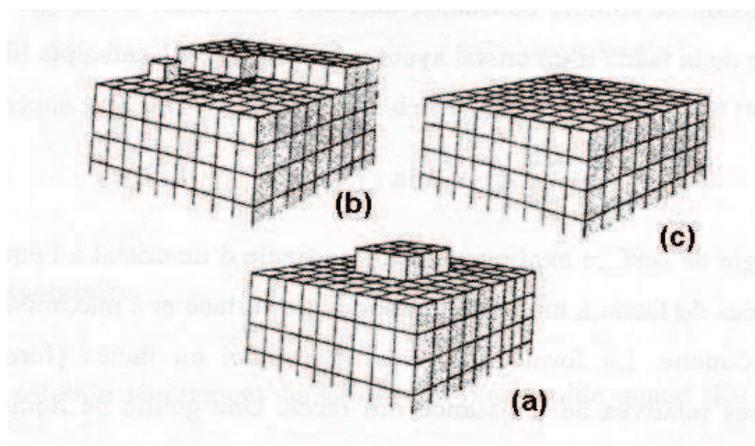


Figure 6.5 : Etapes de croissance d'un cristal parfait (sans dislocations) : (a) germination de surface, (b) migration vers un centre actif, (c) terminaison d'une couche d'après [Mullin, 1993]

Le modèle *VKS* stipule que la première étape de la croissance par formation d'une couche monoatomique est la germination de surface. Il est donc pour cela nécessaire que la sursaturation de la solution baignant le cristal atteigne un certain seuil.

Ce modèle est viable à sursaturation relativement élevée mais ne peut expliquer l'existence de la croissance cristalline à faible sursaturation.

Le modèle de *Burton, Cabrera et Frank* (ou *modèle BCF*) propose quant à lui deux mécanismes. Le premier explique la croissance d'un cristal sans défauts par l'addition des unités de construction dans des sites énergétiquement favorables à l'intégration du soluté. Ces sites peuvent être, comme illustré sur la *figure 6.6*, des sites de surface (A), des marches (B), des crans (C) ou des unités de construction déjà présentes sur la surface en croissance (D).

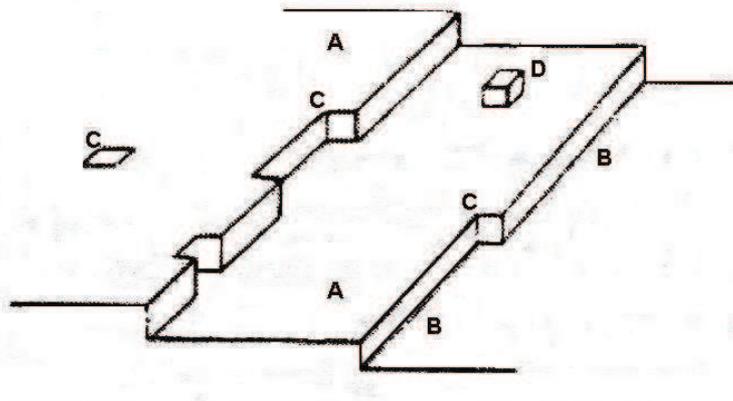


Figure 6.6 : Représentation de la croissance d'une face de cristal sans défaut selon le modèle BCF d'après [Mullin, 1993].

Le second mécanisme *BCF* décrit la croissance cristalline à faible sursaturation. La création de sites énergétiquement favorables à l'intégration des unités cristallines ne se fait pas par germination de surface mais par la formation de défauts cristallins linéaires : les *dislocations vis*. Ces dernières favorisent l'apparition de sites de type marche et permettent la croissance des faces en spirale. Ce mécanisme est illustré sur la *figure 6.7*.

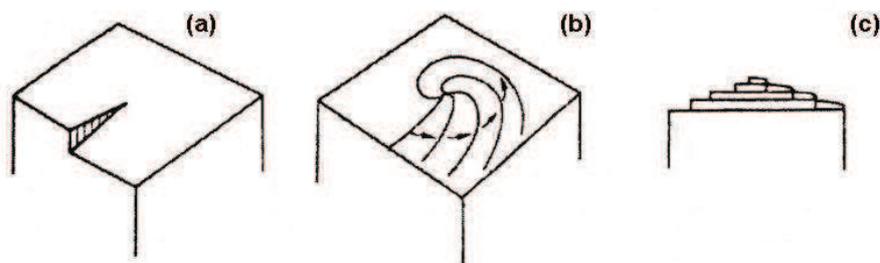


Figure 6.7 : Développement d'une face par croissance en spirale selon le modèle BCF d'après [Mullin, 1993].

La théorie cinétique BCF établit une relation entre la courbe de la spirale, le nombre de tours effectués par la spirale et la sursaturation. L'expression (6.14) de la vitesse de croissance notée G_{BCF} et découlant de cette relation est fonction de la sursaturation relative σ et de deux paramètres A_{BCF} et B_{BCF} dépendant de la température.

$$G_{BCF} = A_{BCF} \sigma^2 \tanh\left(\frac{B_{BCF}}{\sigma}\right) \quad (6.14)$$

Cependant, ces paramètres étant très difficiles d'accès expérimentalement, on préfère décrire le comportement de la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation comme une grandeur qui, de parabolique à faible sursaturation (mécanisme en spirale), va s'orienter vers un comportement linéaire à sursaturation élevée (mécanisme avec germination de surface).

VI.1.2.b Modèle de germination et étalement

Le modèle de germination et étalement (*Birth and Spread*) ou de *croissance polynucléaire* décrit la croissance via la formation de plusieurs germes de surface qui s'étaient jusqu'à recouvrir totalement la surface. Il relie la vitesse de croissance à la sursaturation selon l'expression (6.15) où A_1 et A_2 sont des constantes exprimées en fonction de la tension interfaciale et de la température.

$$G_{B+S} = A_{B+S} \sigma^{5/6} \exp\left(\frac{B_{B+S}}{\sigma}\right) \quad (6.15)$$

VI.1.2.c Théorie de diffusion-réaction

[Garside, 1971] propose d'introduire la notion d'efficacité sous la forme d'un facteur dans le formalisme cinétique en vue d'estimer les vitesses de croissances. Ce facteur permet d'exprimer les cinétiques à déterminer sous la forme de loi phénoménologiques de transfert de matière [Garside et al, 1976]. Le modèle va ainsi représenter la diffusion du soluté et son intégration au réseau cristallin comme étant l'association sérielle de deux résistances au transfert de matière selon le *modèle du film* de [Nyvlt, 1971].

La *figure 6.8* représente de manière schématique le profil de concentration autour du cristal induit par les deux résistances au transfert de matière selon ce modèle.

Le transfert par diffusion dans le film de solution en écoulement laminaire le long du cristal suit la loi de *Fick* :

$$\Phi_d = -D_{AB} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6.16)$$

En supposant ce film suffisamment mince pour que le gradient de concentration qui y règne soit linéaire, on obtient la relation (6.17) par intégration de (6.16).

$$\Phi_d = \frac{D_{AB}}{\delta_d} (C - C_i) = k_d (C - C_i) \quad (6.17)$$

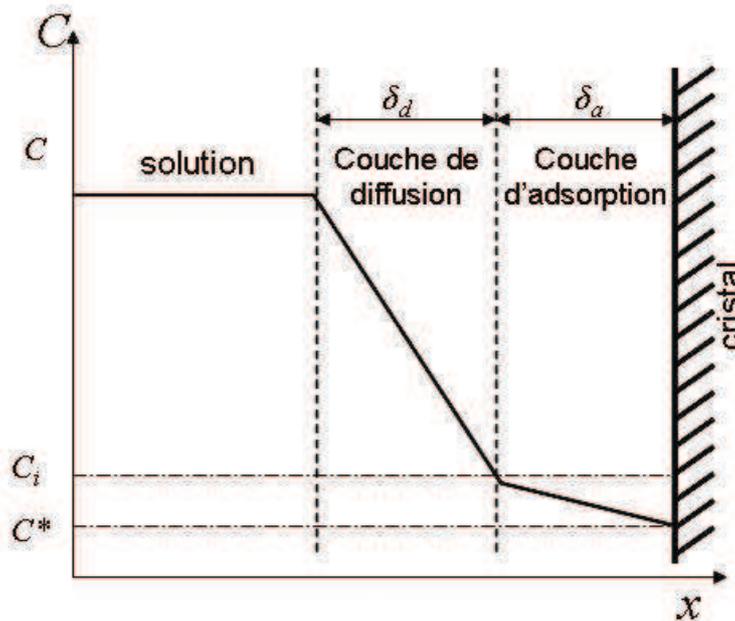


Figure 6.8 : Evolution du profil de concentration en soluté selon la théorie de diffusion-réaction.

Le calcul du coefficient de transfert de matière k_d est analogue à celui utilisé en *section V.3.2.a* utilisant les relations (4.53) à (4.57) entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Schmidt et de Reynolds ainsi que la relation (4.58) permettant d'exprimer la puissance dissipée par le dispositif d'agitation.

En supposant que l'intégration des molécules de soluté au sein du réseau cristallin soit une réaction d'ordre j (où j est compris entre 1 et 2 selon [Nyvlt, 1971]), on peut exprimer la densité de flux d'intégration selon la relation (6.18).

$$\Phi_a = k_a (C_i - C^*)^j \quad (6.18)$$

En régime permanent, il n'y a pas d'accumulation de matière dans la couche de diffusion ou la couche d'intégration. En supposant les surfaces d'échange à l'interface et dans la couche limite égales, il devient possible d'établir la conservation des flux de matière via l'égalité :

$$\Phi = \Phi_d = \Phi_a \quad (6.19)$$

Il n'est pas possible d'accéder à la concentration en soluté à l'interface séparant les couches d'adsorption et de diffusion. Est alors introduit un facteur d'efficacité η calculé en faisant le rapport entre la quantité de matière effectivement transférée (J) et la quantité de matière maximale transférable (J_{max}). La limitation diffusionnelle est ici négligée et l'on obtient finalement la relation :

$$\eta = \frac{\Phi}{\Phi_{max}} = \frac{\Phi}{k_d (C - C^*)} \quad (6.20)$$

Ce facteur prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Une valeur proche de l'unité suggère une croissance limitée par l'intégration des molécules de soluté au réseau cristallin. Une valeur proche de 0 suggère plutôt une limitation diffusionnelle.

Il est possible de calculer ce paramètre en combinant les expressions (6.17) à (6.20). Sa valeur numérique est alors la solution de l'équation :

$$\left[\frac{k_a}{k_d} (C - C^*)^{j-1} \right] \eta + \eta^{1/j} - 1 = 0 \quad (6.21)$$

Ce modèle permet de calculer la vitesse à laquelle le soluté s'intègre au cristal. A partir de cette densité de flux global il devient alors possible de déterminer la vitesse linéaire de croissance G définie comme la variation temporelle de la dimension caractéristique L du cristal par la relation :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (6.22)$$

En considérant le cristal comme un objet de surface S_C et de volume V_C satisfaisant aux égalités respectives (6.23) et (6.24), l'expression de la vitesse linéaire peut alors prendre la forme de l'expression (6.25).

$$S_C = \varphi_S L^2 \quad (6.23)$$

$$V_C = \varphi_V L^3 \quad (6.24)$$

$$G = \frac{M_s \varphi_S}{3 \rho_s \varphi_V} \eta k_d (C - C^*)^j \quad (6.25)$$

VI.2 Modélisation de la précipitation en solution par bilan de population et identification paramétrique

VI.2.1 Bilans

La modélisation du processus de précipitation dans un réacteur de cristallisation est basée sur trois bilans : le bilan de matière, le bilan de population et le bilan d'énergie. Le bilan énergétique n'est pas discuté dans cette section du fait de l'absence de données calorimétriques et de la petitesse des enthalpies de réaction.

VI.2.1.a Bilan matière

Le bilan matière a pour objectif de prédire l'évolution de la répartition des espèces chimiques entre solide et solution. Il permet ainsi de connaître à tout instant la concentration résiduelle en solutés de sorte que la sursaturation gouvernant les processus de germination et de croissance soit connue elle aussi à tout instant.

Dans le cas d'un réacteur ouvert, le bilan matière est défini par la relation :

$$f_{in}(t)C_{in}(t) - f_{out}(t)C_{out}(t) = \frac{d[V(t)C(t) + V_T(t)C_s(t)]}{dt} \quad (6.26)$$

Le volume de solution y est défini par la relation :

$$V(t) = V(0) + \int_0^t f_{in}(t) dt \quad (6.27)$$

Le volume de suspension y est pour sa part défini par la relation :

$$V_T(t) = \frac{V(t)}{\left(1 - \frac{M_s}{\rho_s}\right) C_s(t)} \quad (6.28)$$

La concentration en solide y est définie par l'expression :

$$C_s(t) = \varphi_v \frac{\rho_s}{M_s} \int_L \psi(L, t) L^3 dL \quad (6.29)$$

VI.2.1.b Bilan de population

Le bilan de population permet de prédire la distribution granulométrique des cristaux formés au cours du processus de cristallisation/précipitation.

Il tient compte des lois de nucléation et de croissance. Il doit aussi prendre en compte d'autres processus élémentaires comme l'agglomération, la brisure et la dissolution s'ils existent.

Représentation d'une population de cristaux

Une population de cristaux peut être caractérisée par sa granulométrie ou distribution de taille. En pratique les tailles sont mesurées dans des intervalles de taille (ou *classe de taille*) au sein desquelles les propriétés des particules sont supposées constantes.

Formulation continue

La population est segmentée en une infinité de classes de largeur dL . La quantité de cristaux par unité de longueur est alors appelée *densité de population*, notée $\psi(L)$

et définie de sorte que le nombre de particules dont la taille est comprise entre L et $L + dL$ vaille $\psi(L)dL$.

Le nombre total de cristaux de la population est alors défini par la relation :

$$N_T = \int_0^{\infty} \psi(L)dL \quad (6.30)$$

Formulation discrète

La population est segmentée en n classes de taille définies chacune par sa taille moyenne selon (6.31) et par sa largeur selon (6.32).

$$\bar{L}_i = \frac{L_i + L_{i-1}}{2} \quad (6.31)$$

$$\Delta L_i = L_i - L_{i-1} \quad (6.32)$$

Bilan de population sur une classe d'épaisseur dL pendant un temps dt

Le bilan de population sur une classe de taille d'épaisseur dL consiste à quantifier le nombre de cristaux qui entrent, sortent ou s'accumulent dans cette classe par l'un des processus suivants :

- Alimentation du réacteur en suspension (seulement le terme d'entrée) ;
- Soutirage de suspension du réacteur (seulement le terme de sortie) ;
- Croissance cristalline ;
- Agglomération des cristaux ;
- Brisure (ou attrition) des cristaux.

La formulation généralement adoptée pour définir l'évolution de la population d'une classe de taille d'épaisseur dL pendant un temps dt est la relation (6.33) munie de la condition limite (6.34).

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial[\psi G]}{\partial L} = \frac{[f_{in}\psi_{in} - f_{out}\psi_{out}]}{V_T} + R_A - R_B \quad (6.33)$$

$$\psi(L^*, t) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \quad (6.34)$$

Cette condition est définie relativement à la taille de germe critique L^* pour laquelle la densité de population ψ est définie par la relation (6.35).

$$\psi(L^*, t) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} \Big|_{L^*} = \frac{dN}{dL} \Big|_{L^*} \quad (6.35)$$

En faisant apparaître le temps dans la relation (6.35) celle-ci devient :

$$\psi(L^*, t) = \frac{dN}{dL} \Big|_{L^*} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{dt}{dL} \Big|_{L^*} = R_N(t) \times \frac{1}{G(L^*, t)} \quad (6.36)$$

Si la vitesse de croissance est indépendante de la taille du cristal, la condition limite (6.34) est vérifiée.

En négligeant les termes relatifs aux phénomènes d'agglomération et de brisure, l'expression (6.33) devient :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial[\psi G]}{\partial L} = \frac{[f_{in}\psi_{in} - f_{out}\psi_{out}]}{V_T} \quad (6.37)$$

Dans le cas d'un réacteur fermé, le bilan de population se ramène à :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial[\psi G]}{\partial L} = 0 \quad (6.38)$$

En supposant la vitesse de croissance indépendante de la taille des cristaux, l'expression du bilan de population dans le cas d'un réacteur fermé où sont négligés les phénomènes d'agglomération et de brisure des cristaux s'écrit finalement :

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial L} = 0 \\ \psi(L^*, t) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \end{cases} \quad (6.39)$$

VI.2.1.c Résolution du bilan de population

De manière générale, la complexité des systèmes faisant apparaître un processus de cristallisation ou de précipitation ne permet pas de proposer une solution analytique au bilan de population et nécessite le développement de techniques analytiques approchées (méthode des moments, méthode des résidus pondérés, méthode de collocation orthogonale...) ou numériques (méthode aux différences finies explicite, implicite ou de *Crank-Nicholson*, méthode aux éléments finis, méthode des classes...); les méthodes les plus couramment utilisées étant la méthode des moments et la méthode des classes.

Méthode des moments

Cette méthode s'appuie sur la relation (6.40) entre la densité de population et ses moments d'ordre j . Les 4 premiers moments suffisent en général pour caractériser la densité de population par comparaison avec les résultats expérimentaux du fait de la relation de proportionnalité qui les lie à diverses grandeurs physiques caractéristiques de la population cristalline (voir *tableau 6.2*).

$$M_j = \int_L \psi(L, t) L^j dL \quad (6.40)$$

Le principe de la méthode consiste à substituer $n+1$ équations contenant les moments d'ordre j ($0 < j < n$) à l'intégrale des deux membres de la relation (6.38).

Le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$(\Sigma) \left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_j(t)}{dt} = jG(t)M_{j-1}(t) \\ \frac{dM_0(t)}{dt} = R_N(t) \end{array} \right. \quad (6.41)$$

Ce système, associé à un bilan matière permettant d'évaluer la sursaturation à tout instant et connaissant la distribution de taille initiale, conduit aux moments d'ordre j ($0 < j < 3$) et permet la résolution du bilan matière.

Moment d'ordre...	proportionnel...
0	au nombre total de cristaux
1	à la taille moyenne des cristaux
2	à la surface totale des cristaux
3	à la masse totale des cristaux

Tableau 6.2 : relations entre les moments de la densité de population et les grandeurs caractéristiques de la population.

Méthode des classes

La méthode des classes s'appuie sur une représentation discrète de la distribution en tailles. Le domaine spatial L est ainsi discrétisé en n longueurs $\{L_0, \dots, L_i, \dots, L_{n-1}\}$ dont la première longueur L_0 est supposée représenter la taille des germes de sorte que $L_0=L^*$ et la dernière longueur L_{n-1} est la taille maximale des cristaux de sorte que $L_{n-1}=L^{max}$. Ces n longueurs définissent $n-1$ classes $\{C_1, \dots, C_i, \dots, C_n\}$ de taille caractéristique et de largeur fixes, constantes et respectivement définies par les expressions (6.31) et (6.32).

Cette méthode nécessite en outre l'introduction de la fonction $N(L,t)$ représentant le nombre de cristaux dont la taille est inférieure ou égale à L et définie par la relation :

$$\frac{\partial N(L,t)}{\partial L} = \psi(L,t) \quad (6.42)$$

Cette fonction permet de définir le nombre de cristaux peuplant la classe i selon :

$$N_i(t) = \int_{L_{i-1}}^{L_i} \psi(L,t) dL \quad (6.43)$$

Le bilan de population prend alors la forme (6.44) après combinaison des relations (6.39) et (6.43).

$$\begin{cases} \frac{\partial N(L,t)}{\partial t} + \int_{L^*}^{L^{max}} G(t) \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} dL = 0 \\ \psi(L^*,t) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \end{cases} \quad (6.44)$$

(6.44) est alors décomposée en un système de n équation différentielles ordinaires dont chacune représente le bilan de population (6.45) appliqué à la $i^{\text{ème}}$ classe.

$$\frac{dN_i(t)}{dt} + f_i(t) = r_N \quad (6.45)$$

Ce bilan fait apparaître le nombre de cristaux créés par germination et le flux net de cristaux entrant et sortant de la classe de taille i définis respectivement par les relations (6.46) et (6.47).

$$r_N = \begin{cases} \int_{L^*}^{L^*+dL} R_N(t) dL, \forall i=1 \\ 0, \forall i \neq 1 \end{cases} \quad (6.46)$$

$$f_i(t) = f_i^O(t) - f_i^I(t) \quad (6.47)$$

Les flux nets d'entrée et de sortie des cristaux dans la $i^{\text{ème}}$ classe sont respectivement exprimés selon les relations (6.48) et (6.49).

$$f_i^I(t) = G(t)[a_{i-1}N_{i-1}(t) + b_{i-1}N_i(t)] \quad (6.48)$$

$$f_i^O(t) = G(t)[a_iN_i(t) + b_iN_{i+1}(t)] \quad (6.49)$$

Les coefficients a_i et b_i sont pour leur part exprimés selon (6.50) et (6.51).

$$a_i = \frac{\Delta L_{i+1}}{\Delta L_i(\Delta L_{i+1} + \Delta L_i)} \quad (6.50)$$

$$b_i = \frac{\Delta L_i}{\Delta L_{i+1}(\Delta L_{i+1} + \Delta L_i)} \quad (6.51)$$

(6.48) et (6.49) sont valides pour $2 < i < n-1$. Les conditions aux limites concernant les première et dernière classes sont représentées respectivement par les relations (6.52) et (6.53).

$$f_1^I(t) = 0 \quad (6.52)$$

$$f_n^o(t) = 0 \quad (6.53)$$

Le système constitué des i équations aux dérivées ordinaires définies par (6.45), associé à un bilan matière nécessaire à l'évaluation de la sursaturation, permet la résolution du bilan matière.

Méthode des caractéristiques

Pour une équation aux dérivées partielles du premier ordre, la méthode des caractéristiques consiste à déterminer des courbes appelées *lignes caractéristiques*, (ou *caractéristiques*) le long desquelles l'EDP se réduit à une simple équation différentielle ordinaire. La résolution de l'EDO le long d'une caractéristique permettant de retrouver la solution du problème original.

Cette méthode nécessite de définir le paramètre s tel que la densité de population s'écrive selon (6.54) et sa différentielle totale par rapport à s selon (6.55).

$$\psi(L, t) = \psi(L(s), t(s)) \quad (6.54)$$

$$\frac{d\psi}{ds} = \frac{dt}{ds} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{dL}{ds} \frac{\partial \psi}{\partial L} \quad (6.55)$$

En identifiant (6.55) avec le bilan de population (6.39), l'équation aux dérivées partielles se ramène au système d'équations différentielles ordinaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dt}{ds} = 1 \\ \frac{dL}{ds} = G(t) \\ \frac{d\psi}{ds} = 0 \\ \frac{d\psi(0, t)}{ds} = \frac{R_N(t)}{G(t)} \end{array} \right. \quad (6.56)$$

En posant $t(0) = 0$, la première EDO aboutit à l'équivalence entre le paramètre caractéristique et le temps. Le paramètre s est ainsi renommé temps caractéristique et noté t_c .

La deuxième EDO permet d'écrire :

$$L(t) = \int_c^t G(t) dt \quad (6.57)$$

La troisième EDO permet quant à elle d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{d\psi(t)}{dt} = 0 \\ \frac{d\psi(t_c)}{dt} = R_N \end{cases} \quad (6.58)$$

Ce formalisme s'appuie sur l'équivalence entre l'intégration de la fonction psi en taille de cristal à un temps donné et son intégration en temps caractéristique pour une taille donnée.

Le bilan est ainsi discrétisé en n temps caractéristiques $\{t_c^1, \dots, t_c^i, \dots, t_c^n\}$ définissant chacun l'apparition d'une nouvelle génération dont la densité de population et la taille sont respectivement définis par les relations (6.59) et (6.60) [Févoite et Févoite, 2010].

$$\begin{cases} \psi_i(t_c^i) = \int_{t_c^{i-1}}^{t_c^i} R_N(t_c) dt \\ \frac{d\psi_i(t)}{dt} = 0 \end{cases} \quad (6.59)$$

$$\begin{cases} L_i(t_c^i) = 0 \\ L_i(t) = G(t) dt \end{cases} \quad (6.60)$$

VI.2.2 Identification paramétrique

Les cinétiques utilisées dans la résolution du bilan de population font intervenir un nombre important de paramètres qui ne sont pas connus à priori. L'objectif de l'identification paramétrique est de déterminer un jeu de paramètres cinétiques permettant de reproduire le plus fidèlement possible les différents mécanismes mis en jeu.

Pour ce faire est utilisée une méthode d'optimisation paramétrique consistant à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales (ou sorties expérimentales S_E) et les valeurs simulées (ou sorties modèle S_M) en optimisant les paramètres cinétiques. Cette méthode repose sur la minimisation par un algorithme d'identification [Culioli, 1994], [Walter et Pronzato, 1994] d'une fonction *critère* représentant l'écart entre la simulation et l'expérience, et sensible à la variation des paramètres cinétiques stockés dans un vecteur P . Le problème peut être représenté par la *figure 6.9*.

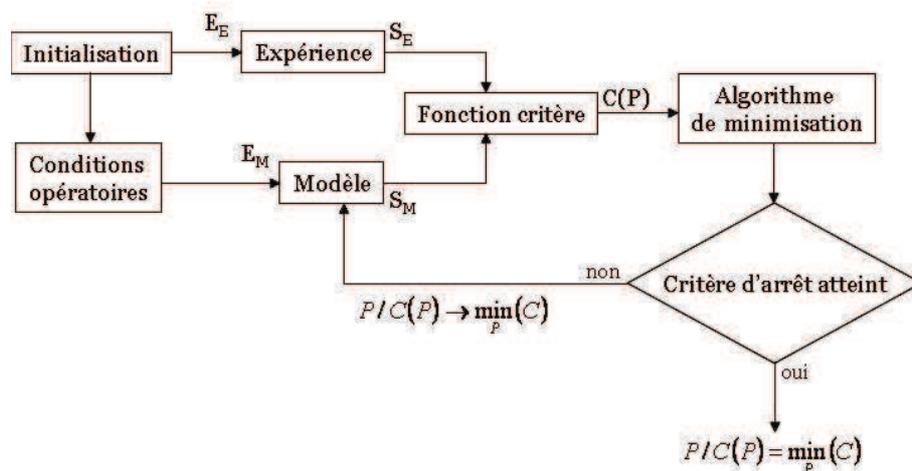


Figure 6.9 : schéma de principe de l'algorithme d'identification paramétrique.

Les deux parties fondamentales de l'identification paramétrique résident dans l'écriture de la fonction critère et dans le choix de l'algorithme d'identification.

VI.2.2.a Fonction critère

La fonction critère, notée C , est la somme des écarts élevés au carré entre les sorties du modèle et les sorties expérimentales exprimée selon :

$$C(P) = \sum_{i=1}^N (S_M(i) - S_E(i))^2 \quad (6.61)$$

Il est donc nécessaire que les variables utilisées soient accessibles expérimentalement. Dans le cadre de cette étude, elles sont au nombre de trois :

- la concentration en calcium ;
- la concentration en sulfate ;
- la distribution granulométrique.

Il y a ainsi trois contributions susceptibles d'intervenir dans la fonction critère :

$$errC_{Ca}(P) = \sum_{i=1}^{N_C} (C_M(Ca)_i - C_E(Ca)_i)^2 \quad (6.62)$$

$$errC_{SO_4}(P) = \sum_{i=1}^{N_C} (C_M(SO_4)_i - C_E(SO_4)_i)^2 \quad (6.63)$$

$$errx(P) = \sum_{j=1}^{N_D} \sum_{k=1}^{N_{Cl}} (x_{M_k} - x_{E_k})^2 \quad (6.64)$$

Le poids de chacune des deux variables dans la fonction critère n'est pas identique car le nombre de mesures expérimentales pour les concentrations en calcium et en sulfate (N_C) et le nombre de mesures expérimentales pour les distributions granulométriques (N_D) sont différents.

Par ailleurs, l'ordre de grandeur des différentes données varie et il est ainsi nécessaire de pondérer la contribution de chacune des données de façon à ce que chacune d'entre elle soit représentée de façon équilibrée dans la fonction critère.

Cette pondération est effectuée arbitrairement après analyse du poids respectif de chacun des termes de la fonction critère. Il s'agit d'appliquer à chacune des contributions un facteur de pondération, noté λ , tel que :

$$\lambda_C \cdot errC(P) \approx \lambda_x \cdot errx(P) \quad (6.65)$$

La fonction critère s'écrit alors :

$$C(P) = \lambda_C (errC_{Ca}(P) + errC_{SO_4}(P)) + \lambda_x \cdot errx(P) \quad (6.66)$$

Les concentrations en calcium et en sulfate étant toutes deux obtenues à partir des mêmes prélèvements, les tailles des vecteurs de concentration en calcium et en sulfate sont bien entendu identiques et égales à N_C .

En ce qui concerne la distribution en nombre des particules, une modification de la sortie du modèle est nécessaire car le modèle résout une équation aux dérivées partielles par rapport à la fonction densité de population en nombre tandis que les mesures effectuées donnent une distribution en taille des particules. La distribution en taille des particules à l'instant t est calculée à partir de la fonction densité de population :

$$x_{M_k}(t) = \frac{\int_{\Omega} \psi(L, t) L^3 dL}{\int_{\Omega} \psi(L, t) L^3 dL} \quad (6.67)$$

VI.2.2.b Algorithme d'identification

Les algorithmes d'identification ont tous le même objectif : chercher le ou les paramètres minimisant une fonction critère dans l'espace paramétrique. La *figure 6.10* illustre l'évolution de la fonction critère en fonction du paramètre P où peuvent être observés des minima locaux et un seul minimum global. L'objectif de l'algorithme est de déterminer la valeur de P permettant d'accéder à ce minimum global c'est-à-dire la valeur de P pour laquelle la fonction critère est minimale.

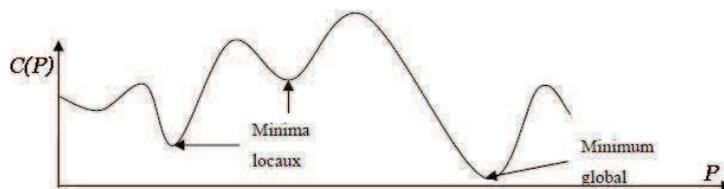


Figure 6.10 : évolution de la fonction critère en fonction du paramètre p .

L'algorithme de Levenberg-Marquardt a été utilisé. Il combine les méthodes itératives du gradient et du hessien de façon à accélérer la convergence vers le point recherché. En effet, la méthode du gradient permet de diminuer rapidement la valeur du critère lorsque le point initial est loin du point recherché tandis que la méthode du hessien assure une convergence très rapide si le critère est près du minimum [Tayakout, 2002]. Toutefois, compte tenu du grand nombre de paramètres et de l'interaction entre les mécanismes, il n'est pas possible d'affirmer que le jeu de paramètres obtenus corresponde à l'obtention d'un minimum global ou local.

L'optimisation paramétrique est menée en utilisant la fonction *lsqnonlin* disponible dans la « *Toolbox Optimization* » de *Matlab*. Elle nécessite un jeu de paramètres initial ainsi qu'un test de convergence. Le test de convergence s'effectue sur la variation de la valeur des paramètres d'une itération à la suivante. Si cette variation est inférieure à une valeur fixée arbitrairement, le jeu de paramètres est conservé, il s'agit du jeu de paramètres optimisé et l'identification est terminée. L'optimisation peut aussi être interrompue si la solution diverge et/ ou que le nombre d'itérations dépasse le nombre maximum autorisé d'itérations.

Le paramétrage de la fonction d'optimisation *lsqnonlin* relativement aux critères d'arrêt et de convergence est défini dans le *tableau 6.3*.

Paramètre	valeur/réglage
nombre maximum d'itérations	400
nombre maximum d'évaluations de la fonction objectif	100 fois le nombre de variables
variation minimale sur P	1.10^{-6}
variation minimale sur $C(P)$	1.10^{-6}

Tableau 6.3 : paramétrage de l'algorithme d'optimisation lsqnonlin.

VI.3 Simulation de la précipitation du gypse

La précipitation du gypse en solution est simulée en s'appuyant sur une résolution de bilan de population par la méthode des caractéristiques présentée en *section VI.2.1.c*. Cette méthode a été choisie de préférence aux autres méthodes présentées dans cette section pour sa rapidité et sa simplicité d'exécution.

VI.3.1 Paramétrage de la simulation

VI.3.1.a Modélisation de la sursaturation

La sursaturation est calculée à partir des activités des ions calcium et sulfate selon la relation (6.68). L'activité de l'eau est prise égale à 1 afin de simplifier le calcul.

$$S = \left(\frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{Ks_{gypse}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.68)$$

L'activité des ions sulfate est déterminée à partir de l'expression de la constante de seconde acidité de l'acide sulfurique :

$$a_{SO_4^{2-}} = Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-}) \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} \quad (6.69)$$

Au premier ordre, les protons et les ions bisulfate sont majoritaires jusqu'en fin de mélange de sorte que la neutralité électrique en solution s'écrit :

$$C_{HSO_4^-} \approx C_{H^+} \quad (6.70)$$

L'activité des ions sulfate est ainsi reformulée selon :

$$a_{SO_4^{2-}} \approx Ka(HSO_4^- / SO_4^{2-}) \quad (6.71)$$

L'activité des ions calcium est déterminée suivant (6.72) à partir de leur concentration et de leur coefficient d'activité.

$$a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} C_{Ca^{2+}} \quad (6.72)$$

Les concentrations en ions calcium et bisulfate sont calculées respectivement selon (6.73) et (6.74) à partir du volume de solution, de la quantité de gypse formée et des quantités de calcium et de soufre total présentes en solution.

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{n_{Ca^{2+}} - n_{gypse}}{V} \quad (6.73)$$

$$C_{S_T} = \frac{n_{S_T} - n_{gypse}}{V} \quad (6.74)$$

La quantité de calcium dans le réacteur est exprimée selon (6.75) comme une fonction de la quantité de calcite soutirée du réservoir et injectée dans le réacteur.

$$n_{Ca^{2+}}(t) = \frac{C_{calcite}^{Réservoir} f_{in} t}{M_{calcite}} \quad (6.75)$$

La quantité de gypse formée est exprimée selon (6.76) comme la somme des quantités formées par remplacement à partir des grains de calcite et par précipitation dans la solution. La quantité formée par remplacement est fonction de la fraction molaire de calcium transférée dans la couche de gypse enveloppant la calcite définie par l'expression (4.3) et de la quantité de calcium injectée dans le réacteur définie par la relation (6.75). La fraction molaire de calcium transféré dans la couche de gypse est indexée sur la teneur en soufre totale à partir des données expérimentales obtenues au *chapitre IV* afin de découpler les deux modèles. La quantité de gypse formée par précipitation en solution est le produit de la concentration en solide précipité et du volume total du mélange définis respectivement par les expressions (6.28) et (6.29).

$$n_{gypse}(t) = x_{gypse}(t) \frac{C_{calcite}^{Réservoir} f_{in} t}{M_{calcite}} + C_s(t) V_T(t) \quad (6.76)$$

Le volume de liquide est exprimé par la relation (6.77) en fonction du volume initial et du débit d'alimentation.

$$V(t) = V(0) + f_{in} t \quad (6.77)$$

Les valeurs du coefficient d'activité du calcium et du produit de solubilité du gypse ont été calculées via le logiciel ARXIM à différentes teneurs en soufre total sur laquelle elles sont indexées au cours de la simulation.

VI.3.1.b Lois cinétiques choisies

Le processus de formation du gypse à partir des solutés est ici décrit par deux lois :

- une loi de vitesse de germination primaire reflétant l'apparition des cristaux de gypse dans la solution (6.78) ;
- une loi de vitesse figurant le processus de croissance cristalline (6.79).

$$r_N^{bulk} = A_N^{bulk} \exp\left[-\frac{B_N^{bulk}}{(\ln S)^2}\right] \quad (6.78)$$

$$G(t) = k_g (S-1)^{n_g} \quad (6.79)$$

Les cinétiques choisies bien, qu'elles soient simplifiées, nécessitent la connaissance de quatre paramètres cinétiques afin de modéliser le processus. Il est clair que l'utilisation et l'estimation d'un tel nombre de paramètres peut poser la question du sens physique du modèle qui en résultera. Afin de réduire le nombre de paramètres – et en accord avec les données de la littérature [Genin *et al*, 2007], [Barbier *et al*, 2009] – l'exposant de la loi de croissance est fixé à une valeur de 2. Le vecteur P est alors défini par :

$$P = (A_N^{bulk}, B_N^{bulk}, k_g) \quad (6.80)$$

VI.3.3 Simulation de la précipitation du gypse

Les résultats expérimentaux obtenus au cours des précipitations en réacteur semi ouvert par mélange d'une suspension de calcite avec une solution d'acide sulfurique, sont utilisés afin d'identifier les paramètres cinétiques de croissance et de germination du gypse. Les tailles des cristaux de gypse précipités en solution obtenues par diffraction laser étant très différentes des tailles observées par microscopie électronique, les distributions étudiées sont réévaluées par analyse d'image. Les paramètres des lois de germination et de croissance sont déterminés par optimisation paramétriques puis les résultats de simulation sont confrontés aux résultats expérimentaux.

VI.3.3.a Evaluation des distributions granulométriques vraies des cristaux précipités

Dans le chapitre III, la confrontation des profils granulométriques du solide formé avec les images de microscopie électronique a fait apparaître une différence importante entre les tailles de cristaux mesurées par diffraction laser, de l'ordre d'une dizaine de micromètres, et les tailles de cristaux observées, dont la longueur est de l'ordre de la centaine de micromètres.

Cette différence, attendue du fait de l'important écart à la sphéricité des cristaux formés au sein de la solution, implique de réévaluer leur distribution granulométrique pour que cette caractéristique géométrique du solide puisse être comparable aux résultats de modélisation.

Cette réévaluation est effectuée par analyse des images de microscopie électronique de faible grossissement susceptible de fournir des échantillons de taille la plus élevée possible. La distribution granulométrique est ensuite reconstruite à partir de la moyenne μ et de l'écart-type σ des tailles mesurées sur les images de microscopie électronique en se basant sur l'hypothèse selon laquelle la distribution des tailles L de cristaux suit une loi log-normale définie par la relation (6.81) d'espérance μ_{ln} et de variance σ_{ln}^2 définies respectivement par les relations (6.82) et (6.83). Le mode de la distribution est défini par la relation (6.84).

$$f(L, \mu_{\ln}, \sigma_{\ln}) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln L - \mu_{\ln}}{\sigma_{\ln}}\right)^2\right]}{L\sigma_{\ln}\sqrt{2\pi}} \quad (6.81)$$

$$\mu_{\ln} = \ln \mu - \frac{1}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \right] \quad (6.82)$$

$$\sigma_{\ln}^2 = \ln \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \right] \quad (6.83)$$

$$\max [f(L, \mu_{\ln}, \sigma_{\ln})] = \exp(\mu_{\ln} - \sigma_{\ln}^2) \quad (6.84)$$

Les distributions en pourcentages volumiques obtenues sont présentées en *Annexe B* avec les données relatives à leur calcul et les facteurs de forme volumiques.

VI.3.3.b Optimisation paramétrique

Afin d'obtenir un jeu de paramètres le plus représentatif possible, l'identification paramétrique est menée simultanément sur les expériences effectuées à 40°C sans semences pour lesquelles la précipitation de gypse à partir de la solution a été mise en évidence (expériences A, E, G, H, I et J). La simulation tient compte de leurs profils de concentration en calcium et en sulfate ainsi que de la taille caractéristique associée à la classe modale de leur distribution granulométrique définie par (6.84).

Le vecteur P est redéfini selon (6.85) pour simplifier le calcul d'optimisation.

$$\begin{cases} P = (A'_N, B'_N, k'_g) \\ A'_N = \log(A_N^{bulk}) \\ B'_N = B_N^{bulk} \\ k'_g = -\log(k_g) \end{cases} \quad (6.85)$$

Sur la base d'essais préliminaires, le domaine de chaque paramètre est restreint aux bornes suivantes :

$$\begin{cases} A'_N \in [8;15] \\ B'_N \in [0,5;2,5] \\ k'_g \in [6;9] \end{cases}$$

Selon [Barbier et al, 2009] la nature non-linéaire du problème d'optimisation, impliquant l'existence potentielle de plusieurs minima locaux (parmi lesquels le minimum global), rend nécessaire une exploration de l'espace des paramètres la plus complète possible entre les bornes définies ci-dessus. Quatre valeurs initiales sont testées pour chaque paramètre de sorte que l'algorithme d'optimisation soit compilé avec 48 jeux distincts de valeurs initiales. Les résultats relatifs à chaque paramètre sont représentés sur les figures 6.11 à 6.13. Y sont notamment reportés pour chaque essai les valeurs initiale, finale et optimale du paramètre.

Les 48 simulations effectuées on abouti à 48 triplets de paramètres optimaux. Les triplets optimaux ont été sélectionnés selon la vérification simultanée des critères suivants :

$$\begin{cases} C(P') \leq 15 \\ A'_N \in [8;15] \\ B'_N \in [0,5;2,5] \\ k'_g \in [6;9] \end{cases}$$

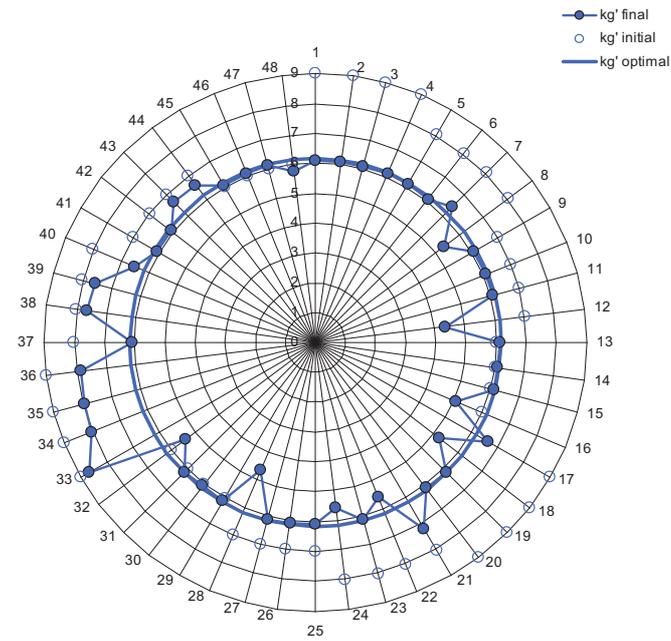


Figure 6.11 : exposants à la constante de vitesse de croissance cristalline obtenus au cours de l'optimisation paramétrique.

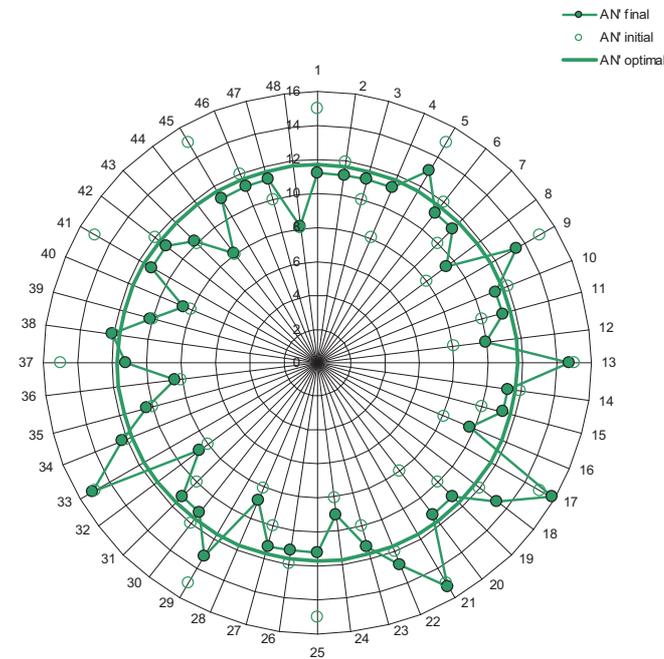


Figure 6.12 : Exposants au facteur préexponentiel de la fréquence de germination obtenus au cours de l'optimisation paramétrique.

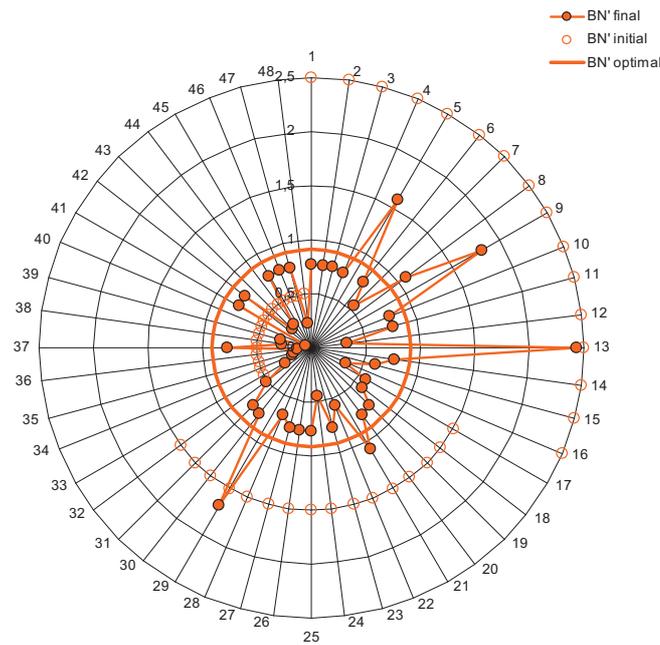


Figure 6.13 : facteurs exponentiels de la fréquence de germination obtenus au cours de l'optimisation paramétrique.

Les paramètres des triplets vérifiant simultanément les 4 critères de validation mentionnés plus haut ont ensuite été moyennés. Les cinétiques de croissance et de germination minimisant l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées obtenues sont :

$$r_N^{bulk} = 10^{11,55(\pm 0,89)} \exp\left[-\frac{0,91(\pm 0,42)}{(\ln S)^2}\right] \quad (6.86)$$

$$G(t) = 10^{-6,11(\pm 0,06)} (S-1)^2 \quad (6.87)$$

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009] sont exposées dans le tableau 6.4.

Auteurs	A_N^{bulk} (#.m ³ .s ⁻¹)	B_N^{bulk} (-)	k_g (m ⁴ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
[Genin et al, 2007]	3,98.10 ¹⁶	1,1	6,31.10 ⁻⁹
[Barbier et al, 2009]	10 ^{14,6}	2,6	10 ^{-8,5}

Tableau 6.4 : paramètres des lois cinétiques de germination et de croissance déterminées par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009].

L'évolution de la fréquence de germination et de la vitesse de croissance avec la sursaturation pour les trois jeux de paramètres est présentée en *figure 6.14*.

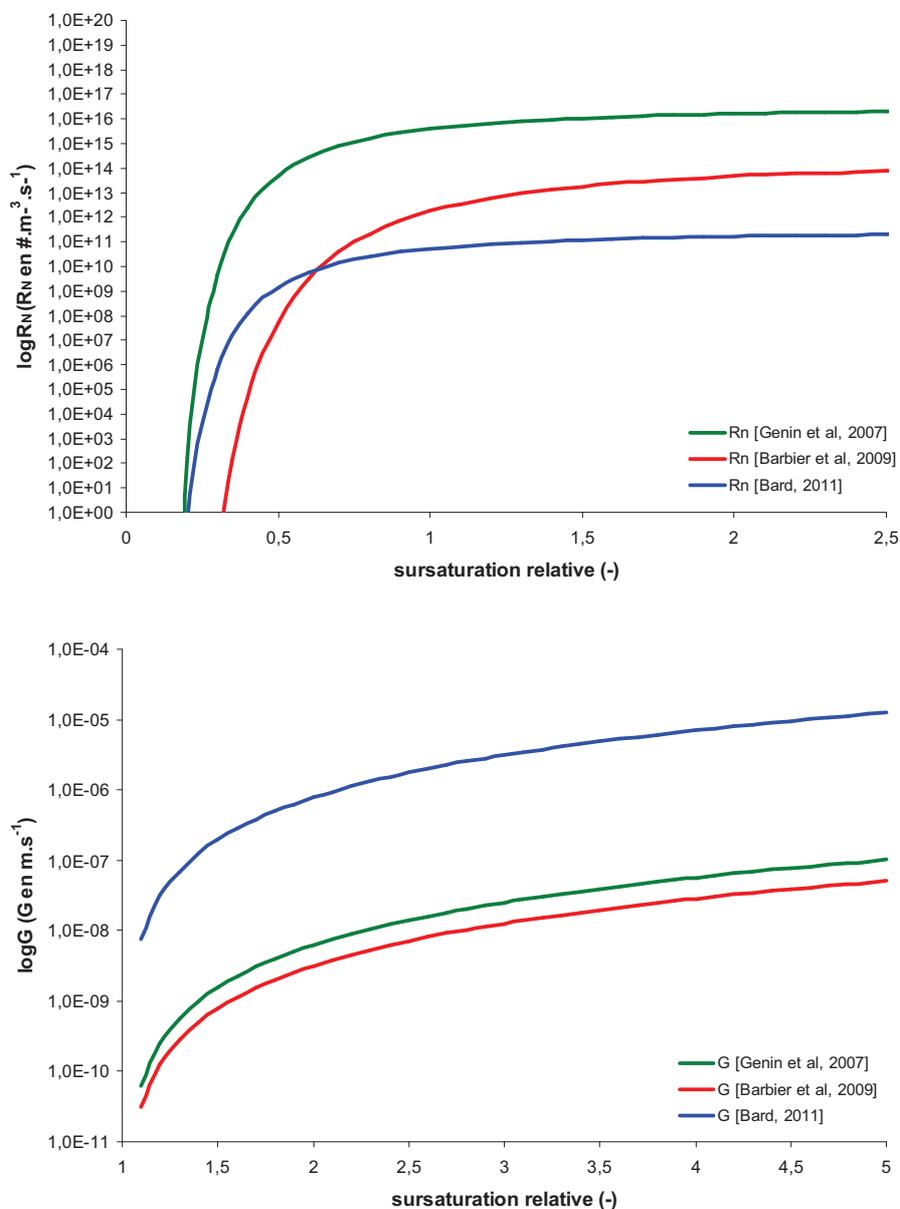


Figure 6.14 : Evolution de la fréquence de germination et de la vitesse de croissance des cristaux de gypse en fonction de la sursaturation relative. Grandeurs simulées : par [Genin et al, 2007] (vert), par [Barbier et al, 2009] (rouge), au cours de cette étude (bleu).

Les graphiques de la *figure 6.14* met en évidence que, dans la gamme de sursaturation rencontrée au cours de cette étude, la fréquence de germination est plus basse et la vitesse de croissance plus élevée que pour [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009].

Par ailleurs, les valeurs de paramètres cinétiques sont relativement différentes de celles obtenues par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009].

Les explications les plus plausibles pour expliquer de tels écarts relèvent pour la plupart des différences de protocole opératoire choisi pour le mélange :

- Températures ambiantes pour [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009] contre 40°C dans cette étude.
- Neutralisation par une suspension de chaux pour [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009] contre neutralisation par une suspension de calcite dans cette étude.
- Neutralisation en réacteur fermé pour [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009] contre neutralisation en réacteur semi-ouvert dans cette étude.

Une autre différence pouvant éventuellement expliquer les écarts observés entre les paramètres réside dans la méthode de résolution du bilan de population.

[Genin et al, 2007] s'appuient sur une résolution à l'aide du logiciel Fluent et [Barbier et al, 2009] s'appuient sur la méthode des moments standard proposée par [Randolph et Larson, 1971] tandis que la méthode des caractéristiques est utilisée dans cette étude.

L'explication la plus probable reste néanmoins la différence de protocole opératoire.

La température, plus élevée dans cette étude, peut justifier le fait que la constante de vitesse de croissance k_g ait une valeur plus élevée mais également que le paramètre B_N , représentatif de la barrière énergétique ΔG^* à franchir pour stabiliser les germes cristallins, ait une valeur plus basse.

La valeur plus faible du paramètre A_N , représentatif du nombre potentiel de cristaux pouvant se former en solution par unité de temps et de masse, peut pour sa part s'expliquer par le fait que la calcite est introduite graduellement dans le mélange et ne permet donc pas d'atteindre des valeurs élevées de sursaturation susceptibles de produire un « flash » de germination. Cette tendance serait d'ailleurs renforcée par la résistance au transfert du calcium vers la solution opposée par la couche de gypse formée via le processus de remplacement au niveau des particules de calcite, si le modèle de précipitation était couplé au modèle de conversion.

VI.3.3.c Comparaison entre expériences et simulations

Les *figures 6.15 à 6.20* illustrent la comparaison des résultats expérimentaux aux résultats simulés pour les expériences A, E, G, H, I et J. Cette comparaison s'effectue sur les profils de sursaturation relative ainsi que sur les distributions granulométriques exprimées en pourcentages volumiques.

Pour les expériences A, E, I et J les profils de sursaturation relative simulés ne correspondent pas parfaitement aux profils expérimentaux. Les écarts les plus importants sont rencontrés pour ces expériences au voisinage ou à partir du maximum de sursaturation. Si les ordres de grandeur de sursaturation relative sont globalement les mêmes pour des avancements de mélange où la sursaturation est maximale, les variations y sont plus marquées au niveau des profils simulés. La correspondance entre les profils simulés et expérimentaux est toutefois très satisfaisante pour les expériences G et H.

En ce qui concerne les distributions granulométriques, les distributions simulées ne correspondent pas non plus parfaitement aux distributions expérimentales. Les ordres de grandeur des tailles de cristaux sont cependant similaires et les distributions simulées sont monomodales à l'instar des distributions expérimentales.

Sur la base d'un rapprochement entre profils de sursaturation et distributions granulométriques, il est intéressant de noter qu'une sursaturation maximale simulée significativement plus élevée que la sursaturation maximale expérimentale conduit à une distribution granulométrique simulée plus resserrée autour de sa classe modale que la distribution expérimentale.

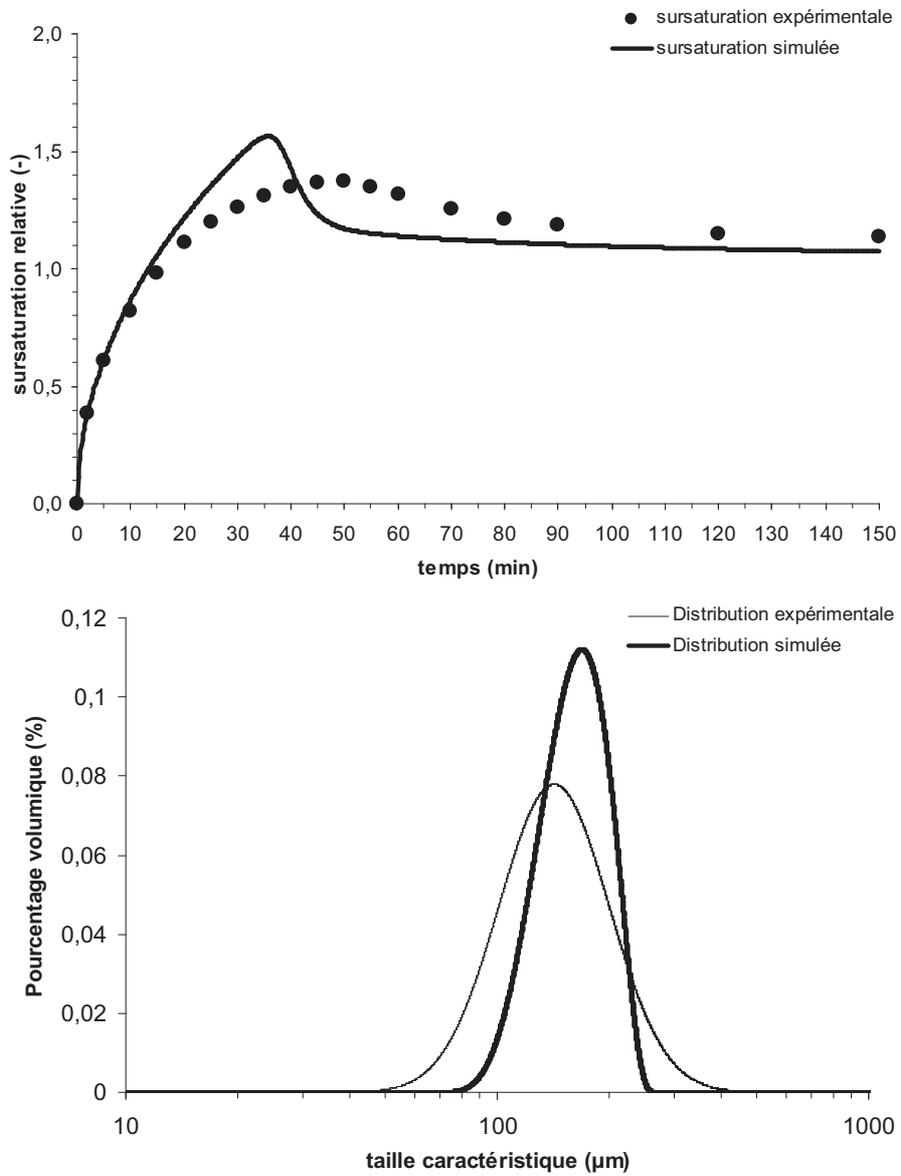


Figure 6.15 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience A.

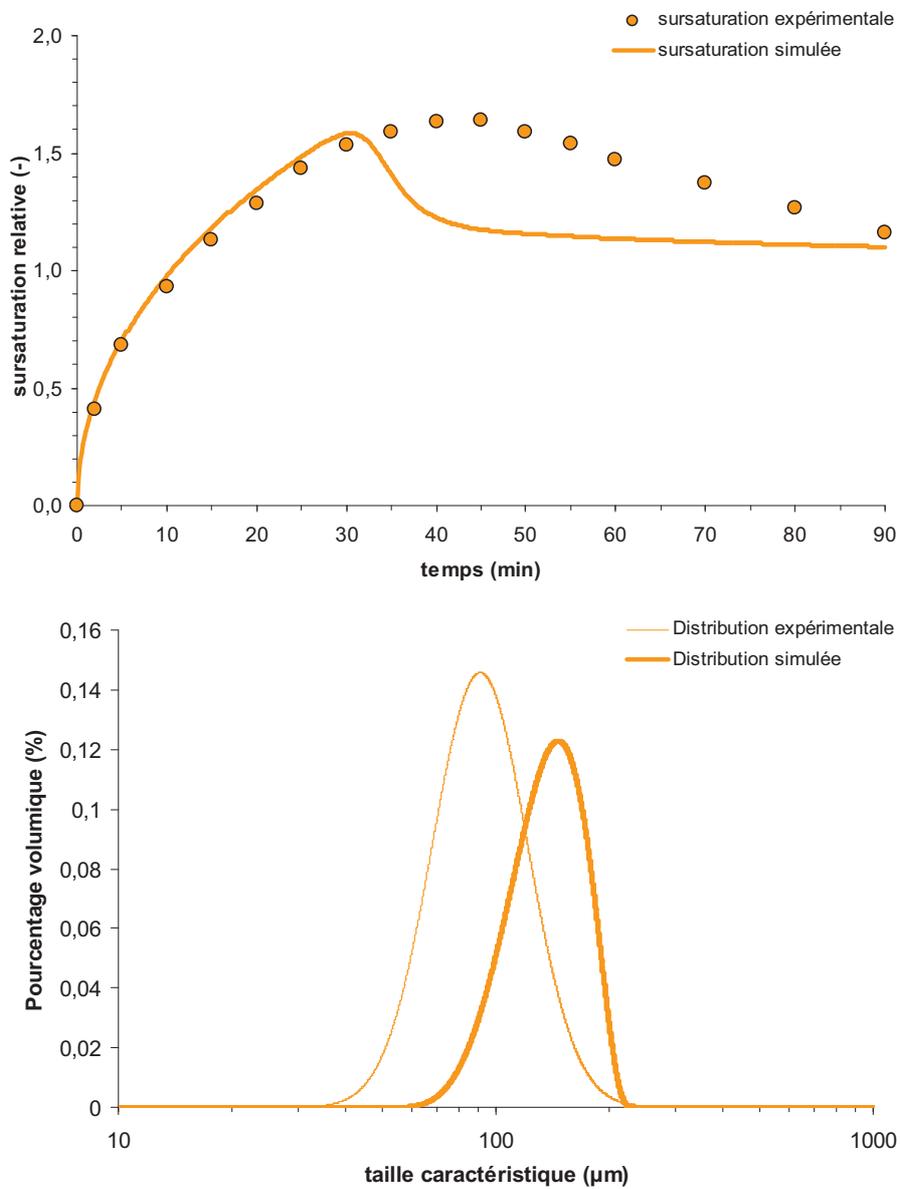


Figure 6.16 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience E.

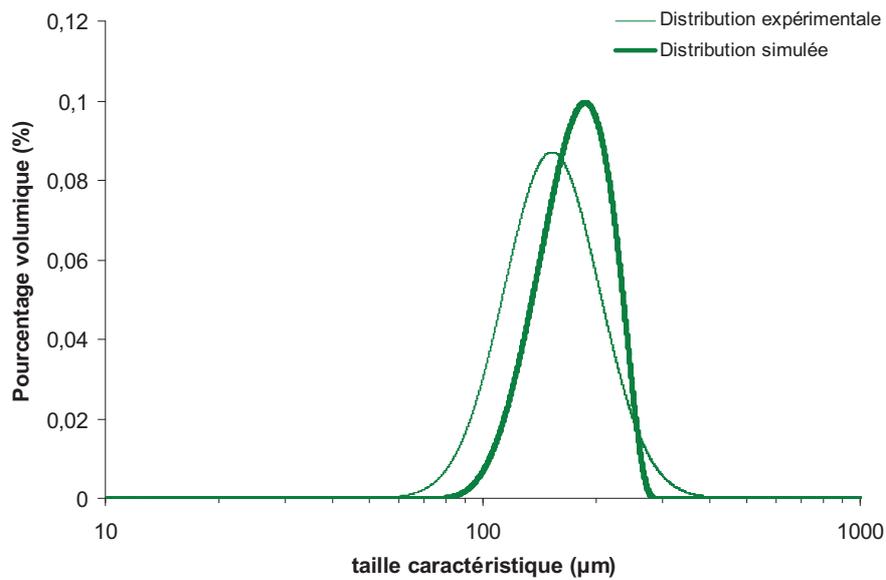
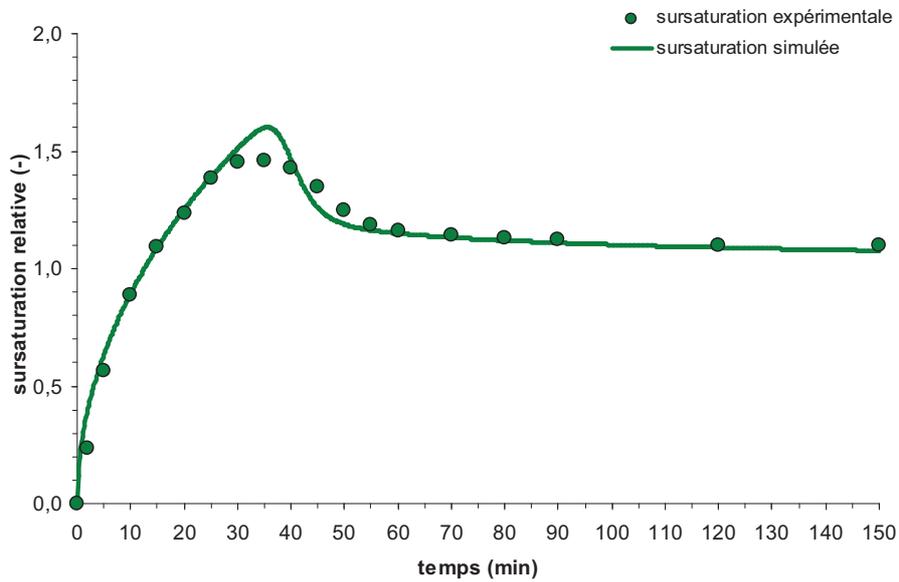


Figure 6.17 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience G.

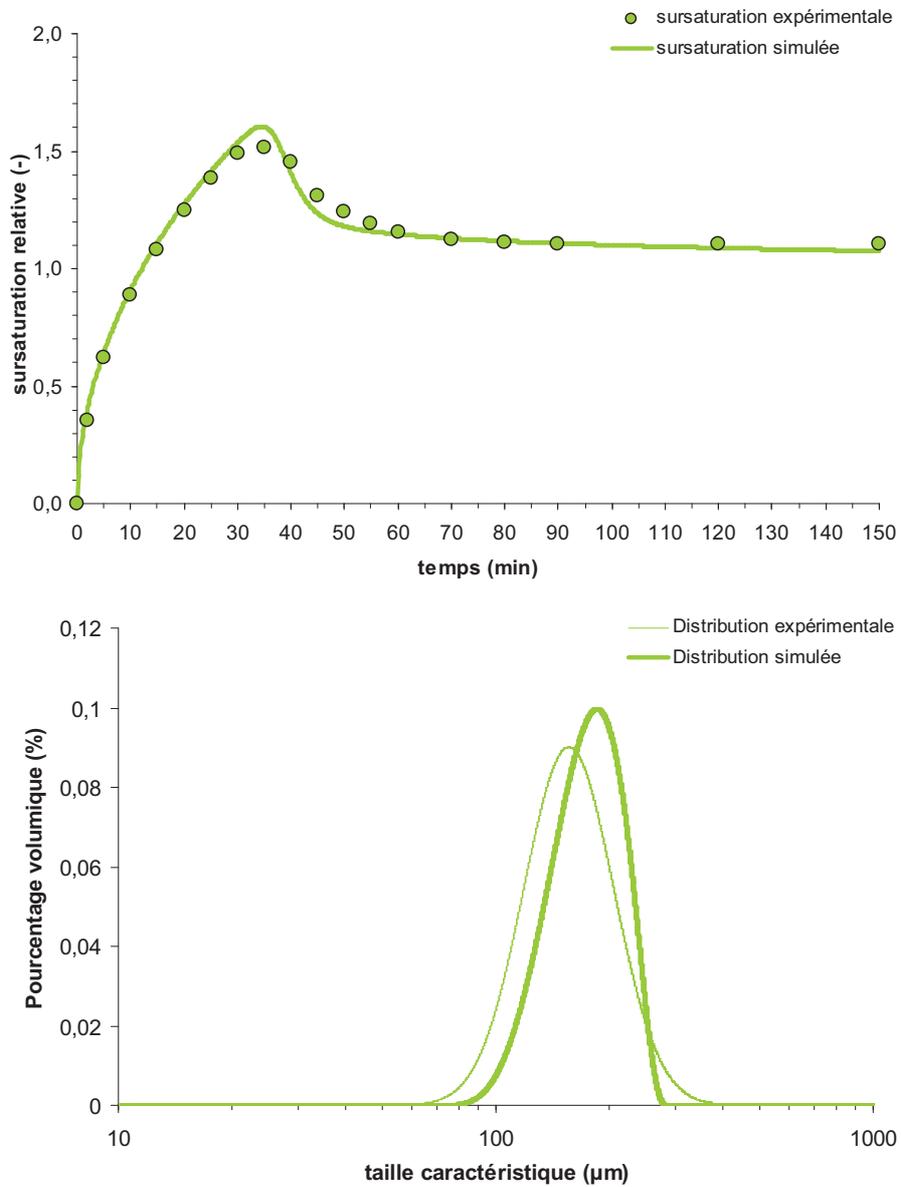


Figure 6.18 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience H.

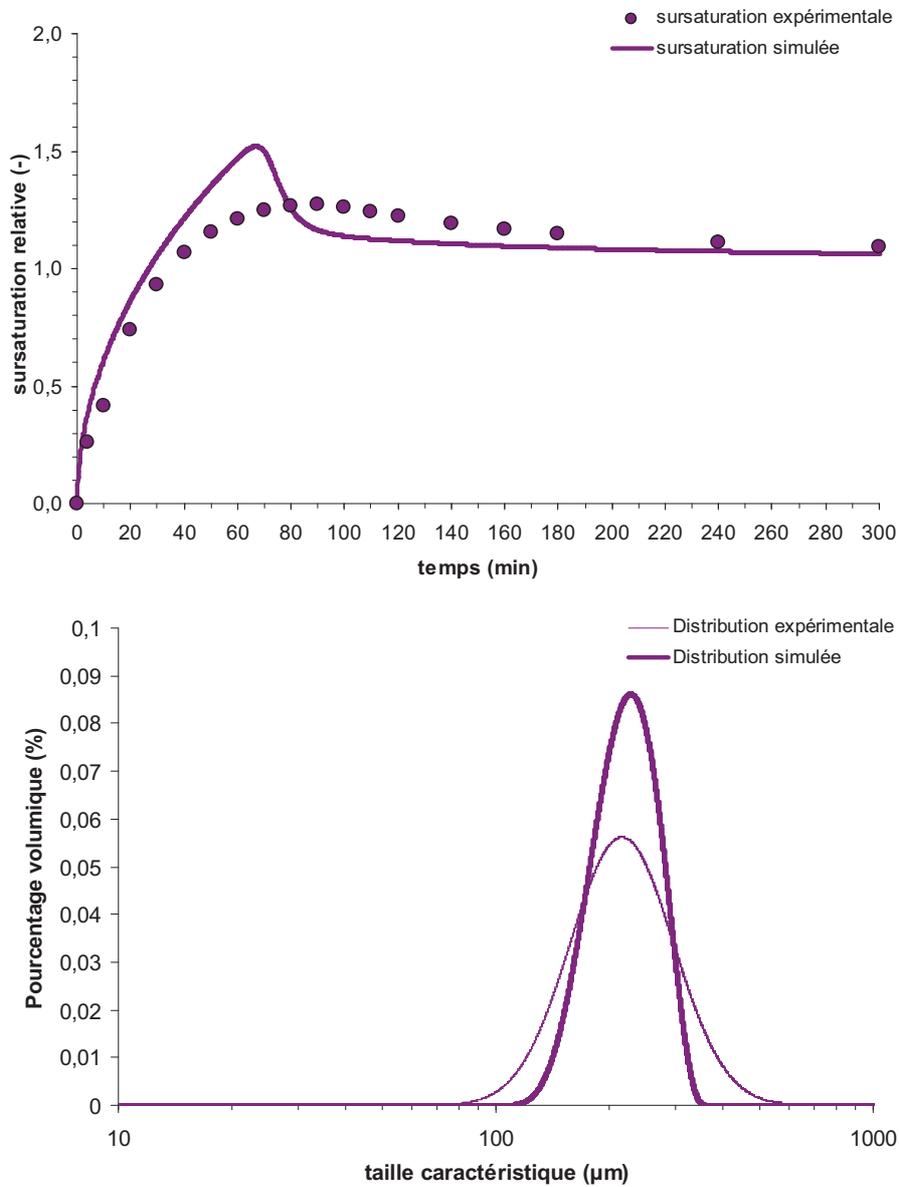


Figure 6.19 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience I.

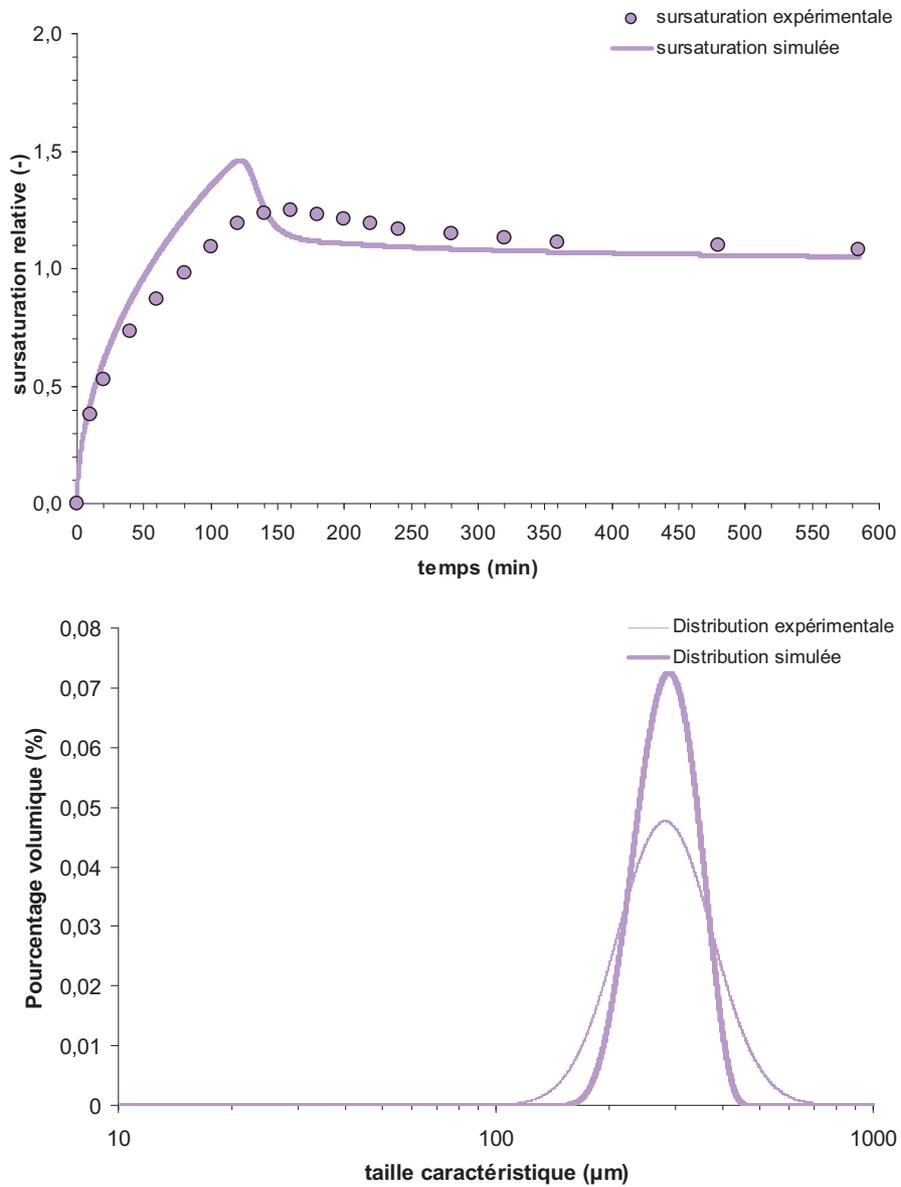


Figure 6.20 : comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux (profil de sursaturation relative et distributions granulométriques en pourcentages volumiques) pour l'expérience J.

Les différences observées entre expériences et simulations peuvent avoir de nombreuses explications. Tout d'abord, les modèles cinétiques ont été choisis particulièrement simples et certains mécanismes ont été négligés, dont l'agglomération et la brisure des cristaux ainsi que la dispersion de leurs vitesses de croissance. Il n'est donc pas envisageable de simuler exactement les différentes expériences, quand bien même les mécanismes négligés seraient minoritaires.

Il ne faut pas non plus perdre de vue que les résultats mesurés sont précis à l'erreur expérimentale près. Ceci est particulièrement vrai pour la mesure granulométrique. Cette mesure a été effectuée par analyse d'image de microscopie sur des échantillons dont la taille (de 50 à 100 objets selon le cas) peut conduire à remettre en cause sa représentativité de la population de cristaux.

Une autre justification des différences observées réside en grande partie dans l'incertitude sur les quantités de gypse formées par conversion de la calcite, mais surtout dans l'incertitude sur le temps nécessaire à la dissolution des particules de calcite ; phénomènes dont la prise en compte a été, sinon oblitérée, du moins très simplifiée afin de découpler le modèle de précipitation en solution faisant l'objet de ce chapitre du modèle de conversion du chapitre précédent. A ce propos, il est important de noter que les profils de sursaturation simulés les plus proches des profils expérimentaux sont ceux des expériences G et H conduites avec des particules de plus petite taille et dont la fraction molaire remplacée par du gypse est très faible tout au long du mélange et dont l'importante surface réactive impliquant une vitesse de dissolution élevée tend à rapprocher le comportement de la suspension de calcite de celui d'une solution de calcium.

Il est enfin nécessaire de reconnaître que si le facteur préexponentiel et la constante de vitesse de croissance sont relativement fiables avec des erreurs relatives respectivement de 8% et 1%, il n'en demeure pas moins que la valeur du facteur exponentiel est soumise à une incertitude très élevée avec une erreur relative proche de 50%.

Compte tenu des simplifications du modèle ainsi que des erreurs expérimentales, les cinétiques obtenues sont tout de même satisfaisantes puisqu'elles permettent de reproduire les différentes tendances observées expérimentalement :

- La sursaturation augmente jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'initiation du processus de précipitation puis diminue progressivement jusqu'à la fin du mélange.
- Les distributions granulométriques sont monomodales et centrées sur des tailles cohérentes avec les tailles observées sur les images de microscopie électronique.

Les simulations, basées sur des lois cinétiques simples, permettent donc de reproduire de manière satisfaisante les différentes observations réalisées au cours de l'analyse des résultats expérimentaux.

VI.4 Conclusions relatives à la simulation de la précipitation du gypse en solution

Les expériences effectuées à 40°C sans semences et pour lesquelles la précipitation de gypse en solution est effective ont été simulées en utilisant une loi de germination primaire et une loi de croissance parabolique. Le bilan matière a été établi à partir des quantités de calcium et de sulfate présentes en solution en tenant compte des pertes dues au phénomène de conversion de la calcite. Le bilan de population a été résolu à l'aide de la méthode des caractéristiques et les paramètres des lois de germination et de croissance déterminés par optimisation paramétrique à l'aide d'une méthode de minimisation de l'erreur quadratique entre les profils simulés et les profils expérimentaux.

La simulation de ces expériences est relativement convenable dans la mesure où les ordres de grandeur et les tendances des profils de sursaturation et des distributions granulométriques sont cohérents avec les observations expérimentales.

Elle n'est cependant pas complètement satisfaisante dans la mesure où, excepté les expériences conduites avec une calcite de granulométrie très fine, la précipitation est initiée trop tôt, à partir d'une sursaturation trop élevée et se déroule trop rapidement. Les paramètres des lois cinétiques de germination et de croissance sont par ailleurs assez différents de ceux déterminés par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009]. La différence de trois ordres de grandeurs sur le facteur préexponentiel n'est pas aberrante du fait de la grande sensibilité du phénomène de germination aux conditions expérimentales, lesquelles sont relativement différentes entre cette étude et celles conduites par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009]. Le fait que la constante de vitesse de croissance soit dans cette étude supérieure de deux ordres de grandeurs à celles obtenues par [Genin et al, 2007] et [Barbier et al, 2009] n'est pas non plus aberrant dans la mesure où l'optimisation paramétrique y a été réalisée sur des expériences conduites à une température supérieure de 20°C à celle utilisée par ces auteurs. Le cas du paramètre dans l'exponentielle est plus problématique du fait de l'importante incertitude relative sur sa valeur.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse aborde l'étude des procédés de neutralisation d'effluents industriels riches en sulfate par précipitation d'un solide faiblement soluble. Le réactif choisi dans la plupart des cas est la calcite ou la chaux du fait de l'absence de toxicité du calcium et du faible coût de production de ces composés. Le produit précipité au cours du mélange de l'un ou l'autre de ces minéraux avec le sulfate est le gypse, dont les propriétés morphologiques et granulométriques sont susceptibles d'en faire une alternative viable à sa variété naturelle utilisée comme matière première pour la fabrication du plâtre.

La neutralisation de l'effluent par une suspension de calcite dans l'eau a ici été étudiée en réacteur semi-ouvert. Relativement à d'autres procédés possibles, cette procédure a le mérite d'éviter le blindage des cristaux de calcite par le gypse formé en surface et de délivrer un produit final exempt de calcite résiduelle. Notre étude visait initialement à élaborer un modèle cinétique de type germination – croissance en solution aqueuse, capable de rendre compte de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité du solide précipité. Vue la grande variété des composés chimiques – organiques ou non – accompagnant le sulfate dans les effluents industriels, l'étude n'a pas été orientée vers l'effet des impuretés sur la précipitation, et l'effluent a été représenté par une solution d'acide sulfurique pur. En dépit de cette simplification, il s'est avéré que la précipitation en solution n'était pas le seul enjeu pour le contrôle du procédé, et que la manière dont les particules de calcite réagissaient avec la solution d'acide en se couvrant d'une couche poreuse de gypse était aussi importante, voire déterminante pour les modalités de précipitation à partir de la solution. La formation de la couche poreuse de gypse, de même que la germination – croissance en solution, ont fait l'objet de tentatives de modélisation. La dynamique de ce procédé semi-batch a été capturée de manière discrète par le biais de prélèvements rapprochés permettant une analyse chimique assez complète de la solution aqueuse, l'observation au MEB des cristaux formés à divers stades du processus, et la caractérisation minéralogique et granulométrique du produit final.

Les paramètres opératoires ayant fait l'objet de l'étude de sensibilité sont :

- la pression partielle en CO_2 au ciel du réacteur ;
- la température ;
- la concentration initiale en acide ;
- le calibre des particules de calcite ;
- le débit d'alimentation en suspension ;
- l'ensemencement (généralisé par des arrêts d'alimentation en suspension).

En dehors de la pression partielle de CO₂ qui n'influence pratiquement pas le déroulement des réactions, l'analyse des phases liquide et solide des échantillons prélevés en cours de mélange met en évidence une réponse complexe du système chimique aux variations des paramètres opératoires mentionnés ci-avant.

Globalement, le processus est fortement influencé par la température et la concentration en acide sulfurique. Ces deux paramètres opératoires influent sur les écarts à l'équilibre thermodynamique par le biais de la solubilité du gypse. Du fait des fortes concentrations en électrolytes présents dans la solution, l'évaluation de cette grandeur a nécessité l'utilisation du modèle de [Pitzer, 1973] à la place du modèle de Debye-Hückel dont le domaine de validité est ici largement dépassé. La solubilité du gypse augmente légèrement avec la concentration en acide sulfurique et fortement avec la température. Cette tendance est en bonne concordance avec les mesures de solubilité effectuées par [Zdanovskii et Vlasov, 1968b], [Dutrizac, 2002] et [Adams et Papangelakis, 2003] pour les domaines de concentration et de température explorés dans cette étude.

Les paramètres température et concentration en acide ont un impact important sur la vitesse de dissolution de la calcite et sur la quantité de calcium libéré. L'accumulation du calcium en solution est limitée d'autant plus fortement que la température et la concentration en acide sont élevées.

Au niveau du solide formé, la réponse du système en température est très variable. A la température standard de 40°C, le gypse se forme majoritairement en solution par précipitation (selon un mécanisme de type germination – croissance) et plus marginalement en surface de la calcite sous la forme d'une couche poreuse (selon un processus assez complexe de remplacement partiel). Aux températures de 20°C et 60°C, c'est au contraire la formation de gypse en surface des particules qui est prédominante tandis que la précipitation en solution est marginale (à 60°C) voire absente (à 20°C).

Mise à part l'expérience à 20°C qui relève peut-être d'une interprétation distincte, la formation du gypse à la surface de la calcite apparaît favorisée par l'augmentation de la température. Par ailleurs, lorsque la température augmente, la taille des cristaux précipités augmente et leur forme évolue d'un faciès aciculaire vers un faciès tabulaire ce qui concorde avec les observations de [Gomisek et al, 2005].

L'impact de la concentration en acide est à la fois plus net (c'est le paramètre de contrôle principal) et plus simple à interpréter : l'augmentation de l'acidité accélère la dissolution de la calcite, et favorise le mécanisme de conversion au détriment du mécanisme de précipitation en limitant le transfert de calcium vers la solution.

L'impact des autres paramètres opératoires est plus trivial mais permet néanmoins de fixer les idées sur leur rôle dans le processus de neutralisation.

Ainsi, le déplacement vers les petites tailles des distributions de particules de calcite a logiquement favorisé la vitesse de libération du calcium en solution ; d'une part en limitant le processus de conversion et d'autre part en augmentant la surface réactive offerte à la dissolution pour une quantité de minéral donnée. Ceci a conduit à un processus de neutralisation de l'acide plus rapide en bon accord avec les observations de [Barton et Vatanatham, 1975].

La diminution du débit d'alimentation permet pour sa part (à l'échelle non pas particulière mais de l'ensemble de la population de particules) de diminuer le flux de calcium transféré vers solution ; ce qui conduit à limiter l'écart à l'équilibre entre le gypse et la solution et favorise ainsi, au niveau de la cinétique de précipitation, la croissance au détriment de la germination. A bas débit, les cristaux précipités le sont ainsi en plus petit nombre mais sont aussi plus longs.

Enfin, les expériences d'arrêt, ayant pour objectif de générer un ensemencement en cristaux de gypse, ont montré que la croissance était effectivement favorisée par rapport à la germination en présence de cristaux de gypse. Dans le cas où l'arrêt est effectué au voisinage de l'équilibre, le gypse ne peut s'être formé qu'à la surface de la calcite et la croissance en phase de reprise se poursuit logiquement à cet endroit (ceci explique pourquoi la population de cristaux formée en solution est minoritaire dans ce cas de figure). Dans cas où l'arrêt est effectué au voisinage d'un écart maximum à l'équilibre, un nombre important de cristaux se forme par précipitation en solution au cours de la phase d'arrêt de sorte que la croissance en phase de reprise se poursuit à partir de ces germes et de la solution. Ces observations sont en bonne concordance avec les travaux de [Adams et Papangelakis, 2003].

A côté de ces résultats globaux sur la qualité du gypse produit, nos données expérimentales éclairent de manière un peu inattendue le problème de la conversion partielle d'un solide A (en train de se dissoudre) en solide B (en train de précipiter). La réaction entre les particules et la solution se traduit par le recouvrement progressif de la calcite par une couche de gypse poreux au cours de sa dissolution comme cela a été observé par [Booth et al, 1997] et [Huminicki et Rimstidt, 2008] sans pour autant conduire à une passivation.

Ce problème de remplacement n'est pas nouveau, il apparaît aussi bien en génie des procédés qu'en géosciences [Putnis, 2002], mais sa phénoménologie y est ici documentée et discutée de manière plus détaillée qu'à l'accoutumée :

- en tirant parti de la richesse chimique du système, qui permet de quantifier séparément les vitesses de dissolution de la calcite (via l'accumulation du magnésium) et de précipitation du gypse (via le rabattement du soufre total) ;
- en concentrant la discussion sur la phase initiale des expériences, dans laquelle la précipitation du gypse à partir de la solution n'est pas encore gênante ;
- en suivant pas à pas l'évolution morphologique des grains de calcite au cours de leur conversion ;
- et en explorant la sensibilité de cette conversion aux paramètres de contrôle.

Le résultat le plus important sur ce volet de l'étude est sans doute le fait que le couplage qui s'établit entre dissolution de la calcite et précipitation du gypse à sa surface peut être maîtrisé. Ce couplage régit à la fois la vitesse de dissolution de la calcite, la porosité du gypse formé autour et, *in fine*, la quantité de calcium exportée vers la solution, donc l'ensemble du procédé. Sa complexité dynamique transparait dans le fait que vitesse de dissolution de la calcite et la porosité du gypse formé en remplacement ne réagissent pas exactement aux mêmes variations des paramètres externes (en solution).

Une tentative de simulation de ce couplage, basée sur une adaptation du modèle dit « à cœur rétrécissant » (voir [Yagi et Kunii, 1961] et [Levenspiel, 1999]), met en jeu une particule de calcite (de taille fixe et de géométrie sphérique) environnée par la solution d'acide sulfurique, et convertie progressivement en gypse au niveau de l'interface entre les deux minéraux ; interface dont la progression centripète laisse derrière elle une couche poreuse de solide précipité et supposé inerte chimiquement.

Les différents résultats de simulation ont montré que, si cette modélisation est encore loin d'être prédictive (notamment au niveau des durées de dissolution des particules qui sont fortement sous-estimées), elle permet tout de même de restituer qualitativement une grande partie des modalités de la conversion partielle de la calcite en gypse, à savoir :

- le contrôle (au premier ordre) de la vitesse de dissolution par l'acidité de la solution et sa limitation par le gypse précipité en remplacement de la calcite sous la forme d'une couche poreuse ralentissant la diffusion des espèces consommées (H^+ et/ou HSO_4^-) ou exportée (Ca^{2+}) ;
- le contrôle de la densité du gypse formé par l'écart à l'équilibre à l'interface calcite-gypse, lui-même dépendant de la vitesse de dissolution de la calcite et de l'écart à l'équilibre entre le gypse et la solution ambiante ;
- le contrôle des flux diffusifs par la taille de la particule ;
- l'absence de contrôle par le débit d'alimentation en suspension.

La modélisation du processus de précipitation, engendré et entretenu par l'écart à l'équilibre avec le gypse (lui-même généré via le transfert progressif d'une fraction plus ou moins importante du calcium libéré par la dissolution de la calcite), a été réalisée à partir des bilans de matière et de population couplés à un algorithme d'identification paramétrique de type Levenberg-Marquard minimisant les écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et simulées par le modèle.

Au niveau du bilan matière, l'apport en calcium a été formalisé comme une fonction du temps, du débit d'alimentation en suspension et de la concentration en suspension dans le réservoir afin de conserver au modèle son indépendance vis-à-vis du modèle de conversion. La quantité de gypse formée par conversion a également été prise en compte (dans la mesure du possible) à partir des estimations effectuées dans le *chapitre IV* afin de ne pas trop biaiser le calcul de concentration en solide intervenant dans la résolution du bilan de population.

Ce dernier a été résolu à l'aide d'une méthode dite « caractéristique », appliquée aux problèmes de cristallisation par [Févoite et Févoite, 2010], et basée sur le concept selon lequel l'évolution de la taille d'une population donnée de cristaux précipités est déterminée par la date de leur apparition dans le système par germination en solution (appelé temps caractéristique), pourvu que cette taille n'influence pas la cinétique du processus de croissance. Cette méthode, permettant de s'affranchir de la résolution d'équations aux dérivées partielles, contribue à réduire considérablement le temps nécessaire à la résolution du bilan de population et permet ainsi une convergence plus rapide de l'algorithme de minimisation.

Les lois cinétiques choisies pour représenter les phénomènes régissant le processus de précipitation sont une loi de fréquence de germination primaire et une loi de vitesse de croissance proportionnelle au carré de l'écart à l'équilibre afin de conserver une cohérence avec les travaux de [Genin et al, 2007] et de [Barbier et al, 2009].

Les valeurs des paramètres cinétiques de germination et de croissance obtenues suite à l'optimisation sont assez différentes de celles obtenues par ces auteurs mais elles reflètent surtout les différences de protocoles opératoires utilisés pour effectuer la neutralisation expérimentalement. D'abord, la température standard de cette étude est de 40°C alors que [Genin *et al*, 2007] et [Barbier *et al*, 2009] travaillent à l'ambiante. La température plus élevée de cette étude explique logiquement pourquoi la constante de vitesse de croissance déterminée par optimisation est nettement plus grande dans notre étude. Cette différence de température explique également que dans la loi de germination, la barrière énergétique à franchir pour stabiliser les germes soit abaissée. On peut de même supposer que le facteur préexponentiel de la loi de germination, qui représente ici le nombre potentiel de cristaux susceptibles de se former par unités de volume et de temps, est pour sa part sensible à la manière dont le mélange entre les réactifs est effectué ; s'il est ici bien plus faible que dans les travaux antérieurs, cela résulte vraisemblablement du fait que le mélange n'est pas instantané mais progressif, ce qui limite les écarts à l'équilibre et donc les possibilités d'occurrence d'un « flash » de germination.

La confrontation de ce modèle de précipitation (muni des paramètres obtenus par minimisation des écarts quadratiques entre données expérimentales et simulées) avec les expériences montre que si les profils simulés et expérimentaux de sursaturation de la solution et de distribution en taille des cristaux ne sont pas vraiment superposables (à l'exception notable des expériences conduites avec des particules de calcite de petite taille), le modèle parvient tout de même à rendre compte de l'essentiel de la phénoménologie expérimentale à savoir que :

- La sursaturation simulée augmente jusqu'à une valeur maximale, voisine de la sursaturation maximale expérimentale, correspondant à l'initiation du processus de précipitation où la fréquence de germination est maximale, puis diminue progressivement jusqu'à la fin du mélange via la croissance des cristaux de gypse à partir de la solution.
- Les distributions granulométriques simulées sont monomodales, ce qui suggère qu'il n'apparaît qu'un seul épisode important de nucléation en solution, et centrées sur des tailles cohérentes avec les tailles observées sur les images de microscopie électronique.

Les perspectives offertes par cette étude se situent aux niveaux du contrôle du procédé, de l'acquisition (mais aussi du traitement) des données expérimentales et de la modélisation des processus de conversion et de précipitation.

Le procédé peut être contrôlé. S'il semble difficile d'influer sur la morphologie des cristaux de gypse et leur filtrabilité autrement qu'en augmentant la température, il est néanmoins possible d'agir, et ce de manière assez fine, sur la proportion de gypse formé en remplacement des cristaux de calcite de même que sur la porosité de ces assemblages, sans pour autant être gêné par la présence de calcite résiduelle.

Au niveau de la mesure expérimentale, cette étude met en lumière les grandes difficultés rencontrées par tout expérimentateur désireux d'étudier la précipitation (ou la cristallisation) d'un composé non-moléculaire dans un milieu réactionnel très agressif. La nature ionique des espèces constitutives du cristal de gypse a en effet écarté toute possibilité de mesure de concentration en ligne via des dispositifs spectroscopiques de type Raman ou infrarouge. La forte acidité de la solution a également proscrit l'utilisation de sondes spécifiques au calcium et au soufre, dont la lourdeur des protocoles d'étalonnage et les faibles domaines de fonctionnement en concentration et en température auraient de toute manière été assez handicapants. Cette acidité, très élevée jusque dans les derniers instants des expériences, a également restreint la sonde de conductivité au rôle de doublure de la sonde de mesure du pH du fait de la mobilité disproportionnée du proton par rapport aux autres espèces ioniques. Elle a de surcroît interdit l'utilisation d'une caméra CCD dédiée à l'acquisition en ligne de séquences vidéo compatibles avec les logiciels de traitement d'images les plus avancés, et dont l'exploitation permet de restituer des profils de distribution en taille de cristaux beaucoup plus fiables que celles obtenues hors ligne par diffraction laser (notamment du fait du grand écart à la sphéricité des cristaux précipités). Cette technologie de mesure en ligne des tailles de cristaux semble cependant fournir la meilleure perspective d'avenir quant à l'acquisition de distributions granulométriques.

Si l'environnement ionique et agressif constitue un handicap, on peut cependant constater que l'analyse chimique hors-ligne de prélèvements rapprochés de la solution aqueuse fournit une image précise de la dynamique réactionnelle et la possibilité de documenter les différentes cinétiques de réaction à relativement bon compte.

Au niveau de la modélisation, plusieurs perspectives s'offrent dans la continuité de cette étude. La première est très générale, et concerne le problème du remplacement. Les autres sont plus spécifiques au procédé étudié ici.

L'éclairage que cette étude apporte sur le processus de remplacement minéral est à lui seul prometteur. Il est bien clair qu'un modèle de conversion très simple du point de vue géométrique et rudimentaire du point de vue des variables chimiques considérées arrive à restituer une grande partie de la phénoménologie en termes de cinétique et d'efficacité du remplacement ; et ce, alors que le système chimique réel comporte un nombre important d'espèces aqueuses et que le processus fait intervenir un effet aussi notoirement non-linéaire et complexe que la nucléation hétérogène sur une interface mobile. Bien plus, l'expérimentation conforte ici l'intuition basée sur l'expérience naturaliste [Putnis, 2002] qui conduit à présenter comme déterminant principal du processus la notion de solubilité relative des minéraux parent et produit. L'utilisation de cette grandeur, qui peut être évaluée dans des solutions d'électrolytes complexes, offre donc une piste pour modéliser et numériser le remplacement dans le cadre plus général d'un milieu hétérogène, où plusieurs réactions chimiques eau-minéraux sont actives simultanément. Cette possibilité pourrait trouver en géosciences nombre d'applications dans lesquelles à la fois les cinétiques de réaction et l'organisation spatiale des produits représentent un enjeu de modélisation (évolution de la minéralogie et des perméabilités dans la diagenèse, altération des barrières ouvragées pour le confinement des déchets, minéralisation ex-situ du CO₂...)

En ce qui concerne le procédé lui-même, la modélisation de la réaction entre les particules de calcite et la solution d'acide sulfurique peut et doit être améliorée. Cette modélisation nécessite un plus grand degré de sophistication dans la représentation des réactions et des espèces chimiques mises en jeu. Elle peut nécessiter un retour à l'expérimentation pour isoler encore davantage le phénomène de remplacement partiel en éliminant la précipitation en solution, ce qui doit être réalisable en système ouvert.

Du point de vue de la dissolution de la calcite, un modèle plus avancé devrait pouvoir tenir compte de la question du gaz carbonique ; dont la formation doit raisonnablement occuper une partie non négligeable de la surface réactive de la calcite, et dont l'évacuation à travers le volume poreux du produit devrait en toute logique limiter les vitesses de transfert de l'espèce dissolvante (qu'il s'agisse des protons ou des ions bisulfate) et du calcium respectivement.

Du point de vue de la précipitation du gypse, un tel modèle devrait également pouvoir rendre compte de la germination hétérogène du gypse à la surface de la calcite et autoriser la croissance à partir de ces germes dans l'ensemble de la couronne poreuse plutôt qu'à la seule interface. Une telle perspective sur la formation et l'évolution de la couche poreuse de gypse, impliquant d'effectuer une discrétisation spatiale de la particule en sus de la discrétisation temporelle du problème, soulève bien entendu la grande difficulté de la modélisation de bilans de population à chaque pas d'espace au sein de la couronne de gypse ; modélisation dont le formalisme au sein d'un réacteur de cristallisation est déjà relativement ardu (voire abscons pour certains). Elle offre néanmoins la possibilité (moyennant des simplifications relatives à la cinétique de précipitation du gypse ainsi qu'un adimensionnement judicieux des variables du problème de conversion en vue du passage à l'échelle de la population de particules) d'un couplage effectif du modèle de conversion avec le modèle de précipitation en solution qui constitue une autre perspective de développement en vue d'un contrôle plus complet du procédé.

La dernière perspective d'amélioration du modèle concerne la précipitation en solution. Le suivi des écarts à l'équilibre (ou de la sursaturation) passe par une bonne évaluation des coefficients d'activité. Le modèle de [Pitzer, 1973] s'est montré fiable quand à l'estimation de la solubilité du minéral et, mise à part la complexité de son formalisme, son utilisation pour le calcul de spéciation de la solution à chaque incrément en temps du problème pourrait s'avérer très utile. Ensuite, au niveau de la modélisation des processus de germination et de croissance, la prise en compte d'un mécanisme supplémentaire de germination secondaire – croissance à partir de la couronne de gypse formée autour des particules de calcite pourrait s'avérer judicieuse dans la mesure où l'augmentation de la taille de ces particules, bien que négligée dans le modèle de conversion, ne fait aucun doute.

Bibliographie

Abdel-Aal EA, Mahmoud MMH, El-Shall H, Ismail AK (2007). Increasing the filtration rate of phosphogypsum using surfactant. *Hydrometallurgy* 85, pp. 53–58

Adams JF, Papangelakis VG (2000). Gypsum scale formation in continuous neutralization reactors, *Canadian Metallurgical Quarterly* 39 (4), 421–431.

Adams JF, Papangelakis VG (2003). Gypsum fouling in neutralization reactors and aqueous streams. *Hydrometallurgy 2003 proceedings*, pp. 1741–1753

Adams JF, Papangelakis VG (2007). Optimum reactor configuration for prevention of gypsum scaling during continuous sulphuric acid neutralization. *Hydrometallurgy* 89, pp. 269–278

Alkattan M, Oelkers EH, Dandurand J, Schott J (1998). An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C. *Chem. Geol.* 151, pp. 199–214

Archie G. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* 146, pp. 54–62

Baines SJ, Worden RH (2004). The long-term fate of CO₂ in the subsurface : natural analogues for CO₂ storage. In: *Geological Storage of Carbon Dioxide*, Baines SJ & Worden RH (Eds.), *Geol. Soc. London, Spec. Pub.* 233, pp. 59–85

Barton P (1978). The acid mine drainage. In: Nriagu JO (Ed.), *Sulfur in the Environment. Ecological impact*, vol. II. Wiley-Interscience, New York, pp. 313–358

Barbier E, Coste M, Genin A, Jung D, Lemoine C, Logette S, Muhr H (2009). Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of gypsum. *Chem. Eng. Sci.* 64, pp. 363–369

Benatti CT, Tavares CRG, Lenzi E (2009). Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management* 90, pp. 504–511

Berner RA (1971). *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill International Series in the Earth & planetary Sciences, p. 240

Bockris JOM, Reddy AKN (1970). *Modern Electrochemistry: An introduction to an interdisciplinary area*, Plenum Press, New York

Booth J, Hong Q, Compton RG, Prout K, Payne RM (1997). Gypsum overgrowths passivate calcite to acid attack. *J. Coll. Int. Sci.* 192, pp. 207–214

Burton WK, Cabrera N, Franck FC (1951). The growth of the crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Royal Soc.*, 1951, pp. 299–358

Busenberg E, Plummer LN (1982). The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂ – H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm PCO₂. *Am. J. Sci.* 282, pp.45–78

- Busenberg E, Plummer LN (1986). A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. In: Mumpton F.A. (Ed.), *Studies Diagenesis*. USGS Bull. 1578, pp. 139–168
- Chou LR, Garrells M, Wollast R (1989). Comparative study of the kinetics and mechanism of dissolution of carbonate minerals. *Chem Geol.* 78, pp. 269–282
- Christov C, Moller N, (2004). A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature. *Geoch. Cosmoch. Acta* 68 (18), pp. 3717–3739
- Culioli JC (1994). *Introduction à l'optimisation*. Editions Marketing
- De Jong WF, Bouman (1939). Das reziproke und das Bravais'sche Gitter von Gips, *Z. Kristallogr.* 100, pp. 275–276
- De Vreugd CH, Witkamp GJ, van Rosmalen GM (1994). Growth of gypsum. III. Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions. *J. Cryst. Growth* 144, p.70.
- Dirksen JA, Ring TA (1991). Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chem. Eng. Sci.*, pp. 2389-2427
- Dutrizac JE (2002). Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy* 65 (2-3), pp. 109–135
- Evans TW, Margolis S, Sarofim AF (1974). Mechanism of secondary nucleation in agitated crystallizers. *AIChE J.* 20, pp. 950–958
- Févotte F, Févotte G (2010). A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes. *Chem. Eng. Sci.* 65, pp. 3191–3198
- Garside J (1971). The concept of effectiveness factors in crystal growth. *Chem. Eng. Sci.* 26, pp. 1425–1431
- Garside J, Philips VR, Shah MB (1976). On size-dependent crystal growth. *Ind. Eng. Chem. Fund* 15, pp. 230–233
- Geldenhuis AJ, Maree JP, De Beer M, Hlabela P (2003). An integrated limestone/lime process for partial sulfate removal. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 103, pp. 345–353
- Genin A, Essemiani K, Lemoine C, Barbier E, Logette S (2007). CFD modelling of precipitation process in HARDTAC reactor. *Récents progrès en genie des procédés* 96. Ed. SFGP. Paris, France
- Ghigliazza R, Lodi A, Rovatti M (2000). Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates. *Resour. Conserv. Recy.* 29, pp. 181–194

Glasstone S (1942). *An Introduction to Electrochemistry*. Van Nostrand, Princeton University Press, NJ

Gominšek T, Lubej A, Pohar C (2005). Continuous precipitation of calcium sulfate dihydrate from waste sulfuric acid and lime. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 (8), pp. 939 – 947

Gregory DP, Riddford AC (1956). Transport to the surface of a rotating disc. *J. Chem. Soc. London* 3, pp. 3756–3764

Gunter WD, Wiwchar B, Perkins EH (1997). Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO-sequestering reactions by chemical modelling. *Mineralogy and petrology* 59, pp. 121–140

Hamdona SK, Nessim RB, Hamza SM (1993). Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions. *Desalination* 94, pp. 69–80

Hamdona SK, Al-Hadad UA (2007). Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. *J. Cryst. Growth* 299, pp. 146–151

Hamdona SK, Al-Hadad UA (2008). Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions. *Desalination* 228, pp. 277–286

Harned HS, Owen BB (1943). *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold, New York

Kabdasli I, Tunay O, Orhon D (1995). Sulfate removal from indigo dyeing textile wastewaters. *Water Sci. Technol.* 32, pp. 21–27

Kashchiev D, Van Rosmalen GM (2003). Review: nucleation in solution revisited *Cryst. Res. Technol.*, pp. 555–574

Klein JP, Boistelle R, Duga J (1989a). Crystallisation – Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur (J1500)*, 1–21

Kohl M (2000). *Etude de l'ensemencement d'un cristalliseur de chimie fine*. Thèse de l'Université Claude Bernard

Lasaga AC (1998). *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press, NJ.

Lens PNL, Visser A, Janssen AJH, Hulshoff Pol LW, Lettinga G (1998). Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28, pp. 41–88

Levenspiel O (1999). *Chemical reaction engineering – 3rd ed.* John Wiley & Sons, New York.

Liiri M, Koironen T, Aittamaa J (2002). Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal vessel collisions by population balances in CFD-modelling. *J. Cryst. Growth*, pp. 2188-2193

- Lioliou MG, Paraskeva CA, Koutsoukos PG, Payatakes AC (2006) calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers. *J Colloid Interface Sci* (2006) 303 164–70.
- Mandare PN, Pangarkar VG (2003). Semi-batch reactive crystallization of sodium perborate tetrahydrate: effect of mixing parameters on crystal size. *Chem. Eng. Sci.* 58, pp. 1125–1133
- Marshall W, Jones E (1966). Second dissociation constant of sulfuric acid from 25°C to 350°C evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.* 70, pp. 4028–4037
- Mason REA, Strickland-Constable RF (1966). Breeding of crystal nuclei. *Trans. Faraday Soc.* 62, pp. 455–461
- Mersmann A (2001). *Crystallization technology handbook* – 2nd Ed. Marcel Dekker, Inc., New York
- Mersmann A, Werner F, Maurer S, Bartosch K (1998) Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions. *Chem. Eng. Proc.* 37, pp. 503–510
- Michard G (1989). *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud, p. 357
- Mullin J (1993). *Crystallization*. Butterworth
- Nyvlt J (1971). *Industrial crystallization from solution*. Butterworth
- Nyvlt J, Sohnel O, Matuchova M, Broul M (1985). *The kinetics of industrial crystallization*. Elsevier, Amsterdam
- Ohara M, Reid RC (1973). *Modeling crystal growth rates from solution*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs
- Ottens EPK, Jong EJ (1972). A model for secondary nucleation in a stirred vessel cooling crystallizer. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12, pp. 1979–1984
- Pankow JF (1994). *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis Publishers
- Pokrovsky OS, Schott J (2002). Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Env. Sci. Tech.* 36 (3), pp. 426–432
- Pokrovsky OS, Golubev SV, Schott J (2005). Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm PCO₂. *Chem. Geol.* 217, pp. 239–255
- Pokrovsky OS, Golubev SV, Schott J, Castillo A (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chem. Geol.* 265 (1-2), pp.20–32

- Plummer LN, Wigley TML, Parkhurst DL (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂ – water system at 5 to 60°C and 0.0 to 1atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, pp. 179–216
- Putnis A (2002). Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* 66, pp. 689–708
- Putnis A (2009). Mineral replacement reactions. In: *Thermodynamics and Kinetics of water-rock interaction*. EH Oelkers & J Schott (Eds.). Mineralogical Society of America *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 70, pp. 87–124
- Randolph AD, Larson MA (1988). *Theory of particulate processes: Analysis and techniques of continuous crystallization*. Academic Press. San Diego, CA
- Rashad MM, Mahmoud MHH, Ibrahim IA, Abdel-Aal EA (2004). Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions. *J. Cryst. Growth* 267, pp. 372–379
- Shamlou PA, Jones AG, Djamarani K (1990). Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization. *Chem. Eng. Sci.* 45, p. 1416
- Silva AJ, Foresti E, Zaiat M (2002). Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochem.* 37, pp. 927–935
- Sjöberg EL, Rickard DT (1983). The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, pp. 2281–2285
- Sjöberg EL, Rickard DT (1984a). Calcite dissolution kinetics surface speciation and the origin of the variable pH-dependence. *Chem. Geol.* 42, pp. 119–136
- Sjöberg EL, Rickard DT (1984b). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, pp. 485–493
- Tait S, Clarke WP, Keller J, Batstone DJ (2009). Removal of sulphate from high-strength wastewater by crystallisation. *Water Res.* 43, pp. 762–772
- Tayakout M (2002). *Identification paramétrique, cours de DEA*. Université Claude Bernard
- Van der Heijden AEDM, Van der Eerden JP, Van Rosmalen GM (1994). The secondary nucleation rate: a physical model. *Chem. Eng. Sci.* 49, pp. 3103–3113
- Verbaan CM, Omelon SJ, Demopoulos GP (1999). The effect of staging and seeding/recycling on the density and cleanliness of gypsum produced in simulated zinc plant wastewater treatment circuits. In: Harris GB, Omelon SJ (Eds.), *Solid/Liquid Separation*. CIM Montreal, Canada, pp. 251–266.
- Verdurand E, Bebon C, Colson D, Klein JP, Blandin AF, Bossoutrot JM (2005). Secondary nucleation and growth of organic crystals in industrial crystallization. *J. Cryst. Growth*, pp. 1363 – 1367

Walter E, Pronzato L (1994). Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales. Editions Masson

Wollast R (1990). Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$. In: Stumm W (Ed.), Aquatic Chemical Kinetics. Wiley, pp. 431–445

Xia F, Brugger J, Chen G, Ngothai Y, O'Neill B, Putnis A, Pring A (2009). Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, pp. 1945–1969

Yagi S, Kunii D (1961). Fluidized solid reactors with continuous solid feed. III. Conversion in experimental fluidized solid reactors. *Chem. Eng. Sci.* 16 (3-4), pp. 380–391

Zdanovskii A, Vlasov G (1968b). Solubility of the various modifications of calcium sulphate in H_2SO_4 solutions at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 13, pp. 1415–1416

Zettlemoyer AC (1969). Nucleation. M. Dekker, Inc. New York

Annexes

Annexe A : caractéristiques chimiques et granulométriques de la calcite Mikhart 65

A.1 Composition en éléments majeurs et traces

Composé	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
teneur (%)	0	0,007	0,010	0,116	0	0,439
Composé	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
teneur (%)	56,22	0,04	0,020	0,023	42,90	99,78

Tableau A.1 : teneurs en éléments majeurs de la calcite Mikhart 65 déterminées par fluorescence X.

Elément	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
teneur (ppm)	0	0	3,2	13	1,1	0	56,22	161
Elément	Y	Zr	Nb	Ba	La	Pb	Th	
teneur (ppm)	0	1,1	0	0	0	2,8	0	

Tableau A.2 : teneurs en éléments traces de la calcite Mikhart 65 déterminées par fluorescence X.

A.2 Caractéristiques granulométriques

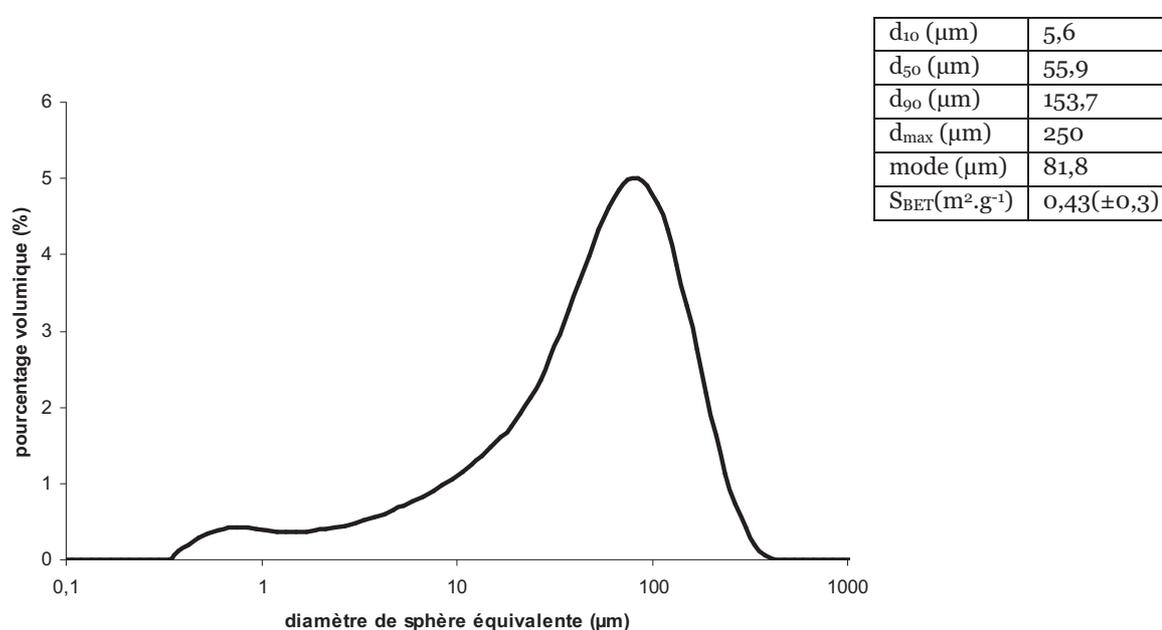
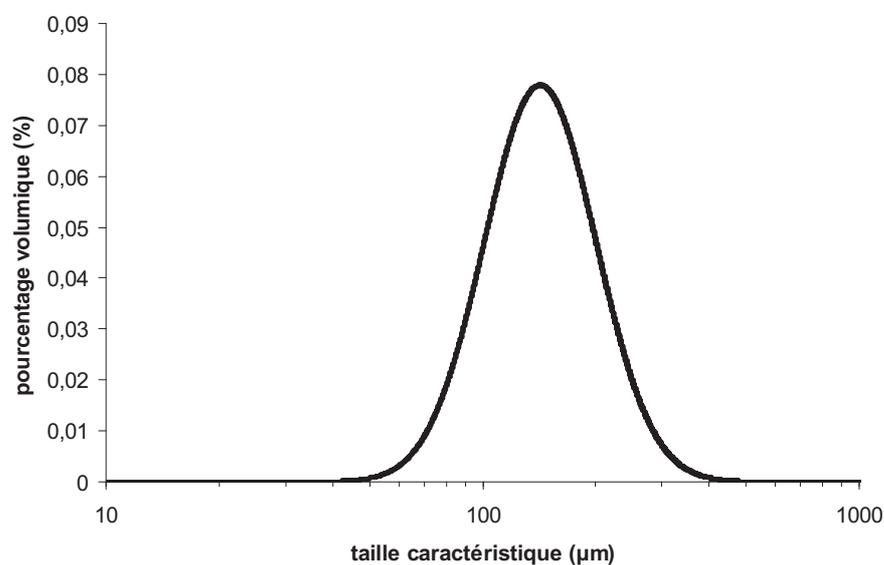


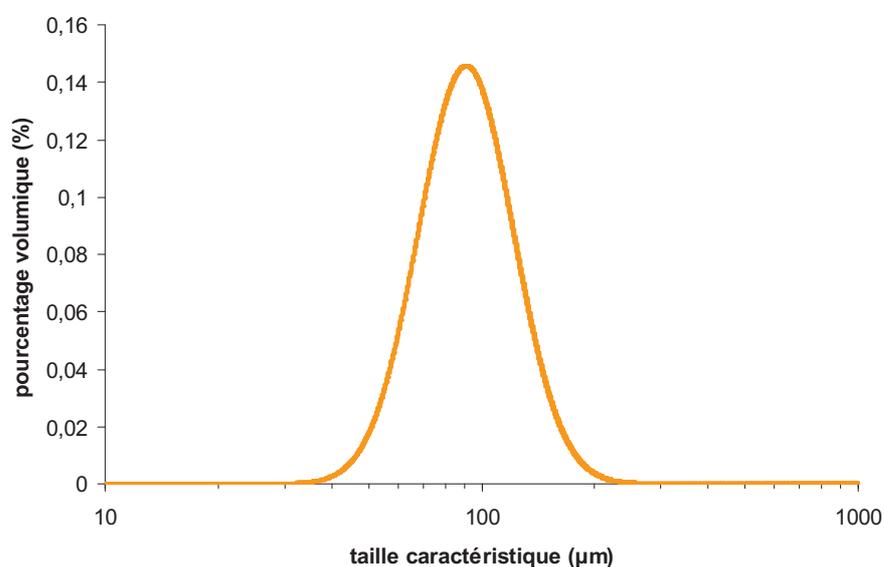
Figure A.1 : Distribution granulométrique (en pourcentage massique), premier décile, médiane, dernier décile, classe modale et surface spécifique BET de la calcite Mikhart 65.

Annexe B : Distributions granulométriques réévaluées à partir des images de microscopie



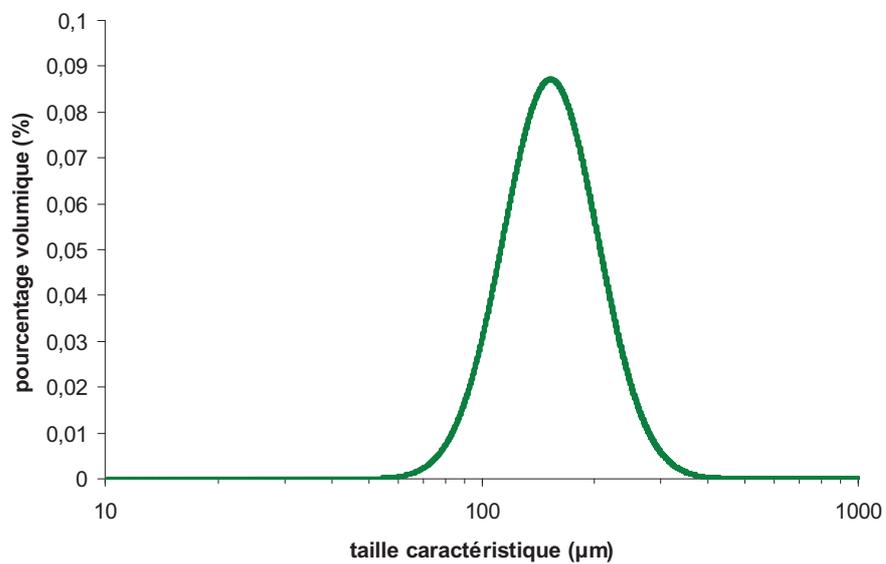
μ	169 μm
σ	59,2 μm
μ_{\ln}	5,07
σ_{\ln}	0,341
mode	142 μm
φ_V	25 ²

Figure C.1 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience A.



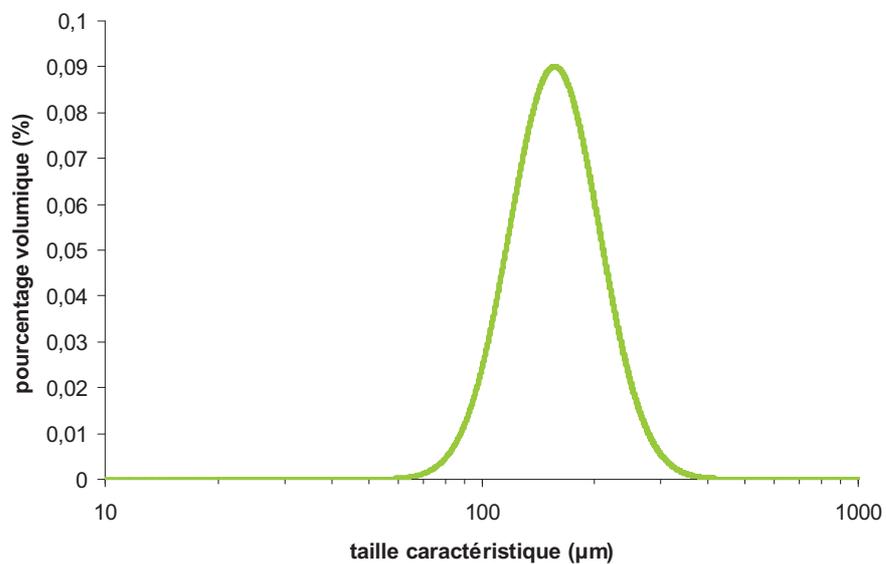
μ	103 μm
σ	30,5 μm
μ_{\ln}	4,59
σ_{\ln}	0,289
mode	90,7 μm
φ_V	20 ²

Figure C.2 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience E.



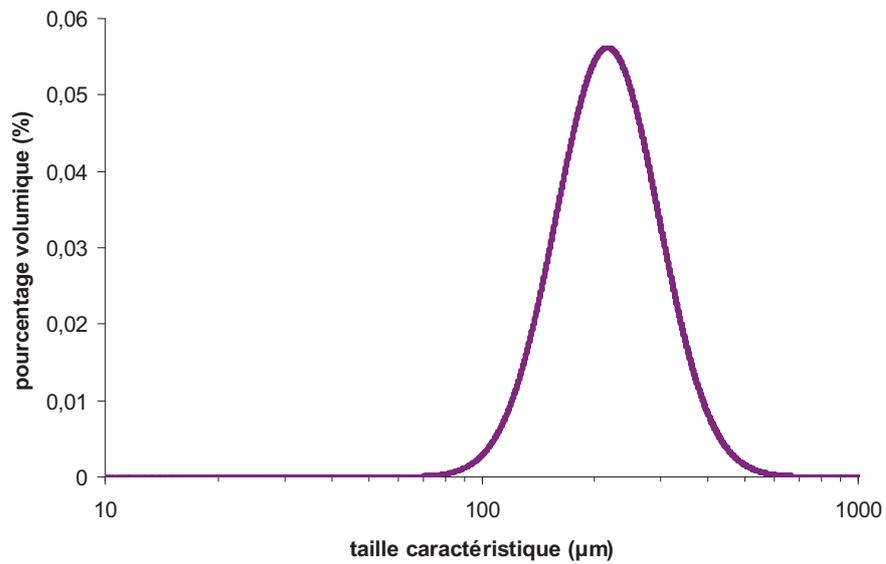
μ	172 μm
σ	49,2 μm
μ_{ln}	5,10
σ_{ln}	0,289
mode	152 μm
ϕ_v	25 ²

Figure C.3 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience G.



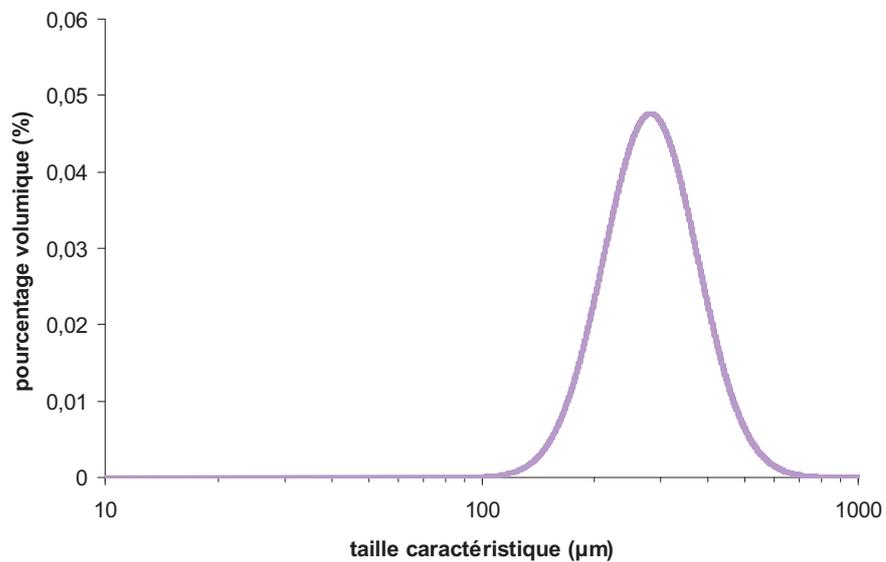
μ	174 μm
σ	48,6 μm
μ_{ln}	5,12
σ_{ln}	0,274
mode	156 μm
ϕ_v	30 ²

Figure C.4 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience H.



μ	197 μm
σ	78,4 μm
μ_{\ln}	5,47
σ_{\ln}	0,314
mode	215 μm
φ_v	30 ²

Figure C.5 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience I.



μ	317 μm
σ	92,8 μm
μ_{\ln}	5,72
σ_{\ln}	0,287
mode	280 μm
φ_v	30 ²

Figure C.6 : Distribution granulométrique réévaluée et grandeurs caractéristiques de la distribution des cristaux précipités en solution au cours de l'expérience J.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2011 EMSE 0624

Frédéric BARD

Experimental study and modeling of half-batch sulphuric acid solution neutralization by a calcite suspension leading to the formation of gypsum by conversion and precipitation

Speciality: Process Engineering

Keywords: Gypsum, sulphuric acid, calcite, half batch neutralization, operating conditions, simulation, conversion, precipitation

Abstract:

The present study deals with the formation of gypsum resulting from the neutralization of a sulfuric acid solution by regular addition of a calcite suspension in a half batch reactor. Phenomenology and the impact of operating parameters (temperature, acid concentration, calcite particle size distribution, suspension feed rate and seeding with gypsum crystals) are observed through off-online sampling and analysis of both solid and solution. These are used to assess deviations from equilibrium generated at various stages of mixing and the geometric characteristics of the precipitated gypsum. The solubility of gypsum and its dependence on the temperature and the concentration of sulfate are evaluated via a model of speciation in good agreement with literature data.

According to the set of operating conditions used, gypsum is formed preferentially on the calcite's surface by partial conversion or in solution by precipitation. Modeling the process is conducted in two stages. The conversion is simulated on the basis of an explicit model of grain with shrinking core, suited to represent both calcite dissolution and the growth of a gypsum porous layer. The precipitation in solution is simulated through population balance based on a scenario of nucleation – growth and solved by a method of characteristics. Parameters of nucleation and growth kinetic laws are evaluated by an optimization algorithm. The simulation tests render most of the experimental phenomenology. The conversion model reflects the sensitivity of the process with regards to the solution's acidity and calcite particles size. The precipitation model provides simulated profiles of supersaturation and particle size distribution consistent with the experiments. In addition to the growth temperature, which appears to be the main determining parameter to control the morphology of gypsum crystals, the possibilities for process control lay mainly on adjusting the acid concentration, which determines the rate of calcite dissolution and the proportion of gypsum formed by replacement.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2011 EMSE 0624

Frédéric BARD

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé semi-continu de neutralisation d'une solution d'acide sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la formation de gypse par conversion et par précipitation

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Gypse, acide sulfurique, calcite, neutralisation en réacteur semi-ouvert, conditions opératoires, simulation, conversion, précipitation

Résumé :

Cette étude aborde la formation de gypse résultant de la neutralisation d'une solution d'acide sulfurique par ajout régulier d'une suspension de calcite dans un réacteur semi-ouvert. La phénoménologie et l'impact des paramètres opératoires (température, concentration en acide, taille des particules de calcite en suspension, débit d'alimentation en suspension, ensemencement par des cristaux de gypse) sont documentés par des prélèvements de solution et de solides analysés hors ligne : ils permettent d'évaluer les écarts à l'équilibre qui sont générés aux divers stades du mélange et les caractéristiques géométriques du gypse précipité. La solubilité du gypse est évaluée en fonction de la température et de la concentration en sulfate via un modèle de spéciation en bon accord avec les données de la littérature.

Selon le jeu de conditions opératoires utilisé, le gypse se forme préférentiellement à la surface de la calcite par conversion partielle ou en solution par précipitation. La modélisation du procédé est conduite en deux étapes. La conversion est simulée sur la base d'un modèle explicite de grain à cœur rétrécissant, adapté pour représenter la dissolution de la calcite et la croissance d'une couche poreuse de gypse. La précipitation en solution est simulée par un bilan de population s'appuyant sur un scénario de germination – croissance et résolu par une méthode des caractéristiques. Les paramètres des lois de germination et de croissance sont évalués par un algorithme d'optimisation.

Les essais de simulation restituent l'essentiel de la phénoménologie expérimentale. Le modèle de conversion rend compte de la sensibilité du processus à l'acidité de la solution et à la taille des particules de calcite. Le modèle de précipitation fournit des profils de sursaturation et de distribution granulométriques simulés cohérents avec les profils expérimentaux. Outre la température de croissance, qui paraît être le déterminant principal de la morphologie des cristaux de gypse, les possibilités de contrôle du procédé reposent surtout sur l'ajustement de la concentration en acide, qui détermine largement la vitesse de dissolution de la calcite et la proportion de gypse formé par remplacement.