

---

## Étude Expérimentale

L'installation et la mise au point du dispositif expérimental nécessaire à l'étude expérimentale de la précipitation du molybdate de strontium ont été décrites dans le chapitre 3. La reproductibilité et les effets de micro mélange du système ont aussi été évalués dans ce même chapitre.

L'étude paramétrique de la précipitation du  $\text{SrMoO}_4$  a été ensuite réalisée à l'aide du montage expérimental de la Figure 3.4. Les paramètres opératoires à prendre en compte dans l'étude paramétrique de l'agglomération du molybdate de strontium seront :

- le type de mobile d'agitation,
- la vitesse d'agitation,
- la concentration initiale en réactifs,
- la température.

Les profils de concentration et les distributions de taille de particules (DTP) présentés dans la suite sont des profils et des distributions moyens issus d'au moins deux expériences.

### 4.1 Influence du type de mobile d'agitation et de la vitesse d'agitation

Les influences de la géométrie du mobile d'agitation et de la vitesse d'agitation sur la taille et la structure des agglomérats, et sur l'évolution de la concentration durant la précipitation ont été étudiées. Pour la réalisation de cette étude, nous avons réalisé une précipitation avec une turbine Rushton et une autre avec une hélice Mixel TT dans les conditions suivantes : température égale à  $25^\circ\text{C}$ , concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  après mélange égale à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$  et vitesse d'agitation égale à  $350 \text{ min}^{-1}$ . L'influence de la vitesse d'agitation sur la formation des agglomérats a été étudiée avec l'hélice Mixel TT en faisant varier la vitesse d'agitation entre  $200 \text{ min}^{-1}$  et  $600 \text{ min}^{-1}$ , avec une température fixée à  $25^\circ\text{C}$  et une concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  après mélange égale à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ .

#### 4.1.1 Influence du mobile d'agitation

Les résultats des analyses réalisées sur la phase liquide au cours de la précipitation et sur la poudre en fin de précipitation sont montrées dans les paragraphes suivants. À partir de ces résultats, nous avons évalué l'influence du type de mobile d'agitation sur la forme et taille des agglomérats obtenus.

#### 4.1.1.1 Analyse de la phase liquide

La variation au cours du temps de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$  est présentée sur la Figure 4.1 pour les deux précipitations dans les mêmes conditions de concentration initiale, température et vitesse d'agitation mais avec un mobile d'agitation de géométrie différente.

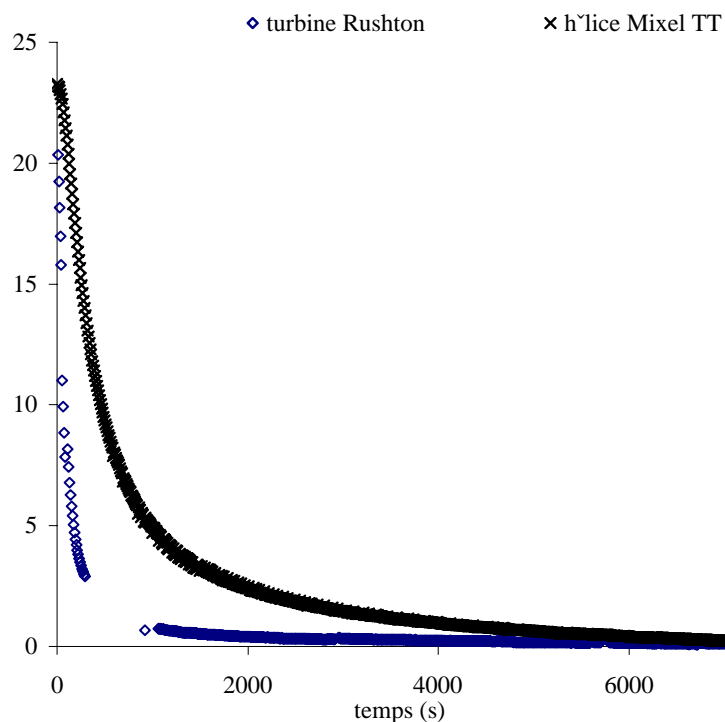


Figure 4.1– Evolution de la concentration au cours de deux synthèses réalisées avec deux mobiles d'agitation de géométrie différente : hélice Mixel TT ( $25,3^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) et une turbine Rushton ( $26,4^{\circ}\text{C} \pm 0,01$ ) (conditions de précipitation :  $25\text{mol.m}^{-3}$ ,  $350\text{ min}^{-1}$ ).

La Figure 4.1 montre que l'évolution de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$  est différente pour les deux types de mobile d'agitation. La décroissance plus rapide de la courbe obtenue avec la turbine semble indiquer la présence d'une surface de cristallisation plus importante. Il faut noter qu'à vitesse d'agitation égale, la puissance dissipée par la turbine est supérieure d'un facteur de 10 à celle dissipée par l'hélice.

#### 4.1.1.2 Analyse de la phase solide

La suspension en fin de précipitation a été analysée par granulométrie laser et les résultats obtenus sont les suivants (Figure 4.2).

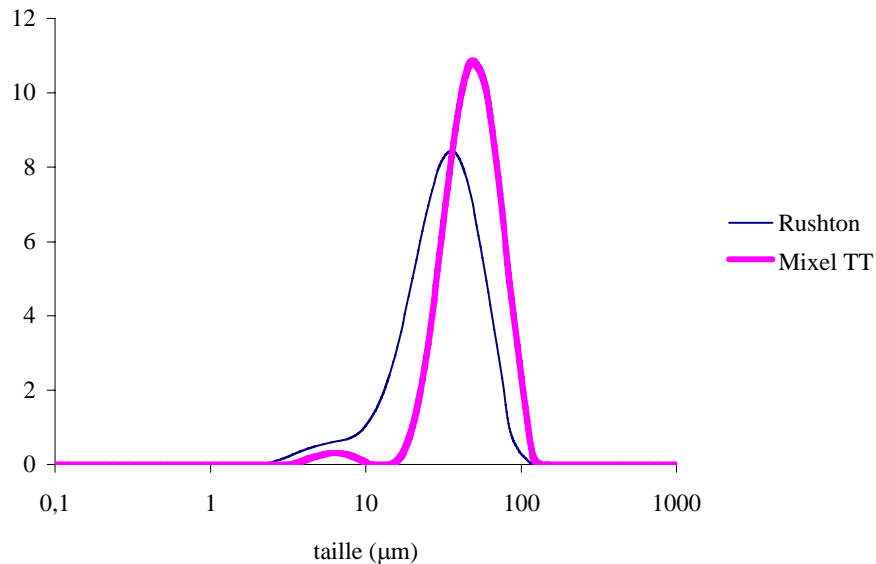


Figure 4.2- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation avec deux géométries de mobile d'agitation différentes (conditions de précipitation :  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $25\text{mol.m}^{-3}$ ,  $350\text{ min}^{-1}$ ).

Les deux distributions granulométriques ne sont pas superposables, mais ont la même allure.

La DTP avec la turbine Rushton a un seul pic intense entre 2 et  $100\text{ }\mu\text{m}$  avec un épaulement entre 3 et  $10\text{ }\mu\text{m}$  et la DTP de l'hélice Mixel TT présente deux pics séparés dont un moins intense entre 3 et  $10\text{ }\mu\text{m}$  (artefact) et un deuxième plus intense entre 15 et  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

La distribution finale obtenue avec la turbine est décalée vers les tailles les plus faibles.

Les tailles moyennes en volume sont pour la turbine Rushton et pour l'hélice Mixel TT respectivement égales à  $38\text{ }\mu\text{m}$  et  $53\text{ }\mu\text{m}$ . Les tailles maximales sont respectivement égales à  $85\text{ }\mu\text{m}$  et  $134\text{ }\mu\text{m}$ .

La Figure 4.3 présente les valeurs de l'échelle de taille de Kolmogoroff pour une turbine Rushton ( $N_p=6$ ) et une hélice Mixel TT ( $N_p=0,7$ ).

Quand la vitesse d'agitation croît la puissance dissipée augmente, ce qui correspond à une diminution de l'échelle de taille de Kolmogoroff.

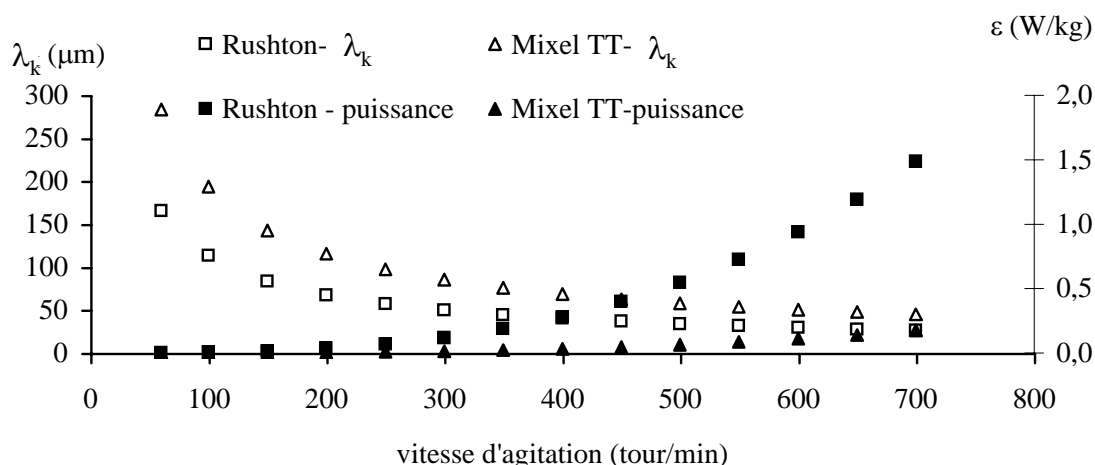


Figure 4.3– Echelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la vitesse d’agitation pour la cuve utilisée dans l’étude paramétrique et pour deux mobiles d’agitation de géométrie différente.

Les tailles maximales des DTP n’ont pas été identifiées en fin de précipitation pendant les observations au MEB. Les tailles maximales observées au MEB correspondent plutôt aux tailles moyennes des DTPs par granulométrie laser comme nous les voyons sur les Figures 4.4 et 4.5. Pour cette raison nous avons choisi de comparer les tailles moyennes et les valeurs de l’échelle de taille de Kolmogoroff afin d’expliquer ce décalage de la DTP et de déterminer le régime de collision-consolidation.

La Figure 4.3 montre que les échelles de taille de Kolmogoroff obtenues avec une hélice sont supérieures à celles obtenues dans le cas d’une turbine Rushton, car la puissance dissipée par la turbine Rushton est très supérieure à celle de l’hélice Mixel TT à même vitesse d’agitation. Pour une vitesse de  $350 \text{ min}^{-1}$ ,  $\lambda_K$  est égal à  $44 \mu\text{m}$  pour une turbine Rushton et égale à  $76 \mu\text{m}$  pour une hélice Mixel TT. Ceci est en accord avec les tailles moyennes d’agglomérats observées expérimentalement ( $38$  et  $53 \mu\text{m}$ ). Dans notre système le régime de collision-consolidation est donc limité aux régimes Brownien et laminaire.

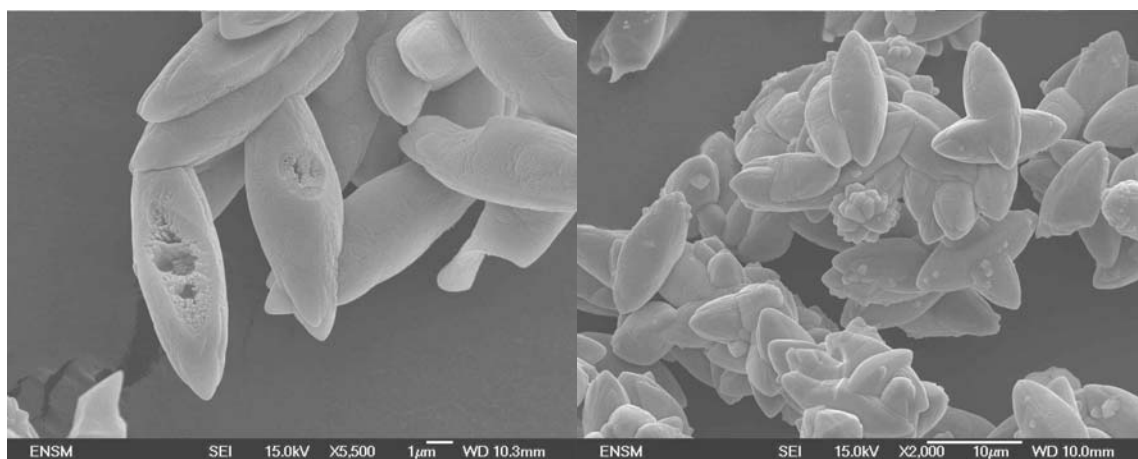


Figure 4.4- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  en fin de précipitation obtenus à puissance dissipée égale à  $0,19 \text{ W/kg}$  avec une turbine Rushton (conditions de précipitation :  $350 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ).

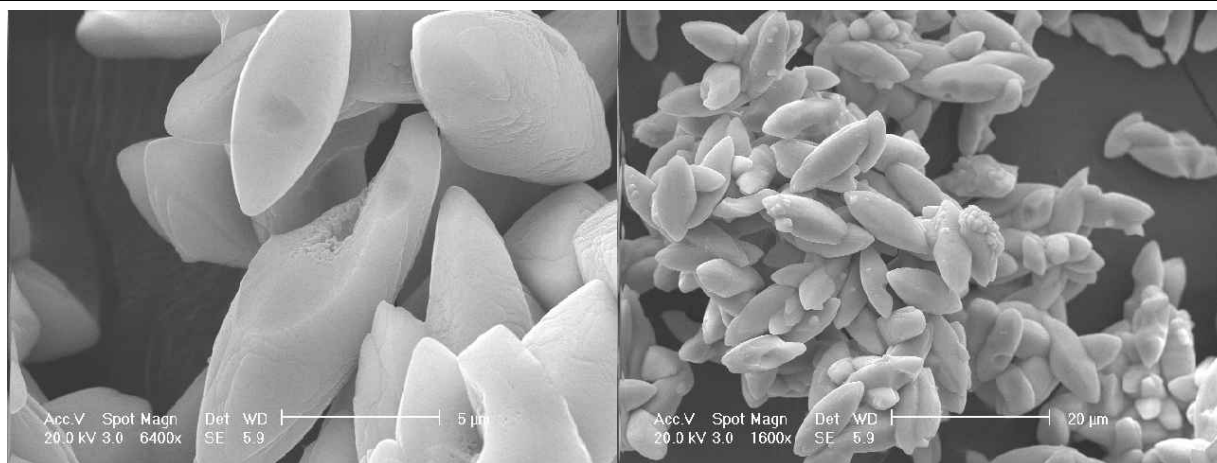


Figure 4.5 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  en fin de précipitation obtenus à puissance dissipée égale à  $0,022 \text{ W/kg}$  avec une hélice Mixel TT (conditions de précipitation :  $350 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ).

L'observation au MEB des agglomérats obtenus nous permet de conclure qu'il existe peu de différence visible par cette technique entre la taille et la morphologie des fuseaux et des agglomérats obtenus avec une turbine Rushton et une hélice Mixel TT.

Les surfaces spécifiques des poudres obtenues sont égales à environ  $0,200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'hélice Mixel TT et  $0,167 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la turbine Rushton à même vitesse d'agitation. L'augmentation de la puissance dissipée augmente la constante d'agglomération ce qui permet l'obtention d'agglomérats moins poreux donc avec une surface spécifique plus faible (Figure 4.6).

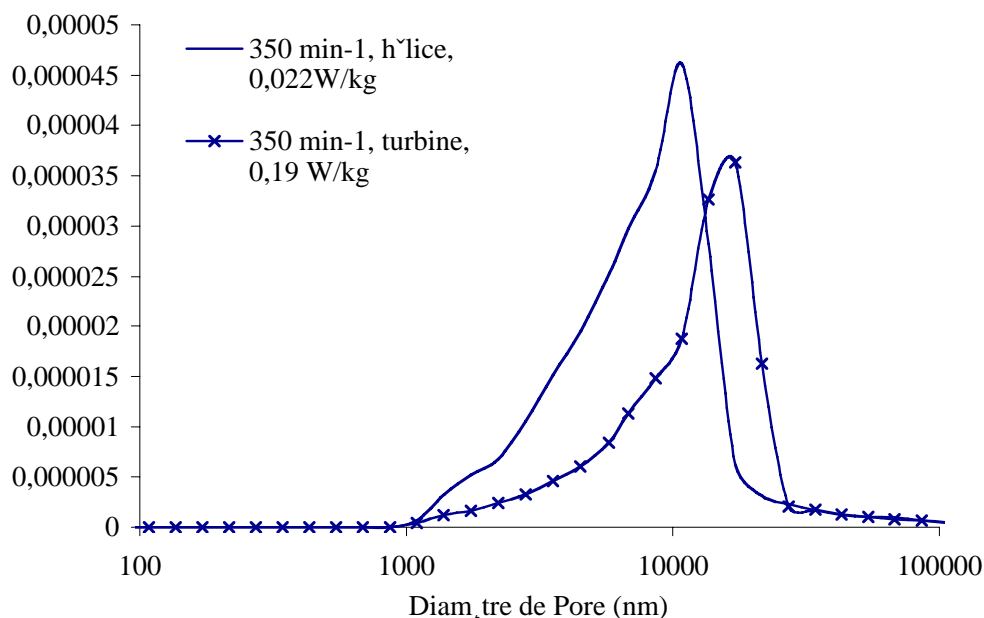


Figure 4.6 – Intrusion différentielle en fonction de la taille de pores à partir de la porosité mercure.

### 4.1.2 Influence de la vitesse d'agitation

Dans un deuxième temps, l'étude de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur la taille et structure des agglomérats et sur l'évolution de la précipitation a été réalisée avec l'hélice Mixel TT.

Les valeurs de la vitesse d'agitation auxquelles ont été réalisées les précipitations sont : 200, 350, 500 et 600  $\text{min}^{-1}$ . Les résultats des analyses de la phase liquide et de la phase solide sont montrés dans les sections suivantes.

#### 4.1.2.1 Analyse de la phase liquide

La concentration en  $\text{SrMoO}_4$  a été suivie au cours du temps (Figure 4.7).

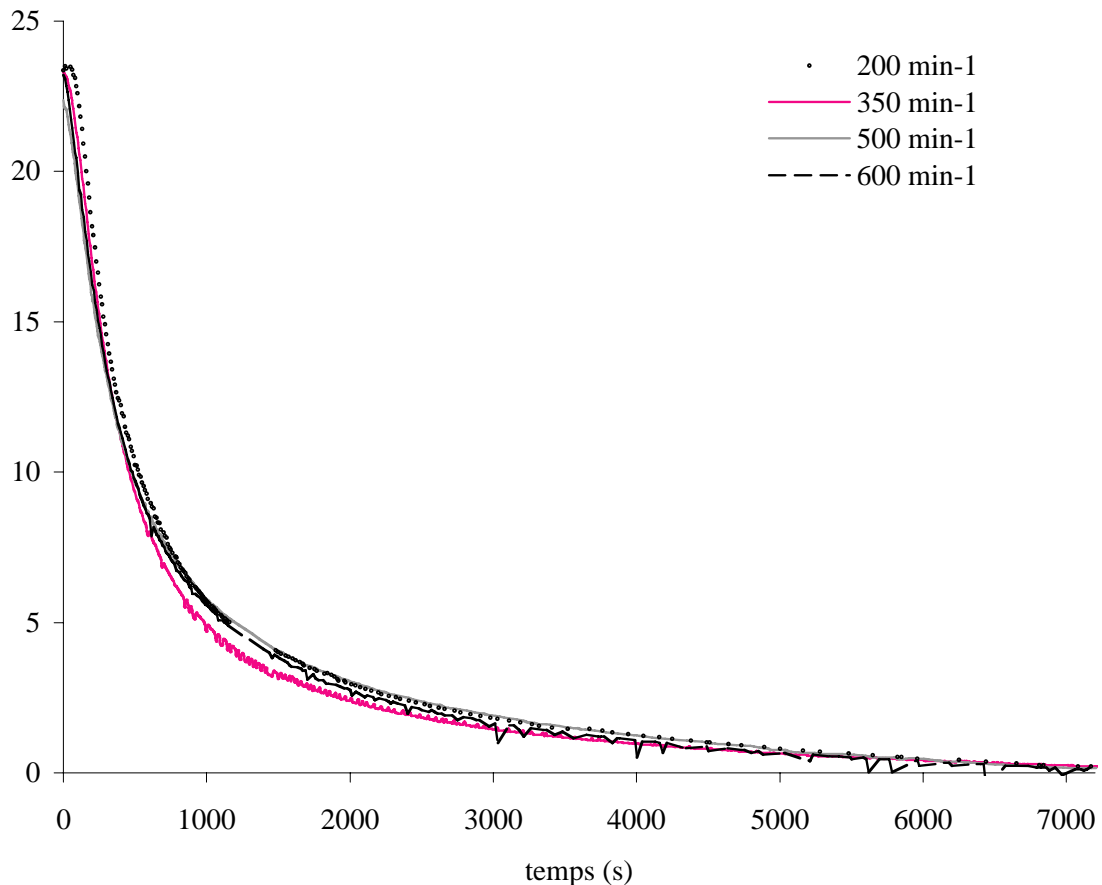


Figure 4.7– Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes vitesses d'agitation (puissances dissipées) : 200  $\text{min}^{-1}$  (0,0041 W/kg) ( $24,9^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ ), 350  $\text{min}^{-1}$  (0,022 W/kg) ( $25,3^{\circ}\text{C} \pm 1$ ), 500  $\text{min}^{-1}$  (0,063 W/kg) ( $24,8^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ ), 600  $\text{min}^{-1}$  (0,11 W/kg) ( $25,4^{\circ}\text{C} \pm 0,7$ ) (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , hélice Mixel TT).

La Figure 4.7 montre que les évolutions de la concentration en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation sont quasiment superposables. La vitesse d'agitation n'a donc que très peu d'influence sur la décroissance de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$ .

#### 4.1.2.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques obtenues à partir des suspensions après précipitation avec variation de vitesse d'agitation sont montrées dans la Figure 4.8.

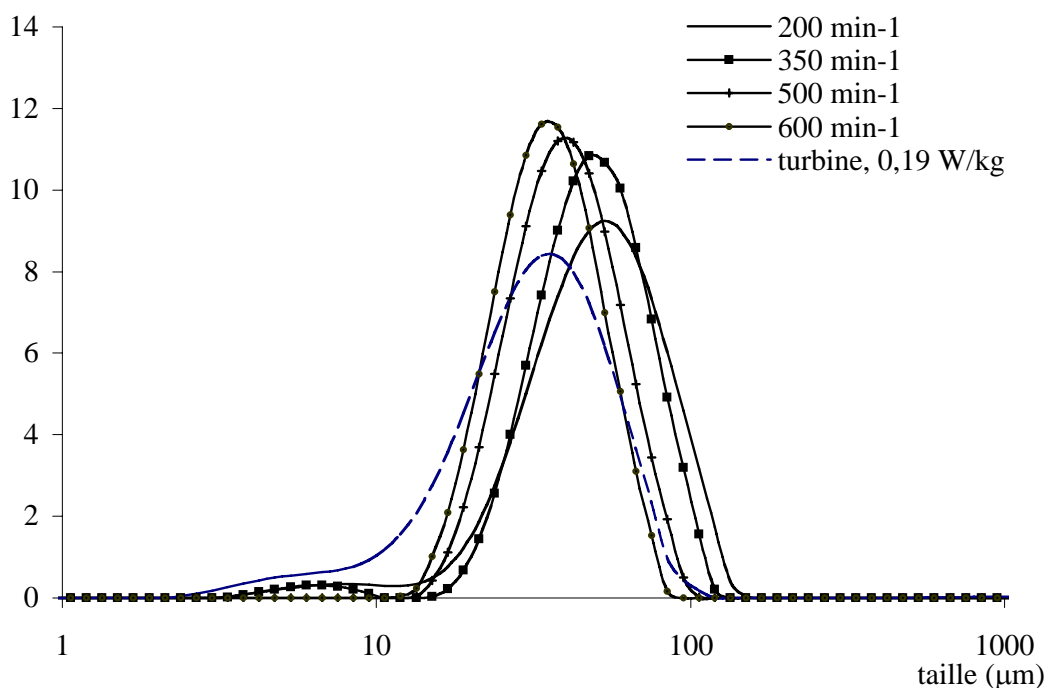


Figure 4.8- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation avec variation de la vitesse d'agitation :  $200 \text{ min}^{-1}$  ( $0,0041 \text{ W/kg}$ ) ( $24,9^\circ\text{C} \pm 0,1$ ),  $350 \text{ min}^{-1}$  ( $0,022 \text{ W/kg}$ ) ( $25,3^\circ\text{C} \pm 1$ ),  $500 \text{ min}^{-1}$  ( $0,063 \text{ W/kg}$ ) ( $24,8^\circ\text{C} \pm 0,1$ ),  $600 \text{ min}^{-1}$  ( $0,11 \text{ W/kg}$ ) ( $25,4^\circ\text{C} \pm 0,7$ ) (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , hélice Mixel TT) et  $350 \text{ min}^{-1}$  ( $0,19 \text{ W/kg}$ ) (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , Turbine Rushton)

Les distributions de taille se déplacent vers des tailles plus petites quand la vitesse d'agitation et donc la puissance dissipée augmentent, comme observée auparavant par Söhnel (cf.3.1.2) [40].

L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la formation d'agglomérats plus petits avec une porosité plus importante et une surface spécifique plus grande.

Les DTPs pour les vitesses égales à 200 et 350  $\text{min}^{-1}$  présentent un pic intense entre 20 et 120  $\mu\text{m}$ . Les précipitations à 500 et à 600  $\text{min}^{-1}$  possèdent un pic intense entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . Les expériences avec une hélice Mixel TT à 600  $\text{min}^{-1}$  et avec une Turbine Rushton à 350  $\text{min}^{-1}$  présentent environ le même ordre de grandeur de puissance dissipée (0,11 W/kg pour 0,19 W/kg). Les DTPs correspondantes ont le même mode démontrant ainsi que la distribution de taille des agglomérats est fortement influencée par la puissance dissipée. Cependant la distribution avec la turbine Rushton est plus étalée et le pic majoritaire moins intense.

Les photos MEB obtenues à partir de la poudre synthétisée à différentes vitesses d'agitation dans les mêmes conditions de concentration et température sont données dans les Figure 4.9 et Figure 4.10.

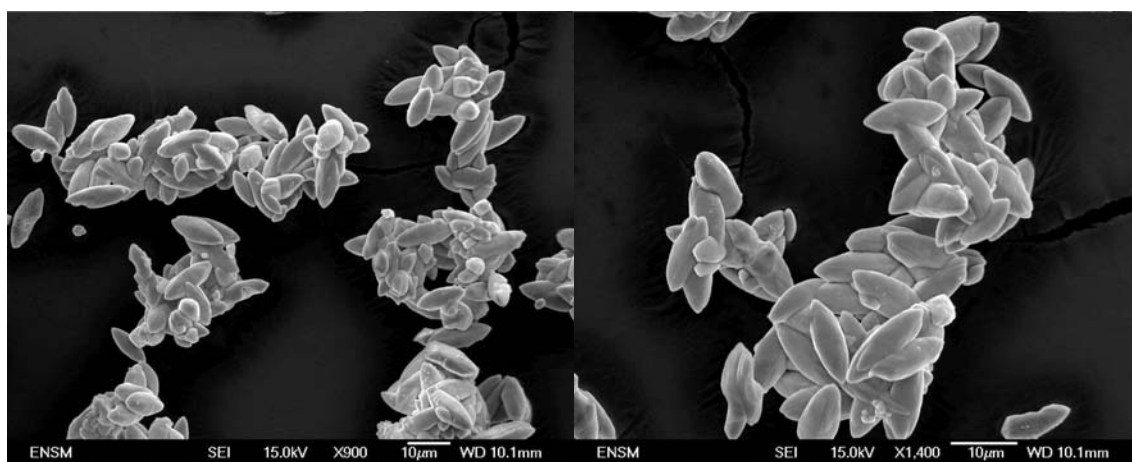


Figure 4.9- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  en fin de précipitation obtenue à 200  $\text{min}^{-1}$  (conditions de précipitation : 25°C, 25  $\text{mol.m}^{-3}$ , hélice Mixel TT).



Figure 4.10- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  en fin de précipitation obtenue à 500  $\text{min}^{-1}$  (conditions de précipitation : 25°C, 25  $\text{mol.m}^{-3}$ , hélice Mixel TT).



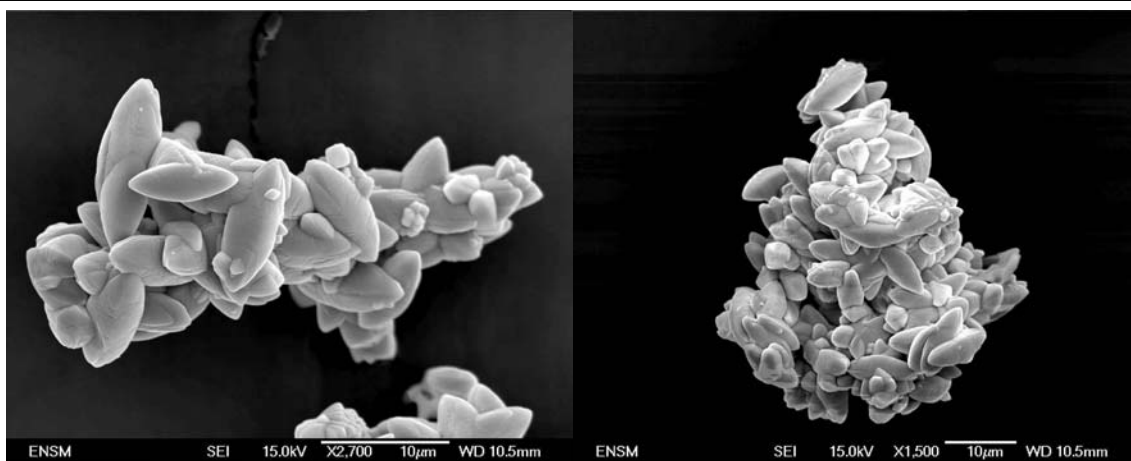


Figure 4.11- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  en fin de précipitation obtenue à  $600 \text{ min}^{-1}$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , hélice Mixel TT).

Les photos MEB montrent des particules du type fuseau avec une surface striée dont la plus grande taille est comprise entre 8 et  $10 \mu\text{m}$  (L). Les agglomérats secondaires ont une taille comprise entre 30 et  $60 \mu\text{m}$ . Les agglomérats secondaires présentent surtout deux formes, soit longitudinale soit sphérique. Les agglomérats primaires (fuseaux) peuvent être plus ou moins organisés dans les agglomérats secondaires.

Les distributions de taille se déplacent vers des tailles plus petites quand la vitesse d'agitation augmente. Ceci n'est pas observable sur les photos MEB où la taille des agglomérats secondaires semble ne pas être influencée par la vitesse d'agitation, ainsi que la taille et la morphologie des fuseaux (agglomérats primaires).

Le Tableau 4.1 présente les échelles de tailles de Kolmogoroff pour chaque expérience avec une vitesse d'agitation différente ainsi que les valeurs de taille moyenne et taille maximale des DTPs.

Tableau 4.1 – Tailles moyennes et maximales des DTPs et échelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la vitesse d'agitation.

Vit. d'agitation ( $\text{min}^{-1}$ )	Tailles DTP ( $\mu\text{m}$ )		$\lambda_K$ ( $\mu\text{m}$ )
	Moyenne	Max	
200	53,3	150	125
350	47,5	133,9	76
500	42,3	106,3	63
600	37,7	94,8	55

Le Tableau 4.1 montre que les tailles moyennes des DTPs sont toujours inférieures aux échelles de taille de Kolmogoroff. Les tailles maximales des DTP ne sont pas toujours observables sur les photos MEB mais présentent la même décroissance en fonction de la vitesse d'agitation; l'échelle de Kolmogoroff est systématiquement entre les deux valeurs relevées sur le DTP ; ceci confirme le rôle-clé de la taille limite

des tourbillons  $\lambda_K$  entre régimes de collision laminaire et turbulent et la limitation du système de collision-consolidation aux régimes Brwnien puis laminaire.

Les poudres de  $\text{SrMoO}_4$  ont été analysées par DRX et les diagrammes obtenus confirment que la poudre est constituée seulement de  $\text{SrMoO}_4$ . L'équation de Scherrer nous donne accès à une taille moyenne de cristallites de 156 nm avec une incertitude de 40 nm.

À partir des observations MEB, nous avons identifié les paramètres géométriques du fuseau lesquels sont égaux à  $L = 12 \mu\text{m}$  et  $a = 6 \mu\text{m}$  (Figure 4.12). Ces paramètres géométriques étant fixés, la surface spécifique peut être calculée en considérant des fuseaux non agglomérés. Une valeur théorique de  $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$  a été trouvée. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par BET. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. La valeur calculée de surface spécifique est en accord avec les résultats expérimentaux, sachant que toute la surface des ellipsoïdes n'est pas disponible. Ceci explique les valeurs expérimentales légèrement inférieures à la valeur calculée.

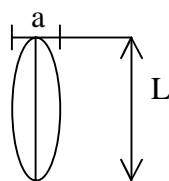


Figure 4.12 – Schéma d'un fuseau et ses dimensions.

Tableau 4.2 - Surface spécifique BET du  $\text{SrMoO}_4$  pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

Vit agit ( $\text{min}^{-1}$ )	$A_{\text{spec}} (\text{m}^2/\text{g})$ <b>expérience</b>
200	0,242 ( $\pm 0.003$ )
350	0,200 ( $\pm 0.003$ )
500	0,182 ( $\pm 0.002$ )
600	0,187 ( $\pm 0.002$ )

Les surfaces spécifiques diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ceci est visible sur les DTP, la largeur de la distribution des tailles décroît lorsque la vitesse d'agitation croît. Les agglomérats obtenus à  $500 \text{ min}^{-1}$  et  $600 \text{ min}^{-1}$  sont moins distribués et sans doute plus compacts.

Il faut noter, toutefois, que l'agitation modifie peu la courbe de désaturation (Figure 4.7). Il est donc probable que la croissance des fuseaux n'est pas limitée par le transfert de soluté vers les cristaux.

Les résultats des courbes d'intrusion différentielle pour les poudres obtenues à différentes vitesses d'agitation sont montrés dans la Figure 4.13.

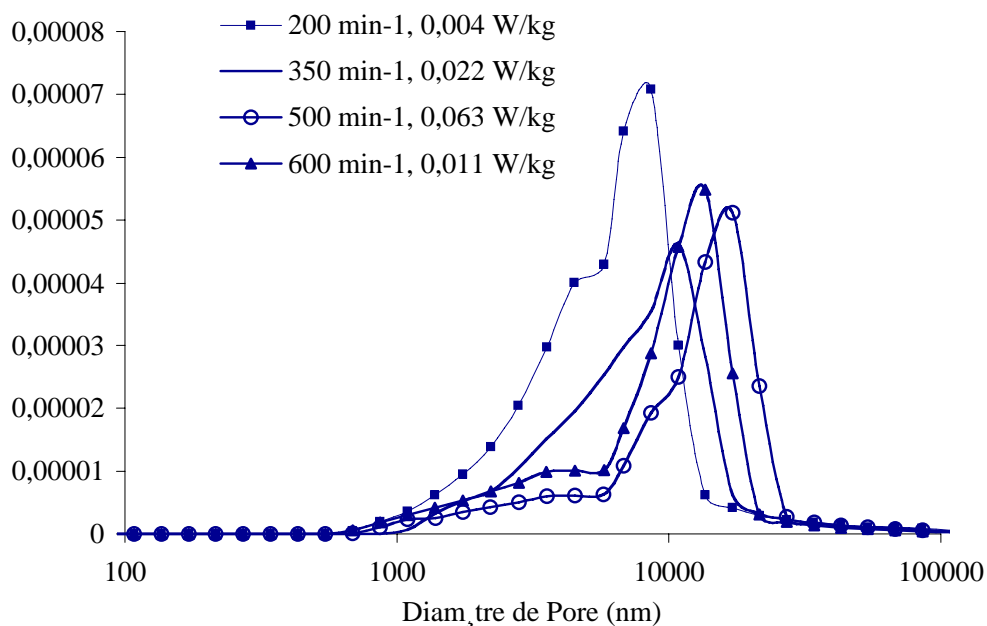


Figure 4.13 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes vitesses d'agitation.

La Figure 4.13 montre qu'il existe un effet de la vitesse d'agitation sur la distribution de pores, l'intrusion différentielle est plus importante quand la vitesse d'agitation devient inférieure à  $500 \text{ min}^{-1}$  pour des particules de pores comprises entre 1 et  $5 \mu\text{m}$ . Ceci pourrait signifier que des agglomérats plus poreux sont formés à des vitesses d'agitation inférieures à  $500 \text{ min}^{-1}$ . Ce qui est aussi confirmé par des surfaces spécifiques plus importantes à faible vitesse d'agitation.

## 4.2 Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  a été étudié à une température de  $25^\circ\text{C}$  et une vitesse d'agitation constante de  $350 \text{ min}^{-1}$  avec une hélice Mixel TT. Les concentrations initiales en  $\text{SrMoO}_4$  étudiées sont :  $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $4 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $9 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $10 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $12,5 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $50 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $100 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Les résultats d'analyse des phases liquide et solide sont montrés dans les sections suivantes.

### 4.2.1 Analyse de la phase liquide

L'évolution de la concentration au cours du temps a été calculée à partir des mesures de conductivité (cf. 3.2.1.4). Les courbes d'évolution de la concentration sont données dans la Figure 4.14.

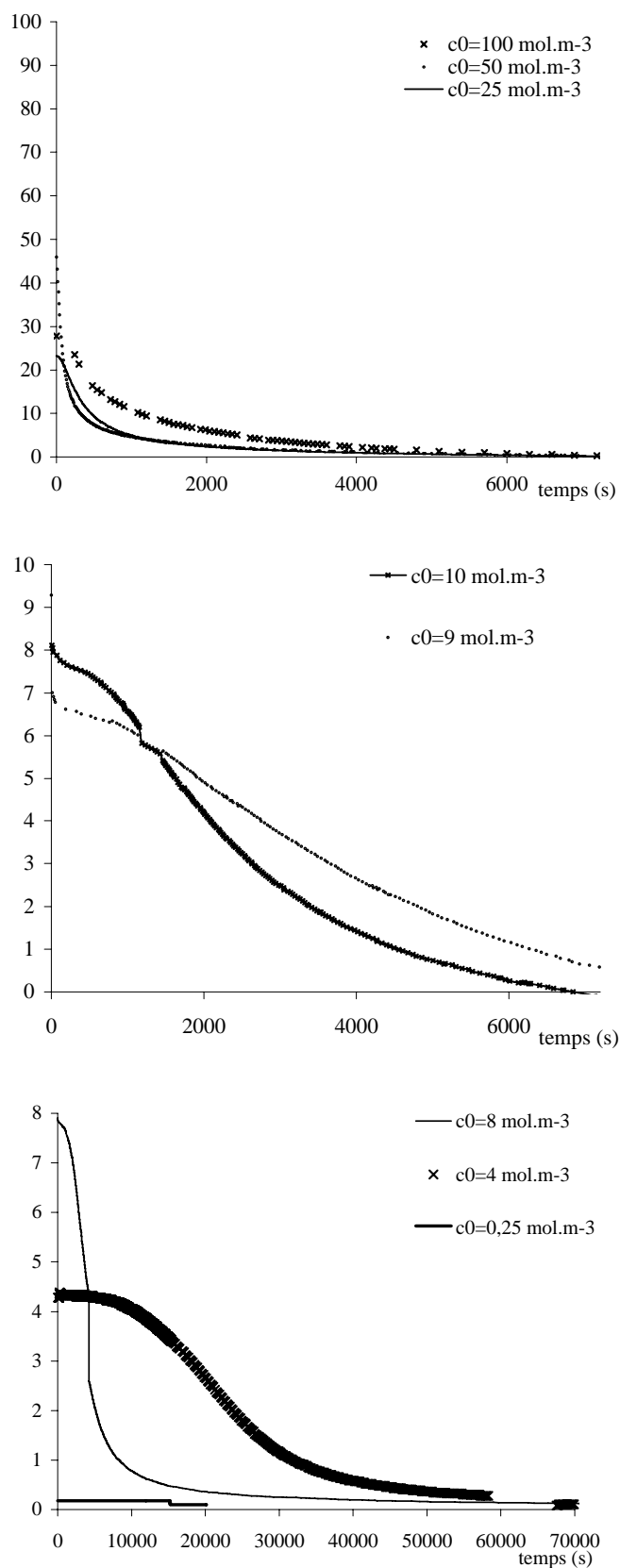


Figure 4.14 - Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes concentrations initiales  $C_0$  :  $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $26,5^\circ\text{C} \pm 0,1$ ),  $4 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $26,4^\circ$ ),  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $24,7^\circ\text{C} \pm 1,9$ ),  $9 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $23,3^\circ\text{C}$ ),  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $23,4^\circ\text{C}$ ),  $12,5 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $26,2^\circ\text{C}$ ),  $25 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $25,3^\circ\text{C} \pm 1$ ),  $50 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $26,5^\circ\text{C} \pm 2$ ),  $100 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $23,4^\circ\text{C}$ ) (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

Le temps d'induction de la précipitation du  $\text{SrMoO}_4$  diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Il varie entre 0 et 4000 s à  $4 \text{ mol.m}^{-3}$  (deux expériences). Un temps d'induction supérieur à 20000s est nécessaire à l'expérience  $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Les concentrations initiales mesurées sont inférieures aux concentrations initiales théoriques (issues de la pesée). Ceci est dû au délai de prise de la mesure de conductivité ( $>20\text{s}$ ). Cette différence augmente avec l'augmentation de  $C_0$ . Pour cette raison, le point 0 à  $100 \text{ mol.m}^{-3}$  n'est pas reporté. Pour une concentration de  $0,25 \text{ mol.m}^{-3}$ , nous n'observons pas de diminution de concentration. Ceci est dû au fait que la sursaturation est trop faible de l'ordre de 2,1.

Les graphes de la Figure 4.14 montrent que la variation de la concentration pour les concentrations initiales inférieures à  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  est très faible au cours de la précipitation. Les concentrations initiales plus élevées conduisent à une chute de concentration plus importante jusqu'à environ 2000 s suivie d'une décroissance beaucoup plus douce jusqu'à la concentration d'équilibre.

#### 4.2.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques de la suspension en fin de précipitation sont présentées sur les Figure 4.15 et Figure 4.16.

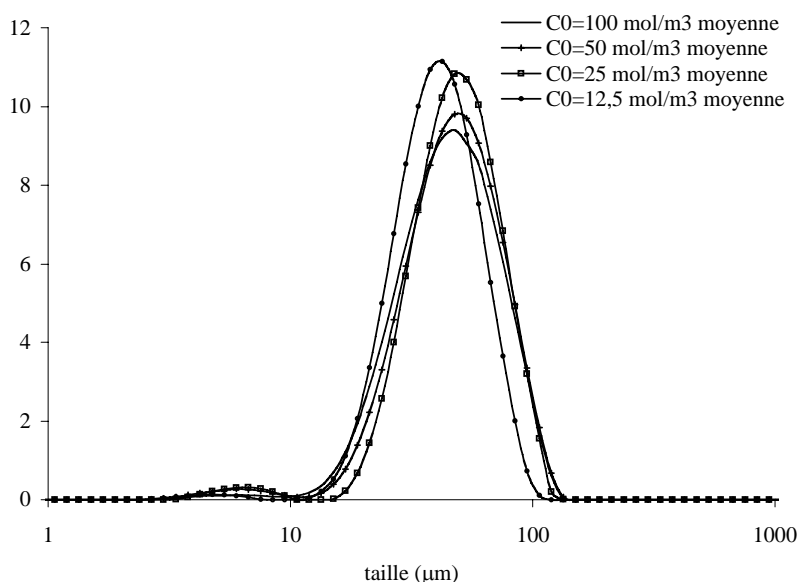


Figure 4.15- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différents  $C_0$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

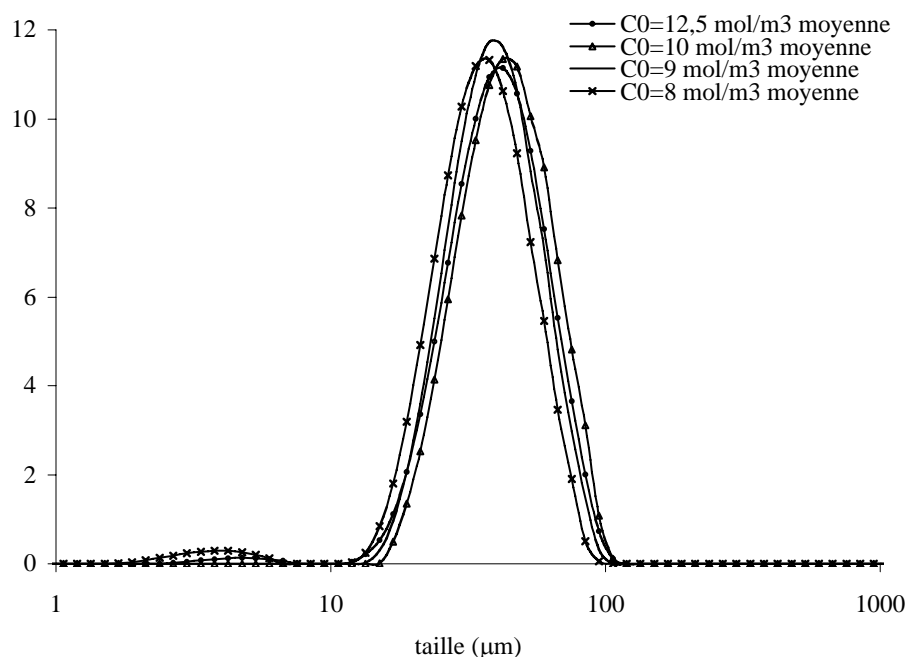


Figure 4.16- Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différents  $C_0$  (conditions de précipitation :  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

Les distributions de taille de particules ont un pic très intense entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et une population entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . Celui-ci correspond à un artefact de mesure due à la géométrie non symétrique des fuseaux.

L'augmentation de la concentration initiale augmente légèrement la taille moyenne et étale davantage le pic principal.

En dessous de  $12 \text{ mol.m}^{-3}$ , on ne voit pas vraiment d'influence de la concentration initiale sur les DTPs.

Les DTPs à  $4 \text{ mol.m}^{-3}$  ne sont pas présentées parce que le pourcentage volumique de particules n'est pas assez élevée.

Les photos MEB des poudres obtenues pour différentes concentrations initiales sont montrées dans les Figures 4.17 à 4.24.

La Figure 4.17 montre des agglomérats à très faible concentration initiale ( $C_0 = 4 \text{ mol.m}^{-3}$ ). Les DTPs de ces agglomérats ne sont pas présentées car la quantité de poudre formée n'est pas suffisante pour avoir une mesure de taille reproductible.

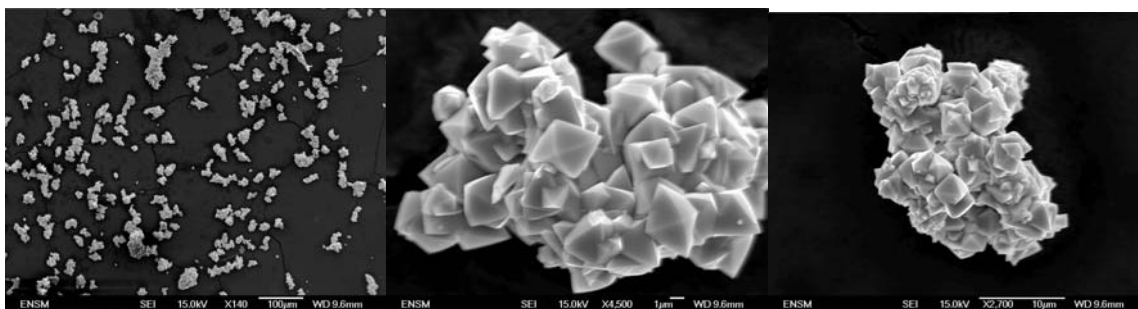


Figure 4.17 - Photo MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenue en fin de précipitation pour  $C_0$  égale à  $4 \text{ mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

À faible concentration initiale, les photos MEB montrent des monocristaux en forme de bipyramides de taille environ  $4 \mu\text{m}$ , qui, due à la faible sursaturation, grossissent peu et s'agglomèrent peu.

Les agglomérats de bipyramides obtenus sont très compacts et de taille comprise entre  $30$  et  $40 \mu\text{m}$  (Figure 4.17).

La poudre obtenue avec une concentration initiale égale à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  a aussi été observée au MEB (Figure 4.18).



Figure 4.18- Photo MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenue en fin de précipitation pour  $C_0$  égale à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

À  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  les monocristaux sont des bipyramides de  $5\text{-}6 \mu\text{m}$  à surface lisse qui se lient fortement pour former des agglomérats primaires de taille moyenne entre  $30$  et  $60 \mu\text{m}$ .

Les trois précipitations à faible concentration présentent le même type de bipyramides. Cependant, celle à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  présente des bipyramides légèrement plus grosses avec un facettage moins tranché.

Les résultats des photos MEB pour les précipitations avec une concentration initiale égale à  $9$  et  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  sont montrées sur les figures suivantes.

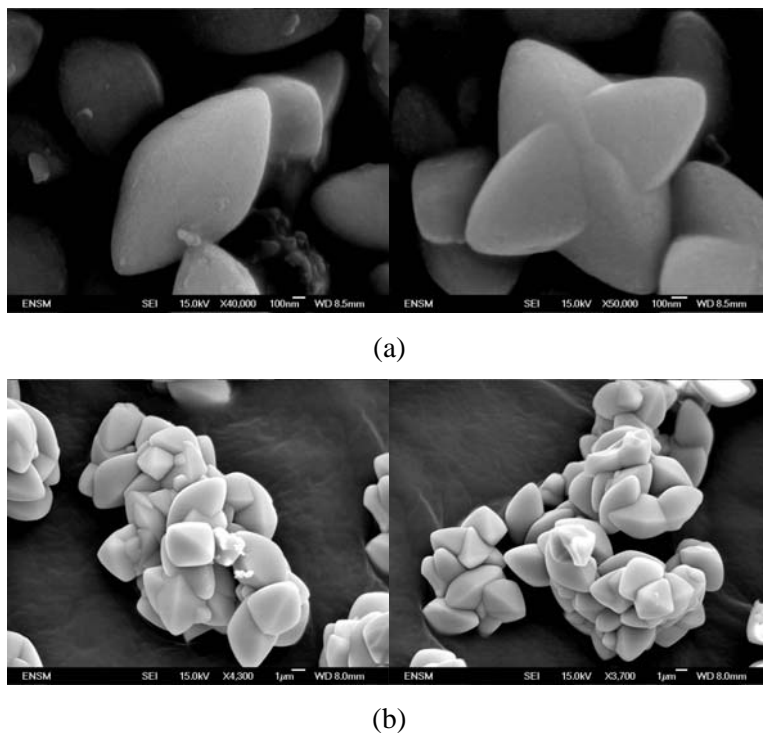


Figure 4.19- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues avec  $C_0$  égale à  $9 \text{ mol.m}^{-3}$  après a) 10 min et b) 2h de précipitation (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

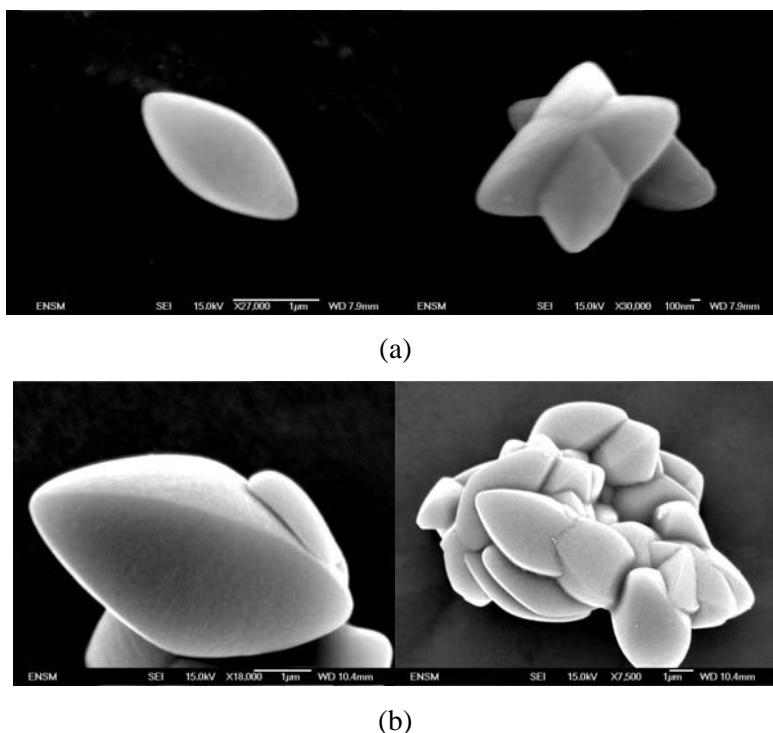


Figure 4.20 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues avec  $C_0$  égale à  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) a) après 10 min et b) après 2 h de précipitation.

Les photos MEB obtenues au début de la précipitation des expériences réalisées à 9 et  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  montrent des agglomérats primaires de taille égale à  $2 \mu\text{m}$  et en forme de fuseaux (mais avec une arête). L'agglomération secondaire n'est pas encore significative. Les photos de la poudre à la fin de la



précipitation présentent des agglomérats primaires de taille égale à 5-6  $\mu\text{m}$  en forme de fuseau et avec une surface lisse et des agglomérats secondaires de taille égale à 20  $\mu\text{m}$ .

Les photos MEB des expériences réalisées avec une concentration initiale entre 12,5 et 100  $\text{mol.m}^{-3}$  sont montrées dans les figures 4.21 à 4.24.

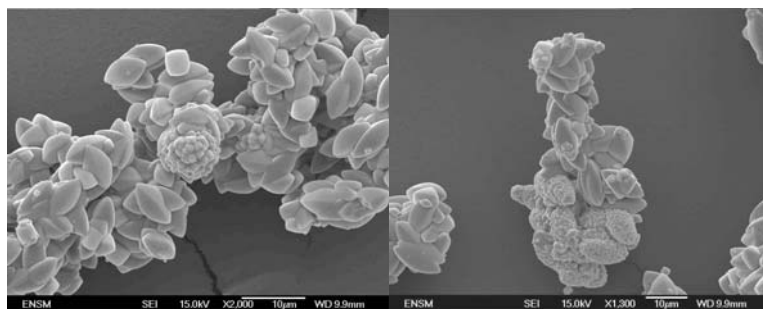


Figure 4.21- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues avec  $C_0$  égale à 12.5  $\text{mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation : 25°C, 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) après 2 h de précipitation.

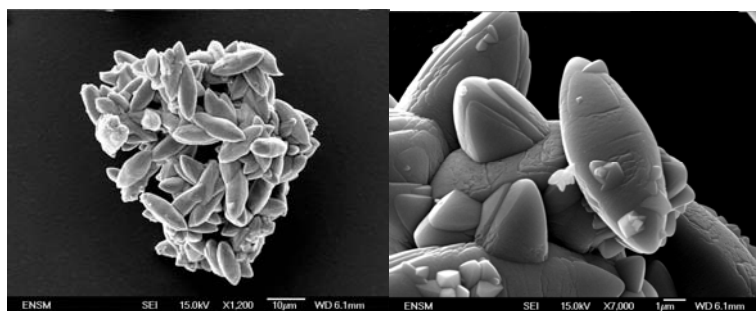


Figure 4.22 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues avec  $C_0$  égale à 25  $\text{mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation : 25°C, 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) après 2 h de précipitation.

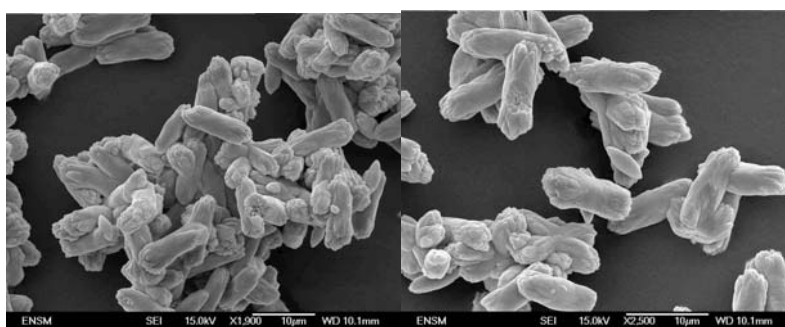


Figure 4.23 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues en fin de précipitation avec  $C_0$  égale à 50  $\text{mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation : 25°C, 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

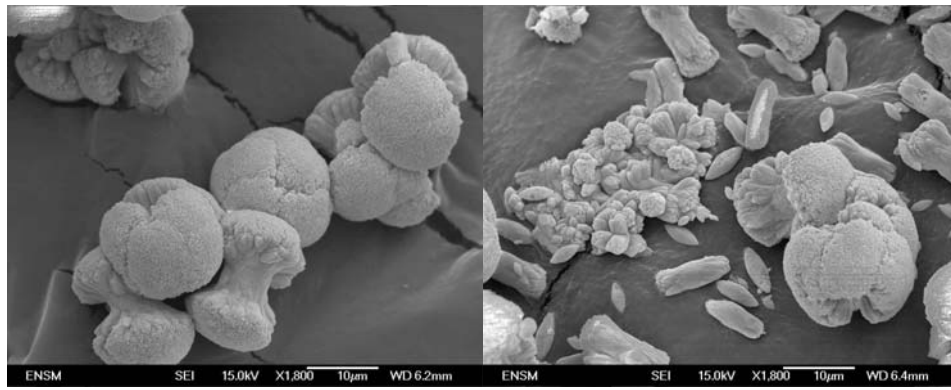


Figure 4.24

- Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues en fin de précipitation avec  $C_0$  égale à 100  $\text{mol.m}^{-3}$  (conditions de précipitation : 25°C, 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

Les figures précédentes (Figures 4.21 à 4.24) montrent que l'augmentation de la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  conduit à des particules plus grandes et que leur forme passe de bipyramide à fuseau. Les agglomérats secondaires deviennent plus poreux pour des concentrations initiales supérieures à 25  $\text{mol.m}^{-3}$ . La transition bipyramide-fuseau, probablement consécutive à une transition rugueuse, se produit pour une concentration égale à  $C_0 = 8 \pm 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$  à 25°C [3].

Pour les concentrations initiales plus élevées (25, 50 et 100  $\text{mol.m}^{-3}$ ), les agglomérats primaires sont plus grands et les agglomérats secondaires moins consolidés et plus poreux (figures 4.22 à 4.24).

Les tailles moyennes et maximales observées dans les DTPs expérimentales sont montrées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Tailles moyennes et maximales des DTPs.

	DTP ( $\mu\text{m}$ )	
$C_0$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	Moyenne	Maximale
8	37,7	94,8
9	42,3	106,3
10	42,3	106,3
25	47,5	133,9
50	47,5	150,2
100	47,5	150,2

Les tailles moyennes des DTP correspondent aux tailles maximales observées dans les photos MEB et sont donc inférieures à l'échelle de taille de Kolmogoroff calculée et égale à 82,4  $\mu\text{m}$ . Le mécanisme de collision-consolidation est donc limité aux régimes brownien et laminaire.

La taille moyenne augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, comme cela avait été déjà observé par Söhnel (cf.3.1.2) [40] et semble se stabiliser pour des concentrations supérieures ou égales à 25 mol.m<sup>-3</sup>.

Le rayon critique des germes diminue quand la sursaturation augmente, Eq.4.1. Dans cette équation  $\gamma_{sl}$  est la tension interfaciale solide/solution (0,07 J.m<sup>-2</sup>[44]),  $v_i$  le volume molaire du solide (5,28x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>), T la température (298,15K), R la constante des gaz parfaits, S la sursaturation relative et  $\phi_s$  et  $\phi_v$  les facteurs de forme en surface et en volume (les nuclei sont supposés sphériques). Les résultats de ce calcul sont montrés dans le Tableau 4.4.

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl} v_i \phi_s}{RT (\ln S) 3\phi_v} \quad (4.1)$$

Tableau 4.4 – Rayon critique des nuclei en fonction de la sursaturation relative.

<b>C<sub>0</sub></b>	<b>Sursaturation</b>	<b>r<sub>c</sub> (nm)</b>
8	70	14
9	79	14
10	88	13
25	220	11
50	440	10
100	880	9

La poudre de SrMoO<sub>4</sub> a été analysée par DRX et la taille des cristallites calculée à l'aide de la loi de Scherrer. Cette loi permet d'avoir une idée sur la relation entre les tailles de cristallites et la concentration initiale, mais ne permet pas d'estimer la taille exacte des cristallites. Les résultats pour les concentrations étudiées sont montrés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 - Taille des cristallites de SrMoO<sub>4</sub> déterminée par DRX et sursaturation relative (S) pour différentes valeurs de C<sub>0</sub> (conditions de précipitation : 25°C, 350 min<sup>-1</sup>, hélice Mixel TT).

<b>Concentration (mol.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>S</b>	<b>Taille Cristallite (nm)</b>
8	70	140
9	79	147
10	88	172
25	220	157 (±40)
50	440	92 (±16)

La taille des cristallites diminue quand la sursaturation augmente. Cette tendance peut être expliquée par l'augmentation de sursaturation qui entraîne la formation de germes plus petits (Eq.4.1). La taille des cristallites devrait diminuer donc avec l'augmentation de la concentration initiale. Dans la Figure 4.25 et le Tableau 4.4 on montre que l'évolution de la taille de cristallite et du rayon critique en fonction de  $S$  vont de pair.

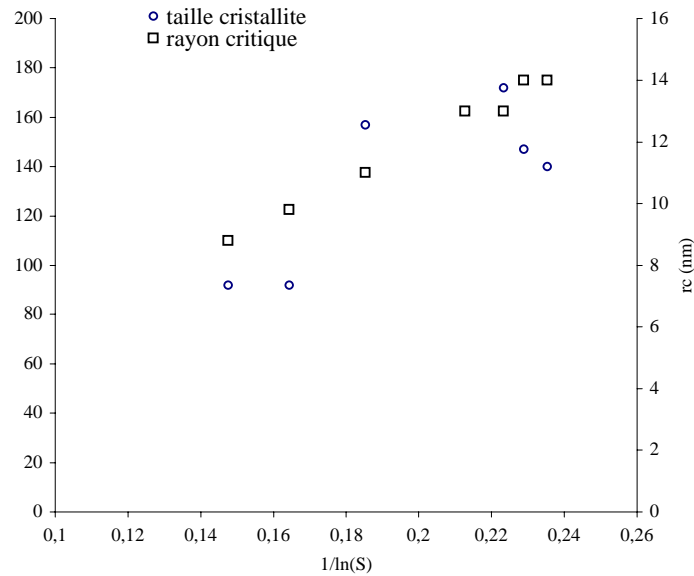


Figure 4.25 – Taille des cristallites expérimentale et rayon critique théorique en fonction de la sursaturation.

Le rayon critique se situe entre 9 nm et 14 nm. La taille calculée des cristallites est d'une centaine de nm, car il s'agit de germe ayant crû du fait d'une sursaturation supérieur à 1. Le Tableau 4.5 appelle, cependant, un commentaire. Il semble que le domaine de sursaturation étudié se divise en deux  $[0 ; 10]$  et  $[10 ; 100]$ . Ces sous domaines correspondent chacun à un mode de croissance donné. Le premier conduira aux bipyramides, le second aux fuseaux (ellipsoïdes).

La surface spécifique de la poudre de  $\text{SrMoO}_4$  a été déterminée par la méthode BET ; les résultats (Tableau 4.6) montrent que plus grande est la valeur de  $C_0$ , plus élevée sera la surface spécifique. Les valeurs théoriques de surface spécifique des échantillons ont été calculées à partir des paramètres géométriques issus des photos MEB (compte tenu des formes et taille des cristaux et des agglomérats primaires, Figure 4.26).

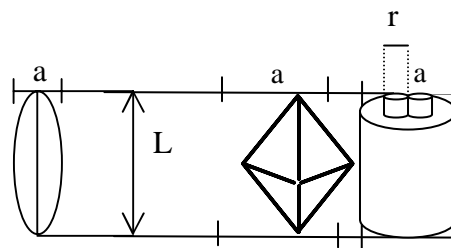


Figure 4.26 – Schéma d'un fuseaux et d'une bipyramide avec ses dimensions.

Tableau 4.6 - Surface spécifique BET du  $\text{SrMoO}_4$  pour différentes valeurs de  $C_0$  et surface théorique calculée en fonction de la géométrie du grain (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

$C_0$ ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$A_{\text{spec}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) expérience	$A_{\text{spec}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) théorique	Géométrie du grain	Paramètres spécifiques	Paramètres de taille ( $\mu\text{m}$ )
8	0,130( $\pm 0.002$ )	0,74	bipyramide	-	$L=8$ ; $a=4$
9	0,200( $\pm 0.002$ )	0,28	ellipsoïde	-	$L=8$ ; $a=4$
25	0,210( $\pm 0.003$ )	0,28	ellipsoïde	-	$L=12$ ; $a=5$
50	0,410( $\pm 0.009$ )	0,41	Cylindre+pointes	$n^{(1)} = 6$ , $r^{(2)} = 1 \mu\text{m}$	$L=12$ ; $a=3,2$
100	1,8900( $\pm 0.0053$ )	-	-	-	-

<sup>(1)</sup>nombre de pointes

<sup>(2)</sup>rayon = longueur des pointes

Les ordres de grandeur sont respectés entre la surface spécifique expérimentale et calculée montrant que les grains primaires ne sont pas poreux.

Les différences entre les valeurs de surface spécifique calculée et expérimentale sont la conséquence du contact entre les surfaces des grains primaires, mais aussi de la porosité des agglomérats, lesquels n'ont pas été incluses dans le calcul. Plus  $C_0$  est élevée, plus l'écart des valeurs de  $A_{\text{spec}}$  est faible, moins il y a de contact entre les agglomérats primaires (agglomérat plus poreux). Ce calcul semblerait montrer que les agglomérats créés à faible sursaturation sont plus compacts. La compacité peut être expliquée par un empilement plus facile étant donné la forme des monocristaux à faible sursaturation.

Le fait que la surface calculée soit toujours supérieure à la surface mesurée vient de l'agglomération des agglomérats primaires et en conséquence que toute la surface des fuseaux n'est pas disponible.

La Figure 4.27 montre les résultats de l'intrusion différentielle obtenue par porosimétrie mercure pour les poudres obtenues avec concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  égale à  $50 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $12,5 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ .

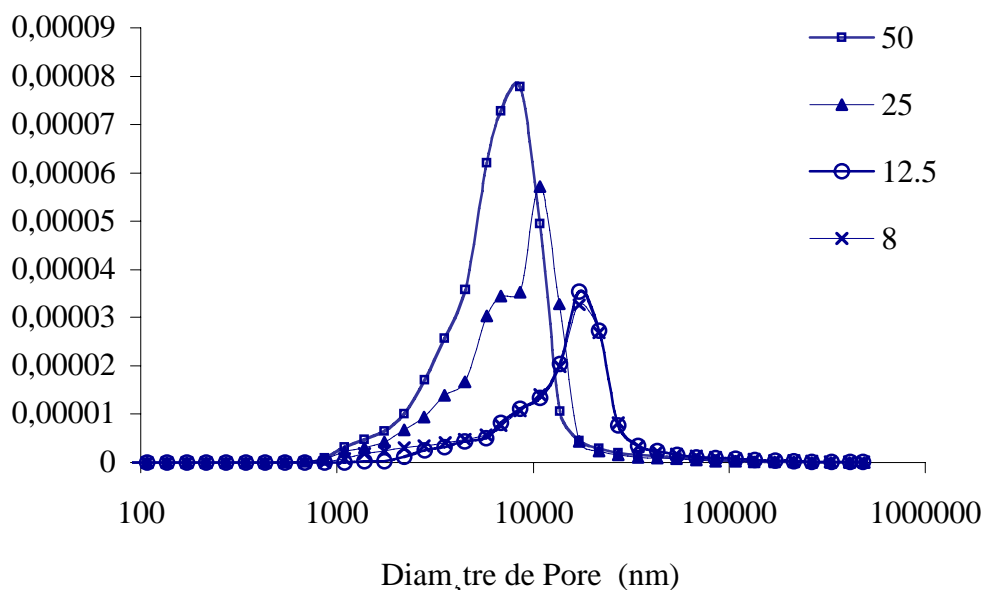


Figure 4.27 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes concentrations initiales en  $\text{SrMoO}_4$ .

La Figure 4.27 montre que l'augmentation de la concentration diminue la taille de pores maximale obtenue ainsi que la taille des pores les plus fréquents. Les pores de la courbe d'intrusion différentielle obtenue à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  ont une taille moyenne égale à  $30 \mu\text{m}$ . Les bipyramides formées à cette concentration sont très empilées dans les agglomérats secondaires ce qui laisse peu d'espace entre elles. Il semble que la porosité observée pour des pores supérieurs à  $10 \mu\text{m}$  correspond aux espaces entre les agglomérats secondaires (porosité interparticules).

L'intrusion différentielle des concentrations initiales en  $\text{SrMoO}_4$  égales à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $50 \text{ mol.m}^{-3}$  correspond à la porosité intra-agglomérat (pores  $< 10 \mu\text{m}$ ) parce que les agglomérats secondaires composés de fuseaux sont moins compacts. La taille moyenne de pore correspondante est respectivement de  $10 \mu\text{m}$  et de  $8,6 \mu\text{m}$ .

Les agglomérats à  $50 \text{ mol.m}^{-3}$  présentent une distribution de taille de pores plus étalée et un volume de mercure introduit plus important car les agglomérats sont beaucoup plus aérés (faciès différents cf. photos MEB) que les agglomérats obtenus à des concentrations initiales plus faibles. Le mécanisme d'agglomération ou efficacité d'agglomération semble donc modifier en fonction de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$ . Ceci peut provenir du fait que la concentration en  $\text{NaCl}$  change quand la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  est modifiée.

### 4.3 Influence de la température

Nous avons étudié l'effet de la température, en maintenant les autres conditions opératoires constantes. La concentration initiale a été maintenue constante à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , la vitesse d'agitation égale à  $350 \text{ min}^{-1}$  avec une hélice Mixel TT. Les valeurs de la température auxquelles ont été réalisées les précipitations sont de  $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

Les résultats des analyses des phases liquide et solide sont montrés dans les sections suivantes.

#### 4.3.1 Analyse de la phase liquide

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les précipitations pour différentes températures est montrée sur la Figure 4.28. La courbe à  $80^\circ\text{C}$  n'a pas pu être déterminée à cause d'un problème expérimental.

Le point final des courbes ou point d'équilibre a été estimé en supposant que le rapport de la concentration d'équilibre en  $\text{SrMoO}_4$  avec  $\text{NaCl}$  sur la concentration à l'équilibre sans  $\text{NaCl}$  est constant à température donnée.

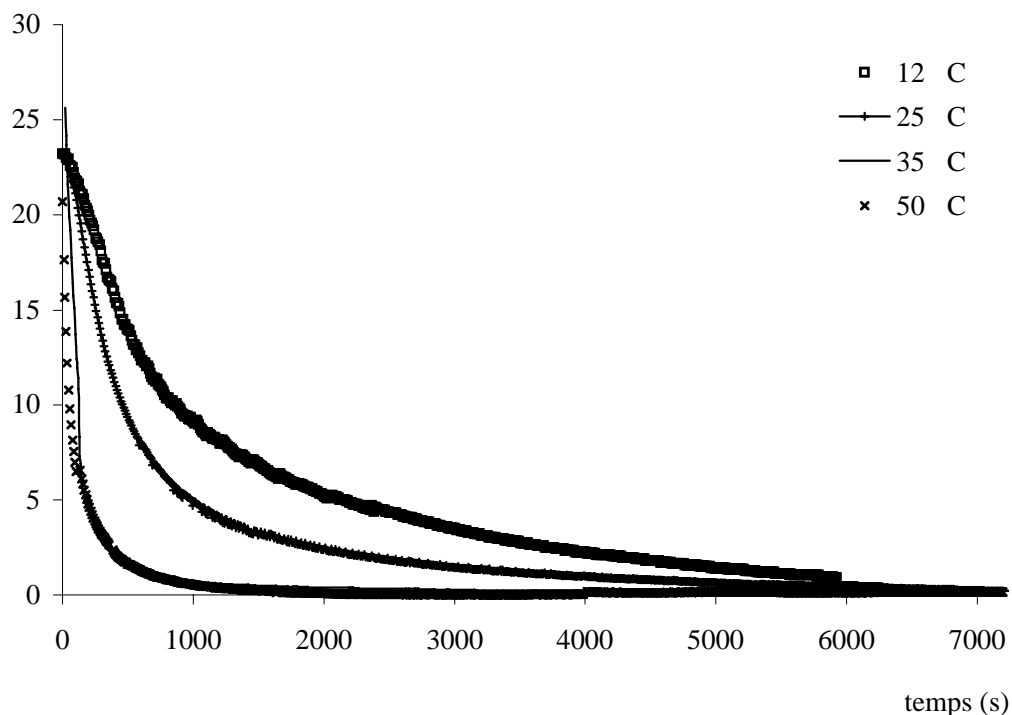


Figure 4.28 - Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes températures :  $12,1^\circ\text{C}$  ( $S = 229$ ) ;  $25,3^\circ\text{C} \pm 1$  ( $S = 225$ ) ;  $35,6^\circ\text{C} \pm 0,0$  ( $S = 189$ ) et  $50,3^\circ\text{C} \pm 0,3$  ( $S = 149$ ) (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

L'augmentation de la température conduit à une décroissance plus rapide de la concentration. La sursaturation initiale diminue avec l'augmentation de la température.

### 4.3.2 Analyse de la phase solide

Les distributions granulométriques de la poudre obtenue en fin de synthèse sont présentées sur la figure suivante.

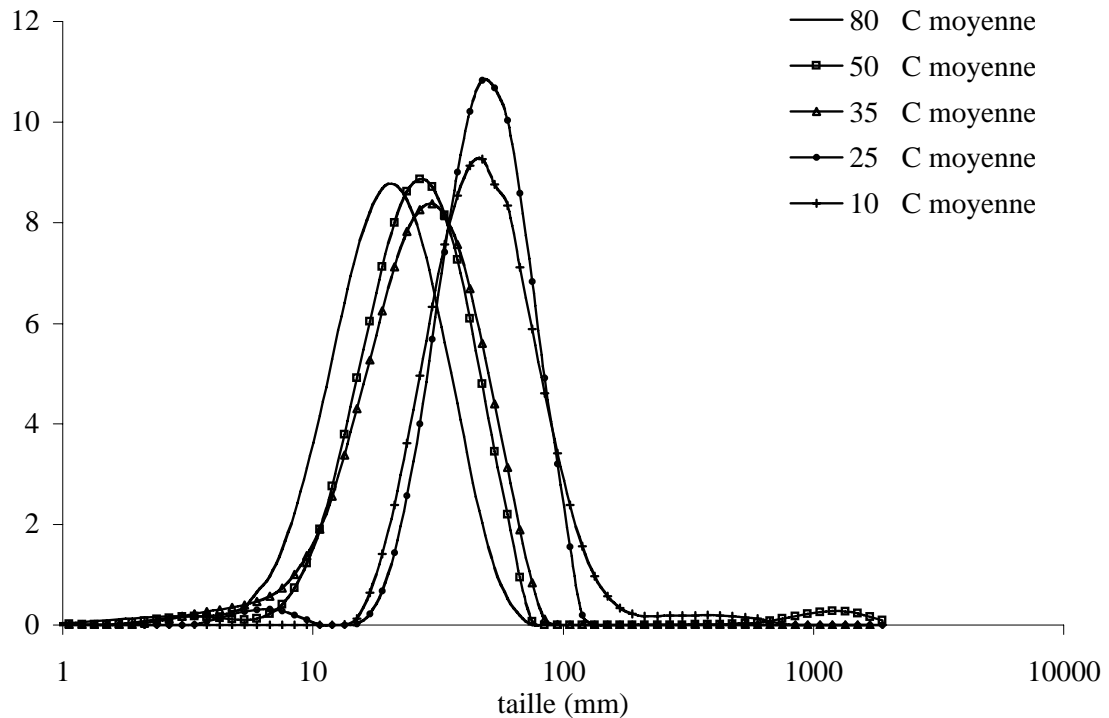


Figure 4.29 - Distributions granulométriques des poudres obtenues en fin de précipitation pour différentes températures (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

Les courbes montrent le même type de distributions avec deux populations, une de taille inférieure à  $10 \mu\text{m}$  et une plus importante pour des tailles comprises entre  $10 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$ . Le pic se déplace vers les tailles plus grandes lorsque la température baisse et s'étale davantage.

Il semble qu'il y ait un effet sur la nucléation et la croissance mais aussi sur l'agglomération. Les deux constantes d'agglomération et la constante cinétique de la vitesse de croissance augmentent quand la température augmente. Cependant l'effet de la température est plus important sur la constante cinétique de la vitesse de croissance (loi d'Arrhénius). À  $80^\circ\text{C}$  la formation des fuseaux qui atteignent une taille de  $20 \mu\text{m}$  et leur consolidation par croissance sont les premières consommatrices de la sursaturation.

Deux explications existent au fait qu'on observe très peu d'agglomération secondaire à  $50^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  :



- il reste donc peu de matériel cristallin en solution pour la consolidation des agglomérats secondaires,
- l'agglomération secondaire de 20  $\mu\text{m}$  est faible étant donnée l'échelle de taille de Kolmogoroff de 37  $\mu\text{m}$ .

Les échelles de taille de Kolmogoroff sont montrées dans le Tableau 4.7 pour les températures étudiées.

Tableau 4.7 – Echelle de taille de Kolmogoroff en fonction de la température.

T (°C)	$\lambda_K$ ( $\mu\text{m}$ )
10	100
25	76
35	64
50	52
80	37

L'augmentation de la température diminue l'échelle de taille de Kolmogoroff, ceci explique la diminution de la taille des agglomérats secondaires.

Les photos MEB obtenues à partir de la poudre synthétisée sont montrées sur les Figures 4.30 à 4.33.

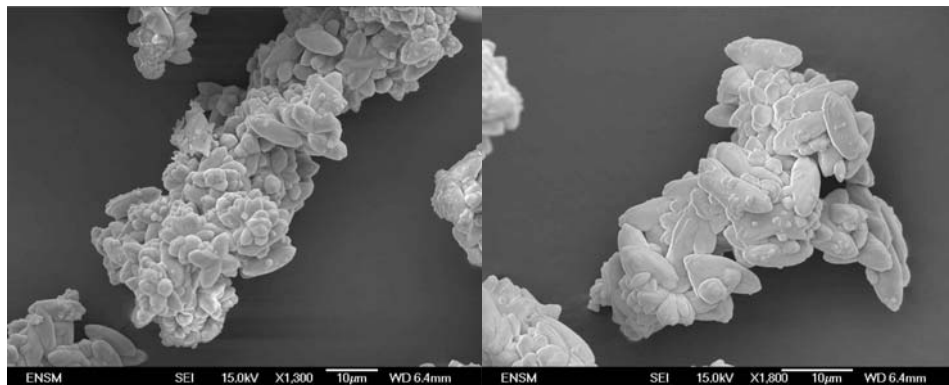


Figure 4.30 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues pour une température égale à 10°C (conditions de précipitation : 25  $\text{mol.m}^{-3}$ , 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) à 2 h .

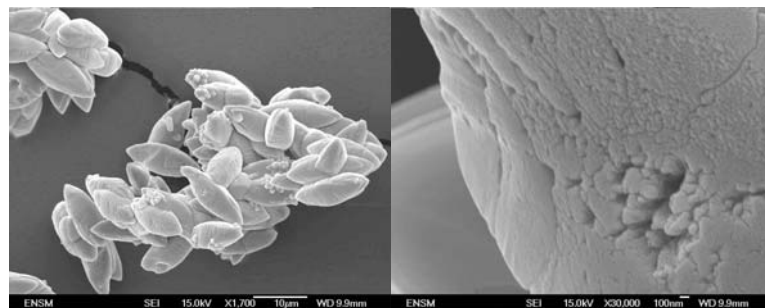


Figure 4.31 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues pour une température égale à 35°C (conditions de précipitation : 25  $\text{mol.m}^{-3}$ , 350  $\text{min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) à 2 h .

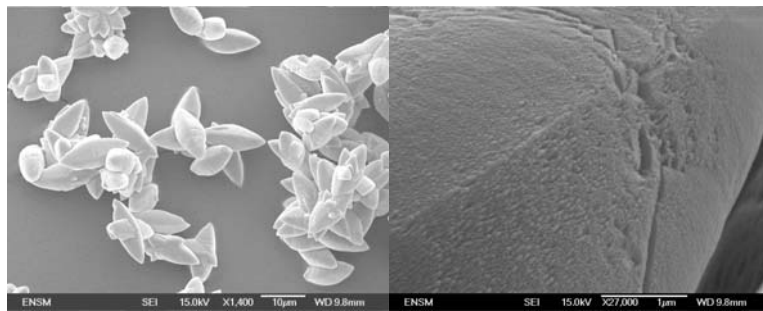


Figure 4.32– Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues pour une température égale à  $50^\circ\text{C}$  (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) à 2 h.

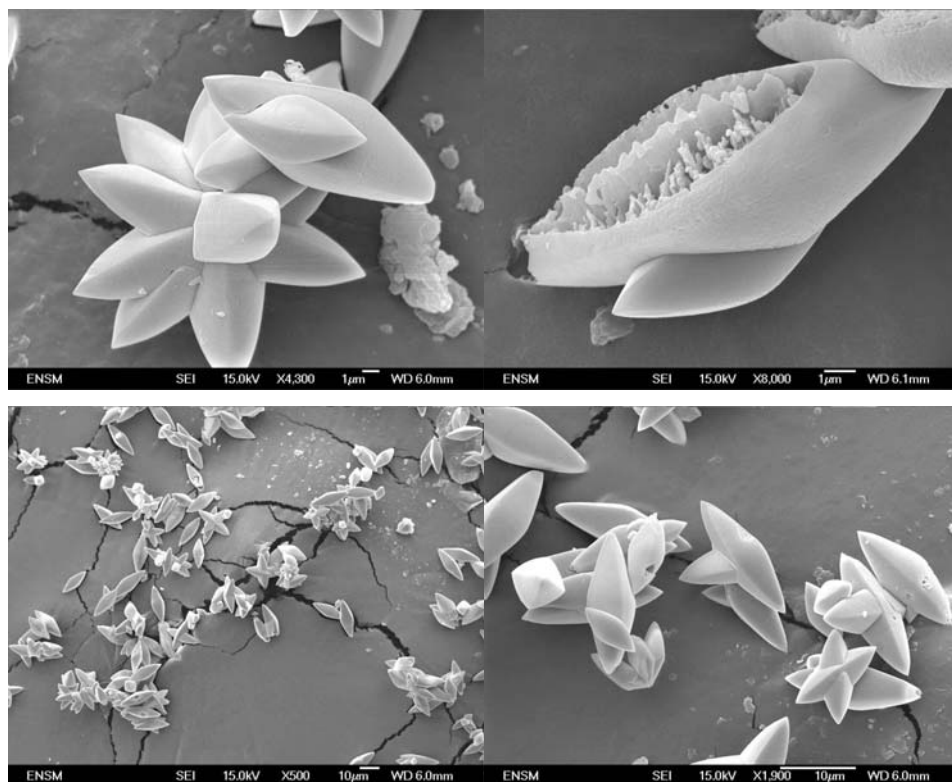


Figure 4.33 - Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  obtenues pour une température égale à  $80^\circ\text{C}$  (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT) à 2 h.

L'augmentation de la température permet d'observer des agglomérats primaires de taille plus grande avec des extrémités plus prononcées, et une surface de plus en plus lisse. Les agglomérats secondaires sont de plus en plus poreux et petits, quand la température augmente, comme le prouvent les distributions de DTP et les photos MEB, due à la diminution de l'échelle de taille de Kolmogoroff.

Les tailles moyennes des DTP correspondent en gros aux tailles maximales observées dans les photos MEB et sont inférieures à l'échelle de taille de Kolmogoroff.

La poudre a été analysée par BET et les surfaces spécifiques calculées sont montrées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 - Surface spécifique BET du  $\text{SrMoO}_4$  pour différentes valeurs de la température et surface spécifique théorique calculée pour les fuseaux (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT).

<b>T(°C)</b>	<b>A<sub>spec</sub> (m<sup>2</sup>/g) expérience</b>	<b>A<sub>spec</sub> (m<sup>2</sup>/g) Théorique</b>	<b>Géométrie du grain</b>	<b>Paramètres de taille (L<sup>(1)</sup>µm, a<sup>(2)</sup> µm)</b>
10	0,18 (±0.0013)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
25	0,20 (±0.003)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
35	0,81 (±0.003)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
50	0,158 (±0.0013)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5
80	0,33 (±0.0027)	0,28	ellipsoïde	L=12 ; a=5

<sup>(1)</sup>dimension la plus grande du grain

<sup>(2)</sup>dimension la plus petite du grain

Le Tableau 4.8 semble montrer une différence entre deux morphologies une pour les températures inférieures à 35°C et une autre pour des températures supérieures. Pour chacun de ces domaines la surface augmente avec l'augmentation de la température.

Les photos MEB montrent une morphologie de fuseaux plus ronds pour les températures inférieures à 35°C et une autre morphologie avec des extrémités plus aiguës et une taille de fuseaux/ellipsoïde plus grande pour les températures supérieures à 35°C.

L'augmentation de la surface spécifique est une conséquence de la faible agglomération secondaire à des températures supérieures à 50°C. Ceci est confirmé par les photos MEB montrant les agglomérats primaires faiblement agglomérés.

La Figure 4.34 montre les résultats de l'intrusion différentielle obtenue par porosimétrie mercure pour les poudres aux températures égales à 25°C, 35°C et 50°C.

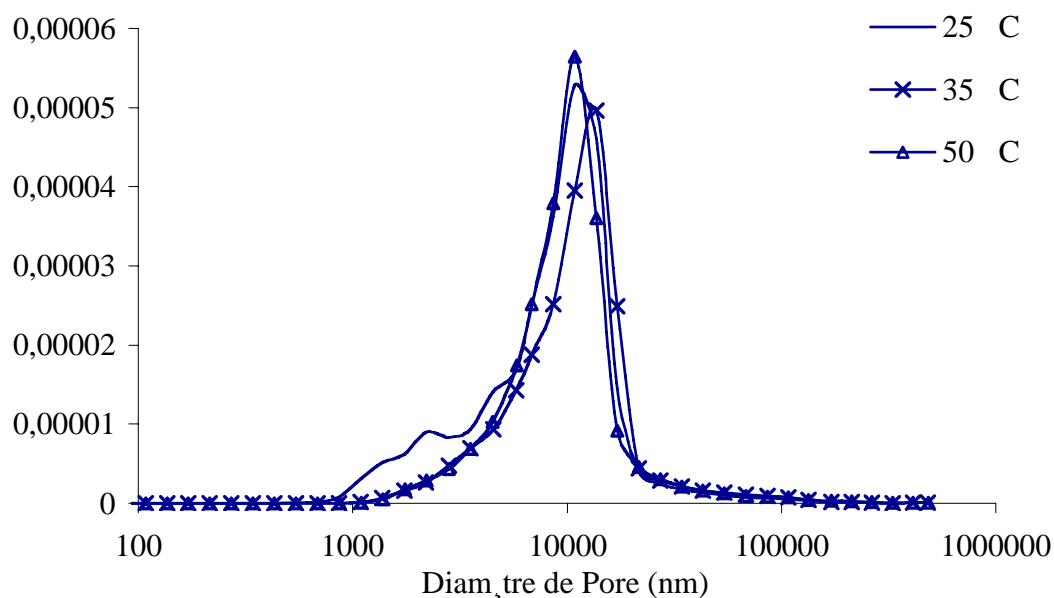
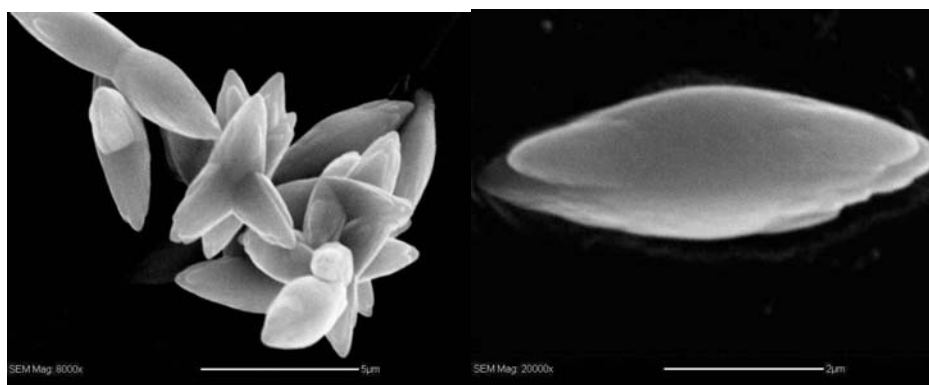


Figure 4.34 – Résultats de l'intrusion différentielle pour les poudres obtenus à différentes concentrations initiales en  $\text{SrMoO}_4$ .

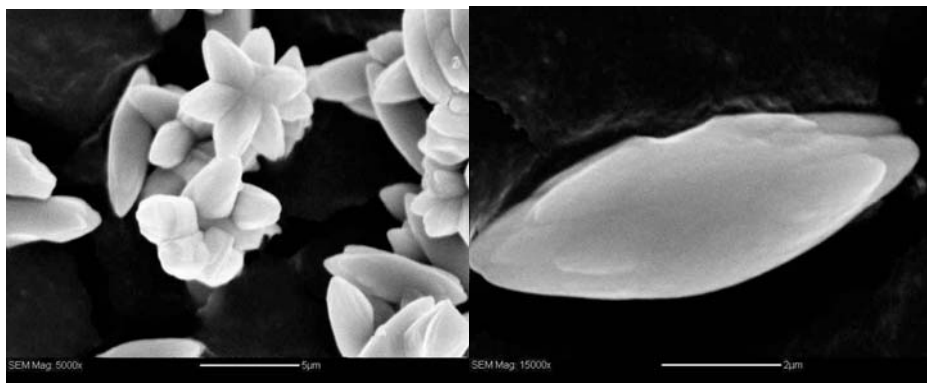
Les courbes de distribution de porosité montrent que la température de précipitation ne semble pas influencer la porosité des poudres de  $\text{SrMoO}_4$  obtenus entre 25°C et 50°C.

#### 4.4 Évolution de l'agglomération au cours du temps

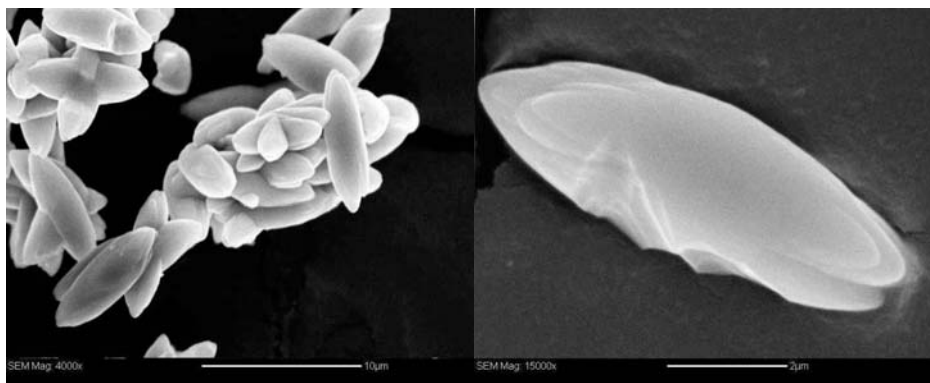
De façon à mieux comprendre l'agglomération, celle-ci a été suivie au cours du temps dans les conditions suivantes : 25 mol.m<sup>-3</sup>, 25°C, hélice Mixel TT avec 350 min<sup>-1</sup>. Pour cela des échantillons ont été prélevés au cours du temps, lesquels ont de suite été filtrés pour arrêter l'agglomération. La poudre récupérée a été séchée à 40 °C et observée au microscope électronique à balayage. Les photos obtenues à partir de cette poudre à différents temps de précipitation sont montrées dans la Figure 4.35.



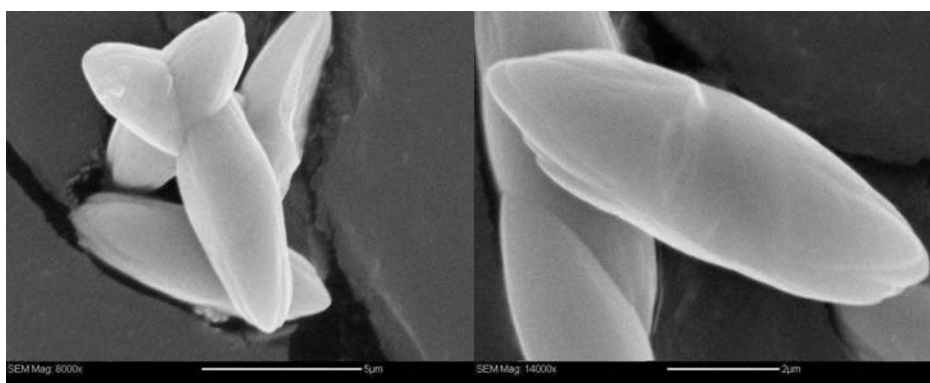
5 min de synthèse



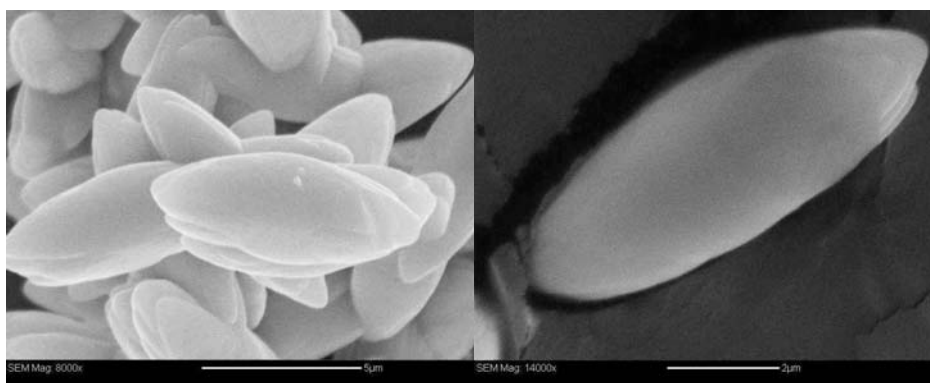
10 min de synthèse



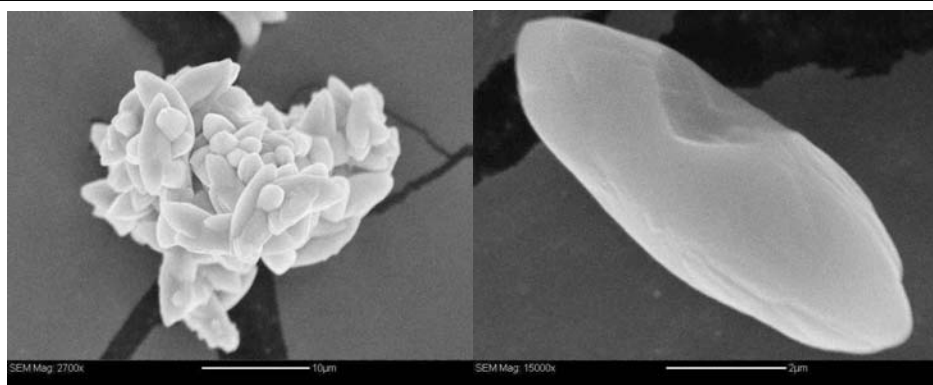
15 min de synthèse



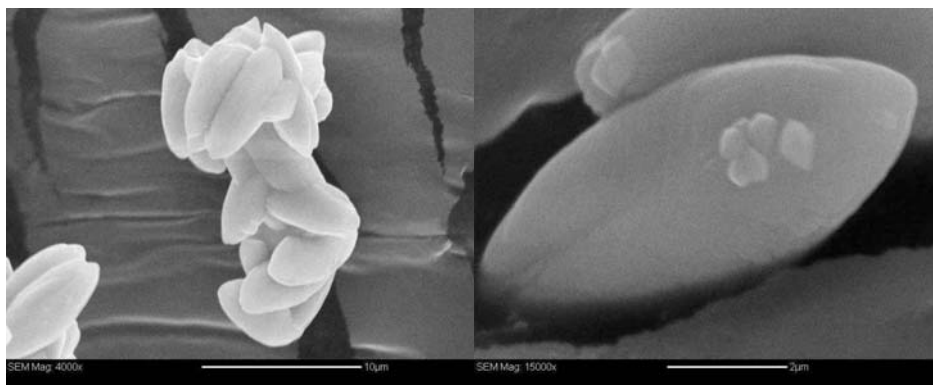
25 min de synthèse



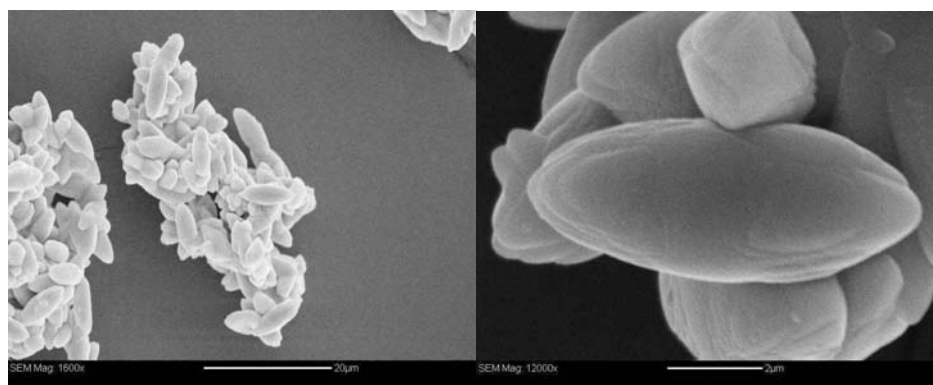
30 min de synthèse



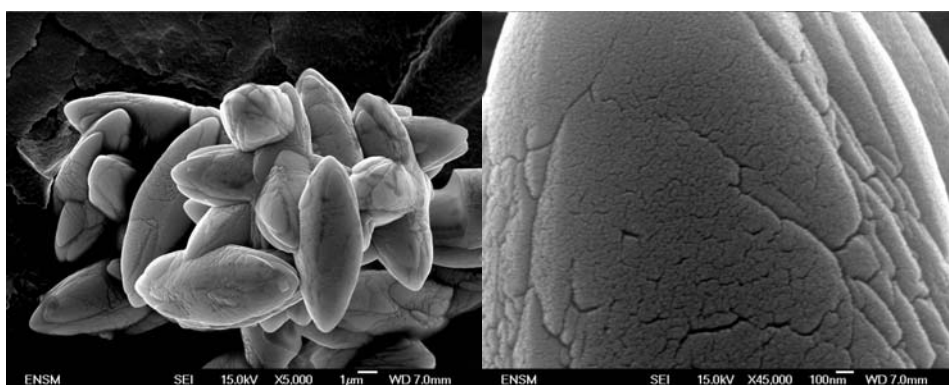
45 min de synthèse



60 min de synthèse



105 min de synthèse



120 min de synthèse

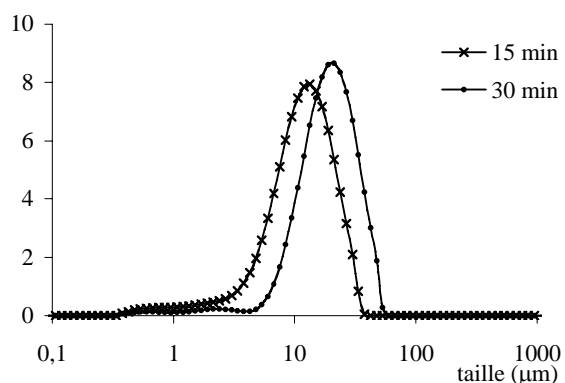
Figure 4.35 – Photos MEB du  $\text{SrMoO}_4$  pour différents temps de synthèse (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

Les photos montrent l'obtention du même type de structure et taille des agglomérats primaires et secondaires que ceux qui sont obtenus auparavant. La croissance et la formation des agglomérats primaires et secondaires est tellement rapide que la différence entre les différents temps de synthèse surtout pour les temps supérieurs à 30 min n'est pas très visible sur les photos MEB.

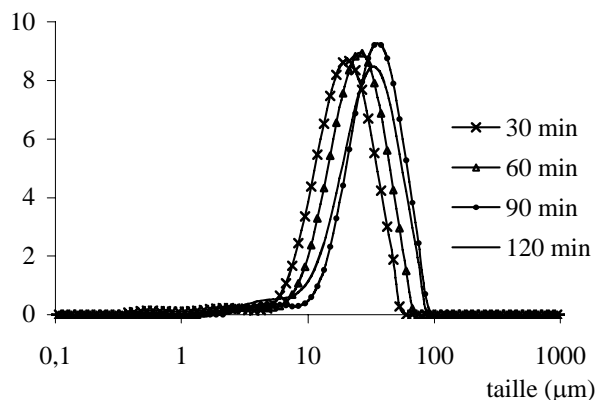
Les photos montrent l'allongement du fuseau  $2\text{ }\mu\text{m}$  en 5 min et son épaissement de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  en 5 min aussi. La vitesse de croissance est calculée à partir de l'allongement observé en 5 min et sera de l'ordre de  $7 \times 10^{-9}\text{ m.s}^{-1}$  à  $C_0 = 25\text{ mol.m}^{-3}$ .

Les grains, au début, sont fins et ont une taille de  $4\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ . Les agglomérats secondaires ont un nombre maximum de grains égal à 10 avec des liaisons peu consolidées. Après la croissance et l'agglomération, les agglomérats primaires ont une taille plus importante d'environ  $10\text{ }\mu\text{m}$  et les agglomérats secondaires seront aussi plus grands et mieux consolidés. Les agglomérats primaires ( $C_0 = 25\text{ mol.m}^{-3}$ ) lors de la croissance acquièrent une surface plus striée presque imperceptible au début de la croissance.

La synthèse des courbes granulométriques au cours du temps est donnée dans la Figure 4.36.



(a)



(b)

Figure 4.36 - Distributions granulométriques des poudres obtenues au cours du temps pendant les 2 h de précipitation (conditions de précipitation :  $25\text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350\text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

A partir de la Figure 4.36 et des photos MEB on peut conclure qu'après 5 min de précipitation, les agglomérats ont un diamètre moyen  $d_{43}$  égal à  $6,7\ \mu\text{m}$  et après 30 min égal à  $21,2\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond respectivement à des vitesses moyennes de croissance de  $22\ \text{nm/s}$  et de  $12\ \text{nm/s}$ . Pour des temps ultérieurs, la DTP se déplace très lentement vers les grosses tailles : la taille moyenne des particules augmente peu après 30 min de précipitation, le  $d_{43}$  des particules est égal à  $33,6\ \mu\text{m}$ , et à 120 min la moyenne de la vitesse de croissance est égale à  $2,3\ \text{nm/s}$ . Les valeurs de vitesse de croissance ont été calculées en considérant qu'il n'y avait pas d'agglomération. (La concentration après 30 min décroît beaucoup plus lentement.)

## 4.5 Précipitation avec ensemencement

Des précipitations avec ensemencement ont été réalisées dans le but de mieux comprendre la transition bipyramide-fuseaux. La suspension après 2h de précipitation a été caractérisée en termes de distributions de taille et de morphologies.

Deux types d'expérience ont été menées, l'une avec des bipyramides en guise de semences à des concentrations supérieures à  $8\ \text{mol.m}^{-3}$  et l'autre avec des fuseaux comme semences à une concentration de  $8\ \text{mol.m}^{-3}$ .

Les expériences menées à des concentrations supérieures à  $8\ \text{mol.m}^{-3}$  en présence de bipyramides ont pour objectif de vérifier si ces bipyramides peuvent se transformer en fuseaux.

Les expériences menées à  $8\ \text{mol.m}^{-3}$  en présence de fuseaux doivent nous permettre de conclure quant à la stabilité de la forme fuseaux.

### 4.5.1 Ensemencement avec des bipyramides

Une précipitation réalisée avec les conditions de précipitation suivantes  $25\ \text{mol.m}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$  et à  $350\ \text{min}^{-1}$  (hélice) a été réalisée avec ajout de  $0,8\ \text{g}$  de semences d'agglomérats de bipyramides résultant de la précipitation à  $8\ \text{mol.m}^{-3}$  ( $25^\circ\text{C}$ , hélice,  $350\ \text{min}^{-1}$ ). Cette masse correspond à  $6,5\ \%$  de la masse finale théorique obtenue en fin de précipitation et calculée grâce au bilan de matière sur le soluté. Les semences utilisées (bipyramides) sont présentées sur la Figure 4.37. Ce sont des agglomérats de bipyramides avec une taille de l'ordre de  $30$  à  $40\ \mu\text{m}$ .



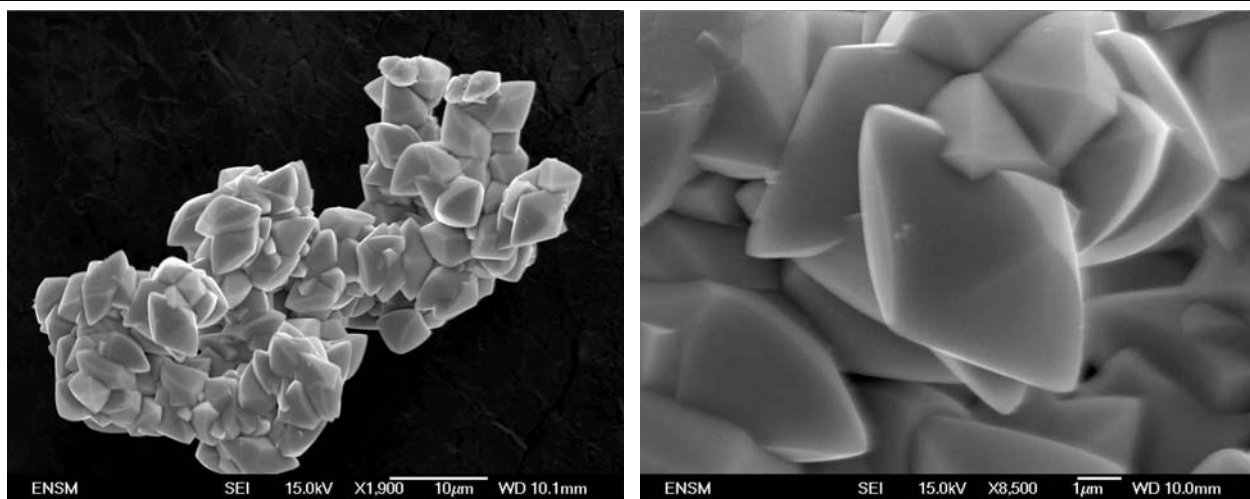


Figure 4.37: Photos MEB des semences (conditions de précipitation :  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

Les agglomérats obtenus à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$  sans ensemencement et avec ensemencement sont respectivement montrés sur les Figures 4.38 et 4.39.

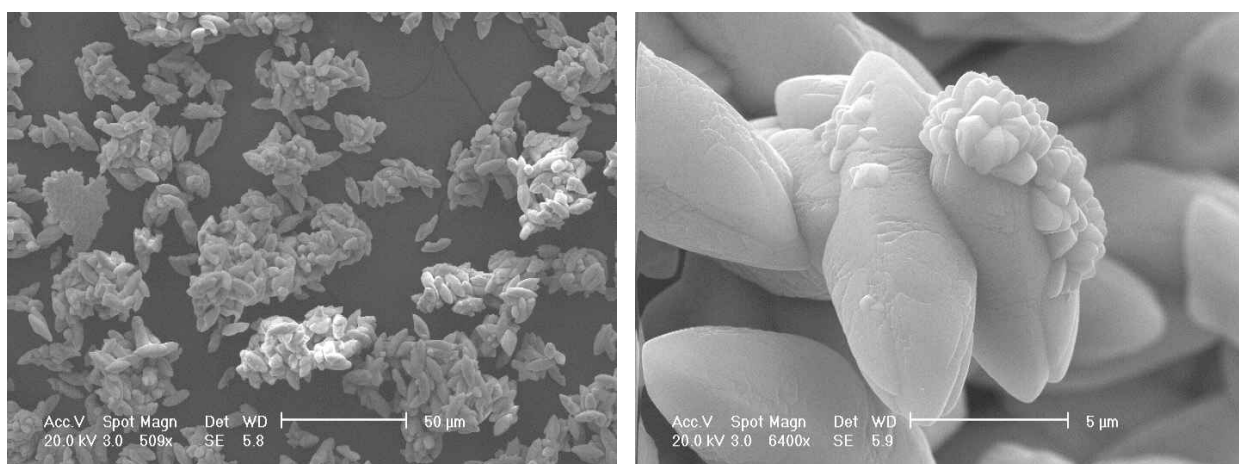
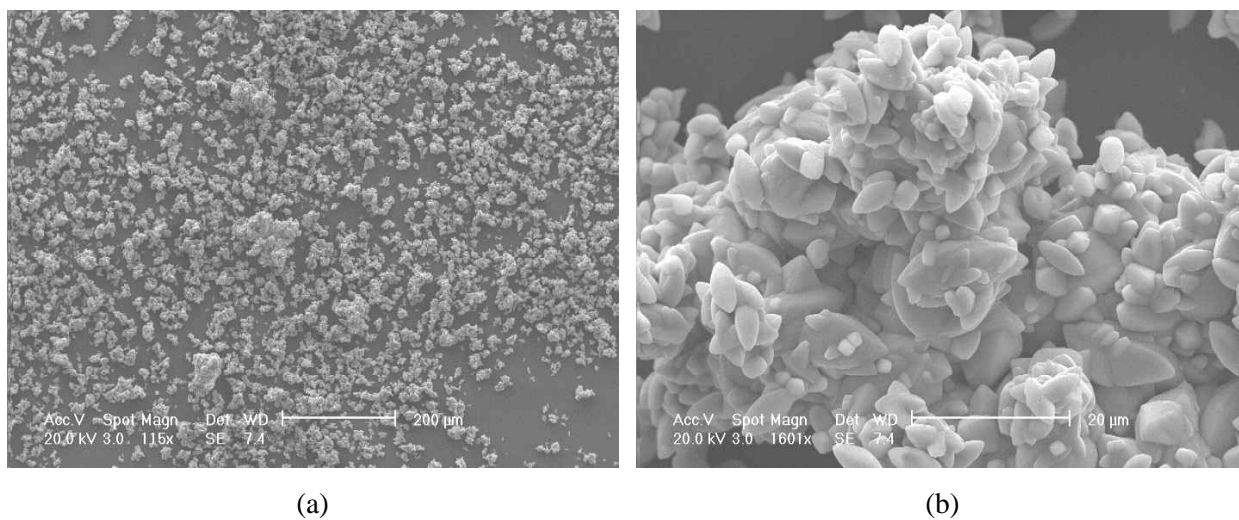
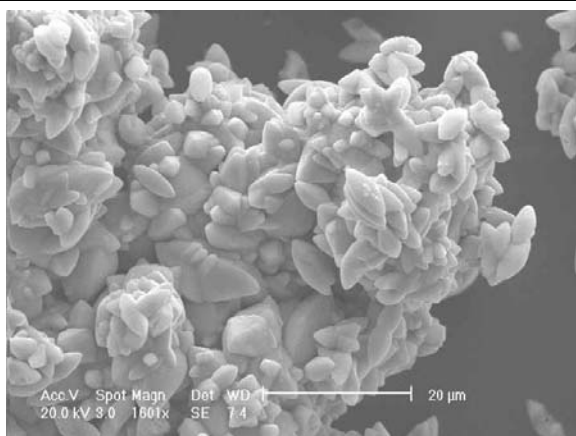


Figure 4.38 : Agglomérats obtenues en fin de précipitation sans ensemencement (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

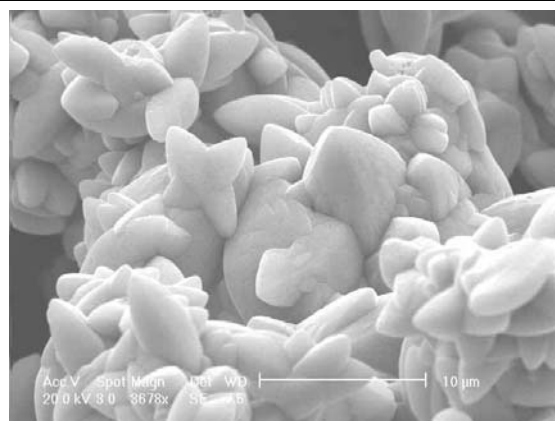


(a)

(b)



(c)



(d)

Figure 4.39 : Agglomérats obtenus en fin de précipitation avec ensemencement (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

En comparant les Figures 4.39 et 4.40, on voit que des fuseaux et agglomérats de fuseaux sont obtenus de manière identique avec et sans ensemencement. Les semences ne semblent donc pas modifier les mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération des fuseaux déjà observés dans les expériences sans ensemencement.

Cependant des agglomérats minoritaires de taille plus importantes (autour de  $100 \mu\text{m}$ ) sont observés dans l'expérience avec ensemencement (Figure 4.39 b, c, et d), mais ils ne sont pas visibles sur les DTPs parce que ils sont trop peu nombreux. Ces agglomérats sont composés de fuseaux de taille analogue aux fuseaux observés durant la précipitation sans ensemencement et de fuseaux de taille plus importantes.

Ces derniers proviennent probablement de la croissance des bipyramides initiales. Les mécanismes de croissance et / ou d'agglomération sont modifiés pour les bipyramides à des concentrations supérieures à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ . Des bipyramides ne peuvent naître au dessus de  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  mais, si elles existent, elles sont vouées à se transformer en fuseaux.

Les distributions granulométriques des deux essais avec ensemencement et sans ensemencement ont été tracées (Figure 4.40) : elles sont très voisines.

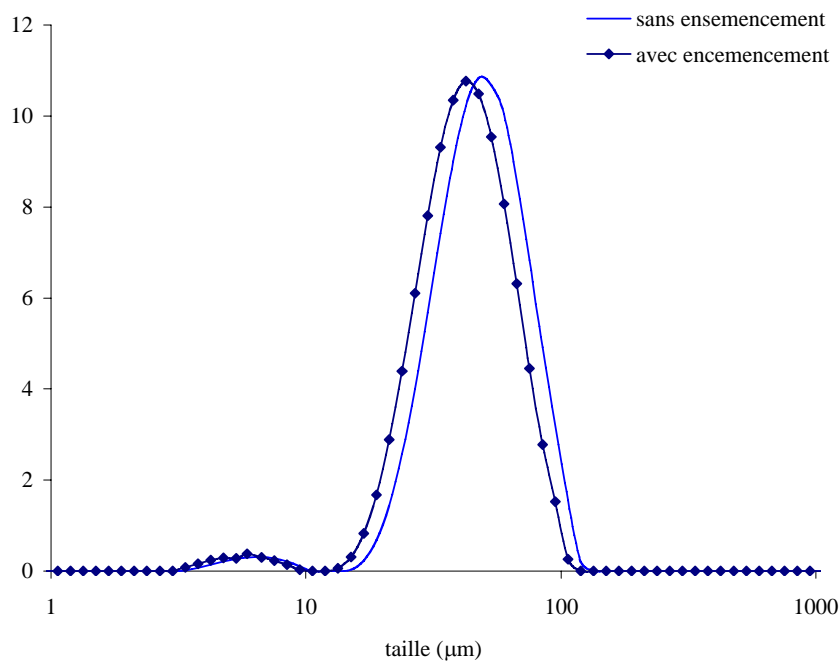


Figure 4.40 - Distribution de taille avec et sans ensemencement (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les expériences avec et sans ensemencement sont les suivantes (Figure 4.41).

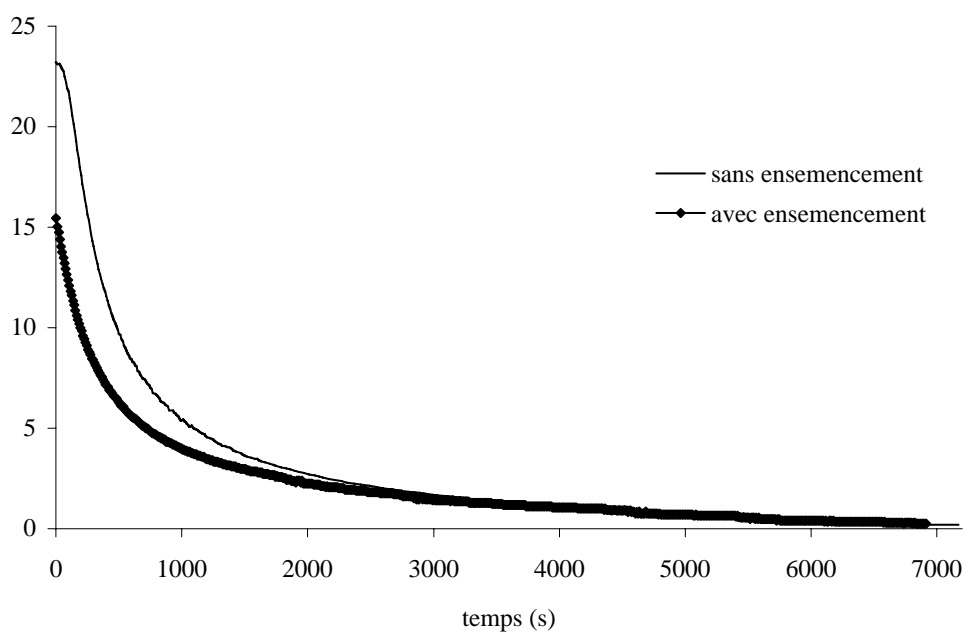


Figure 4.41 – Evolution de la concentration des deux essais (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

L'évolution de la concentration est semblable pour les deux expériences, mais avec une décroissance initiale plus rapide en présence d'ensemencement.

#### 4.5.2 Ensemencement avec des fuseaux

Cette précipitation a été réalisée à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$  et à  $350 \text{ min}^{-1}$  (hélice) avec 0,13 g de semences (3% de la masse théorique finale). Les semences utilisées sont des fuseaux résultant de la précipitation à  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$  et à  $350 \text{ min}^{-1}$  (hélice) (Figure 4.42).

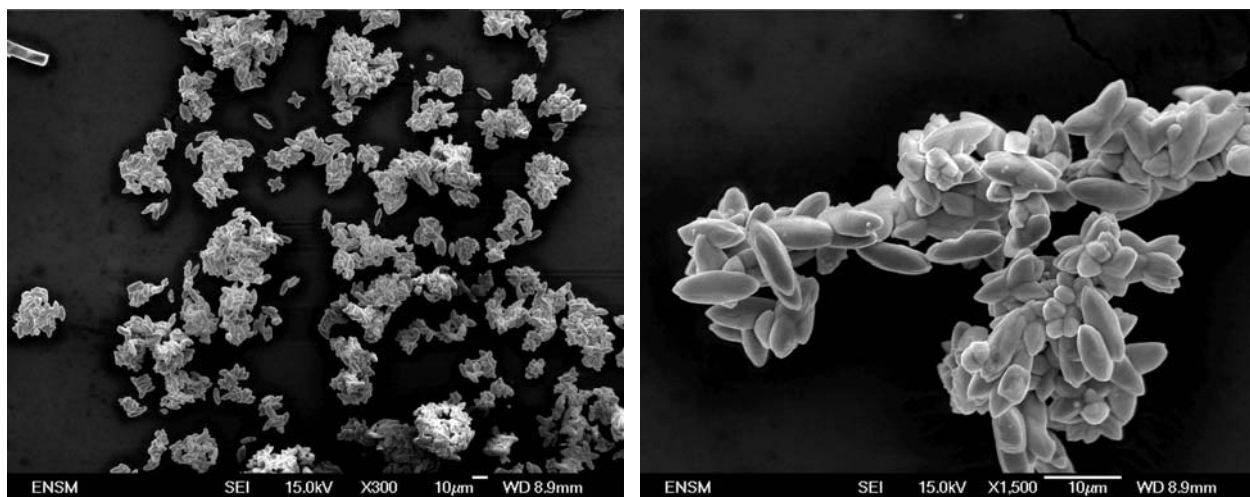
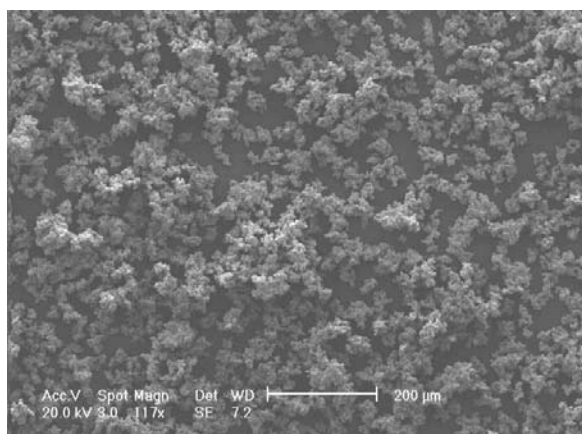
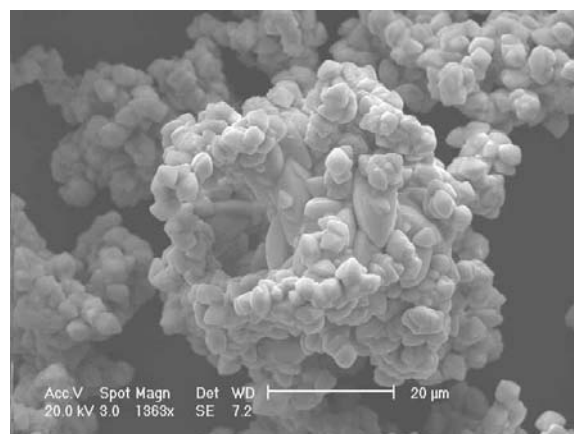


Figure 4.42 : Semences fuseaux (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

Les morphologies des agglomérats primaires et secondaires sont comparables à celles obtenues sans ensemencement. Les agglomérats sont composés majoritairement de bipyramides. On observe aussi des agglomérats secondaires composés de bipyramides et de fuseaux (Figure 4.43 b, c, et d). Étant donnée la différence de taille entre les fuseaux ( $10\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$ ) et les bipyramides (environ  $4\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ ), les fuseaux observés sont issus des semences : ils ne se sont pas formés dans cette solution. Nous pouvons dire que les semences fuseaux ne modifient pas les mécanismes de nucléation, de croissance des bipyramides et d'agglomération bipyramides/ bipyramides. Il n'y a pas de transformation de fuseau en bipyramide.



(a)



(b)

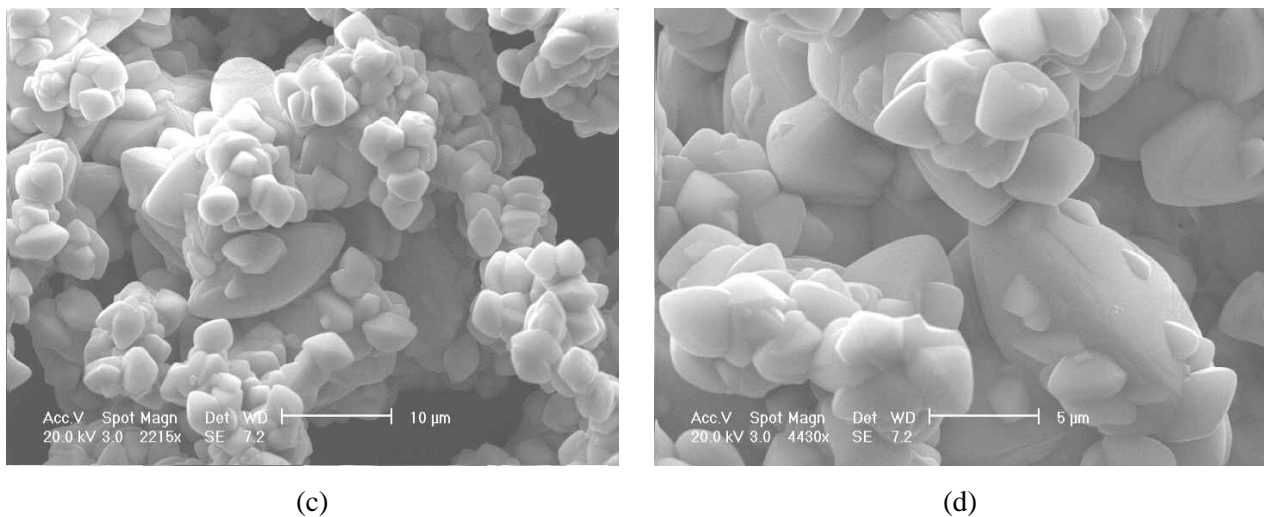


Figure 4.43 : Agglomérats obtenus en fin de précipitation avec ensemencement (conditions de précipitation :  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

Les distributions granulométriques obtenues ne présentent pas de différence notable. De manière analogue aux observations faites grâce à l'étude des morphologies, l'ensemencement ne modifie pas les mécanismes de nucléation, de croissance ou d'agglomération des bipyramides (Figure 4.44).

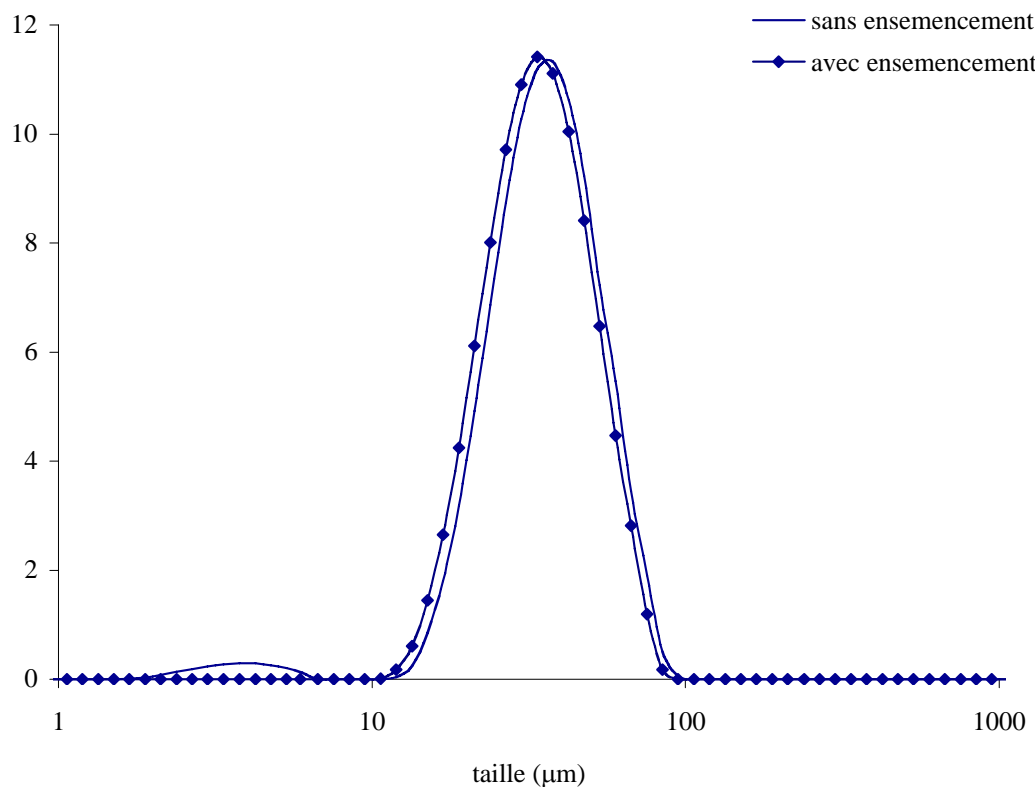


Figure 4.44 : Distributions de tailles avec et sans ensemencement (conditions de précipitation :  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

L'évolution de la concentration au cours du temps pour les expériences avec et sans ensemencement sont les suivantes (Figure 4.45).

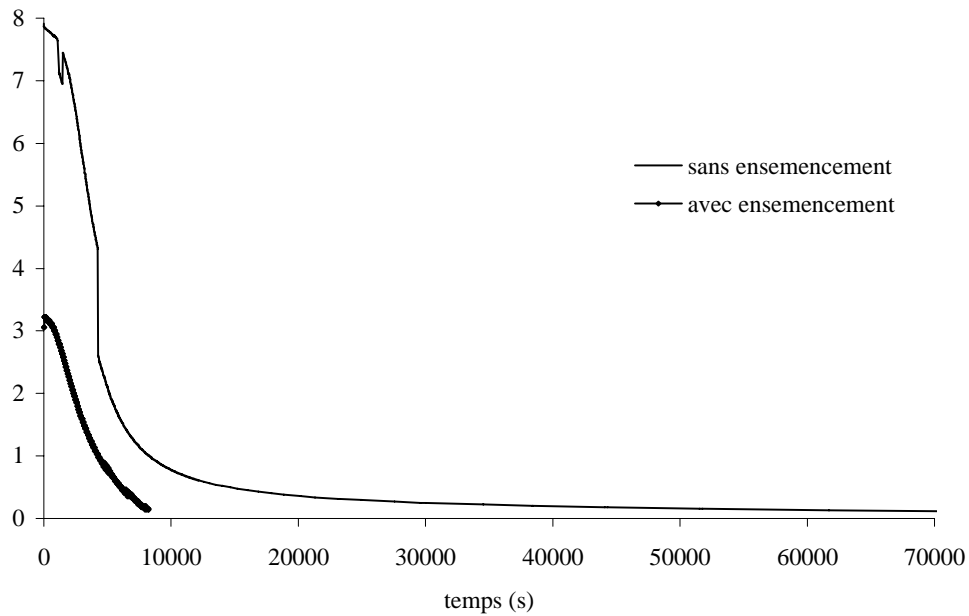


Figure 4.45 – Evolution de la concentration des deux essais (conditions de précipitation :  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ , hélice Mixel TT,  $25^\circ\text{C}$ ).

On notera des allures différentes de chute initiale de concentration, mais la mesure de conductivité sans ensemencement a été perturbée. On ne peut donc pas en tirer des conclusions.

## 4.6 Conclusions de l'étude paramétrique

### 4.6.1 Régime de collision-consolidation

Les tailles maximales et les diamètres moyens en volume  $d_{43}$  des DTP ont été tracées en fonction de l'échelle de taille de Kolmogoroff. Les Figures 4.47 et 4.48 montrent cette évolution.

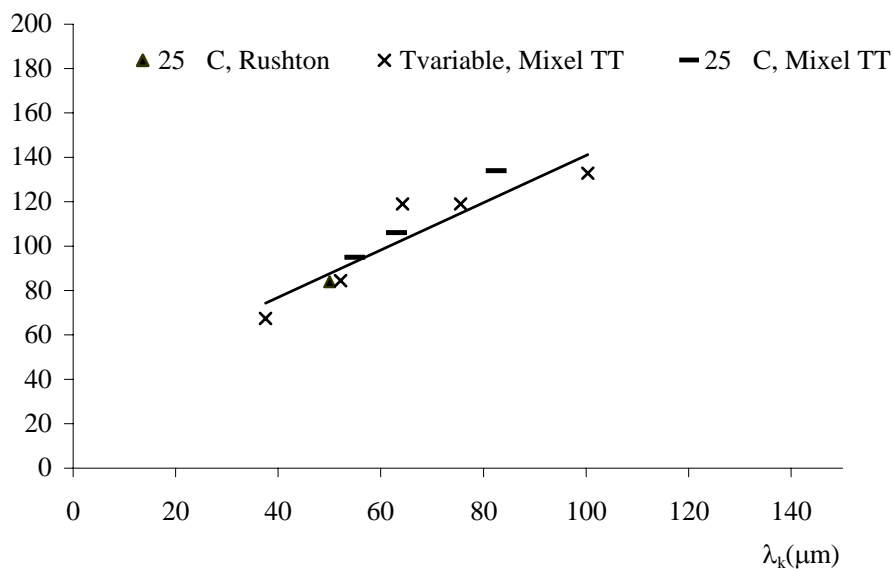


Figure 4.46- Taille maximale en fonction de l'échelle de Kolmogoroff pour différentes vitesses d'agitation, la température et du mobile d'agitation (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ ).

La taille maximale de la DTP est supérieure à l'échelle de taille de Kolmogoroff selon l'équation  $l_{\max} = 1,13\lambda_K + 32,7$  avec un coefficient de régression égal à 0,86.

Le même graphe a été obtenu pour la taille moyenne en volume  $D_{43}$  (en volume).

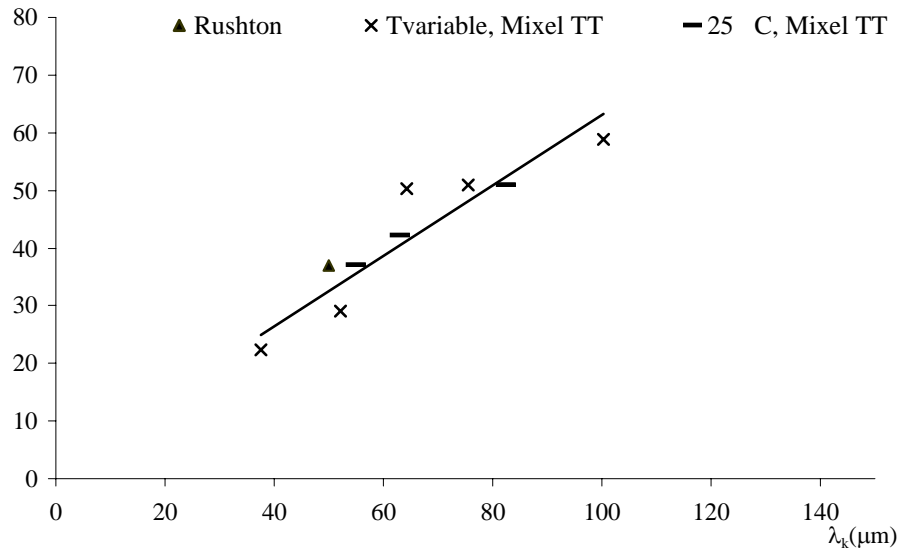


Figure 4.47-  $d_{43}$  en fonction de l'échelle de Kolmogoroff pour différentes vitesses d'agitation, la température et du mobile d'agitation (conditions de précipitation :  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ ).

La taille  $d_{43}$  est inférieure à l'échelle de taille de Kolmogoroff selon l'équation suivante  $d_{43} = 0,6\lambda_K + 3,23$  avec un coefficient de régression égale à 0,87.

Les variations des tailles maximales et de la  $d_{43}$  (en volume) en fonction de l'échelle de taille de Kolmogoroff sont représentées par des droites quasi parallèles à la première bissectrice. On prouve ainsi que le régime d'agglomération est restreint au régime de cisaillement laminaire.

#### 4.6.2 Mécanismes de nucléation, croissance et agglomération du $\text{SrMoO}_4$

L'étude paramétrique a été le moyen utilisé pour la compréhension des mécanismes de nucléation, croissance et d'agglomération du  $\text{SrMoO}_4$  et de leurs cinétiques respectives.

La concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  a une importance majeure sur les vitesses de décroissance de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$  mais surtout sur la morphologie des agglomérats obtenus.

La Figure 4.48 présente un résumé des changements de morphologie du  $\text{SrMoO}_4$  en fonction de la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$ .

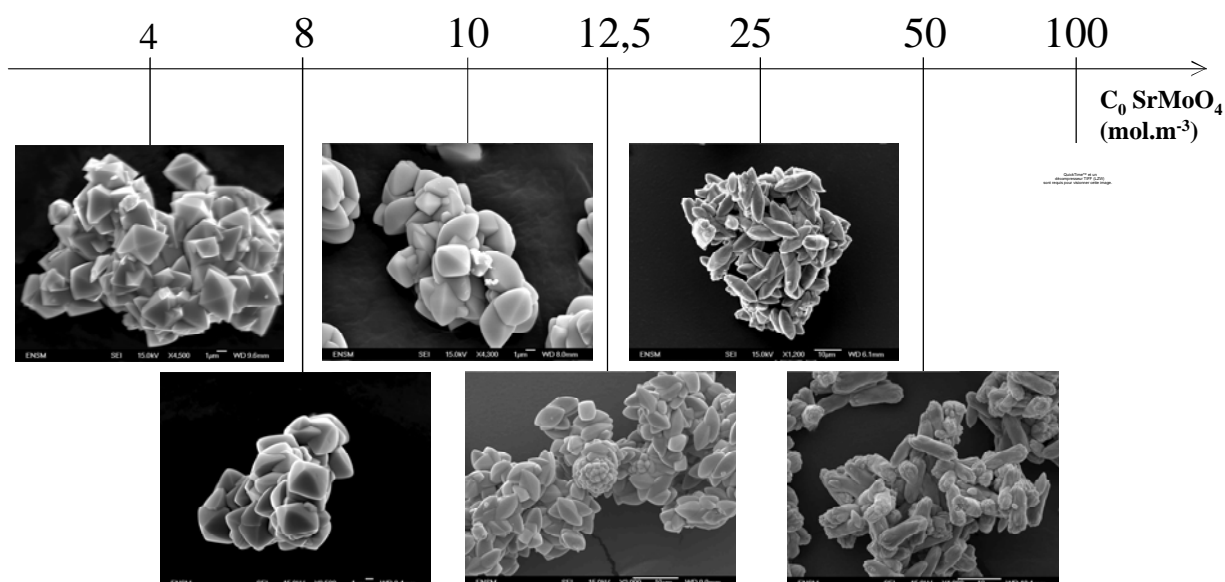


Figure 4.48 – Morphologie des agglomérats de  $\text{SrMoO}_4$  en fonction de la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  (conditions de précipitation :  $25^\circ\text{C}$ , hélice Mixel TT,  $350 \text{ min}^{-1}$ ).

La Figure 4.48 permet d'observer la variation de la morphologie du premier degré d'agglomération (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) avec la concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$ . Les 'agglomérats primaires' pour les concentrations inférieures à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  ont, en effet, la forme d'une bipyramide monocristalline de taille égale à 5-6  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de  $C_0$  résulte dans une forme qui s'approche de plus en plus d'un fuseau polycristallin dont la taille augmente jusqu'à 10-12  $\mu\text{m}$ . Ce changement de forme peut être une conséquence d'une transition rugueuse de type cinétique due à la sursaturation ( $\alpha' \geq 3,2$ ) (cf. 1.5.5).

Les agglomérats primaires (20 à 100  $\mu\text{m}$ ) sont très compacts pour les faibles  $C_0$ , car l'empilement de bipyramides (facette sur facette) est plus facile. L'augmentation de  $C_0$  conduit à des agglomérats de plus en plus poreux ce qui est confirmé par l'augmentation des surfaces spécifiques mesurées (cf Tableau 4.6).

Les photos MEB de la poudre de  $\text{SrMoO}_4$  pour les concentrations  $C_0 \geq 50 \text{ mol.m}^{-3}$  montrent une agglomération secondaire très faible. A  $100 \text{ mol.m}^{-3}$ , elle est quasi inexistante.

La température de la solution a aussi une importance majeure sur les vitesses de décroissance de la concentration en  $\text{SrMoO}_4$ , et sur la morphologie des agglomérats obtenus.

La Figure 4.49 présente un résumé du changement de la morphologie du  $\text{SrMoO}_4$  en fonction de la température de précipitation.



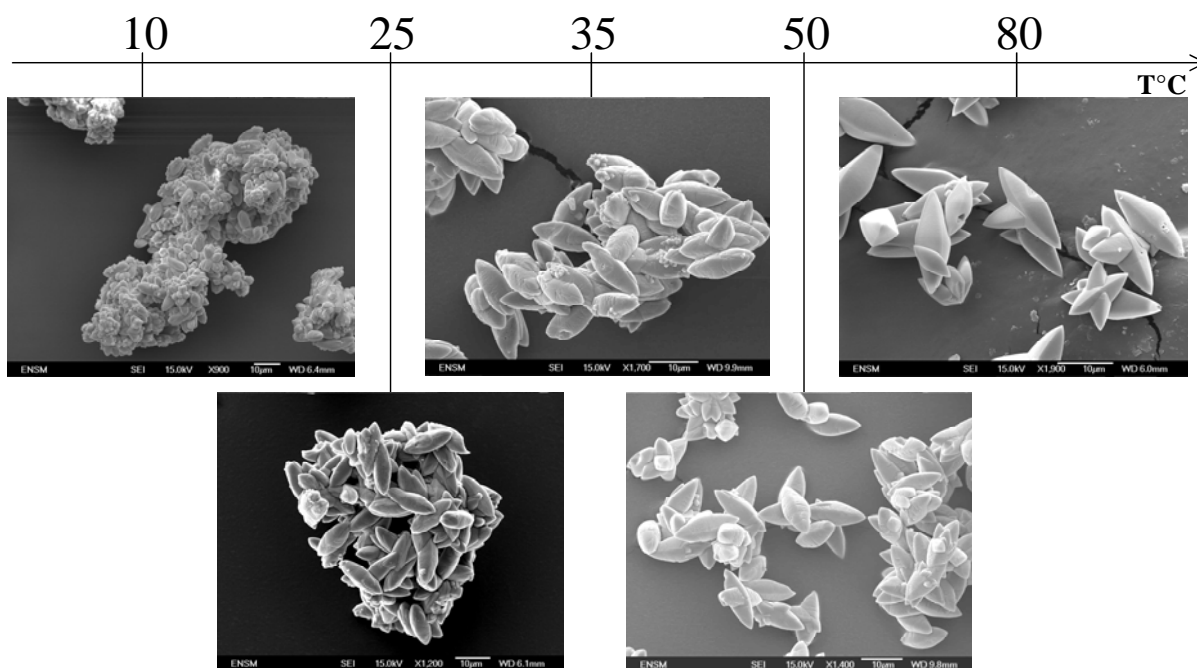


Figure 4.49 – Morphologie des agglomérats de  $\text{SrMoO}_4$  en fonction de la température (conditions de précipitation : hélice Mixel TT,  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $350 \text{ min}^{-1}$ ).

La Figure 4.49 permet d'observer que les agglomérats primaires ont la forme de fuseaux avec une taille qui varie entre 8 et  $15 \mu\text{m}$ .

Les agglomérats primaires ont la forme de fuseaux à toute température inférieure à  $80^\circ\text{C}$  mais l'augmentation de température conduit à une augmentation de la taille et à des fuseaux avec des arêtes bien tranchées.

Les agglomérats secondaires ont une taille qui varie entre 30 et  $60 \mu\text{m}$ . Les agglomérats secondaires formés à basse température sont compacts comme ceux observés à faible sursaturation (cf. Figure 4.48) même si la forme des agglomérats primaires est différente. L'agglomération secondaire à température élevée est faible et les agglomérats formés sont plus petits que ceux formés à des températures inférieures à  $80^\circ\text{C}$ .

Le  $\text{SrMoO}_4$  présente deux domaines de précipitation, séparés par une concentration critique ( $C_{\text{crit}}$ ) égale à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ . Les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération des deux domaines de précipitation seront présentés ci-après à l'aide de schémas. Le régime de collision  $k$  sera soit brownien (b) soit laminaire (l). Le régime de consolidation  $k'$  sera soit b ou l.

Le domaine de précipitation pour une concentration initiale en molybdate de strontium égale ou inférieure à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  peut être décrit par la nucléation de monocristaux sous la forme de bipyramides B ( $r_{\text{NB}}$ ), suivie de croissance ( $G_{\text{B}}$ ) et de l'agglomération ( $\text{Agg}_{\text{B}}$ ) de ces bipyramides (Figure 4.50).

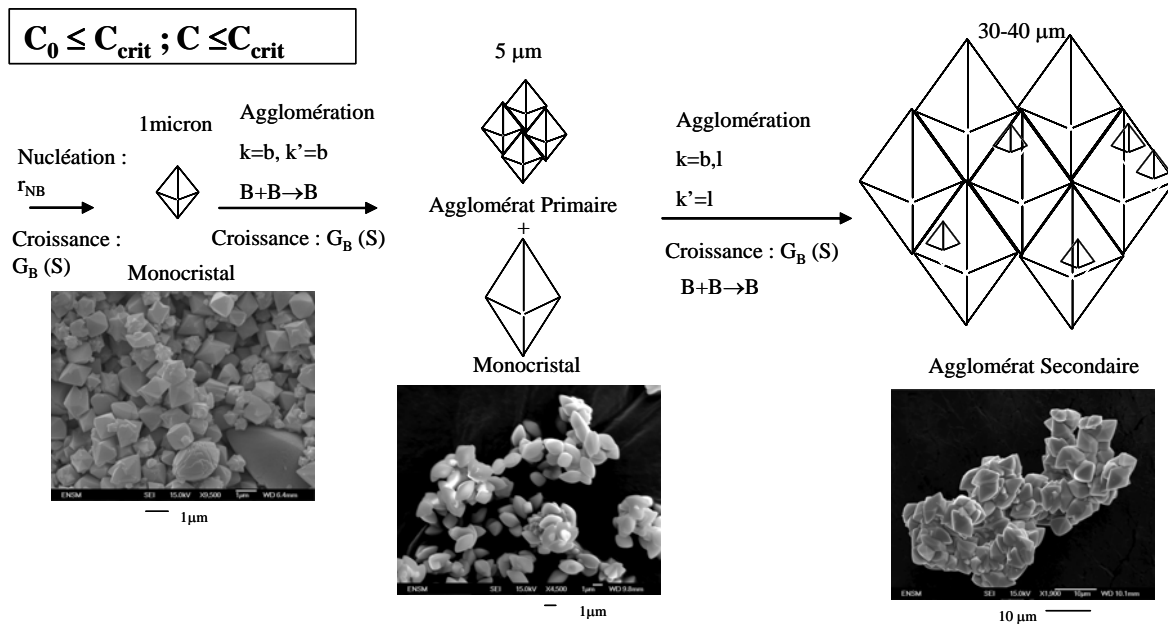


Figure 4.50 – Schéma illustratif du domaine de précipitation inférieur à  $C_{crit}$ . (légende :  $k$  = régime de collision,  $k'$  = régime de consolidation,  $b$  = régime brownien,  $l$ =régime laminaire).

La Figure 4.51 montre le schéma de précipitation du deuxième domaine de précipitation. Celui-ci correspond aux concentrations initiales supérieures à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  : tant que la concentration  $C$  est supérieure à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ , il y a nucléation d'une population de fuseaux  $F$  ( $r_{NF}$ ) suivie de croissance ( $G_F$ ) (Figure 4.51 (a)) et agglomération de ces fuseaux ( $FF$ ). Dès que la concentration passe au-dessous de  $8 \text{ mol.m}^{-3}$ , il y a nucléation des bipyramides ( $r_{NB}$ ), croissance ( $G_B$ ) et leur agglomération avec d'autres bipyramides ( $BB$ ) et avec des fuseaux ( $BF$ ) ((Figure 4.51 (b)). Dans ce mécanisme on suppose que les agglomérats  $BF$  peuvent grossir avec une vitesse  $G_{BF}$ .

La vitesse de nucléation des bipyramides est différente de celle des fuseaux. Ceci est montré par une décroissance de la concentration plus prononcée pour une concentration supérieure à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  que pour une concentration inférieure à  $8 \text{ mol.m}^{-3}$  (Figure 4.14).

Les deux types d'agglomération ont permis d'identifier trois populations : une de bipyramides ( $B$ ) et de bipyramides agglomérées entre elles ( $BB$ ), une autre de fuseaux ( $F$ ) et de fuseaux agglomérés ( $FF$ ) ainsi qu'une troisième constituée de fuseaux et de bipyramides agglomérées ( $BF$ ).

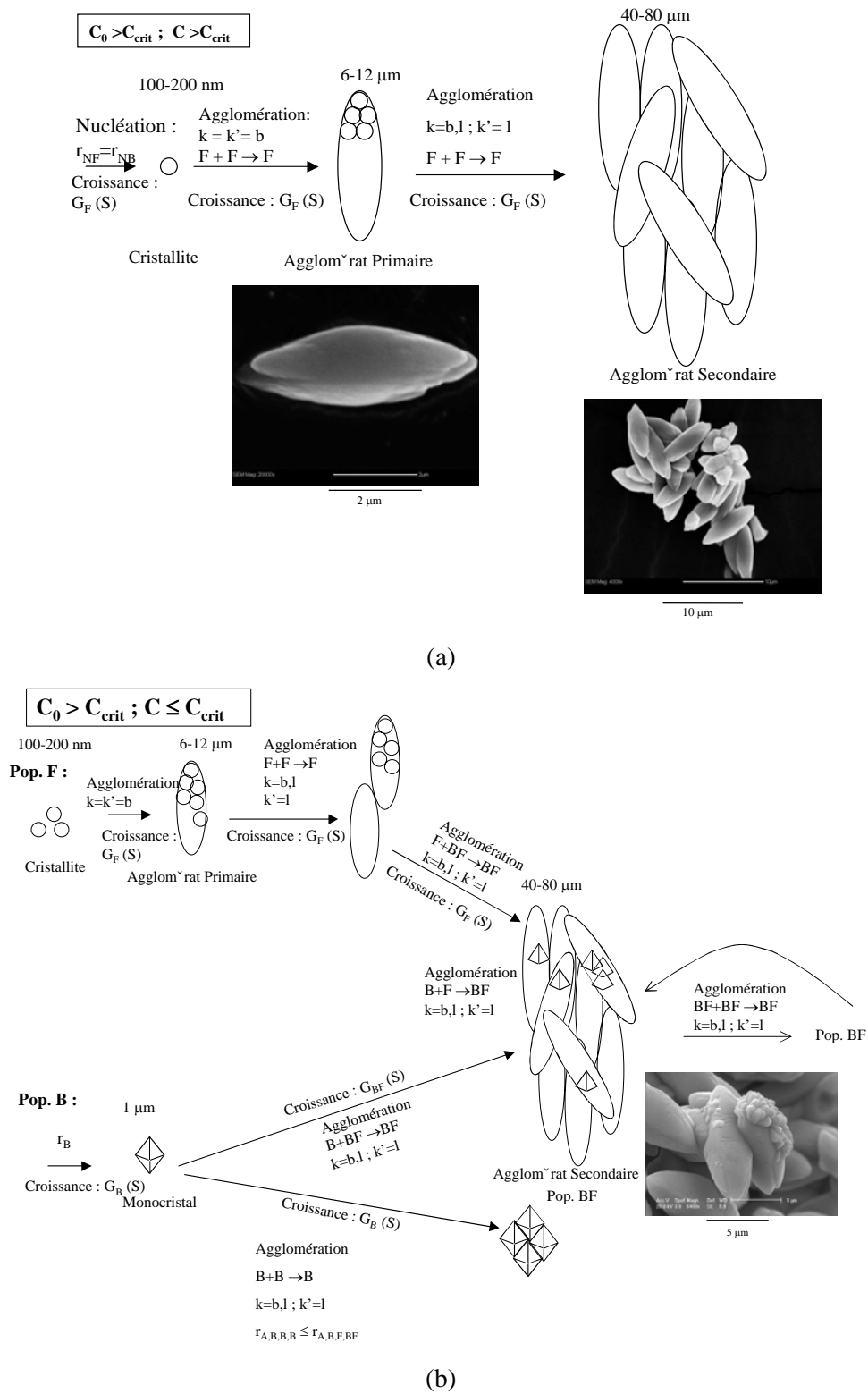


Figure 4.51 – Schéma illustratif du domaine de précipitation supérieur à  $C_{crit}$  ; la chute de concentration est à son tour divisée en (a)  $C > C_{crit}$  et (b)  $C \leq C_{crit}$ .

La nucléation des formes B et F est définie par la même loi de nucléation mais leurs cinétique de croissance seront supposées différentes. La population BF n'a pas de nucléation propre mais seulement de la croissance et de l'agglomération.

### 4.6.3 Détermination de l'étape limitante lors de la croissance

Afin de déterminer l'étape limitante de la croissance le facteur d'efficacité a été calculé.

La constante diffusionnelle de flux de masse externe sur une particule (coefficient de transport) a été calculée en utilisant la loi de Mersmann. On détermine d'abord le nombre de Reynolds particulaire  $Re_p$  (Eq.4.2) à partir des valeurs de puissance dissipée  $\varepsilon$  (on utilisera la puissance dissipée à 350 min<sup>-1</sup>), de taille de particule maximale  $L$ , du nombre de puissance  $N_p$ , du diamètre de l'agitateur  $D_a$  et de la viscosité cinématique  $\nu$ . La viscosité est supposée indépendante de la concentration en  $SrMoO_4$  et  $NaCl$ .

$$Re_p = 0,14 \left( \frac{N_p D_a^2}{\nu} \right)^{0,133} \left( \frac{\varepsilon L^2}{\nu^3} \right)^{0,444} \quad (4.2)$$

Le coefficient de diffusion  $k_d$  est le résultat de l'Eq.4.3.

$$k_d = \left( \frac{D_{AB}}{L} \right) \left( 2 + 0,6 Re_p^{0,5} \left( \frac{\nu}{D_{AB}} \right)^{0,33} \right) \quad (4.3)$$

Le coefficient de transfert global  $k'_d$  obéit à la relation :

$$k'_d = k_d \frac{M_{SrMoO_4} \phi_s}{\rho_c \phi_v} \quad (4.4)$$

Le nombre de Damkhöler est déterminé à partir de l'équation 4.5 en prenant l'ordre de réaction  $r$  égale à 1 et une fraction de solide  $\omega$  dans le liquide qui tend vers zéro résultant dans l'Eq. 4.6 [2].

$$Da = k_r (c - c^*)^{r-1} (1 - \omega) k_d^{-1} \quad (4.5)$$

$$Da = k_r k_d^{-1} \quad (4.6)$$

L'égalité entre les vitesses de croissance limitées par l'intégration et par la diffusion est montrée dans l'Eq. 4.7.

$$G = k_c (c_i - c^*)^r = k'_d (c - c_i) \quad (4.7)$$

Le nombre de Damkhöler est déduit dans l'Eq.4.8 à partir des équations 4.6 et 4.7 [2].

$$Da = \frac{G}{k'_d \left( c - c^* - \frac{G}{k'_d} \right)} \quad (4.8)$$

La différence de concentration  $c - c^*$  sera considéré comme égale à la concentration initiale en  $SrMoO_4$  divisé par deux.

Pour un ordre de croissance égal à 1 et pour le cas de la plupart des précipitats une fraction massique proche de zéro, on rappelle que l'efficacité est calculée par l'Eq.4.9 [2]. Elle représente le rapport de la vitesse de croissance globale limitée par la diffusion sur la vitesse de croissance dans les mêmes conditions sans limitation diffusionnelle.

$$\text{efficacité} = \frac{1}{Da + 1} \quad (4.9)$$

Nous avons déterminé à partir des courbes de diminution de la concentration les vitesses de croissance. Elles varient entre  $1 \times 10^{-10}$  et  $6 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . À partir de ces valeurs et de l'intervalle de concentration initiale en  $\text{SrMoO}_4$  utilisé dans l'étude paramétrique nous avons calculé  $Da$  et l'efficacité, les résultats sont dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.9 – Nombre de Damkhöler et efficacité en fonction de la concentration initiale  $C_0$  pour un  $k_d$  égale à  $1,16 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  et un  $k'_d$  égale à  $3,81 \times 10^{-8} \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

P (W/kg)	G (m/s)	$C_0$ (mol.m <sup>-3</sup> )	Da	Efficacité
$2,2 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-8}$	100	$1,3 \times 10^{-1}$	0,885
	$6,00 \times 10^{-8}$	4	$7,9 \times 10^{-1}$	0,559
	$1,00 \times 10^{-8}$	100	$2,4 \times 10^{-2}$	0,976
	$1,00 \times 10^{-8}$	4	$3,8 \times 10^{-1}$	0,722
	$1,00 \times 10^{-9}$	100	$2,5 \times 10^{-3}$	0,998
	$1,00 \times 10^{-9}$	4	$5,9 \times 10^{-2}$	0,944
	$1,00 \times 10^{-10}$	100	$2,5 \times 10^{-4}$	1,000
	$1,00 \times 10^{-10}$	4	$6,2 \times 10^{-3}$	0,994

L'efficacité est proche de 1 pour la plupart des cas sachant que pour les concentrations les plus faibles on aura les vitesses de croissance plus faibles aussi. Ainsi déduit on pour la suite que la croissance est limitée par le régime chimique et non par la diffusion.

