

# EFFET DE LA CONVECTION INDUITE PAR LA DIFFUSION ET LE MOUVEMENT DE L'INTERFACE SUR LE TRANSFERT DE CHALEUR ET DE MASSE ENTRE DEUX PHASES

DANIEL DEFIVES et JEAN-CLAUDE NOISIER

Institut Francais du Pétrole. 1 et 4 Avenue de Bois-Préau. 92-Rueil-Malmaison. France

(Reçu le 11 Février 1972)

**Résumé**—Cet article présente l'étude théorique de la cinétique de cristallisation ou de dissolution d'un solide séparé d'une solution par un interface plan. En tenant compte du transfert de masse et de chaleur dans le liquide, ainsi que du transfert de chaleur dans le solide, on a mis en évidence l'influence du mouvement de l'interface et des termes de convection sur la cinétique du processus. Les résultats sont présentés sous forme de courbes, donnant, en fonction de la sursaturation et de la différence de température entre les phases, le rapport de la vitesse interfaciale à la vitesse calculée dans l'hypothèse du régime quasi-stationnaire.

## NOTATIONS

$C$ ,	concentration molaire totale de la solution [ $\text{mole cm}^{-3}$ ];	$T_0^*$ ,	température de cristallisation de la solution [ $^{\circ}\text{C}$ ];
$c_L$ ,	chaleur spécifique de la solution [ $\text{cal g}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];	$T_c$ ,	température de fusion du constituant cristallisable [ $^{\circ}\text{C}$ ];
$c_S$ ,	chaleur spécifique du solide [ $\text{cal g}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];	$t$ ,	temps [s];
$C_L$ ,	capacité calorifique molaire de la solution [ $\text{cal mole}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];	$v$ ,	vitesse d'avancement de l'interface [ $\text{cm} \times \text{s}^{-1}$ ];
$D$ ,	coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ ];	$x$ ,	fraction molaire de constituant cristallisable;
$k_L$ ,	conductivité thermique de la solution [ $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];	$x'$ ,	fraction molaire du constituant non cristallisable;
$k_S$ ,	conductivité thermique du solide [ $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ];	$z$ ,	abscisse comptée à partir de la position initiale de l'interface [cm];
$m$ ,	pente de la courbe de cristallisation [ $^{\circ}\text{C}$ ];	$Z$ ,	abscisse comptée à partir de l'interface [cm];
$N$ ,	flux molaire du constituant cristallisable [ $\text{mole cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ];	$\alpha$ ,	diffusivité thermique [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ];
$N'$ ,	flux molaire du constituant non cristallisable [ $\text{mole cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ];	$\Delta H$ ,	chaleur molaire de dissolution du solide [ $\text{cal mole}^{-1}$ ];
$q$ ,	flux de chaleur [ $\text{cal cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ];	$\Delta T$ ,	$T_c - T_0^*$ [ $^{\circ}\text{C}$ ];
$\bar{v}_S$ ,	volume molaire du solide [ $\text{cm}^3 \times \text{mole}^{-1}$ ];	$\Delta T_S$ ,	$T_{S0} - T_0^*$ [ $^{\circ}\text{C}$ ];
$T$ ,	température [ $^{\circ}\text{C}$ ];	$\Delta T_L$ ,	$T_0 - T_0^*$ [ $^{\circ}\text{C}$ ];
		$\lambda$ ,	$v/\sqrt{t}$ , donné par l'équation (26) [ $\text{cm s}^{-\frac{1}{2}}$ ];

- $\lambda^*$ ,  $v\sqrt{t}$ , donné par l'équation (27) [ $\text{cm s}^{-\frac{1}{2}}$ ];  
 $\Delta\lambda$ ,  $\lambda^* - \lambda$ ;  
 $\mu$ , gradient thermique interfacial dans la solution  $(dT_L/d\xi)_{\xi=0}$  [ $^{\circ}\text{C cm}^{-1} \text{s}^{\frac{1}{2}}$ ];  
 $\nu$ , gradient thermique interfacial dans le solide  $(dT_S/d\xi)_{\xi=0}$  [ $^{\circ}\text{C cm}^{-1} \text{s}^{\frac{1}{2}}$ ];  
 $\chi$ ,  $\rho_S c_S / \rho_L c_L$ ;  
 $\rho$ , masse volumique [ $\text{g cm}^{-3}$ ];  
 $\xi$ ,  $Z/\sqrt{t}$  [ $\text{cm s}^{-\frac{1}{2}}$ ];  
 $\psi(u)$ ,  $\exp(u^2) \cdot \text{erfc}(u)$ .

## Indices

- $i$ , interface;  
 $L$ , liquide;  
 $S$ , solide;  
 $o$ , initial.

## INTRODUCTION

LE TRANSFERT de masse et de chaleur entre deux phases avec changement d'état intervient dans de nombreux phénomènes: condensation d'une vapeur, évaporation d'un liquide, sublimation d'un solide, dissolution d'un liquide ou d'un solide, cristallisation d'un solide à partir d'une solution. Dans tous les cas où l'une des phases est constituée par un corps pur, en équilibre thermodynamique à l'interface avec l'autre phase, le flux de masse entre les deux résulte de trois mécanismes de transfert: transfert de chaleur dans la première, transfert de masse et de chaleur dans la seconde.

Ce problème s'est posé à nous à la suite d'une étude de la cristallisation d'une sphère de paraxylène plongée dans une solution d'isomères du xylène.

Lorsque la sursaturation et la différence de température entre le solide et la solution sont faibles, les équations de transfert sont linéaires (ainsi que les conditions aux limites) et on peut les résoudre, par exemple, au moyen de la transformation de Laplace pour aboutir à une expression de la vitesse de croissance ou de

dissolution de la sphère [1]. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de la convection due à la diffusion et au mouvement de l'interface dans les équations de transfert et celles-ci ne sont plus linéaires. Le problème général n'a pas reçu de solution jusqu'à ce jour; la prise en considération d'un seul mécanisme de transfert (cristallisation isotherme, par exemple) a permis d'obtenir des solutions analytiques exactes dans le cas du transfert à travers un interface plan [2] ou de la croissance d'une sphère à partir d'un rayon nul [3-5] et des solutions analytiques approchées [6] ou des solutions numériques [7-9] dans le cas de la croissance ou de la décroissance d'une sphère.

Nous présentons ici la solution exacte du problème général du transfert de masse et de chaleur avec changement d'état à travers un interface plan, les volumes molaires des constituants étant supposés égaux (comme c'est sensiblement le cas pour une solution d'isomères du xylène). Cette solution est également valable pour un interface quelconque au voisinage de l'instant initial où les phases sont mises en contact.

## DEFINITION DU PROBLEME ET MISE EN EQUATION

Nous étudions la vitesse d'avancement  $v$  du front plan séparant du paraxylène pur solide d'un mélange d'isomères du xylène dans lequel il cristallise. A l'instant initial, la fraction molaire du paraxylène dans la solution est  $x_0$  (à laquelle correspond une température d'équilibre  $T_0^*$ ), la température de la solution est  $T_{L0}$ , celle du solide  $T_{S0}$  (Fig. 1). Au cours de la cristallisation, nous supposons que les phases sont en équilibre à l'interface: les températures sont égales à  $T_i$  et la concentration du paraxylène dans la solution  $x_i$  correspond à la saturation pour cette température. En outre, le paraxylène cristallise à l'état pur, si bien que le flux de xylènes isomères à l'interface est nul.

Les équations de continuité en fonction des flux, s'écrivent: pour la masse

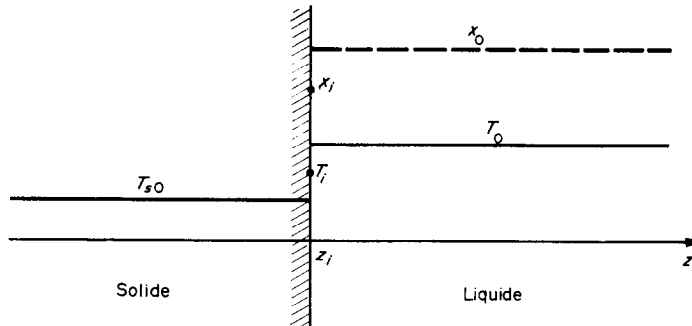


FIG. 1. Profils initiaux de température et de concentration dans le solide et le liquide.

$$C \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial z} \quad (\text{paraxylène}) \quad (1)$$

$$C \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{\partial N'}{\partial z} = 0 \quad (\text{isomères}) \quad (2)$$

pour la chaleur, dans le liquide

$$\rho_L c_L \frac{\partial T_L}{\partial t} + \frac{\partial q_L}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

pour la chaleur, dans le solide

$$\rho_S c_S \frac{\partial T_S}{\partial t} + \frac{\partial q_S}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

Quant aux flux, ils s'expriment de la manière suivante:

$$N = -CD \frac{\partial x}{\partial z} + x(N + N') \quad (5)$$

$$q_L = -k_L \frac{\partial T_L}{\partial z} + (N + N') C_L (T_L - T_0) \quad (6)$$

$$q_S = -k_S \frac{\partial T_S}{\partial z}. \quad (7)$$

En additionnant membre à membre (1) et (2), on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial z} (N + N') = 0.$$

Le flux moyen  $N + N'$  est donc indépendant de  $z$  et égal au flux de paraxylène à l'interface  $N_i$ .

Compte tenu des expressions (5)–(7), les équations de bilan (1), (3) et (4) deviennent:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + N_i \frac{\partial x}{\partial z} \\ \frac{\partial T_L}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} - N_i C_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \\ \frac{\partial T_S}{\partial t} = \alpha_S \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} \end{array} \right. \quad (8)$$

$$\quad (9)$$

$$\quad (10)$$

avec

$$N_i = -\frac{CD}{1 - x_i} \left[ \frac{\partial x}{\partial z} \right]_i. \quad (11)$$

C'est un système linéaire de trois équations aux dérivées partielles où les coefficients  $N_i$  dépendent du temps.

A l'instant initial, on suppose que les températures et les concentrations sont uniformes:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_S(0, z) = T_{s0} \quad (z < 0) \\ T_L(0, z) = T_0 \quad (z > 0) \\ x(0, z) = x_0 \end{array} \right.$$

Les conditions aux limites sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_S(t, -\infty) = T_{s0} \\ T_L(t, +\infty) = T_0 \\ x(t, +\infty) = T_0 \end{array} \right.$$

à quoi il faut ajouter trois conditions interfaciales exprimant l'équilibre thermodynamique et la continuité des flux de chaleur:

$$T_{Si} = T_{Li} = T_i \quad (12)$$

$$T_i - T_0 = m(x_i - x_0^*) \quad (13)$$

$$N_i \Delta H + q_{Li} = q_{Si} \quad (14)$$

$\Delta H$  est la chaleur de dissolution du paraxylène ( $\Delta H > 0$ ) et la courbe de cristallisation a été linéarisée dans l'intervalle  $(T_{So}, T_0)$ .

Au cours de la cristallisation ou de la dissolution, l'interface se déplace à la vitesse

$$v = -\bar{v}_s N_i = \frac{dz_i}{dt} \quad (15)$$

$\bar{v}_s$  étant le volume molaire de solide et  $z_i$  l'abscisse de l'interface.

Dans un repère lié à l'interface, en posant

$$Z = z - z_i$$

les équations précédentes deviennent (en tenant compte de (15)):

$$\alpha_s \frac{d^2 T_s}{d\xi^2} + \left[ \frac{\xi}{2} + C\bar{v}_s \frac{D}{1-x_i} \times \left( \frac{dx}{d\xi} \right)_{\xi=0} \right] \frac{dT_s}{d\xi} = 0 \quad (21)$$

$x_i$  étant la valeur de  $x$  pour  $\xi = 0$  doit être indépendant de  $t$  (et donc aussi  $T_i$ ).

Les conditions initiales et les conditions pour  $Z$  infini deviennent:

$$T_L x(+\infty) = x_0$$

$$T_L(+\infty) = T_0$$

$$T_S(-\infty) = T_{So}.$$

Les conditions à l'interface (12) et (13) sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} + (1 + C\bar{v}_s) \left[ \frac{D}{1-x} \frac{\partial x}{\partial Z} \right]_i \frac{\partial x}{\partial Z} \end{array} \right. \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial Z^2} + (1 + C\bar{v}_s) \left[ \frac{D}{1-x} \frac{\partial x}{\partial Z} \right]_i \frac{\partial T_L}{\partial Z} \end{array} \right. \quad (17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_S}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_S}{\partial Z^2} + C\bar{v}_s \left[ \frac{D}{1-x} \frac{\partial x}{\partial Z} \right]_i \frac{\partial T_S}{\partial Z} \end{array} \right. \quad (18)$$

Etant donné la nature des conditions initiales et des conditions aux limites, on cherche des solutions ne dépendant que de la variable  $\xi = Z/\sqrt{t}$ . Avec ce changement de variables, le système précédent devient:

$$D \frac{d^2 x}{d\xi^2} + \left[ \frac{\xi}{2} + (1 + C\bar{v}_s) \frac{D}{1-x_i} \times \left( \frac{dx}{d\xi} \right)_{\xi=0} \right] \frac{dx}{d\xi} = 0 \quad (19)$$

$$\alpha_L \frac{d^2 T_L}{d\xi^2} + \left[ \frac{\xi}{2} + (1 + C\bar{v}_s) \frac{D}{1-x_i} \times \left( \frac{dx}{d\xi} \right)_{\xi=0} \right] \frac{dT_L}{d\xi} = 0 \quad (20)$$

inchangées tandis que (15) s'écrit, en posant

$$\frac{D}{1-x_i} \left( \frac{dx}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \lambda \left( \frac{dT_L}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \mu \left( \frac{dT_S}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \nu$$

$$\left( \frac{\Delta H}{C_L} + T_i - T_0 \right) \lambda + \alpha_L \mu - \chi \alpha_s \nu = 0 \quad (22)$$

avec

$$\chi = \frac{\rho_s c_s}{\rho_L c_L}.$$

L'équation (19) s'intègre en posant  $dx/d\xi = p$ :

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\xi}{D} \left[ \lambda(1 + C\bar{v}_s) + \frac{\xi}{4} \right]$$

avec

$$p_0 = (dx/d\xi)_{\xi=0} = \frac{\lambda}{D} (1 - x_i)$$

$$p = p_0 \exp - \frac{\xi}{D} \left[ \lambda(1 + C\bar{v}_s) + \frac{\xi}{4} \right]$$

et, par une deuxième intégration :

$$x - x_i = p_0 \int_0^{\xi} \exp - \frac{u}{D} \left[ \lambda(1 + C\bar{v}_s) + \frac{u}{4} \right] du.$$

D'où, en tenant compte de la condition limite  $x(+\infty) = x_0$  :

$$x_0 - x_i = \frac{\lambda}{D} (1 - x_i) \int_0^{+\infty} \exp - \frac{u}{D} \left[ \lambda(1 + C\bar{v}_s) + \frac{u}{4} \right] du$$

ou encore

$$x_0 - x_i = \sqrt{\pi/D} \lambda (1 - x_i) \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{D}} \right) \quad (23)$$

avec

$$\psi(u) = e^{u^2} \operatorname{erfc} u.$$

De même, on obtient pour les températures du liquide et du solide :

$$T_0 - T_i = \sqrt{(\pi\alpha_L)\mu} \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_L}} \right) \quad (24)$$

$$T_{s0} - T_i = - \sqrt{(\pi\alpha_S)\nu} \psi \left( -\lambda \frac{C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_S}} \right). \quad (25)$$

En utilisant la relation d'équilibre (13), on peut exprimer  $\mu$  et  $\nu$  en fonction de  $\lambda$  à partir de (23)–(25) et en reportant dans la condition (22), on obtient la relation suivante entre  $\lambda$  et les différences de température,  $\Delta T = T_c - T_0^*$ ,  $\Delta T_L = T_0 - T_0^*$ ,  $\Delta T_S = T_{s0} - T_0^*$  :

$$\left[ \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{\alpha_S}\right) \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_L}} \right)}} + \frac{\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{\alpha_S}\right) \psi \left( -\lambda \frac{C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_S}} \right)}} - \lambda \frac{\sqrt{\left(\frac{\pi}{D}\right) \lambda \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{D}} \right)}}{1 - \sqrt{\left(\frac{\pi}{D}\right) \lambda \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{D}} \right)}} \Delta T \right. \\ \left. + \left[ \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{\alpha_L}\right) \psi \left( \lambda \frac{1 + C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_L}} \right)}} - \lambda \right] \Delta T_L + \frac{\lambda}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{\alpha_S}\right) \psi \left( -\lambda \frac{C\bar{v}_s}{\sqrt{\alpha_S}} \right)}} \Delta T_S + \frac{\Delta H}{C_L} \lambda = 0. \quad (26)$$

## RESULTATS ET DISCUSSION

L'équation (26) a été résolue, à l'aide d'un ordinateur, et les valeurs de  $\lambda$  ont été calculées pour différentes valeurs de  $\Delta T$ ,  $\Delta T_L$  et  $\Delta T_S$  dans le cas du système paraxylène-métaxylène (les constantes relatives à ce système sont rassemblées dans le Tableau 1).

Tableau 1. Données physiques relatives à la cristallisation du paraxylène dans une solution d'isomères du xylène

$T_0^*(^{\circ}\text{C})$	13,0	-10,0	-70,0
$\rho_S(\text{g cm}^{-3})$	1,0400	1,0522	1,0750
$\rho_L(\text{g cm}^{-3})$	0,8610	0,8890	0,9417
$c_L(\text{cal g}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	0,3846	0,3682	0,3271
$c_S(\text{cal g}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	0,3485	0,3250	0,2682
$k_L(\text{cal s}^{-1} \text{cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$3,37 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$
$k_S(\text{cal s}^{-1} \text{cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$
$D(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$1,52 \times 10^{-5}$	$1,034 \times 10^{-5}$	$0,22 \times 10^{-5}$
$m(^{\circ}\text{C})$	50,0	65,8	259,0

Température de fusion du paraxylène ( $T_c$ ) : 13,26°C.

$\Delta H = 38,526 \text{ cal g}^{-1}$ .

Lorsque  $\Delta T_L$  et  $\Delta T_S$  tendent vers 0,  $\lambda$  tend également vers 0. Pour  $\Delta T_L$  et  $\Delta T_S$  suffisamment petits,  $\lambda$  sera donné par l'expression suivante, obtenue à partir de (26) en tenant compte de  $\psi(0) = 1$  :

$$\sqrt{\left(\frac{\pi}{D}\right) \lambda} = \frac{\sqrt{(\alpha_L/D) \Delta T_L} + \lambda \sqrt{(\alpha_S/D) \Delta T_S}}{\Delta H/C_L + [\sqrt{(\alpha_L/D)} + \lambda \sqrt{(\alpha_S/D)}] \Delta T}. \quad (27)$$

C'est le résultat qu'on obtiendrait en négligeant l'effet du mouvement de l'interface et du terme de convection sur les différents transferts. Désignant par  $\lambda^*$  la valeur de  $\lambda$  calculée par (27) au lieu de (26) dans le cas de différences de

température  $\Delta T_L$  et  $\Delta T_S$  quelconques, la quantité

$$\frac{\lambda - \lambda^*}{\lambda^*} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^*}$$

représente en valeur relative l'écart entre la solution exacte et la solution approchée donnée par l'équation (27). Dans les Tableaux 2-4 sont rassemblées les valeurs de  $\lambda$  et  $\Delta\lambda/\lambda^*$  pour des solutions dont les températures de cristallisation sont respectivement: 13°C (solution riche), -10°C et -70°C.

On remarque que l'on peut avoir fusion du solide dans une solution sursaturée si la température du solide est suffisamment basse ou cristallisation dans une solution sous-saturée, si la température du solide est suffisamment élevée. Dans le cas d'une particule de paraxylène, une fusion dans une solution sous-saturée pourra donc commencer par une cristallisation.

La Fig. 2 montre l'évolution de l'écart relatif  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de  $\Delta T_L$  pour différentes valeurs de  $\Delta T_S$ . Dans l'intervalle de sursaturations effectivement utilisées, la variation de cet

Tableau 2. Cristallisation du paraxylène dans une solution de point de cristallisation + 13°C

$\Delta T_S(^{\circ}\text{C})$	-7,0			0,0			7,0		
$\Delta T_L(^{\circ}\text{C})$	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10
$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	0,3385	0,5018	0,5287	-0,0849	-0,0206	0,0457	-0,5985	-0,4942	-0,4698
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^*} \times 100$	3,23	2,37	2,16	0,43	-0,12	-0,26	-4,51	-4,42	-4,41

Tableau 3. Cristallisation du paraxylène dans une solution de point de cristallisation - 10°C

$\Delta T_S(^{\circ}\text{C})$	-7,0			0,0			7,0		
$\Delta T_L(^{\circ}\text{C})$	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10
$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	0,0595	0,0762	0,0802	-0,0128	0,0031	0,0068	-0,0830	-0,0676	-0,0641
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^*} \times 100$	-1,48	-2,20	-2,37	0,41	-0,10	-0,23	1,48	1,18	1,11

Tableau 4. Cristallisation du paraxylène dans une solution de point de cristallisation - 70°C

$\Delta T_S(^{\circ}\text{C})$	-7,0			0,0			7,0		
$\Delta T_L(^{\circ}\text{C})$	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10	-2,10	0,50	1,10
$\frac{\lambda}{\sqrt{D}}$	0,0059	0,0076	0,0084	-0,0014	0,0003	0,0007	-0,0086	-0,0069	-0,0065
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^*} \times 100$	-0,19	-0,26	-0,29	0,05	-0,01	-0,03	0,28	0,22	0,21

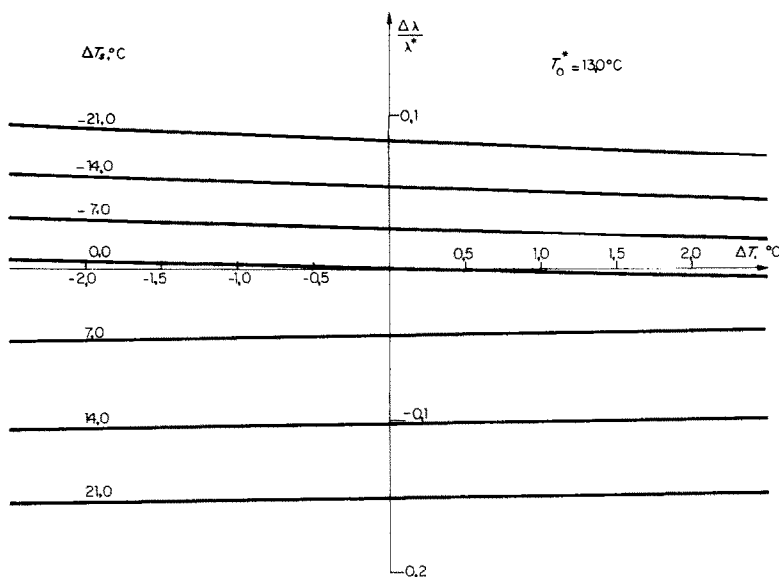


FIG. 2. Variations de l'écart relatif  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de la sursaturation  $\Delta T_L$  pour une solution cristallisant à  $+13^\circ\text{C}$ .

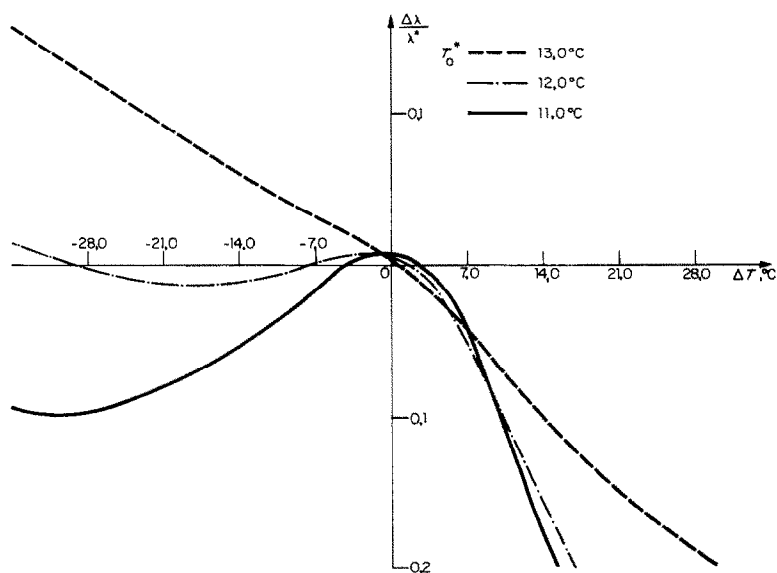


FIG. 3. Variations de l'écart relatif  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de  $\Delta T_s$  pour des températures de cristallisation de  $+13^\circ\text{C}$ ,  $+12^\circ\text{C}$ ,  $+11^\circ\text{C}$ .

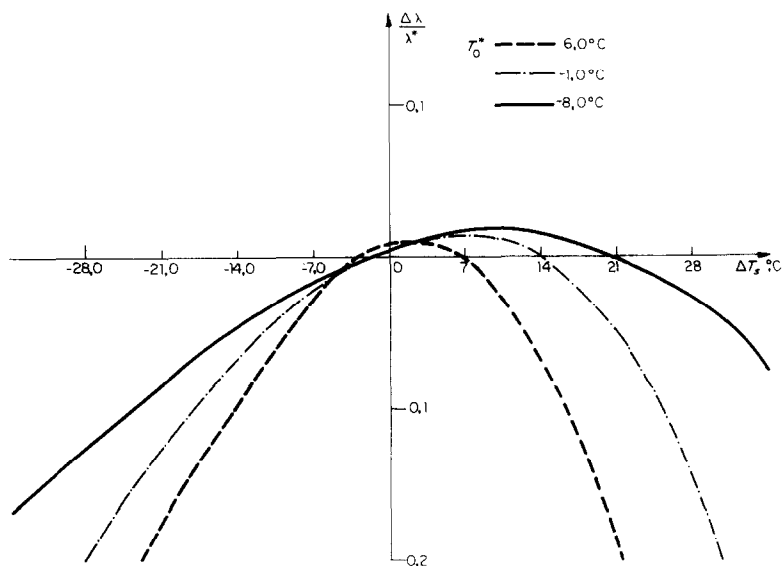


FIG. 4. Variations de l'écart relatif  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de  $\Delta T_s$  pour des températures de cristallisation de  $+6^\circ\text{C}$ ,  $-1^\circ\text{C}$ ,  $-8^\circ\text{C}$ .

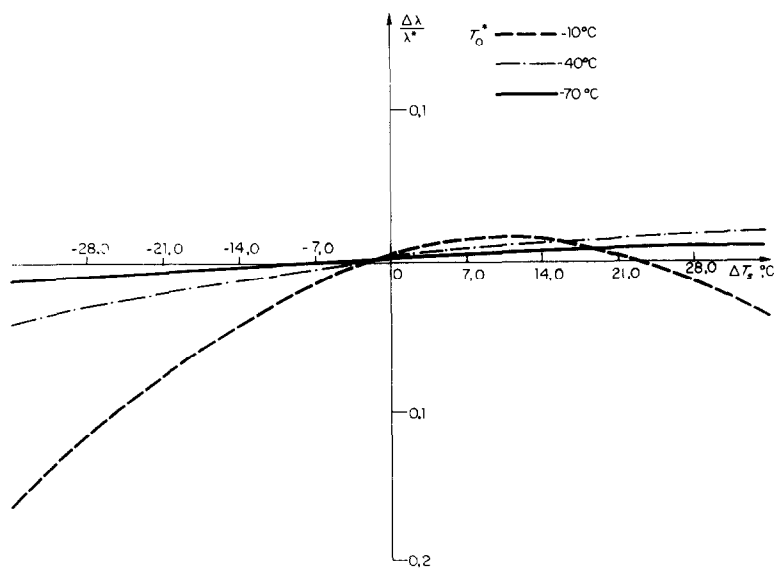


FIG. 5. Variations de l'écart relatif  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de  $\Delta T_s$  pour des températures de cristallisation de  $-10^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ .

écart est faible. L'influence de  $\Delta T_s$  est beaucoup plus importante: les Figs. 3-5 montrent les variations de  $\Delta\lambda/\lambda^*$  en fonction de  $\Delta T_s$  pour une valeur de  $\Delta T_L$  égale à  $-2,10^\circ\text{C}$  et des solutions de concentrations différentes. On voit que l'écart peut atteindre 20 pour cent et changer de signe suivant la valeur de  $T_0^*$ : par exemple, une particule de paraxylène refroidie à  $-20^\circ\text{C}$  et plongée dans une solution riche de point de cristallisation  $+13^\circ\text{C}$  croît moins vite ( $\Delta\lambda > 0$ ) que ne l'indique l'équation (26), mais croît au contraire plus vite que ne l'indique cette équation si le point de cristallisation de la solution n'est plus que de  $11^\circ\text{C}$ .

### CONCLUSION

Le problème de la dissolution ou de la cristallisation d'un solide séparé d'une solution par un interface plan a été résolu de manière exacte pour des sursaturations et des concentrations quelconques. L'équation (26) permet de trouver le coefficient  $\lambda$  de la vitesse d'avancement de l'interface ( $v = \lambda/\sqrt{t}$ ), tandis que la con-

centration interfaciale est donnée par (23). Dans le cas d'un interface quelconque, les expressions trouvées sont encore exactes à l'instant initial et peuvent être utilisées comme point de départ dans une méthode de résolution numérique du système d'équations aux dérivées partielles représentant l'évolution des concentrations et des températures.

### BIBLIOGRAPHIE

1. H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*. Clarendon Press, Oxford (1959).
2. F. C. FRANK, *Proc. R. Soc., Lond.* **201A**, 586 (1950).
3. M. CABLE et D. J. EVANS, *Glass Technol.* **2**, 60 (1961).
4. S. G. BANKOFF, *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 6. Academic Press, N.Y. (1966).
5. C. TAO LUH, *A.I.Ch.E.Jl* **13**, 165 (1967).
6. J. L. DUDA et J. S. VRENTAS, *A.I.Ch.E.Jl* **15**, 351 (1969).
7. M. CABLE et D. J. EVANS, *J. Appl. Phys.* **38**, 2899 (1967).
8. J. C. NOISIER, L. SOUKIASSIAN et D. DEFIVES, *J. Phy. Scient. Inst.* **4** (1971).
9. J. C. NOISIER, D. DEFIVES et H. RENON, *Chimie Ind., Génie Chimique*—(A paraître).
10. T. G. THEOFANOUS, H. S. ISBIN et H. K. FAUSKE, *A.I.Ch.E.Jl* **16**, 688 (1970).

### EFFECT OF CONVECTION INDUCED BY THE DIFFUSION AND MOVEMENT OF THE INTERFACE ON THE HEAT AND MASS TRANSFER BETWEEN TWO PHASES

**Abstract**—In this paper are given results of a theoretical study of crystallization or dissolution kinetics for a solid separated from a solution by a plane interface. By taking account of heat and mass transfer in the liquid and heat transfer in the solid, the effect of the interface motion and convection upon the process kinetics has been shown. The results are represented by curves giving the ratio of the interface velocity to the quasi steady-state velocity versus supersaturation and temperature difference between phases.

### DER EINFLUSS DER DURCH DIFFUSION UND BEWEGUNG DER PHASENGRENZFLÄCHE HERVORGERUFENEN KONVEKTION AUF DEN WÄRME- UND STOFFÜBERGANG ZWISCHEN ZWEI PHASEN

**Zusammenfassung**—In dieser Arbeit werden die Ergebnisse einer theoretischen Untersuchung angegeben, die sich mit der Kinetik der Kristallisation bzw. Entmischung einer festen Phase befasst, die von einer Lösung durch eine ebene Phasengrenzfläche getrennt ist. Durch eine Wärme- und Stoffbilanz für die flüssige und eine Wärmebilanz für die feste Phase wird der Einfluss der Grenzflächenbewegung und der Konvektion auf die Prozesskinetik gezeigt. Die Ergebnisse werden als Kurven gegeben, wobei das Verhältnis Grenzflächengeschwindigkeit zu quasistationärer Geschwindigkeit über der Übersättigung und dem Temperaturunterschied zwischen den Phasen aufgetragen wird.

**Аннотация**—В статье теоретически рассмотрена кинетика кристаллизации или растворения твердого тела, отделенного от раствора плоской поверхностью раздела. Учитывая тепло- и массо-перенос в жидкости, а также тепло-перенос в твердом теле, установлено влияние движения поверхности раздела и членов уравнения конвекции на кинетику процесса. Результаты представлены в виде кривых зависимости отношения скорости движения поверхности раздела к расчетной скорости от перенасыщенности раствора и разницы температур фаз в условиях квазистационарного режима.