



Chapitre 4 : Cristallisation

- ★ Définitions et généralités
- ★ Principes de dissolution et de cristallisation
- ★ Mécanisme de formation de cristaux
- ★ Bilan de matière
- ★ Bilan d'énergie
- ★ Méthodes d'obtention de la sursaturation
- ★ Place du cristalliseur dans le procédé industriel
- ★ Types de cristalliseurs
- ★ Paramètres de conduite d'une cristallisation
- ★ Procédés de raffinage du sucre et du sel



4.1. Définitions et généralités

Définition générale

CRISTALLISATION = Changement d'état dans un milieu L (solution ou substance fondue) ou gazeux qui conduit à la formation d'une phase S cristalline (organisation géométrique régulière)

Exemples

- ☐ Formation d'un S à partir du même composé L (glace à partir de l'eau);
- ☐ Dépôt/ précipitation de cristaux d'un ou de plusieurs constituants dissous dans un solvant (cristallisation du sel de l'eau de mer)
- ☐ Apparition d'une phase cristallisée dans un solide ou un liquide (structures cristallines des composés minéraux et des polymères organiques)
- ☐ Sublimation

4.1. Définitions et généralités

CRISTALLISATION = Opération fondamentale qui a pour but la formation de cristaux d'un ou de plusieurs solutés à partir de leurs solution dans un liquide, le solvant

- ☐ Peut se réaliser naturellement ou peut être provoquée
- ☐ **Solution restante = solution-mère = eau-mère**
- ☐ Les cristaux sont retirés de la solution restante par filtration ou centrifugation
- ☐ Peut être envisagée comme l'inverse de la dissolution
- ☐ Par analogie avec la distillation, la cristallisation peut être simple ou fractionnée
- ☐ Simple = dépôt de cristaux d'un seul soluté
- ☐ Fractionnée = plusieurs précipitations successives de plusieurs solutés cristallisés, plus ou moins purs, à partir d'une solution de ces solutés
- ☐ Formation de cristaux = dégagement ou absorption de chaleur (échauffement le plus souvent), à partir de solutions amenées à la sursaturation, par évaporation et refroidissement



4.1. Définitions et généralités

?? Pourquoi cristalliser ??

- ❖ Récupérer de substances dissoutes dans un solvant
- ❖ Purifier certains composés
- ❖ Obtenir des solides ayant une belle apparence, pour lesquels le transport est facile et économique
- ❖ Obtenir des espèces chimiques solides pures ne donnant pas de cristaux mixtes
- ❖ Obtenir des corps fondant à basse température et à haute tension de vapeurs

La cristallisation = une opération de purification, parmi les plus efficaces utilisées dans l'industrie chimique

Utilisée souvent par les industries minérales et organiques



4.1. Définitions et généralités

La vitesse de cristallisation est limitée par:

- ❶ la vitesse de formation des « germes » = petits cristaux qui peuvent facilement se dissoudre du fait de leur grande surface spécifique. Elle peut être accrue par:
 - a) l'utilisation de hautes températures
 - b) d'une agitation vigoureuse
 - c) d'une vitesse de refroidissement élevée
- ❷ la vitesse de croissance des cristaux, liée à la différence de concentration existant entre la surface du solide et la solution

Types de cristallisation

- ✓ en phase gazeuse
- ✓ en bain fondu
- ✓ en solution



4.1. Définitions et généralités

① En phase gazeuse:

- a) concerne seulement quelques produits (AlCl_3 , ZrCl_2 , anhydride phtalique)
- b) application industrielle réduite

② En bain fondu:

- a) permet la préparation d'agrégats cristallins ou de monocristaux particuliers (métaux, alliages, pierres précieuses, etc.)
- b) permet la séparation des composants d'un mélange, afin de l'obtenir à l'état pur
- c) les différentes matières présentes peuvent avoir des points de fusion très proches ou même identiques
- d) la plus grande partie des matières industrielles issues de la cristallisation est obtenue par fusion
- e) Les solvants doivent être ajoutés seulement si la viscosité de la masse fondue est trop élevée ou si la température de dissolution est trop basse



4.1. Définitions et généralités

③ En solution:

- a) si la substance de départ est obtenue dans d'autres processus, la cristallisation permet l'obtention d'un soluté sous forme de cristal bien formé et souvent la séparation des composants de la solution.
- b) la formation de particules solides de taille variable à partir d'une solution = opération reconnue de mise en forme

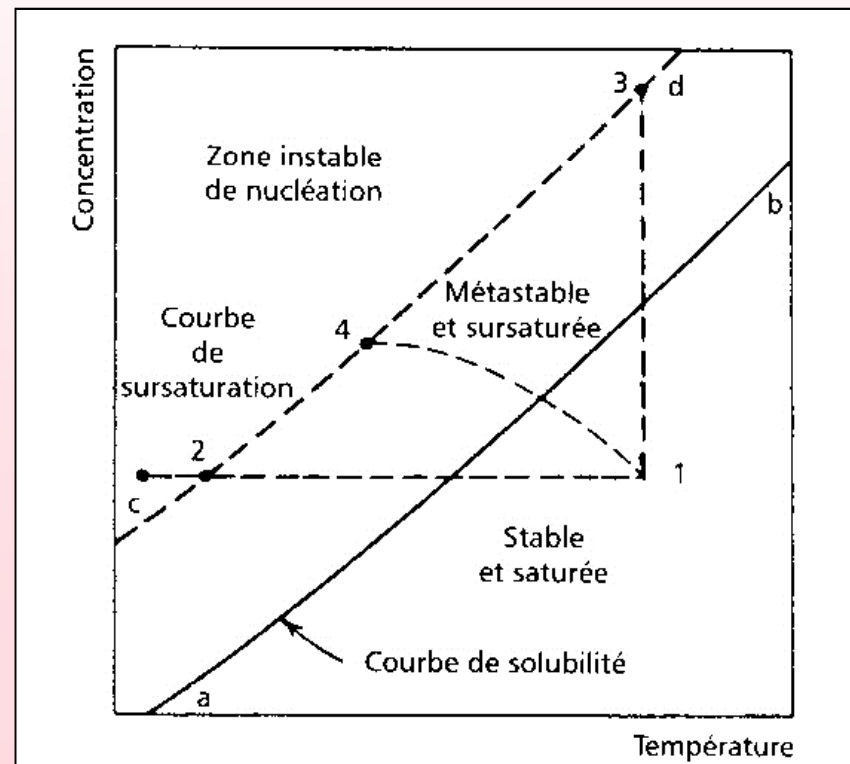


4.2. Principes de dissolution et de cristallisation

- **Dissolution** = phénomène suivant lequel un ou plusieurs corps, mis en contact, donnent sans réaction chimique, un mélange S, L ou G homogène
- **Solubilité** = propriété d'une substance de se dissoudre dans une autre
- **Solution** = mélange L dont les constituants sont le ou les solutés et le solvant
- Il est d'usage de réserver le nom de solvant au constituant en plus grande quantité
- **Action dissolvante d'un liquide sur un solide** = due à la grande affinité du soluté et du solvant provoquée par l'existence de forces attractives du solvant
- **Le processus inverse de la dissolution** = la formation de cristaux de soluté dans la solution = cristallisation
- **La cristallisation** se produit avec un liquide surfondu ou avec une solution sursaturée
- Une solution est saturée en soluté (à P et T données) lorsque le solvant n'est plus capable de dissoudre de soluté (dissolution maximum) = vitesse de cristallisation =
= vitesse de dissolution = équilibre dynamique entre les cristaux et le solvant

4.2. Principes de dissolution et de cristallisation

- Solubilité = quantité de corps dissoute dans une certaine quantité de solvant à la saturation, pour une T et P déterminées
- Dans la pratique industrielle: nombre de parties en poids de soluté pour 100 parties en poids de solvant – tables de solubilités
- Elle varie avec :
 - a) la nature du soluté
 - b) la nature du solvant
 - c) la température
 - d) la pression



4.3. Mécanisme de formation de cristaux

Cristallisation - produite à partir d'un **produit surfondu** ou d'une **solution sursaturée** par 2 processus simultanés

- ❶ Nucléation (germination)
- ❷ Croissance (nourrissement) des germes en cristaux

❶ Nucléation (germination)

- Formation des germes ou centres de cristallisation
- Favorisée en général par la **diminution de la température** (provoque une sursaturation)
- **Germination spontanée** par un **refroidissement local** à la surface ou à l'intérieur du liquide – si température trop basse – vitesse de cristallisation faible
- Accélérée par: 1) **agitation mécanique** ou **pneumatique** du liquide, 2) **le frottement** ou les **chocs de corps solides** à l'intérieur du liquide
- La méthode la plus convenable d'amorçage = **addition de petits cristaux** du produit à cristalliser; si l'on ne possède pas de produit désiré on peut ajouter: **le verre pilé, le kieselguhr, la silice**



4.3. Mécanisme de formation de cristaux

② Croissance (nourrissement) des germes en cristaux

- ✚ A lieu dès que des germes apparaissent dans un liquide surfondu ou dans une solution sursaturée
- ✚ La **vitesse de croissance** de cristaux **augmente** d'abord avec l'abaissement de la température, **passé par un maximum et décroît** par la suite et s'annule quand la température est devenue trop basse
- ✚ **Croissance** – est réglée par le **mouvement du soluté vers le cristal**: diffusion de la phase liquide vers les faces du solide et diffusion à travers un film de liquide à la surface du cristal
- ✚ Le **transfert du soluté** de la solution vers le cristal a lieu **si le gradient de concentration entre les 2 phases est suffisamment élevé**
- ✚ Vitesse de croissance des cristaux – proportionnelle à la différence des teneurs du soluté dans la solution et à la saturation



4.3. Mécanisme de formation de cristaux

Facteurs d'influence

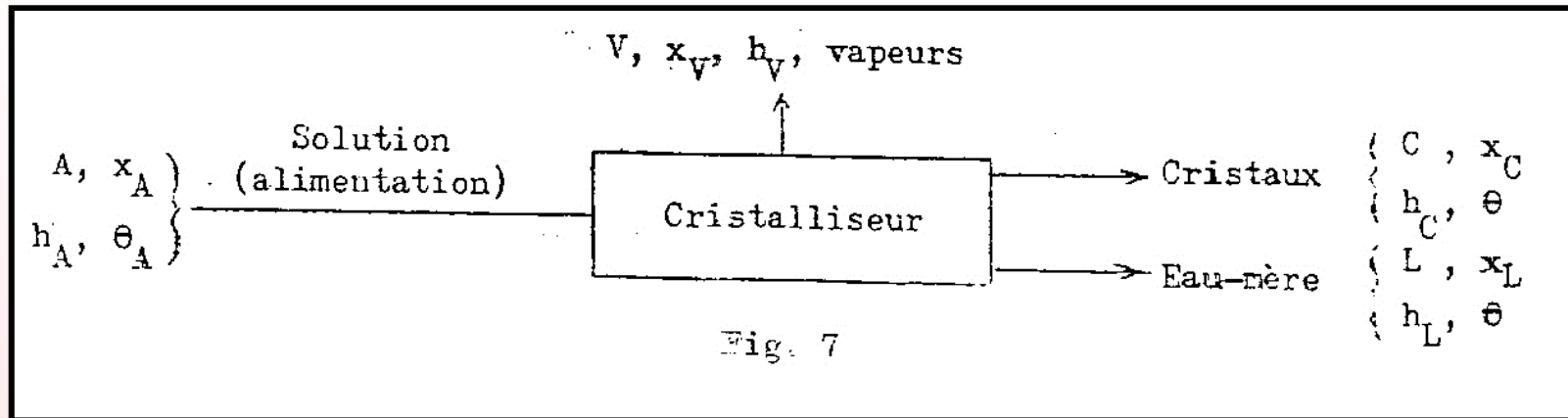
- ↪ **L'agitation** – améliore les échanges thermiques et diminue l'épaisseur du film de liquide à la surface du cristal
- ↪ **Les dimensions et les formes des cristaux** – les petits cristaux ont une force d'attraction faible pour le soluté tandis que les cristaux volumineux ont une force attractive plus importante
- ↪ **La vitesse de croissance** augmente avec la **solubilité du soluté** et son **degré d'association**

Dimension des cristaux

- ↪ Petits cristaux par cristallisation rapide
- ↪ Gros cristaux par une opération lente
- ↪ Au point de vue industriel – la liqueur – mère adhère aux petits cristaux et elle est plus difficile à enlever par lavage qu'avec les gros cristaux
- ↪ Au stockage – les petits cristaux ont une plus grande tendance à s'agglomérer

4.4. Bilan de matière

Notations (analogues à celles employées dans l'évaporation)



1) Débits massiques – Unités: kg(t)/h

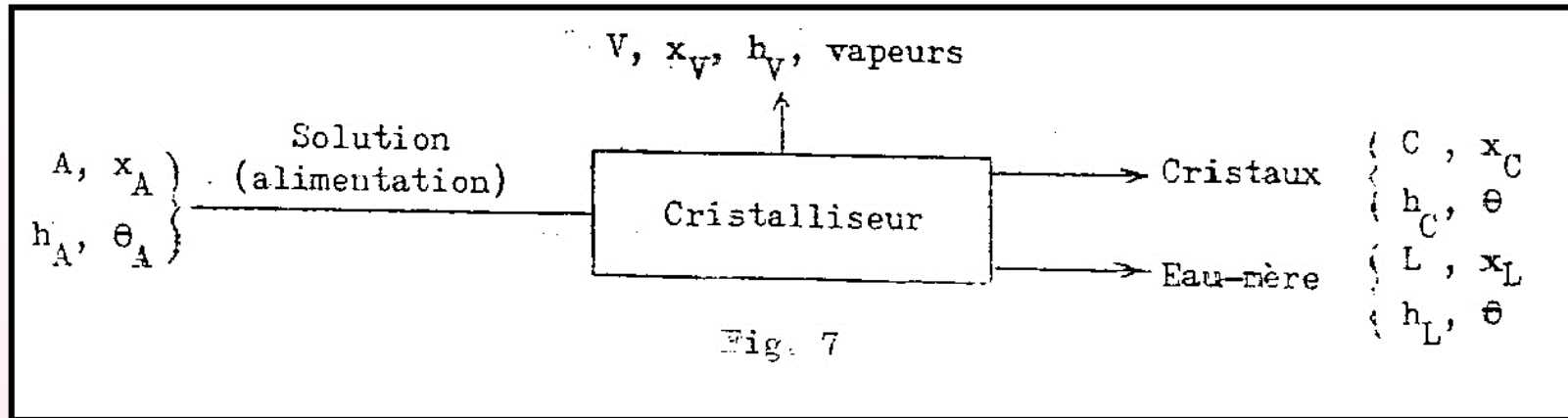
A = alimentation (solution à cristalliser)

L = solution restante = eau-mère

V = vapeur de solvant = 0 (si pas d'évaporation de solvant)

C = cristaux

4.4. Bilan de matière



2) Titres massiques (pondéraux) - fraction de soluté dans la solution – Unités: kg(t) soluté/kg(t) de solution

x_A = soluté dans l'alimentation

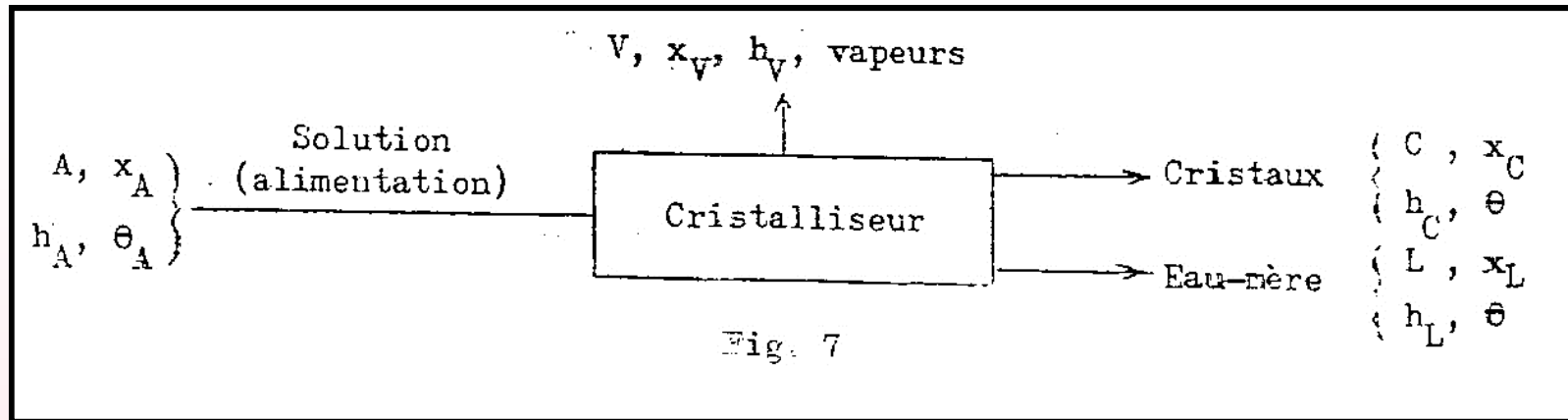
x_L = soluté dans l'eau-mère

x_V = soluté dans la vapeur

x_C = soluté dans les cristaux

$x_V = 0$ – Soluté peu volatil

4.4. Bilan de matière



3) Enthalpies (chaleurs totales) spécifiques: Unités: kcal(kJ)/kg

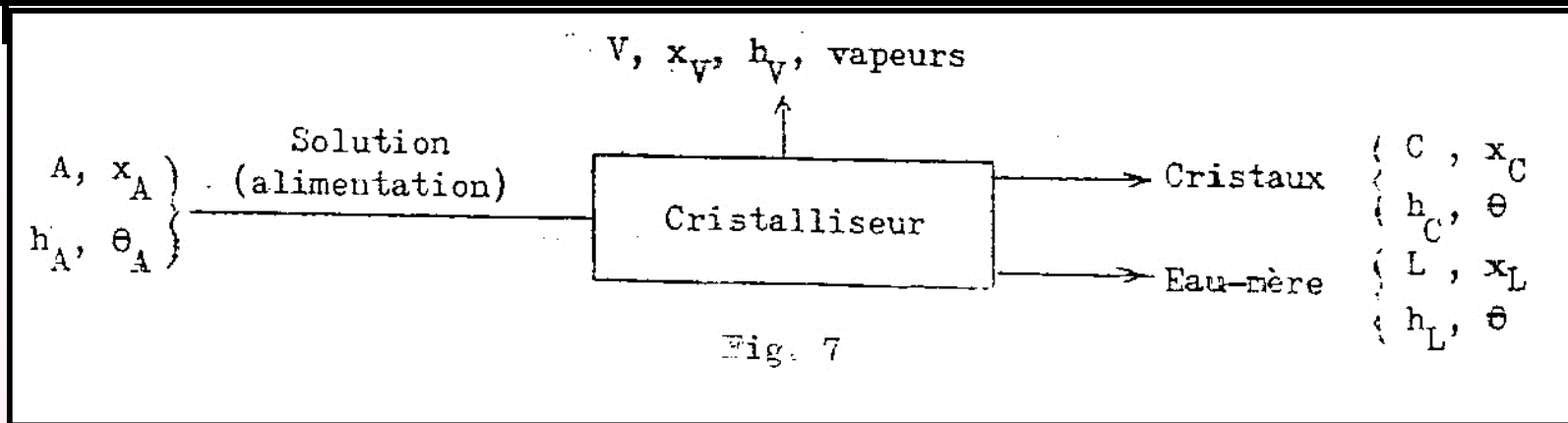
h_A = de la solution d'alimentation (à la température Θ_A)

h_L = de l'eau-mère (à la température Θ)

h_C = des cristaux (à la température Θ)

H_V = de la vapeur (à la température Θ)

4.4. Bilan de matière



4) Masses molaires et solubilités

M = masse molaire du soluté

S = masse molaire du solvant

m_A = teneur en soluté de la solution initiale à la température Θ_A

m_L = solubilité de la solution finale à la température de cristallisation Θ

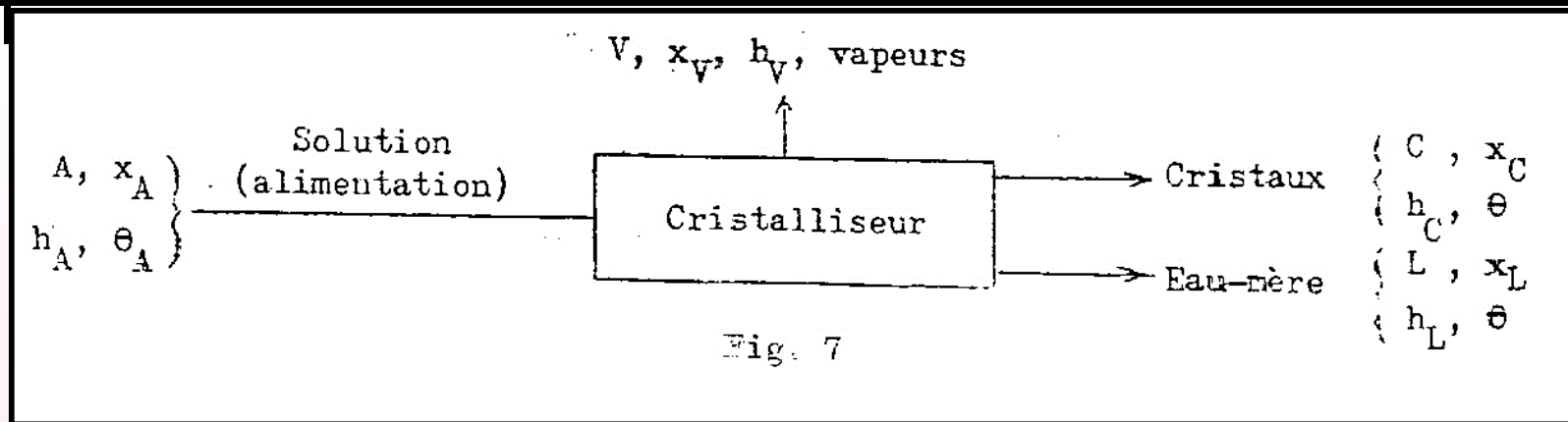
m_L = teneur en soluté dans la vapeur lorsque le soluté est volatil

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + 100} \quad (4.1)$$

$$x_L = \frac{m_L}{m_L + 100} \quad (4.2)$$

$$x_C = \frac{M}{M + nS} \quad (4.3) \quad x_C = 1$$

4.4. Bilan de matière



Masses totales

$$A = C + L + V \quad (4.4)$$

Masses de soluté

$$A x_A = C x_C + L x_L + V x_V \quad (4.5)$$

Lorsque la cristallisation est faite sans évaporation de solvant ($V=0$)

$$A = C + L \quad (4.6)$$

$$A x_A = C x_C + L x_L \quad (4.7)$$

$$C = \frac{A(x_A - x_L)}{x_C - x_L} \quad (4.8)$$



4.4. Bilan de matière

$$C_0 = A \cdot x_A \frac{M + n \cdot S}{M} \quad (4.9)$$

Rendement de cristallisation

$$R = \frac{C}{C_0} \quad (4.10)$$



Exercice d'application 1

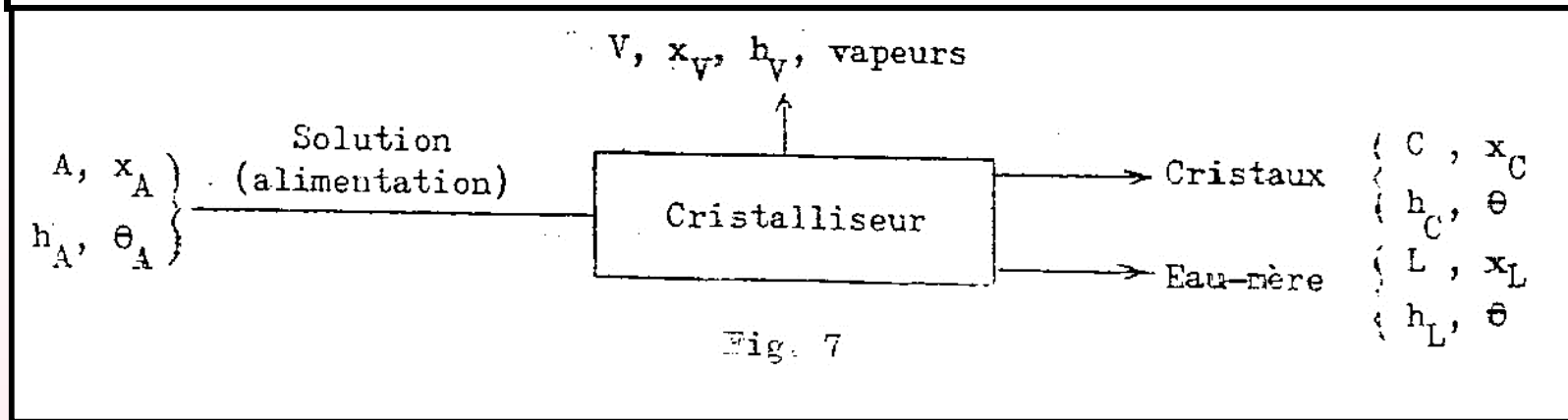
On cristallise à 10 °C une tonne de solution aqueuse de nitrate de sodium au titre de 52 %, prise à 60 °C. Calculer le taux de saturation, la masse de cristaux déposés et le rendement de la cristallisation.

Les solubilités données par les tables sont:

80,0 g de NaNO_3 pur dans 100 g d'eau à 10 °C

124 g de NaNO_3 pur dans 100 g d'eau à 60 °C

Exercice d'application 1



(1) taux de saturation (à 60 °C)

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + 100} \quad (4.1)$$

$$m_A = 108,33 \text{ g}$$

$$\text{Taux} = 0,87$$

(2) Masse de cristaux (à 10 °C)

$$A = C + L \quad (4.6)$$

$$A x_A = C x_C + L x_L \quad (4.7)$$

Exercice d'application 1

$$x_L = \frac{m_L}{m_L + 100}$$

(4.2)

$$x_L = 0,444$$

$$x_C = 1$$

$$C = \frac{A(x_A - x_L)}{x_C - x_L}$$

$$C = 137kg$$

$$R = \frac{C}{C_0}$$

$$C_0 = A \cdot x_A \frac{M + n \cdot S}{M}$$

(4.9)

$$C_0 = 520kg$$

$$R = 26\%$$



Exercice d'application 2

On cristallise, en continu, à 10 °C une tonne/h de solution aqueuse de sulfate de sodium, saturée à 50 °C. Déterminer le débit-massique de sulfate de sodium décahydraté formé. Les solubilités relevées dans les tables sont:

9,0 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 10 °C

46,7 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 50 °C

Exercice d'application 2

Données: $M = 142 \text{ g/mol}$; $S = 18 \text{ g/mol}$; $n = 10$

9,0 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 10°C (m_L)

46,7 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 50°C (m_A)

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + 100} \quad (4.1) \quad x_A = 0,318$$

$$x_L = \frac{m_L}{m_L + 100} \quad (4.2) \quad x_L = 0,081$$

$$x_C = \frac{M}{M + nS} \quad (4.3) \quad x_C = 0,440$$

$$C = \frac{A(x_A - x_L)}{x_C - x_L}$$

$$C = 600 \text{ kg} / \text{h}$$

Exercice d'application 2

$$C_0 = A \cdot x_A \frac{M + n \cdot S}{M} \quad (4.9)$$

$$C_0 = 721 \text{ kg / h}$$

$$R = \frac{C}{C_0}$$

$$R = 91\%$$

4.5. Bilan d'énergie

Flux de chaleur (quantité de chaleur/h) qu'il faut éliminer

Chaleur de cristallisation = quantité de chaleur dégagée ou absorbée pendant la précipitation d'une quantité donnée de cristaux d'une solution saturée

Chaleur de cristallisation = - Chaleur dissolution

$$\sum \text{chaleurs totales des fluides entrants} = \sum \text{chaleurs totales des fluides sortants}$$

$$A \cdot h_A = C \cdot h_C + L \cdot h_L + V \cdot h_V + q \quad (4.11)$$

$$q = A \cdot (h_A - h_L) - V \cdot (H_V - h_L) + C \cdot (h_L - h_C) \quad (4.12)$$

$(h_A - h_L) = c(\Theta_A - \Theta_L) = \text{variation d'enthalpie spécifique}$
sensible pour passer de Θ à Θ_A

$h_L - h_C = \text{variation d'enthalpie spécifique de dissolution}$

$H_V - h_L = \lambda$ **chaleur latente de vaporisation du solvant**



4.5. Bilan d'énergie

Flux de chaleur (quantité de chaleur/h) qu'il faut éliminer

$$q = S \cdot K \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{(T_L - T_{eau\ entrée}) - (T_A - T_{eau\ sortie})}{\ln\left(\frac{T_L - T_{eau\ entrée}}{T_A - T_{eau\ sortie}}\right)} = 45,26 \quad (4.13)$$



Exercice d'application 2

On cristallise, en continu, à 10 °C une tonne/h de solution aqueuse de sulfate de sodium, saturée à 50 °C. Déterminer le débit-massique de sulfate de sodium décahydraté formé. Les solubilités relevées dans les tables sont:

9,0 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 10 °C

46,7 g de Na_2SO_4 pur dans 100 g d'eau à 50 °C

Calculer la chaleur à éliminer dans cette cristallisation. On donne:

Chaleur de dissolution molaire de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} = 18,76 \text{ kcal/mol}$ (à 10 C)

Chaleur spécifique moyenne de la solution: 0,85 kcal/kgC

$$M + nS = 322 \text{ g/mol}$$

$$\text{Chaleur de dissolution: } 18,76 \text{ kcal/mol} \times (660 \text{ kg/h}) / 322 \text{ g/mol} = 38,452 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Chaleur sensible: } mcDT = 34 \text{ kcal/h}$$

$$Q \text{ à éliminer} = 72,452 \text{ kcal/h}$$