3 CRISTALLISATION EN SOLUTION

3.1 Principe général.

Le principe de cette opération unitaire réside dans le fait d'obtenir à partir d'une solution constituée d'un solvant et d'un soluté des cristaux en suspension dans le solvant et isolables par une opération de filtration.

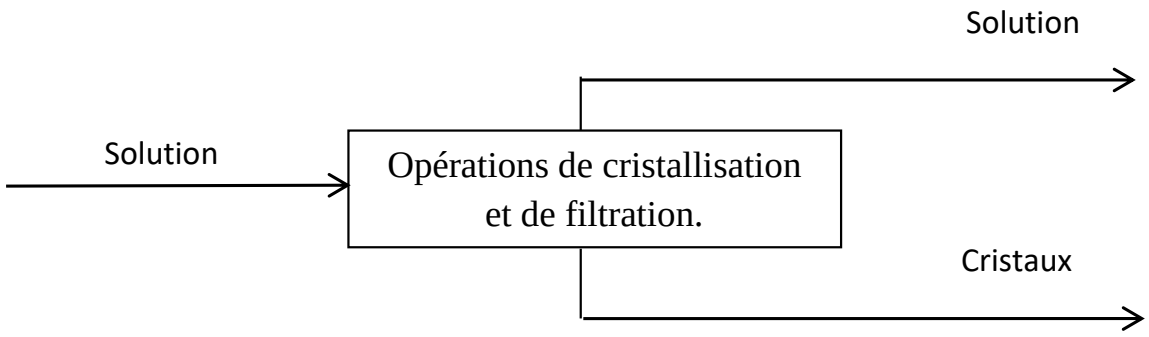
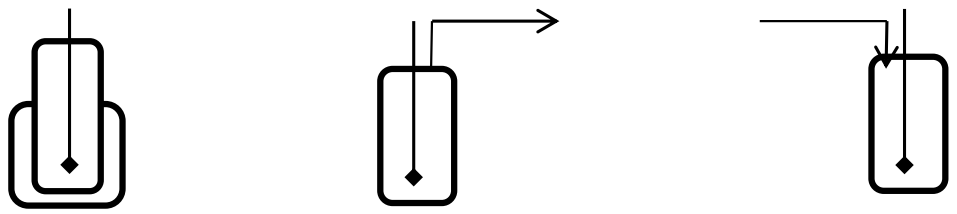


Figure 3.1 Schéma de principe d'une opération de cristallisation suivi d'une opération de filtration.

Pour qu'un soluté cristallise dans une solution il est nécessaire que la concentration du soluté dans la solution dépasse la solubilité à saturation.
L'obtention de cristaux à partir de la solution initiale s'effectue donc en provoquant dans le système une modification de la solubilité du soluté dans le solvant.

Cette modification de la solubilité dans le solvant peut être obtenue :



Par refroidissement. Par évaporation du solvant. Par ajout d'un tiers solvant.

Figure 3.2 Différents moyen d'obtenir des cristaux en solution.

3.2 Cristallisation et solubilité d'un soluté dans un solvant.

La solubilité d'un soluté dans un solvant est en général fortement influencée par la température.

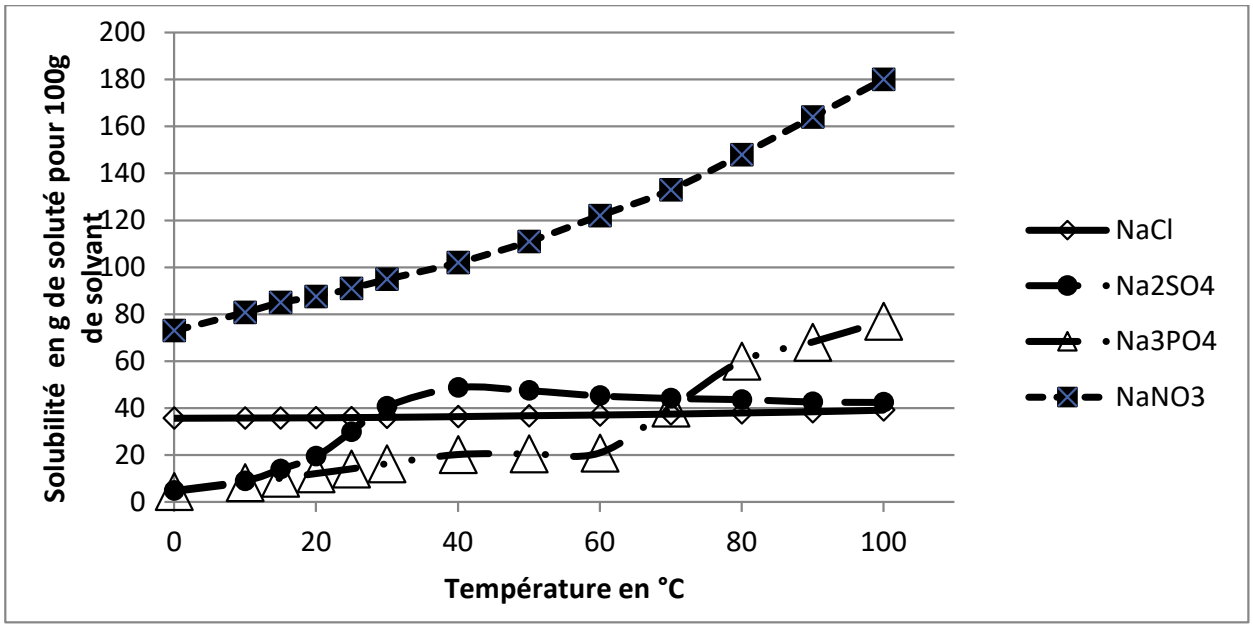


Figure 3.3 Courbes de solubilités dans l'eau de quelques solutés sous 101,3 kPa.

Dans le cas du chlorure de sodium la solubilité variant peu avec la température la cristallisation se fera de préférence par évaporation du solvant.
Pour le phosphate tri-sodique la solubilité à 100°C est proche de 80 g pour 100g de solvant alors qu'à 20°C elle n'est plus que d'environ 15g pour 100g. La cristallisation par refroidissement semble dans ce cas envisageable.
Dans le cas du nitrate de sodium la différence de solubilité dans l'eau entre 100 et 20°C est importante mais la solubilité à 20°C reste importante. Nous pourrons dans ce cas mixer la cristallisation par évaporation et par refroidissement.
Enfin l'acide benzoïque très soluble dans l'éthanol peut être cristallisé par ajout d'un solvant comme l'eau dans lequel sa solubilité est de l'ordre de 0,29 g pour 100g de solvant.

3.3 Unités de concentration d'une solution.

3.3.1 Fraction massique ou titre massique.

Pouvant être Exprimé en % c'est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution.

$$w = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de solution}} (\times 100) \quad Eq\ 3.1$$

3.3.2 Fraction molaire ou titre molaire.

C'est le rapport entre le nombre de mole(s) de soluté et le nombre de mole(s) au total dans la solution.

$$X = \frac{\text{Nb mole(s) de soluté}}{\text{Nb mole(s) de solution}} \qquad Eq\ 3.2$$

3.3.3 Concentration.

La concentration massique s'exprime en masse de soluté par rapport au volume du solvant ou à sa masse.

$$C = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Volume de solvant}} \quad en\ kg.m^{-3}\ \ ou\ g.l^{-1} \qquad Eq\ 3.3$$

$$C' = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de solvant}} \quad en\ kg.kg^{-1} \qquad Eq\ 3.4$$

3.3.4 Concentration molaire.

La concentration molaire s'exprime en nombre de mole(s) de soluté par rapport au volume de la solution suivant la relation Eq 3.5.

$$C_M = \frac{\dfrac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse molaire moléculaire du soluté}}}{\text{Volume de solution}} \quad en\ kmol.m^{-3}\ \ ou\ mol.l^{-1}$$

3.3.5 Molalité.

La molalité est le rapport entre le nombre de mole(s) de soluté et la masse de solvant suivant Eq 3.6.

$$\text{Molalité} = \frac{\dfrac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse molaire moléculaire du soluté}}}{\text{Masse de solvant}} \quad en\ kmol.kg^{-1}$$

3.4 Saturation et sursaturation.

Lorsqu'il y a équilibre thermodynamique entre les deux phases d'un mélange solide liquide les transferts de matière et d'énergie sont nuls. Ce point particulier dépendant de la température, de la pression et du solvant représente la solubilité du soluté dans le solvant.

Nous avons vue sur la figure 3.3 qu'à pression constante pour un soluté donné dans l'eau la solubilité dépendait de la température. On pourra donc exprimer, à pression constante, la limite de capacité du solvant à dissoudre le soluté par une courbe exprimant la concentration en fonction de la température.

Une solution, dont la concentration dépasse la solubilité, est dite sursaturée.

Quand on établit un diagramme de phase, apparaissent, trois zones distincts :

- La zone de sous saturation dans laquelle du soluté peut encore se dissoudre.
- La zone sursaturée métastable où des cristaux peuvent croitre mais ne peuvent se former qu'avec un amorçage.
- La zone sursaturée labile dans laquelle des cristaux peuvent apparaitre et croitre.

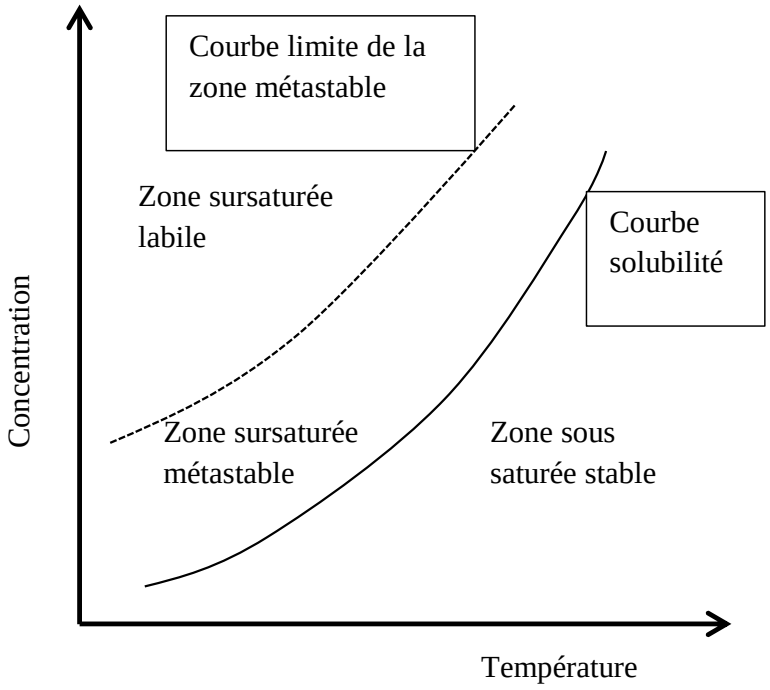


Figure 3.4 Diagramme de phase.

3.5 Les mécanismes de la cristallisation.

D'un point de vue thermodynamique, la force motrice de cristallisation est la différence de potentiel chimique, $\Delta\ \mu$, entre la solution sursaturée et la solution saturée.
Dans le cas de sursaturations raisonnables les coefficients d'activité peuvent être considérés égaux à 1.
On peut alors exprimer, suivant (Boistelle et Astier en 1988),la différence de potentiel chimique, $\Delta\ \mu$, Suivant la relation Eq 3.2 dérivée de la relation Eq 3.1 :

$$\Delta\,\mu = K_B \times T\ \times \ln\left(\frac{C}{C_s}\right) \quad \text{Eq 3.7}$$

Avec :
K_B Constante de Boltzmnann égal à 1,38 10^{-23} $J.K^{-1}$,
T Température absolue (K),
C Concentration de la solution,
C_S Concentration à saturation.
$S = \left(\frac{C}{C_s}\right)$ peut être défini comme le rapport de saturation.

Par exemple la figure 3.5 représente un diagramme de phase expérimental d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau.

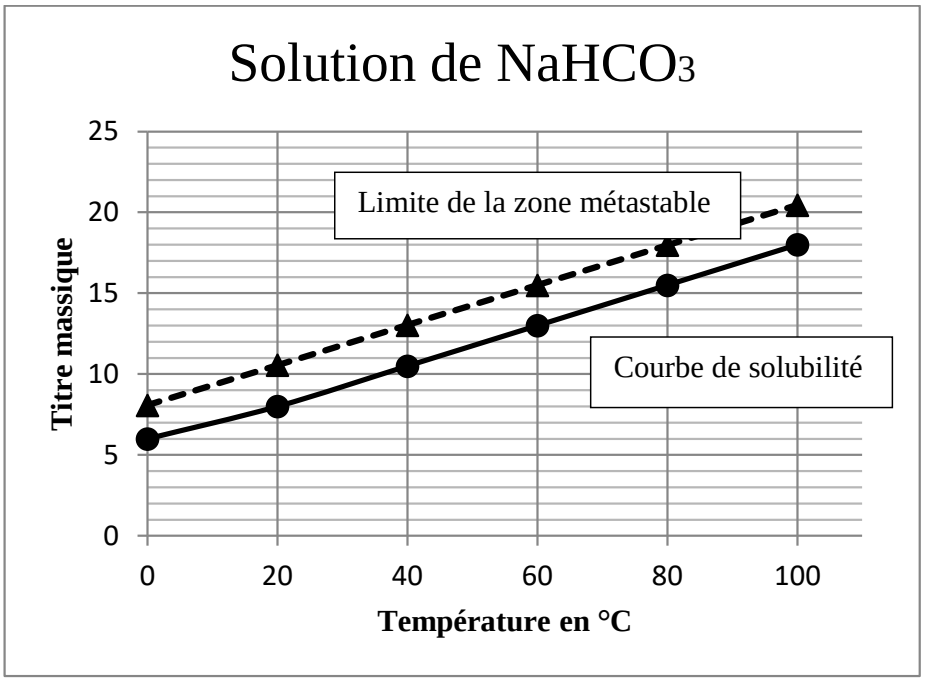


Figure 3.5 Diagramme de phase d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau.

A partir de ce diagramme nous pouvons apprécier l'évolution du potentiel chimique d'une solution sursaturée à 40°C en fonction de (S) soit $\left(\frac{C}{C_s}\right)$.

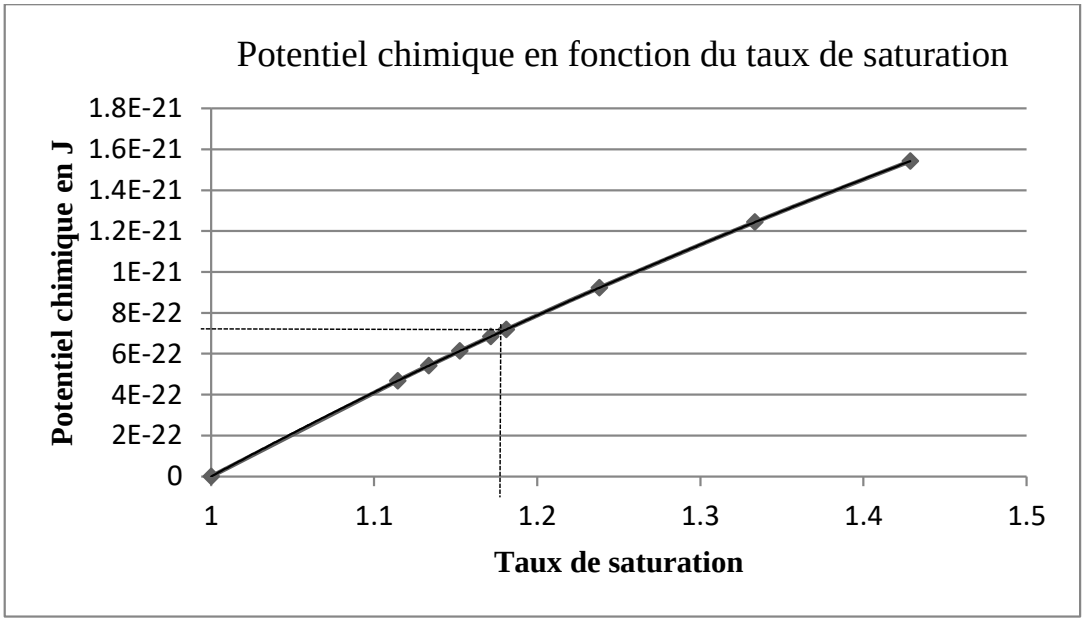


Figure 3.6 Evolution du potentiel chimique d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 40°C en fonction du taux de saturation.

Pour un taux de saturation de 1 la force motrice de la cristallisation est nulle.
Le taux de saturation augmente progressivement en fonction du taux de saturation. Dans notre cas la limite de la zone métastable est pour le taux de saturation proche de 1,18. A partir de de cette limite la force motrice de la cristallisation augmente. Nous somme dans la zone de sursaturation labile et la nucléation se déclenche sans amorçage. On peut constater qu'à partir de ce seuil il semble moins intéressant d'augmenter le taux de saturation la force motrice de cristallisation progressant de moins rapidement.
Les deux mécanismes clés de la cristallisation sont la nucléation et la croissance.

3.5.1 La nucléation.

Lorsque la courbe de solubilité est franchie, il n'y a pas de nucléation tant que la concentration de la solution reste dans la zone métastable. Lorsque la limite de la zone métastable est atteinte une nucléation primaire homogène est spontanée.
Dans la zone métastable seul un amorçage par ensemencement (ajout de cristaux calibrés) ou un effet mécanique du à l'agitateur ou la paroi du cristallisoir peut provoquer une nucléation primaire hétérogène.
La nucléation secondaire intervient seulement dans le cas de présence effective de cristaux. Elle se produit par phénomène surfacique ou d'attrition.

3.5.2 La croissance cristalline et le murissement.

Une fois les nucléides formées elles commencent à croitre pour former des cristaux de taille visibles. Quand les cristaux sont dispersés dans la solution saturée, les plus petits se redissolvent et le soluté se dépose alors sur les plus gros. C'est le phénomène de murissement. La croissance et le murissement sont continus jusqu'à épuisement de la sursaturation. Le système est alors de nouveau en équilibre.

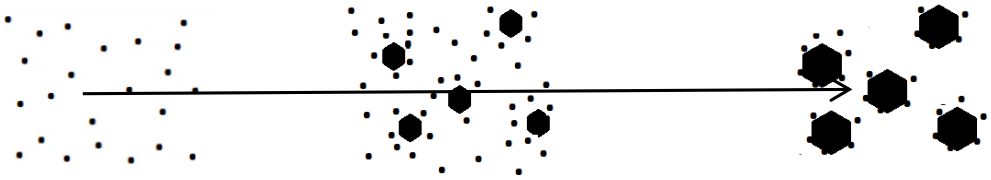


Figure 3.7 Schéma du mécanisme de croissance et de murissement lors d'une cristallisation.

3.5.3 La cinétique de croissance.

La cinétique de croissance des cristaux au sein d'une solution est complexe et met en œuvre la somme des cinétiques de nucléations primaire et secondaire ainsi que de la cinétique de croissante en tenant compte du murissement. Suivant le procédé utilisé on obtient des profils de cristallisation différents (figure 3.8).

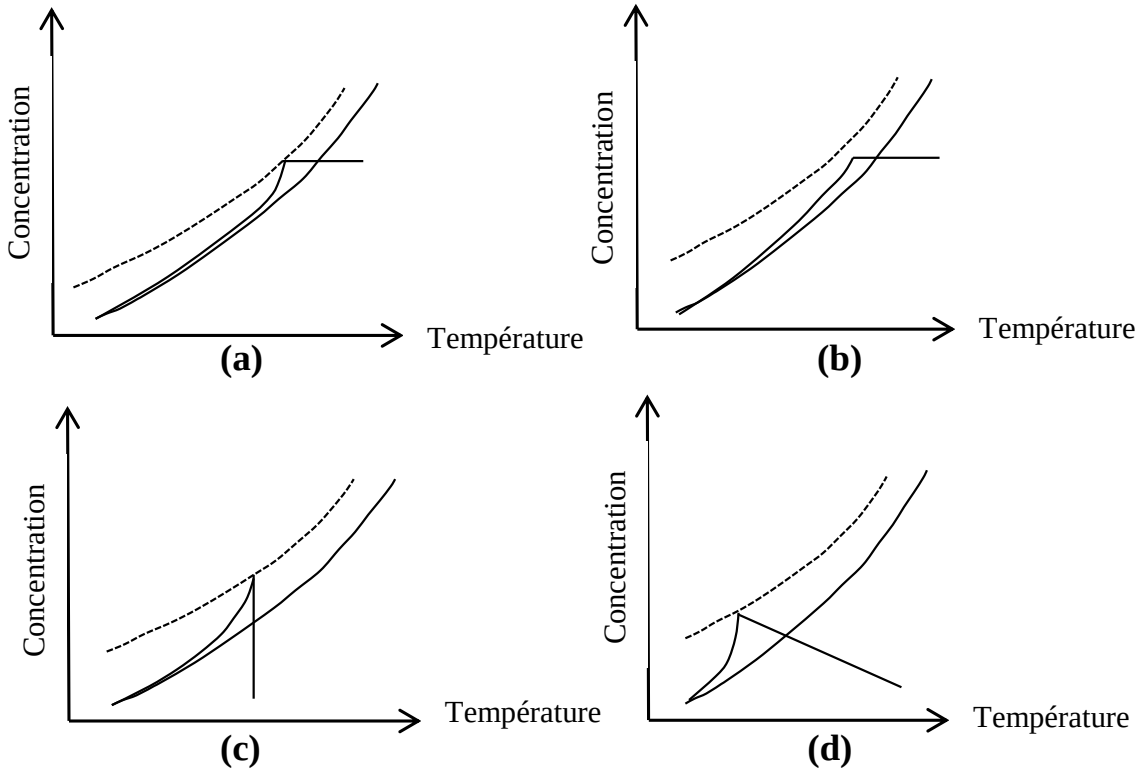


Figure 3.8 Schéma du mécanisme de croissance et de murissement lors d'une cristallisation.

Dans le cas (a) la température chute rapidement jusqu'à la nucléation spontanée à la limite de la zone métastable puis progressivement au fur et à mesure de la cristallisation.
Dans le cas (b) la température est abaissée jusqu'à la zone métastable, un amorçage est réalisé puis progressivement la température s'abaisse en se rapprochant de la courbe de saturation.
Dans le cas (c) on évapore à température constante le solvant jusqu'à obtenir une nucléation spontanée à la limite de la zone métastable. La température est alors abaissée pour se rapprocher de la courbe de saturation.
Dans le cas (d) on utilise l'enthalpie d'évaporation du solvant sous pression réduite pour obtenir une nucléation spontanée à la limite de la zone métastable. La température est alors abaissée pour se rapprocher de la courbe de saturation.
La vitesse de formation des cristaux influe fortement sur leur granulométrie. Une cinétique de formation lente favorisera en effet la formation de gros cristaux.

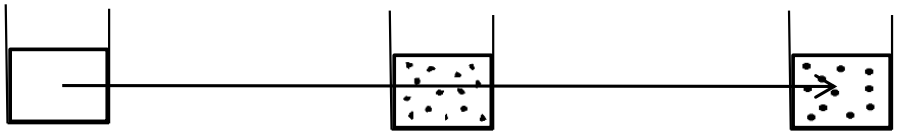


Figure 3.9 Cristallisation avec refroidissement rapide.

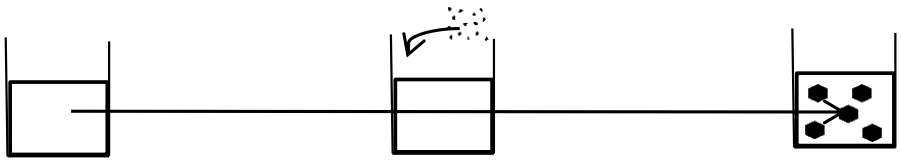


Figure 3.10 Cristallisation lente avec amorçage.

3.5.4 Transfert de matière.

La vitesse de croissance des cristaux dépend du transfert de matière du soluté vers la cristal.
Le coefficient de transfert de matère est lié au coefficient de diffusion moléculaire du soluté, des caractéristiques physiques des cristaux formés, du milieu dans lequel ils se développent et de la puissance mécanique de l'agitation.
Parmis les diverses corrélations la relation de Levins et Glastonbury permet d'évaluer ce coefficient de transfert de matière K_m.

$$\mathrm{Sh} = 2 + 0{,}47 \times \left(\frac{\mathrm{L}^{4/3} \times \mathrm{E}^{1/3}}{\nu}\right)^{0{,}62} \times \left(\frac{d_{ag}}{D}\right)^{0{,}17} \times \mathrm{Sc}^{0{,}36} \qquad Eq\ 3.8$$

Avec :

$$Sh = \frac{K_m \times L}{\mathfrak{D}} \qquad \text{Nb de Sherwood} \qquad \text{Eq 3.9}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \times \mathfrak{D}} = \frac{\nu}{\mathfrak{D}} \qquad \text{Nb de Schmidt} \qquad \text{Eq 9.10}$$

K_m Coefficient de transfert de matière.
L Longueur caractéristique de la taille des cristaux en m.
$\mathfrak{D}$ Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le milieu en $m^2.s^{-1}$.
μ Viscosité dynamique du milieu en Pa.s.
ρ Masse volumique du milieu en $kg.m^{-3}$. **ν** Viscosité cinématique.
E Puissance mécanique par unité de masse en $W.kg^{-1}$.
d_{ag} Diamètre du mobile d'agitation. D Diamètre interne de l'appareil.

3.6 Bilans de matière d'une opération de cristallisation.

Le bilan de matière d'une cristallisation est réalisé en considérant le système comme la somme de deux opérations unitaires, la cristallisation et la filtration.

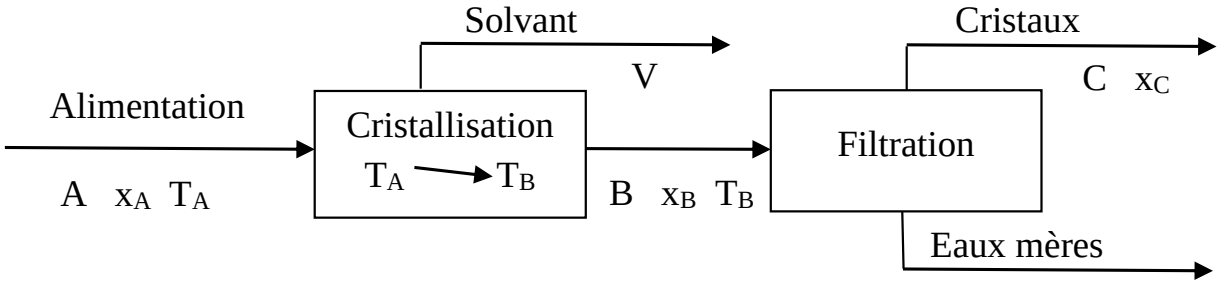


Figure 3.11 Schéma de principe du bilan de matière d'une cristallisation.

L'opération de cristallisation s'effectue par abaissement de la température et ou évaporation d'une partie du solvant.

Suivant la figure 3.11 nous pouvons écrire théoriquement :

Le bilan global de matière : $A = V+C+E$ Eq 3.11

Le bilan en soluté : $A \times x_A = C \times x_C + E \times x_E$ Eq 3.12

Si V= 0 alors $E = A-C$ et $A \times x_A = C \times x_C + (A-C) \times x_E$ Eq 3.14

D'où nous pouvons tirer : $C = A \times \frac{(x_A - x_E)}{(x_C - x_E)}$ Eq 3.15

Pour un rendement de la cristallisation de : $Rdt = \frac{C \times x_C}{A \times x_A}$ Eq 3.16

Par exemple la cristallisation d'une solution de 1200 kg saturée à 100°C de chlorure de potassium s'effectue par refroidissement jusqu'à la température de 25°C. Après filtration les cristaux de chlorure de potassium renferment 5% d'eau.
La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau est de 56,7 g pour 100g d'eau à 100°C et de 34,5 g pour 100g d'eau.

$$x_A = \frac{56,7}{100+56,7} = 0,36 \quad ; \quad x_E = \frac{34,5}{100+34,5} = 0,256 \quad ; \quad x_C = 0,95$$

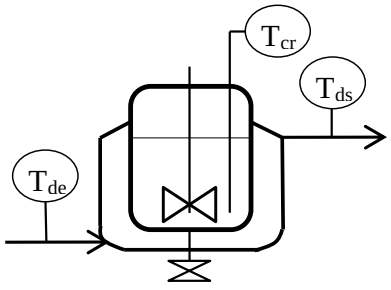
$$C = A \times \frac{(x_A - x_E)}{(x_C - x_E)} = 1200 \times \frac{(0,36 - 0,256)}{(0,95 - 0,256)} \equiv 179,83\ kg$$

$$Rdt = \frac{179,83 \times 0,95}{1200 \times 0,36} = 0,395 \text{ soit } 39,5\%$$

Le recyclage des eaux mères permet, pour une même production de cristaux d'élever le rendement jusqu'à 100%.

3.6 Bilans énergétique d'une opération de cristallisation.

En cristallisation différents moyens peuvent provoquer une sursaturation comme l'évaporation du solvant ou la précipitation par ajout d'un co-solvant le plus répendu étant le refroidissement. Dans le cas d'un critallisoir à double enveloppe nous considèrerons que le système est sans perte d'énergie et nous ne tiendrons pas compte de l'énergie apportée par le mode d'agitation.
En régime permanent et au temps t nous pouvons écrire le bilan d'énergie pour la double enveloppe et pour le contenu du cristalliseur hors système d'agitation.



Pour la double enveloppe :
$Cp_{ref} \times F_{ref} \times (T_{ds}-T_{de}) =$ Eq 3.7
Pour le cristallisoir :
$Cp_{cr} \times m_{cr} \times (T_{cri} - T_{crf}) + \mathbf{\Delta}Hc \times m_c$ Eq 3.8

Figure 3.12 Schéma de principe du bilan énergétique d'une cristallisation.

Cp_{ref} Capacité thermique à pression constante du fluide de refroidissement exprimé en $kJ.kg^{-1}.°C^{-1}$.
Cp_{cr} Capacité thermique à pression constante du contenu du cristallisoir exprimé en en $kJ.kg^{-1}.°C^{-1}$. Cette capacité thermique est déterminée suivant le titre de chaque composant du mélange soit :

$$Cp_{cr} = \%_{Soluté} \times Cp_{Soluté} + \%_{Solvant} \times Cp_{Solvant} + \%_{cristaux} \times Cp_{Cristaux} \quad \text{Eq 3.9}$$

T_{ds} Température de sortie de la double enveloppe du fluide de refroidissement.
T_{de} Température d'entrée dans la double enveloppe du fluide de refroidissement.
T_{cri} Température initiale dans le cristallisoir.
T_{crf} Température finale dans le cristallisoir.
m_{cr} Masse totale du contenu du cristallisoir et m_c Masse des cristaux produits.
$\boldsymbol{\Delta}Hc$ Enthalpie de cristallisation en $kJ.kg^{-1}$

Par exemple on réalise la cristallisation de 1500 kg d'une solution de sulfate de sodium saturée à 50°C par son refroidissement à la température de 10°C.
A la température de 10°C les cristaux de sulfate de sodium se forment décahydratés avec une enthalpie de cristallisation de – 78,4 $kJ.mol^{-1}$.
La solubilité du sel à 50°C est de 46,7 g pour 100g d'eau et à 10°C de 9 g pour 100g d'eau.
Le fluide de refroidissement est de l'eau circulant dans la double enveloppe. Son débit est régulé afin de maintenir une sortie à 8°C avec une entrée à 5°C. Le Cp_{Eau} est de 4,18 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.
Le Cp_{moyen} du contenu du cristalliseur est de 3,55 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

Titre de la solution saturée à 50°C : $x_A = \frac{46,7}{100+46,7} = 0,318$

Titre de la solution saturée à 10°C : $x_c = \frac{9}{100+9} = 0,0825$

Masse de soluté cristallisable :

$$m_c = m_{cr} \times (x_A - x_C) = 1500 \times (0,318 - 0,0835) = 351,75 \text{ kg}$$

La masse molaire du sulfate de sodium, Na_2SO_4, est de 142 g. $mol^{-}1$. Le nombre de moles cristallisables est donc de $n_c = 351,75/142 = 2,477$ kmol.

Le sulfate de sodium cristallise sous forme de cristaux décahydratés dont la masse molaire est de 322 g. mol^{-1}. $Na_2SO_4,10\ H_2O$. La masse de cristaux décahydratés formés est donc de $m_{c,hydrat} = 351,75 \times 322/142 = 797,63$ kg.

Pour le bilan énergétique on considère le refroidissement de 50 à 10°C et la cristallisation du sel à cette température.

Quantité d'énergie du cristalliseur à absorber suivant Eq 3.8 :

$$Q_{cr} = Cp_{cr} \times m_{cr} \times (T_{cri} - T_{crf}) + \mathbf{\Delta}Hc \times m_c$$

$$Q_{cr} = 3{,}55 \times 1500 \times (50\text{-}10) + (-78{,}4 \times 2477) \equiv 18803 \text{ kJ}$$

La relation Eq 3.7 permet d'en déduire la quantité optimale de fluide circulant dans la double enveloppe et necessaire à l'opération de cristallisation.

$$Q_{cr} = Cp_{ref} \times F_{ref} \times (T_{ds}\text{-}T_{de}) \quad \dashrightarrow \quad F_{ref} = Q_{cr} / (Cp_{ref} \times (T_{ds}\text{-}T_{de}))$$

$$F_{ref} = Q_{cr} / (Cp_{ref} \times (T_{ds}\text{-}T_{de})) = 18803/(4{,}18 \times (10\text{-}8)) \equiv 2250 \text{ kg.}$$

3.7 Puissance et surface d'échange.

Nous avons vu précédemment que l'opération de cristallisation était liée à la cinétique de formation des cristaux.
Le paramètre temporel est donc important pour définir par exemple la surface d'échange nécessaire à réaliser l'opération.
La puissance d'un cristallisoir est obtenu en appliquant l'équation générale utilisée dans le cas des échangeurs de chaleur.

$$\Phi = U \times S \times DTLM \quad \text{Eq 3.9}$$

Avec :
U Coefficient global d'échange entre la double enveloppe et le contenu du cristalliseur en KJ. $m^{-2}.K^{-1}.s^{-1}$.
S Surface d'échange entre la double enveloppe et le contenu du cristalliseur.
DTLM Différence moyenne logarithmique entre les températures de la double enveloppe et du contenu du cristalliseur.

En négligeant l'encrassement des parois la quantité d'énergie échangée entre le contenu du cristallisoir et la double enveloppe est évaluable par la relation :

U× S × DTLM Eq 3.9 Avec : $\frac{1}{U} = \frac{1}{\frac{1}{h_1}+\frac{e}{\lambda_p}+\frac{1}{h_2}}$ Eq 3.10

Avec :

h_1 coefficient de convection entre le fluide thermique et la paroi.

h_2 coefficient de convection entre la paroi et le contenu du cristallisoir.

Les coefficient de convection s'expriment en $W.m^{-2}.°C^{-1}$.

e est l'épaisseur de la paroi de la double enveloppe en m.

λ_p est la conductivité thermique de la paroi en $W.m^{-1}.°C^{-1}$.

Le coefficient de convection, h_2, est lié à l'agitation par la relation :

$$Nu = h_2 \times \frac{D}{\lambda_p} = C \times Re^{2/3} \times Pr^{1/3} \quad Eq\ 3.11$$

Dans laquelle : Nu est le nombre de Nusselt, Re le nombre de Reynolds et Pr le nombre de Prandtl.

C est un coefficient dépendant du système d'agitation.

Le nombre de Reynolds est obtenu par : $Re = \rho \times N \times \frac{{d_{ag}}^2}{\mu}$

Le nombre de Prandtl est obtenu par : $Pr = \frac{C_p \times \mu}{\lambda_p}$

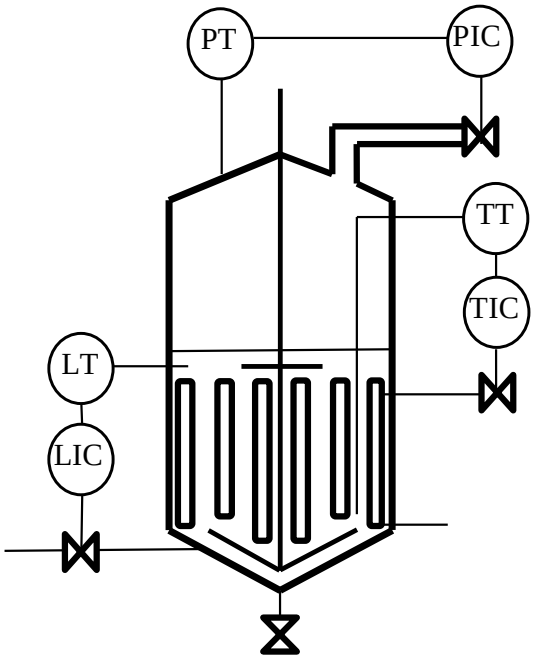
Cp est la capacité thermique massique du contenu du cristallisoir.

N est la vitesse de rotation du mobile en nombre de tours par seconde.

Etude de cas EC 5.

CRISTALLISATION DU SUCRE.

EC 5.1 Cristalliseur discontinu de sucre.



Le volume utile de ces appareils peut varier selon les unités de 30 m^3 à 60 m^3 et même plus pour les appareils les plus récents.
Les sirops proviennent de l'opération d'évaporation réalisée en amont.
Le plus souvent les caractéristiques de ce sirop qui conditionnent l'opération de cristallisation sont : la température, le taux de matière sèche, le titre massique en saccharose, la masse volumique, la viscosité, le taux de saturation de la solution.

Figure EC 3.11 Caractéristiques d'un cristalliseur discontinu de saccharose.

EC 5.2 Solution saturée de saccharose.

Le saccharose est très soluble dans l'eau. Cette solubilité augmente fortement avec la température en donnant des solutions de plus en plus visqueuses.
Le tableau suivant regroupe en fonction de la température la quantité de saccharose pur soluble dans 100g d'eau pure.

t°C	0	10	20	30	40	50
Solubilité g/100 eau	178,37	189,26	200,47	215,35	234,5	258,63
t°C	60	70	80	90	100	
Solubilité g/100 eau	288,57	325,15	369,01	420,03	476,37	

Le titre massique d'une solution saturée de saccharose dans l'eau est fonction de la température. En milieu pure la quantité (s) de sucre exprimé en g pour 100g de

solution à la température (t) en °C peut être modélisée par la formule de VAVRINECZ issue d'un traitement statistique de plusieurs autres corrélations.

$$s = 64{,}447 + 0{,}08222 \times t + 0{,}0016169 \times t^2 - 1{,}558.10^{-6} \times t^3 - 4{,}63.10^{-8} \times t^4$$

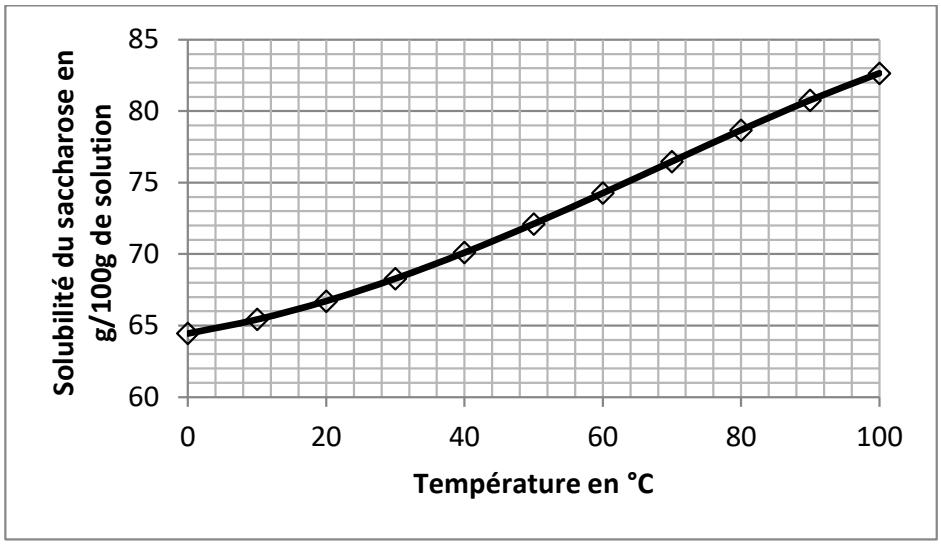


Figure EC 3.12 titre massique d'une solution saturée de saccharose en fonction de la température.

EC 5.3 Taux de matière sèche.

Le degré Brix représente le taux de matière sèche totale contenue dans une solution de sucre. Le degré Brix est donc la somme du sucre et des impuretés par rapport à la solution.
En effet lors de l'opération d'extraction toutes les matières solubles dans l'eau sont dissoutes et se retrouve dans le sirop.
Si à l'entrée d'un cristalliseur nous avons, par exemple, un sirop dont le Brix est de 74,2 % (0,742 °Bx) et le taux de sucre à 68,4%.
Le % de pureté du sucre dans la solution est donc alors de 68,4/74,2 soit 92,2%.

EC 5.3 Masse volumique d'un sirop de sucre.

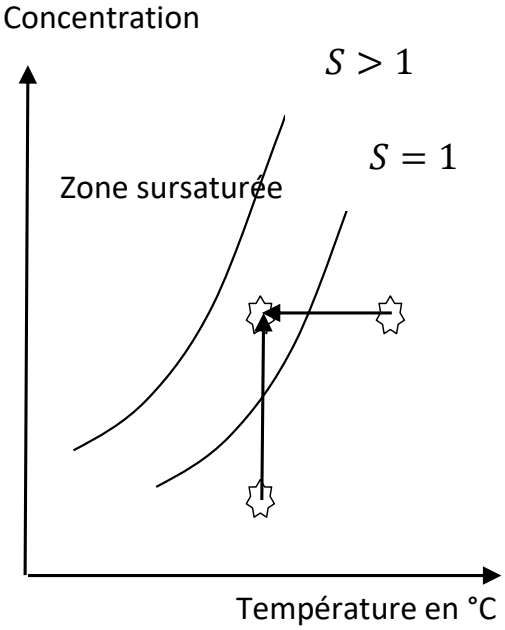
La masse volumique d'un sirop dépend de la température (t) et du Brix de la solution. La relation empirique suivante permet une bonne approximation.

$$\rho_{sirop} = \left[1000 + \frac{Brix \times (200 + Brix)}{54}\right] \times \left(1 - 0{,}036 \times \frac{t - 20}{160 - t}\right)$$

EC 6.5 Zones de sursaturation.

Une solution sursaturée se définie par le rapport à la même pureté et à la même température :

$$S = \frac{(C)\ \ Concentration\ dans\ la\ solution\ sursaturée}{(C_0)\ Concentration\ dans\ la\ solution\ saturée}$$



Dans le cas de la cristallisation du sucre on distingue trois zônes :
-Une zône métastable $S \geq 1 \leq 1{,}2$. Accroissement des cristaux existants sans création de nouveaux.
-Une zône intermédiaire $S > 1{,}2 \leq 1{,}3$. Formation de nouveaux cristaux en présence d'existants.
-Une zône labile $S > 1{,}3 \leq 1{,}4$. Accroissement et formation de nouveaux cristaux.

Figure EC 6.3 Différentes zones de sursaturation

.

EC 6.6 Viscosité des solutions de sucre.

La viscosité des solutions de sucre est fortement influencée par la température, le taux de matière sèche et la pureté en saccharose.
Un modèle basé sur des résultats expérimentaux peut permettre une évaluation de cette viscosité.

$$ln\ \mu = a\ \times \frac{t}{T^2} + b$$

Les coefficients a et b se détermine à partir de polynômes intégrant le Brix et la pureté du saccharose dans le sirop. T et t représentent la température absolue et la température de la solution.

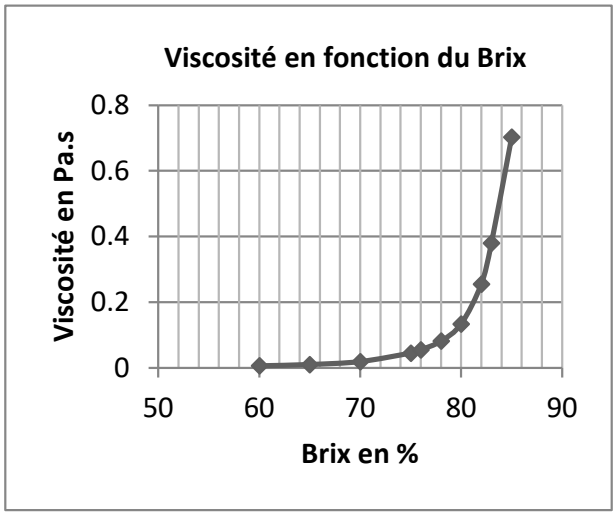


Figure EC 6.4 Température de 75°C avec une Pureté du sucre de 100%.

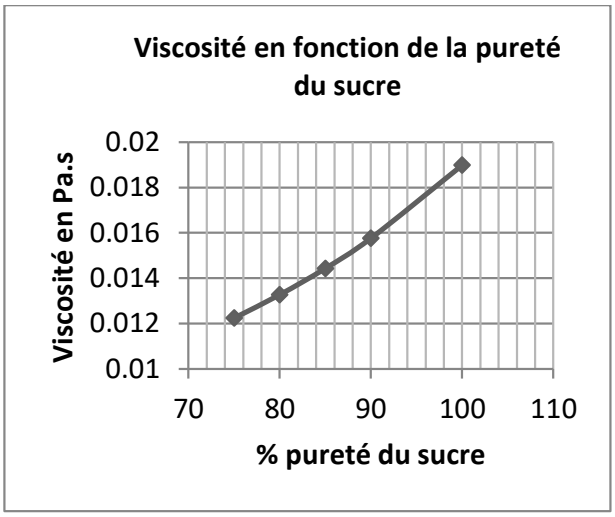


Figure EC 6.5 Température 75°C Brix à 70%.

Nous pouvons constater la grande influence du taux de matière sèche sur la viscosité du milieu.

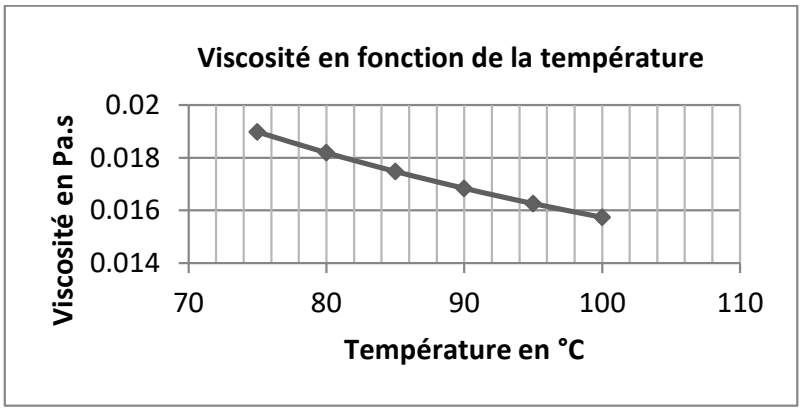


Figure EC 6.6 Brix 70% et Pureté du sucre de 100%.

EC 6.7 Cycle d'une cristallisation.

Un cycle de cristallisation du sucre comporte six phases particulières.

EC 6.7.1 Le remplissage du pied de cuve ou « tirage du pied de cuite ».
Cette étape consiste à introduire une quantité de sirop afin de couvrir les faisceaux de chauffage. Pendant ce temps l'agitation est mise marche et la dépression réalisée.

EC 6.7.2 La concentration ou « Concentration du pied de cuite ».
On amène ainsi la solution de sucre à un niveau de Brix correspondant à un taux de sursaturation déterminé.

EC 6.7.3 L'ensemencement ou « grainage ».
La phase cristalline dans la solution concentrée est provoquée par l'introduction d'une quantité déterminée de cristaux calibrés contenu dans une solution saturée.

EC 6.7.4 L'alimentation continue en sirop ou « montée ».
L'alimentation en sirop à concentrer s'effectue en continue pendant le grossissement des cristaux et le maintien d'une saturation par évaporation du solvant.

EC 6.7.5 La concentration finale ou « serrage ».
L'alimentation en sirop est arrêté et l'évaporation du solvant maintenu jusqu'à un niveau de Brix où l'agitation devient difficile.

EC 6.7.6 Coulée et rinçage.
Qui consiste en une vidange du cristalliseur et un rinçage des parois où reste collés des cristaux.

EC 6.8 Remplissage du pied de cuve.

On utilise une pompe à débit variable de 120 à 250 $m^3.h^{-1}$ afin d'introduire 15 m^3 de solution dans le cristalliseur en 5 minutes. A partir de 5 m^3 l'agitation est activée.
Pour introduire les 15 m^3 sont en 5 minutes le débit sera réglé à:

$$Q_v = \frac{V}{\tau} = \frac{15}{300} = 0{,}05\ \mathrm{m^3.s^{-1}} \qquad soit\ 180\ 0{,}05\ \mathrm{m^3.h^{-1}}\ .$$

Pendant ce temps le vide partiel est réalisé afin de de stabiliser une pression absolue proche de 25 kPa.

EC 6.9 La concentration du « pied de cuite ».

Le volume de la solution introduit de 15 m^3 recouvre le faisceau de chauffe. Le Brix de la solution est de 72%. L'opération à lieu à 75°C sous environ 25 k Pa de pression absolue.

Calcul de la masse volumique.

$$\rho_{sirop} = \left[1000 + \frac{72 \times (200 + 72)}{54}\right] \times \left(1 - 0{,}036 \times \frac{75 - 20}{160 - 75}\right) \approx 1330$$

Calcul de la masse de solution. $15 \times 1330 = 19950$ kg.

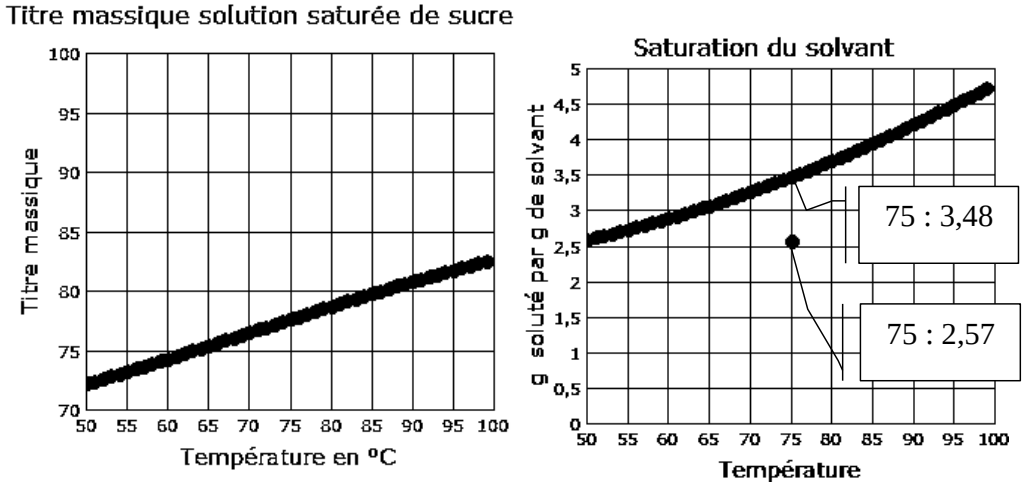


Figure : EC 6.7 Courbes de saturation en fonction de la température en solution d'un Brix = 0,72 et de saccharose pur.

L'évaporation est réalisée sous pression réduite variable et température constante de 75°C afin d'obtenir une solution sursaturée métastable d'un sigma de 1,2.

Concentration cible $C_{F3} = 3,48 \times 1,2 = 4,176$

Bilan de matière :

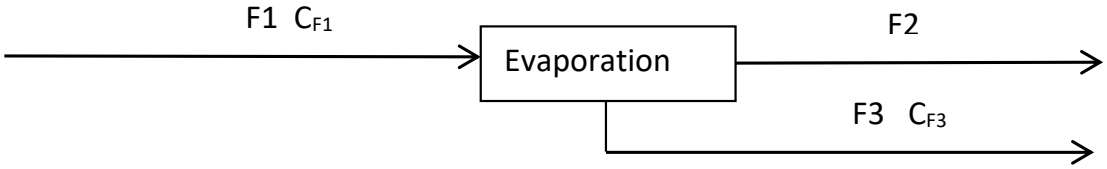


Figure : EC 6.11. Schéma de principe de la phase d'évaporation

Conservation du solvant. $F1 = F2 + F3$
Conservation du soluté. $C_{F1} \times F1 = C_{F3} \times F3$

$F1 = 19950 \times 0,28 \equiv 5586$ et $C_{F1} = 0,72/0,28 = 2,57$

$2,57 \times 5586 = 4,248 \times F3 \longrightarrow F3 = (2,57 \times 5586)/ 4,176 \quad F3 \equiv 3437,7$

$F2 = F1 - F3 \qquad F2 = 5586 - 3437,7 \equiv 2148$ kg.

Lors de la concentration du sirop la température d'ébullition est modifiée en fonction de son Brix. En début d'opération la température de la solution, sous une pression absolue et pour un Brix donnés, peut être égale, supérieure ou inférieure à son point d'ébullition.
Dans le cas où cette température est inférieure au point d'ébullition la solution doit être chauffée jusqu'à cette température avant de commencer la concentration.
Dans le cas où cette température est supérieure au point d'ébullition l'évaporation partielle de l'eau permet d'amener le sirop à la température désirée.
Dans tous les cas on cherche à réaliser l'opération à température modérée pour éviter les phénomènes d'inversion du sucre, sa coloration et à température suffisamment élevée pour limiter le temps de la concentration.

L'élévation du point d'ébullition, te_s, est déterminée par la fonction empirique :

$$te_s = t_0 + (0{,}0095 \times t_0 + 1{,}45) \times \frac{Brix}{1 - Brix}$$

(t_0) La température d'ébullition de l'eau pure à la même pression est estimée à l'aide de l'équation d'Antoine.

$$ln\left(\frac{P_2}{101325}\right) \times \left(\frac{8{,}314}{\Delta H_{vap}}\right) = \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2}$$

P_2 est la pression à laquelle on cherche le point d'ébullition représenté par T_2 qui s'exprime en température absolue.
ΔH_{vap} est l'enthalpie molaire de vaporisation soit 40642 J.mol^{-1}.

La concentration étant réalisée à une pression constante de 25 kPa

$$ln\left(\frac{25000}{101325}\right) \times \left(\frac{8{,}314}{40642}\right) = \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \qquad \rightarrow \qquad T_2 = 64\ °C$$

En début de la concentration.

$$te_s = 64 + (0{,}0095 \times 64 + 1{,}45) \times \frac{0{,}72}{1 - 0{,}72} \approx 69\ °C$$

En fin de la phase 1 après évaporation de l'eau

$$°Brix_{final} = \frac{Masse\ de\ Soluté}{Masse\ solution\ finale} = \frac{19950 \times 0{,}72}{19950 - 2148} \approx 0{,}807$$

$$te_s = 64 + (0{,}0095 \times 64 + 1{,}45) \times \frac{0{,}807}{(1 - 0{,}807)} \approx 72{,}6\ °C$$

Dans le cas où l'opération est effectuée à température constante la pression interne de l'appareil est régulée en conséquence.

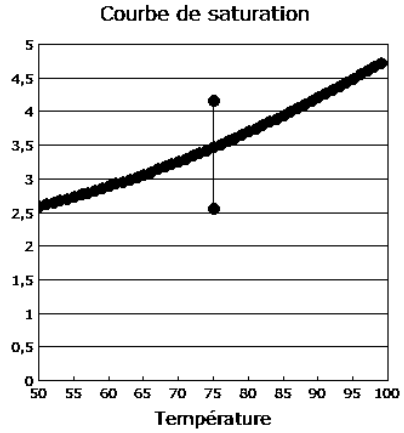


Figure EC 6.8 Concentration à température constante de 75°C et pression variable.

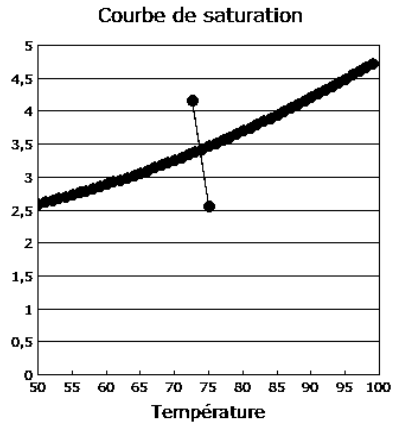


Figure EC 6.9 Concentration à température variable et pression constante de 25 kPa.

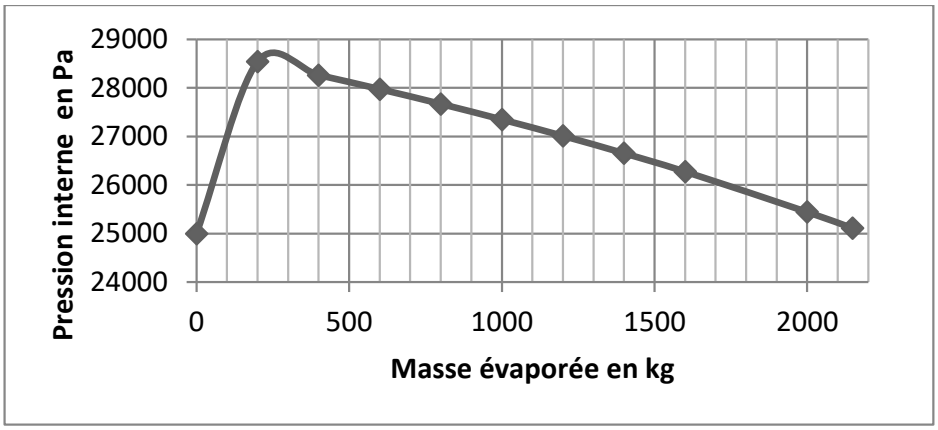


Figure EC 6.10 Evolution de la pression interne lors de la concentration d'un jus à température constante de 75°C à partir d'un sirop de 72 % de Brix et d'une pureté de sucre de 100%.

Dans le cas où l'évaporation s'effectue à pression constante de 25000 Pa le chauffage est assuré par de la vapeur à 130 kPa provenant de la phase d'évaporation.
Sans tenir compte des pertes thermiques ni de la concentration de la solution la puissance apportée par cette vapeur est égale à celle nécessaire à la vaporisation des 2148 kg d'eau évacuée du cristalliseur sous la pression absolue de 25000 Pa.
L'agitation est assurée par un groupe moteur alimenté en 380 Volts. Lors de la phase d'évaporation l'intensité mesurée est de 23 A.

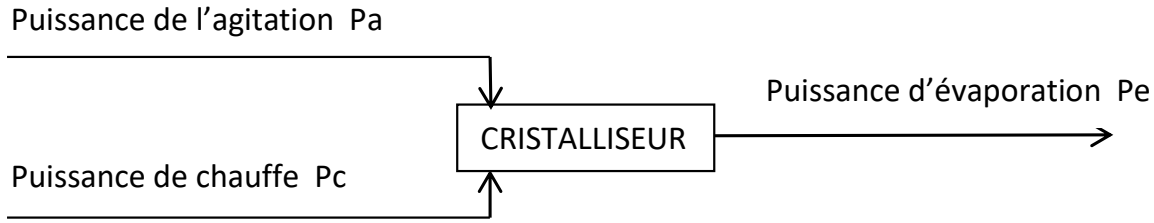


Figure : EC 6.11. Schéma de principe de conservation des puissances.

Conservation des puissances

$$Pa + Pc = Pe$$
$$U \times I + Fa \times \Delta Ha = Fe \times \Delta He$$

ΔHa est l'enthalpie de condensation de la vapeur d'eau sous 130 kPa.

Entre 1 et 3.10^5 Pa la chaleur latente de vaporisation de l'eau peut être évaluée par la relation :

$$\Delta Ha = 2257{,}51 - 85{,}95 \ln(P) \quad \rightarrow \quad \Delta Ha = 2257{,}51 - 85{,}95 \times \ln(1{,}3)$$
$$\Delta Ha \approx 2235\ kJ.kg^{-1}$$

ΔHe est l'enthalpie de vaporisation de la vapeur d'eau sous 25 kPa.

Entre 0,1 et 1.10^5 Pa la chaleur latente de vaporisation de l'eau peut être obtenue par la relation :

$$\Delta He = 2263{,}28 - 58{,}21 \ln(P) \quad \rightarrow \quad \Delta Ha = 2263{,}28 - 58{,}21 \times \ln(0{,}25)$$
$$\Delta He \approx 2344\ kJ.kg^{-1}$$

$$U \times I + Fa \times \Delta Ha = Fe \times \Delta He$$

On néglige en première approximation la puissance de l'agitation.

$$Fa \times 2235 = 2148 \times 2344 \qquad Fa = \frac{2148 \times 2344}{2235} \approx 2253\ kg$$

Ce débit n'est que théorique puisqu'il ne prend pas en compte les pertes thermiques qui peuvent représenter au minimum 30%.

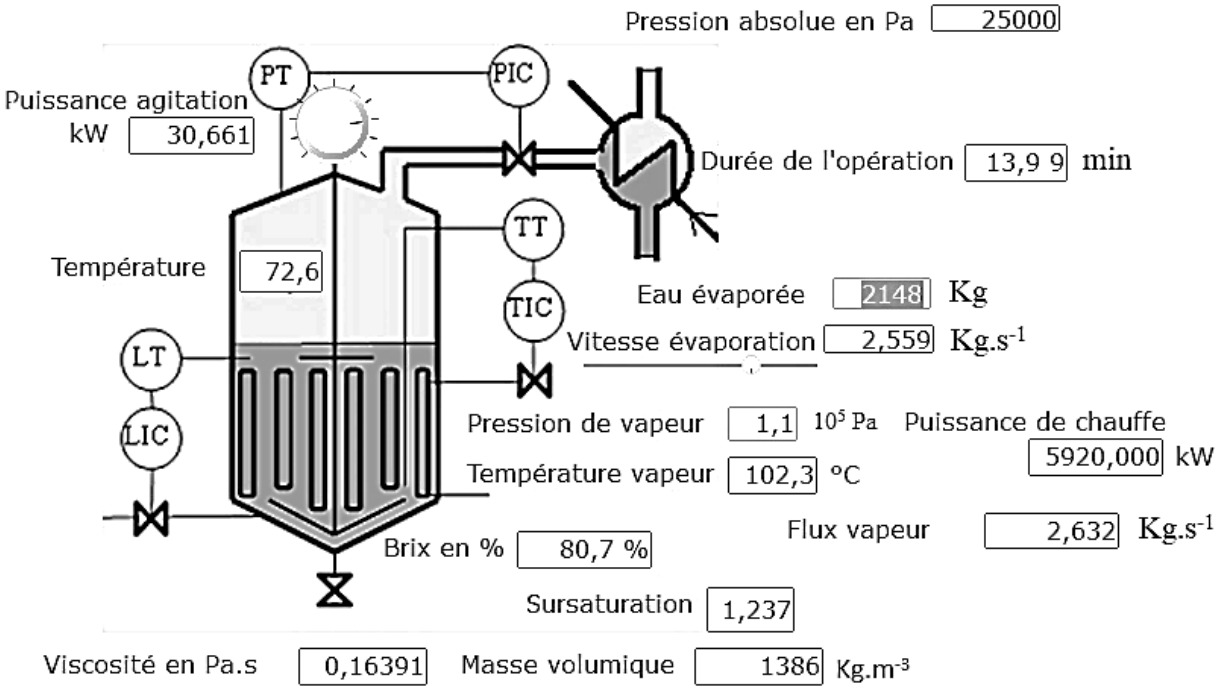


Figure EC 6.12 Simulation de pilotage d'une opération de concentration « de pied de cuve » dans la cristallisation de saccharose.

Si l'opération doit s'effectuer en 14 minutes soit 840 secondes le flux de vapeur sera donc de : $\frac{2253}{840} = 2{,}68\ kg.s^{-1}$. Sur la simulation nous avons 2,63 kg.s^{-1} l'effet de l'agitation étant pris en compte. La puissance d'agitation diminue en effet sensiblement le débit d'évaporation du solvant.

EC 6.10. Le grainage.

Le grainage est la phase opératoire permettant de déclencher la cristallisation par un ensemencement. Un mélange constitué d'une solution saturée de sucre et de cristaux est introduit rapidement, en moins de 10 minutes, dans la solution sursaturée afin de disperser d'une façon homogène les cristaux.
La suspension d'ensemencement d'un Brix proche des 85% représente environ 15% de la masse de solution sursaturée contenu dans le cristalliseur. Elle renferme approximativement 54% de cristaux d'une dimension moyenne calibrée entre 0,15 et 0,2 mm.
L'introduction déclenche la cristallisation. Le taux de sursaturation de la solution baisse alors progressivement au fur et à mesure de la cristallisation du sucre. Après moins de 10 minutes la phase de cuite est déclanchée.
La température est maintenue constante la légère exothermicité de la cristallisation étant compensée par les pertes thermiques du système.

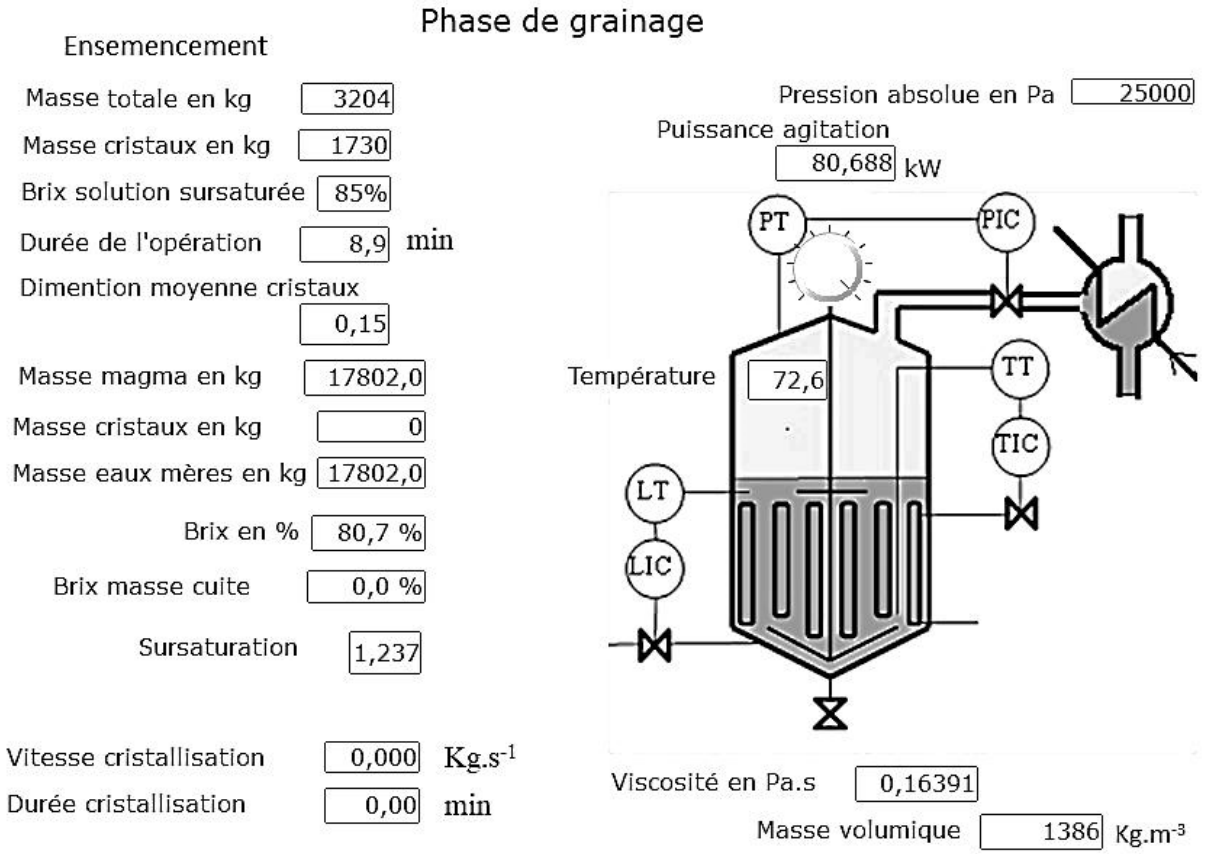


Figure EC 6.13 Simulation de pilotage d'une opération de grainage dans la cristallisation de saccharose.

La solution sursaturée obtenue par la concentration du pied de cuve à une masse de 17802 kg d'eaux mères d'un Brix de 80,7 %. Ensemencé par 3204 kg d'une solution de Brix égal à 85% et contenant 1730 kg de cristaux à la température de 72,6 °C le mécanisme de cristallisation est prolongé jusqu'à un taux de saturation de 1,01 avant de passer à la phase de « montée ».

Amorçage

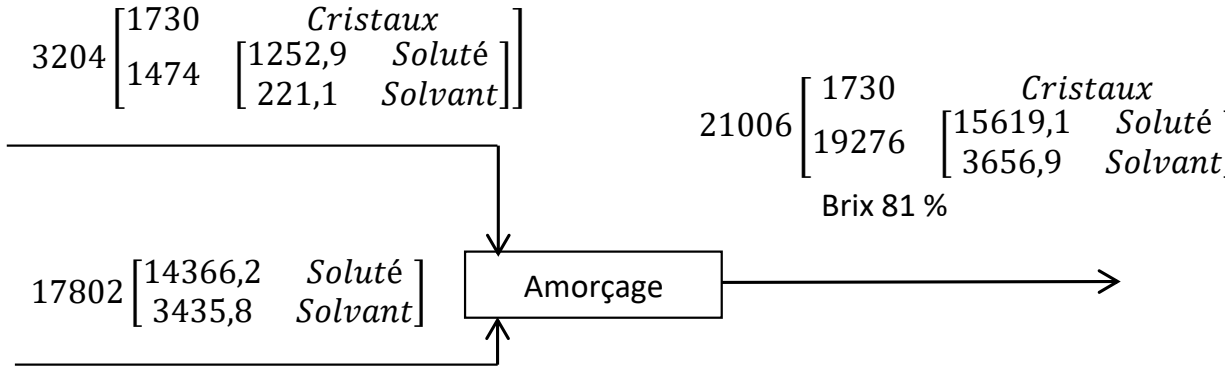


Figure EC 6.14 Schéma de principe de l'amorçage.

Grainage

La température de saturation étant de 72,6 °C

$$s = 64{,}447 + 0{,}08222 \times t + 0{,}0016169 \times t^2 - 1{,}558.10^{-6} \times t^3 - 4{,}63.10^{-8} \times t^4 \approx 77$$

La sursaturation des eaux mères en fin de grainage est fixée à de 1,01.

$$Cm_{F3} = \frac{77}{(100-77)} \times 1{,}01 = 3{,}38$$

Soluté dans les eaux mères en fin de grainage : Soluté = 3,38 × 3656,9 =

$$\text{Brix}_{SolutionF3} = \frac{x}{100-x} = 3{,}38 \quad \rightarrow \quad \text{Brix}_{SolutionF3} = 77{,}17\ \%$$

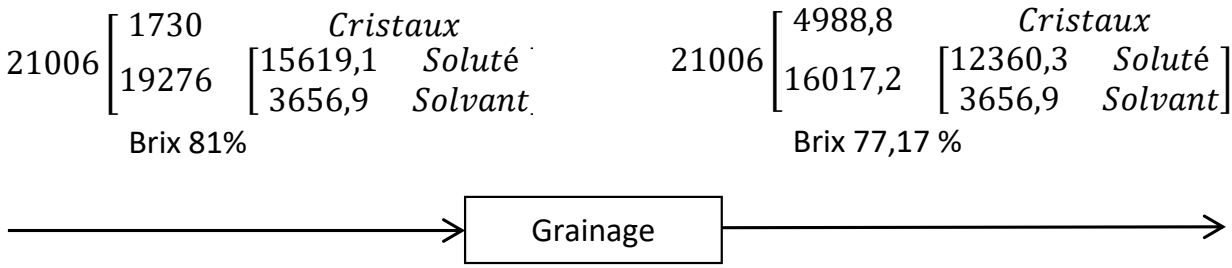


Figure EC 6.15 Schéma de principe du grainage.

Le principe de conservation de la matière permet de confirmer ce résultat.

Bilan global.

$$F1 + F2 = F3$$

Bilan en saccharose.

$$Cristaux_{F1} + Solution_{F1} \times Brix_{solutionF1} + F2 \times Brix_{F2} = Cristaux_{F3} + Solution_{F3} \times Brix_{solutionF3}$$

Bilan en eau.

$$Solution_{F1} \times (100 - Brix_{solutionF1}) + F2 \times (100 - Brix_{F2}) = Solution_{F3} \times (100 - Brix_{solutionF3})$$

$$solution_{F3} = \frac{solution_{F1} \times (1 - Brix_{solutionF1}) + F2 \times (1 - Brix_{solutionF2})}{(1 - Brix_{solutionF3})}$$

$$solution_{F3} = \frac{(3204 - 1730) \times (1 - 0{,}85) + 17802 \times (1 - 0{,}807)}{(1 - 0{,}7717)} = 16018\ kg$$

La vitesse de production des cristaux est un processus complexe essentiellement conditionné par le taux de sursaturation et la masse de sucre cristallisable.

$$\frac{dm_c}{dt} = f(m_c, \sigma)$$

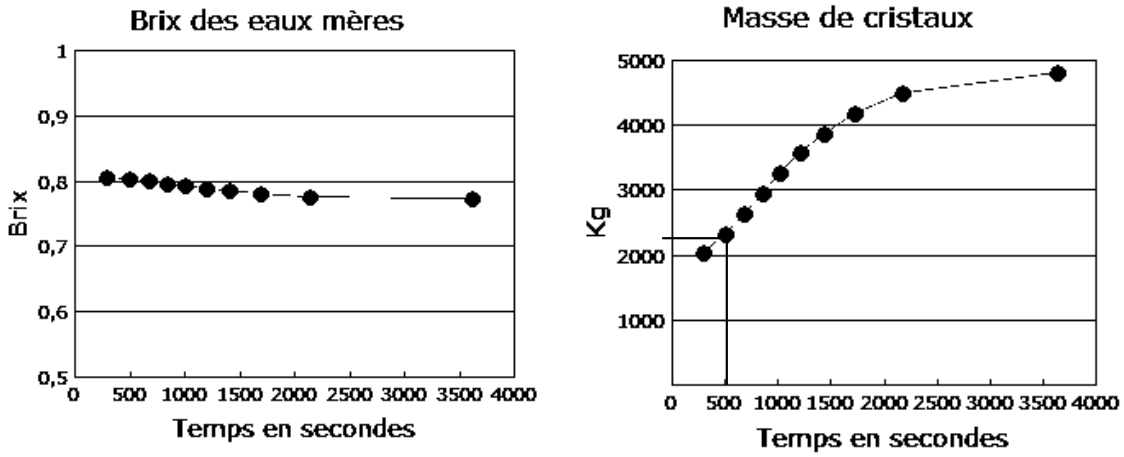


Figure EC 6.16. Cristallisation après ensemencement.

On peut constater que la vitesse de formation des cristaux décroit fortement lorsque le Brix des eaux mères se rapproche de la zone de saturation.

Pour cette raison on anticipe l'opération de « montée » après 10 minutes de grainage.

Références documentaires.

Aide-mémoire Génie chimique.
Emilian Koller.
Dunod : 2009.

Agitation et mélange, Aspects fondamentaux et applications industrielles.
Catherine Xuereb, Martine Poux, Joël Bertrand.
Dunod, 2006.

Compréhension et contrôle des mécanismes mis en jeu dans la cristallisation de composés d'intérêt pharmaco- cosmétique : application à la glycine et à la Dihydroxyacétone.
Rabesiaka M.
Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.

Concepts de la cristallisation en solution. Actualités Néphrologiques,
Boistelle, R.
Flammarion Médecine-Science Paris, 1985: p. 159-202.

Cristallisation. Aspects théoriques
Jean-Paul KLEIN, Roland BOISTELLE, Jacques DUGUA.
Techniques de l'ingénieur : 1994.

Cristallisation industrielle - Aspects pratiques.
Jean-Paul KLEIN, Roland BOISTELLE, Jacques DUGUA.
Techniques de l'ingénieur : 1994.

Eléments de génie des procédés : Cours et études de cas.
D.Toueix.
Delagrave : 2018.

Etude d'un procédé continue de fabrication d'une suspension de microparticules cristallisées par évaporation à partir d'une émulsion.
Otten M.
Thèse de l'université Claude Bernard Lyon I, génie des procédés, 1995.

Génie des procédés appliqués à l'industrie laitière (2° Éd.).
JEANTET Romain, BRULÉ Gérard, DELAPLACE Guillaume.
Tec & Doc Lavoisier : 2011.

Génie de la cristallisation : application à l'acide adipique.
MARCHAL (P.).
Thèse de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Génie de la réaction chimique ; conception et fonctionnement des réacteurs.
VILLERMAUX (J.).
Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (F) : 1982.

Génie Industriel Alimentaire Tome 2 : techniques séparatives.
MAFART P., BELIARD E.
Tec & Doc Lavoisier : 2004.

Handbook of Industrial Crystallization, Ed 2.
Myerson A.
Butterworth-Heinemann: 2002.

Interaction en solution et cristallisation du BPTI : influence de la transition de phase liquide-liquide.
Grouazel, S.
Thèse de l'Université de la Méditerranée, Marseille, 2005.

Introduction au génie des procédés.
Didier Ronze.
Tec et Doc, 2008.

L'agitation mécanique.
KLEIN (J.P.).
Cours de l'Université Lyon I, IUT A de Génie Chimique, Villeurbanne, 1990.

Le génie chimique à l'usage des chimistes,
Lieto J.
Ed. Technique et Documentation : 1998.

Les Traitements de l'Eau Procédés Physico-Chimiques & Biologiques Génie de l'Environnement.
Claude Cardot.
Ellipses : 2010.

Modélisation d'un procédé de précipitation : application à l'acide salicylique.
FRANCK (R.).
Thèse de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Opérations unitaires du génie chimique.
Joseph Lieto.
Tec & Doc Lavoisier : 2004.

Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie.
FAUDUET Henri.
Tech et doc : 2012.

Transfert de matière - Opérations à contact permanent.
Arnaud BUCH, Mohammed RAKIB, Moncef STAMBOULI.
Techniques de l'ingénieur : 2008.

Quelques références documentaires sur la toile.

Cristallisation en Chimie fine : Pratique Industrielle et Intrapolation.
François Puel.
Centrale Supélec : 2004.

Cristallisation discontinue et semi-continue de laglycine: Etude de l'influence d'un anti-solvant.
Wail El Bazi.
HAL Id: tel-00687209- 2012.

Site pédagogique couvrant l'ensemble des opérations unitaires du génie des procédés et associé à un simulateur dynamique.
Nicolas JOUVE.
Cours de cristallisation - introduction et définitions (azprocede.fr)

Compréhension de l'opération de cristallisation et identification du mécanisme de la transition polymorphe d'un produit actif.