



**HAL**  
open science

## Déshydratation du gypse en lit fluidisé

Henri Gagnaire

► **To cite this version:**

Henri Gagnaire. Déshydratation du gypse en lit fluidisé. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1975. Français. NNT : . tel-00808556

**HAL Id: tel-00808556**

**<https://theses.hal.science/tel-00808556>**

Submitted on 5 Apr 2013

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

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

N° d'ordre : 1

# THESE

*présentée par*

Henri GAGNAIRE

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE  
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE



## DESHYDRATATION DU GYPSE EN LIT FLUIDISE



*Soutenue à Saint-Etienne le 18 novembre 1975, devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON

*Président*

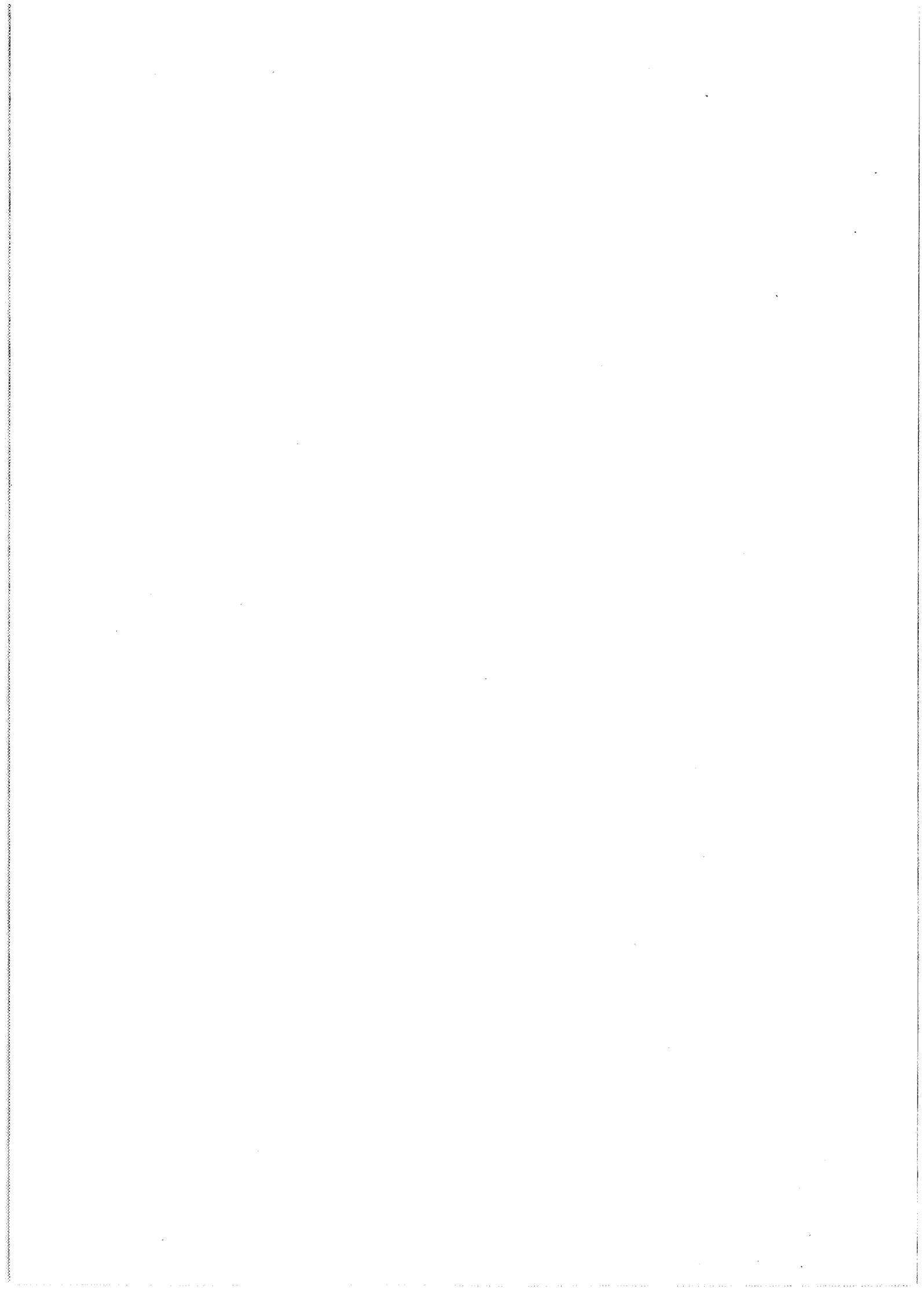
L. BONNETAIN

B. GUILHOT

M. SOUSTELLE

R. BEN AÏM

*Examineurs*



N° d'ordre : 1

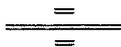
# THESE

*présentée par*

Henri GAGNAIRE

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE  
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE



## DESHYDRATATION DU GYPSE EN LIT FLUIDISE



*Soutenue à Saint-Etienne le 18 novembre 1975, devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON

*Président*

L. BONNETAIN

B. GUILHOT

M. SOUSTELLE

R. BEN AÏM

} *Examineurs*



*A Colette,*

*Annette et Marion*

*A mon père*



Le présent travail a été effectué dans le Centre de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur du Centre de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Je tiens à exprimer à Monsieur R. BEN AÏM, Maître de Conférences à l'Université de Montpellier, ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur B. GUILHOT, Chargé de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour ses précieux conseils. Sa collaboration amicale entre pour une grande part dans l'aboutissement de ce travail.

Que Monsieur le Professeur J. BESSON, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury et Monsieur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble qui a aimablement accepté d'en être membre, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Que tous mes camarades de laboratoire, auprès desquels j'ai trouvé une aide spontanée, soient assurés de ma sincère amitié.

Enfin tous mes remerciements s'adressent au personnel du laboratoire et plus particulièrement à Madame MATHAIS et Monsieur MASSARDIER.



PLAN

INTRODUCTION

Chap. I : FLUIDISATION

- A - Description du phénomène
- B - Avantages du réacteur à lit fluidisé

Chap. II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- A - Description
  - 1) Principe
  - 2) Appareillage servant à la fluidisation de la charge
  - 3) Le réacteur
  - 4) Le circuit piège
  - 5) Le circuit d'analyse des gaz
  - 6) Remarques générales
- B - Mode opératoire
- C - Mise au point du dosage
- D - Paramètres influant sur la réaction

Chap. III : DESHYDRATATION DU SULFATE DE LITHIUM A UNE MOLECULE D'EAU

- A - Introduction
- B - Traitement des fonctions N (t)
  - 1) Bilan de matière sur la phase vapeur
  - 2) Bilan de matière sur la phase solide
- C - Etalonnage du chromatographe
  - 1) Expression de K
  - 2) Etude expérimentale
- D - Résultats expérimentaux
  - 1) Influence de la température
  - 2) Influence de la masse initiale de produit

E - Conclusion

Chap. IV : DESHYDRATATION DU GYPSE

A - Introduction

B - Composition et fluidisation du gypse

- 1) Composition du gypse et forme des particules
- 2) Fluidisation du gypse

C - Traitement des Fonctions N (t)

- 1) Bilan de matière sur la phase vapeur
- 2) Bilan de matière sur la phase solide

D - Isotherme

- 1) Rappels bibliographiques
- 2) Etude expérimentale

E - Résultats expérimentaux

- 1) Influence de la dilution
- 2) Influence de la température
- 3) Influence du débit de fluidisation
- 4) Influence de la masse initiale de produit
- 5) Influence de la granulométrie
- 6) Interprétation des résultats

F - Conclusion

CONCLUSION

## INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches réalisées au département de Chimie de l'Ecole des Mines de SAINT-ETIENNE, s'est développée depuis 1968 une technique consistant à utiliser un réacteur à lit fluidisé pour déterminer une cinétique d'adsorption ou de déshydratation.

Cette technique diffère des méthodes classiques de la cinétique hétérogène surtout par le fait qu'un écoulement gazeux traverse la couche solide étudiée. Bien qu'il soit nécessaire pour suivre l'évolution d'une réaction d'analyser la phase gazeuse émanant du réacteur, l'utilisation du lit fluidisé présente de nombreux avantages. En particulier, le réacteur est parfaitement isotherme quelle que soit la masse du produit étudié. On ne peut, cependant, éviter les variations de composition de l'atmosphère gazeuse en contact avec le solide, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux.

Nous sommes donc beaucoup plus proches des conditions industrielles que des conditions plus rigoureuses obtenues en lit fixe au laboratoire. Nous avons étudié les déshydratations du sulfate de lithium à une molécule d'eau et du gypse. De nombreuses publications nous donnent des renseignements importants sur leur évolution en lit fixe pour de faibles quantités de produit. Nous nous sommes essentiellement attachés à l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur ces réactions.

Ce mémoire se divise en quatre parties :

- Dans le premier chapitre nous rappelons brièvement le phénomène de fluidisation et les avantages du réacteur à lit fluidisé.
- La description de l'appareillage expérimental fait l'objet du second chapitre.

- Dans le troisième chapitre nous étudions la déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau. Cette étude constitue en même temps une vérification de la précision du dosage de la phase gazeuse.

- Le dernier chapitre est consacré à la déshydratation du gypse. Nous proposons tout d'abord une méthode permettant d'obtenir une courbe isotherme d'équilibre entre le sulfate de calcium anhydre et la vapeur d'eau à l'aide du réacteur à lit fluidisé. Les résultats de cette première étude permettent d'interpréter les courbes cinétiques obtenues.

CHAPITRE I

FLUIDISATION

A - PRESENTATION DU PHENOMENE

Considérons un lit de particules sphériques disposées sur une plaque poreuse à l'intérieur d'un tube vertical. Lorsque s'écoule un courant gazeux ascendant, nous pouvons distinguer trois cas :

- Aux faibles débits les particules solides restent fixes - le gaz subit à la traversée du lit une chute de pression (ou perte de charge) qui croît avec le débit. (la perte de charge représente la perte d'énergie par unité de volume du fluide qui circule).

- Pour les très forts débits, les particules sont entraînées dans le sens du courant. Il suffit que la vitesse du gaz soit supérieure à la vitesse limite qu'atteindraient les grains en chute libre dans la même atmosphère.

- Entre ces deux domaines limites, le courant gazeux confère aux grains une certaine énergie cinétique. Bien que la couche ne reste pas fixe comme dans le premier cas, les particules n'ont aucun mouvement d'ensemble. Le mélange solide-gaz ainsi formé se comporte comme un liquide (1); la perte de charge du gaz à travers le lit de particules équilibre le poids du solide par unité de surface. La couche de particules est alors fluidisée.

La figure 1 représente les variations de la perte de charge du gaz - en l'occurrence de l'azote - à travers une couche de gypse en fonction de la vitesse du gaz en fût vide. Cette dernière quantité est le quotient du débit volumique par la surface  $s$  de la plaque poreuse.

La portion OA de la courbe représente la chute de pression du gaz dans le lit fixe ; la portion BC, la chute de pression constante dans le lit fluidisé.

Entre les points A et B, la valeur de  $\Delta P$  est supérieure au poids du solide par unité de surface.

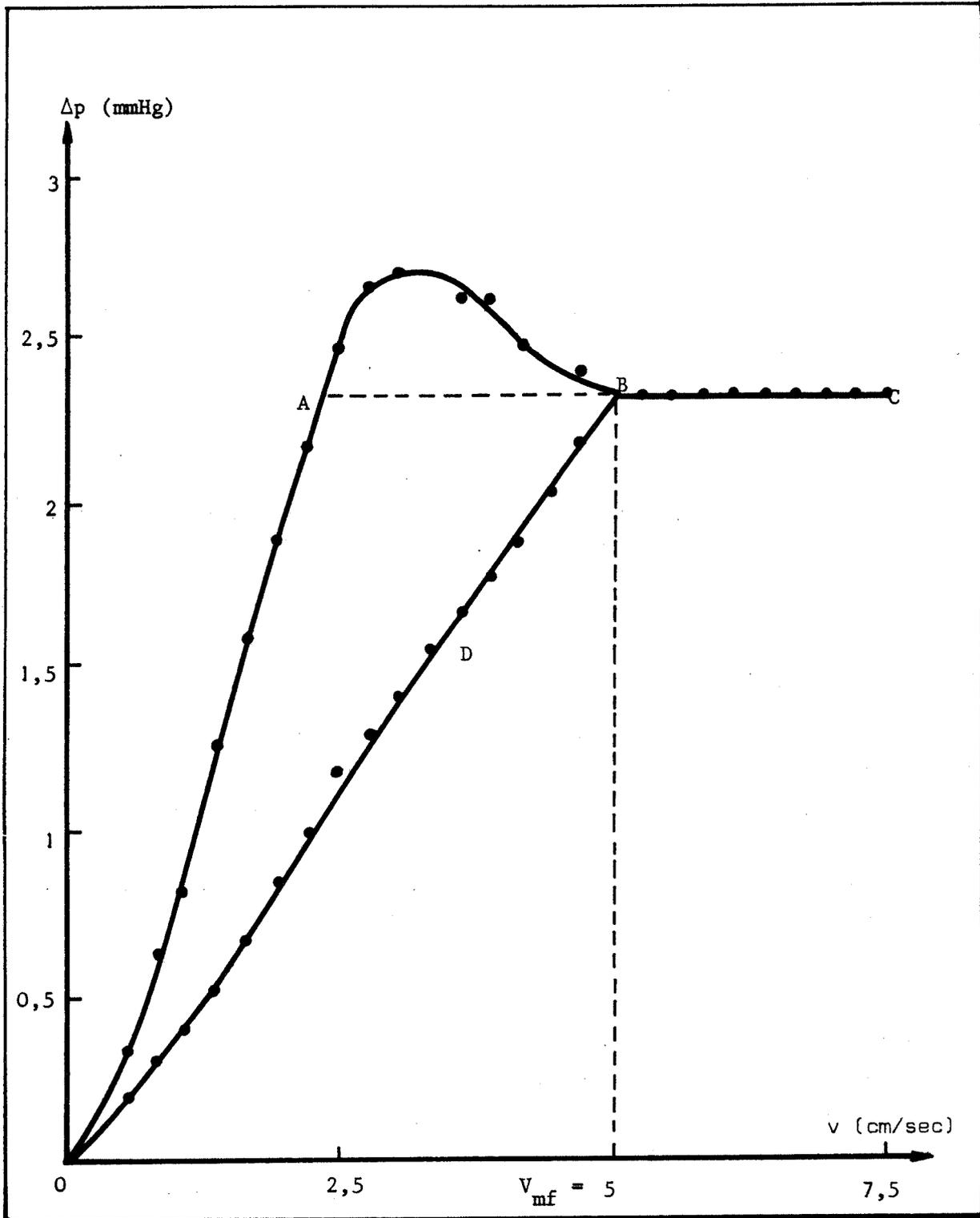


Fig. 1 - Perte de charge en fonction de la vitesse du gaz en fût vide (gypse - granulométrie 160-200 $\mu$ )

Cette consommation supplémentaire d'énergie s'explique par la nécessité de "détasser" le lit lors de la première fluidisation. Lorsque les corpuscules ont atteint une mobilité suffisante la perte de charge diminue pour devenir constante. Cette anomalie disparaît lorsqu'on diminue et réaugmente à nouveau la vitesse du gaz. La courbe suivie est alors ODBC. Le point B représente le seuil de fluidisation. A l'abscisse correspondante nous lisons la vitesse minimale de fluidisation que nous notons  $V_{mf}$ .

#### REMARQUES

1 - Lorsque le fluide ascendant est un liquide, nous obtenons les mêmes phénomènes que précédemment cependant la fluidisation est généralement "homogène" ; les grains de solide sont uniformément dispersés dans le lit.

Lorsque le fluide utilisé est un gaz, si nous augmentons le débit au delà du seuil de fluidisation, la répartition des grains est très irrégulière du fait de l'ascension de bulles de gaz. La fluidisation est qualifiée d'"hétérogène".

2 - La littérature fournit de nombreuses équations pour calculer la vitesse minimale de fluidisation. Nous citerons la formule de WEN (2) :

$$V_{mf} = \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_f)}{1650 \mu} g$$

Cette formule n'est valable que pour des particules sphériques dans le cas où l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\frac{D_p \rho_f V_{mf}}{\mu} < 20$$

$D_p$  est le diamètre des particules

$\rho_s$  et  $\rho_f$  les poids volumiques respectivement du solide et du fluide

$\mu$  : la viscosité dynamique du gaz de fluidisation

$g$  : l'accélération de la pesanteur.

Dans le cas de particules de granulométrie comprise entre 160 et 200  $\mu$ , la formule de WEN donne pour vitesse minimale de fluidisation dans l'azote la valeur 1,58 cm/sec. Ce résultat est en désaccord avec la valeur expérimentale mesurée : 5 cm/sec (Fig. 1). La différence entre ces deux résultats provient du fait que les particules de gypse ne sont pas sphériques (ch. IV - B-2).

## B - AVANTAGES DU REACTEUR A LIT FLUIDISE

L'agitation des particules dans un lit fluidisé et les nombreux chocs qui en résultent, la grande surface de contact entre le solide et le fluide expliquent plusieurs phénomènes :

- L'importance des coefficients de transfert de chaleur et de matière. Le film superficiel ou contact solide-fluide qui constitue en lit fixe un obstacle aux échanges est souvent détruit lorsque les particules sont agitées.
- L'uniformité de température dans la couche solide.
- L'homogénéité du lit. Un petit échantillon de matière pris à l'intérieur du réacteur représente l'ensemble des particules. On peut admettre raisonnablement que le réacteur à lit fluidisé est parfaitement agité pour la phase solide.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A - DESCRIPTION

L'étude de la déshydratation des sels minéraux dans un réacteur à lit fluidisé nécessite un appareillage bien particulier (3) dont le schéma est représenté sur la figure 2.

1°) Principe

Un compresseur muni d'un "by-pass" fait circuler le gaz de fluidisation dans un circuit étanche. Ceci permet d'utiliser dans des conditions économiques acceptables un gaz inerte et très pur : l'hélium N 48.

La déshydratation du produit est conduite de manière isotherme.

L'analyse du gaz émanant du réacteur par chromatographie automatique en phase vapeur permet de suivre l'évolution de la réaction.

Suivant les conditions expérimentales choisies le gaz de fluidisation peut être purifié ou non avant d'être recyclé.

2°) Appareillage servant à la fluidisation de la charge

La circulation de fluide est assurée par un compresseur à membrane COMPTON.

Le dispositif de réglage et de contrôle du débit comprend :

- les vannes  $V_1$ ,  $V_2$  du "by-pass" et les vannes  $V_3$  et  $V_6$  du circuit principal ;
- un rotamètre BROOKS
- un thermocouple cuivre-constantan et un manomètre type BOURDON ;

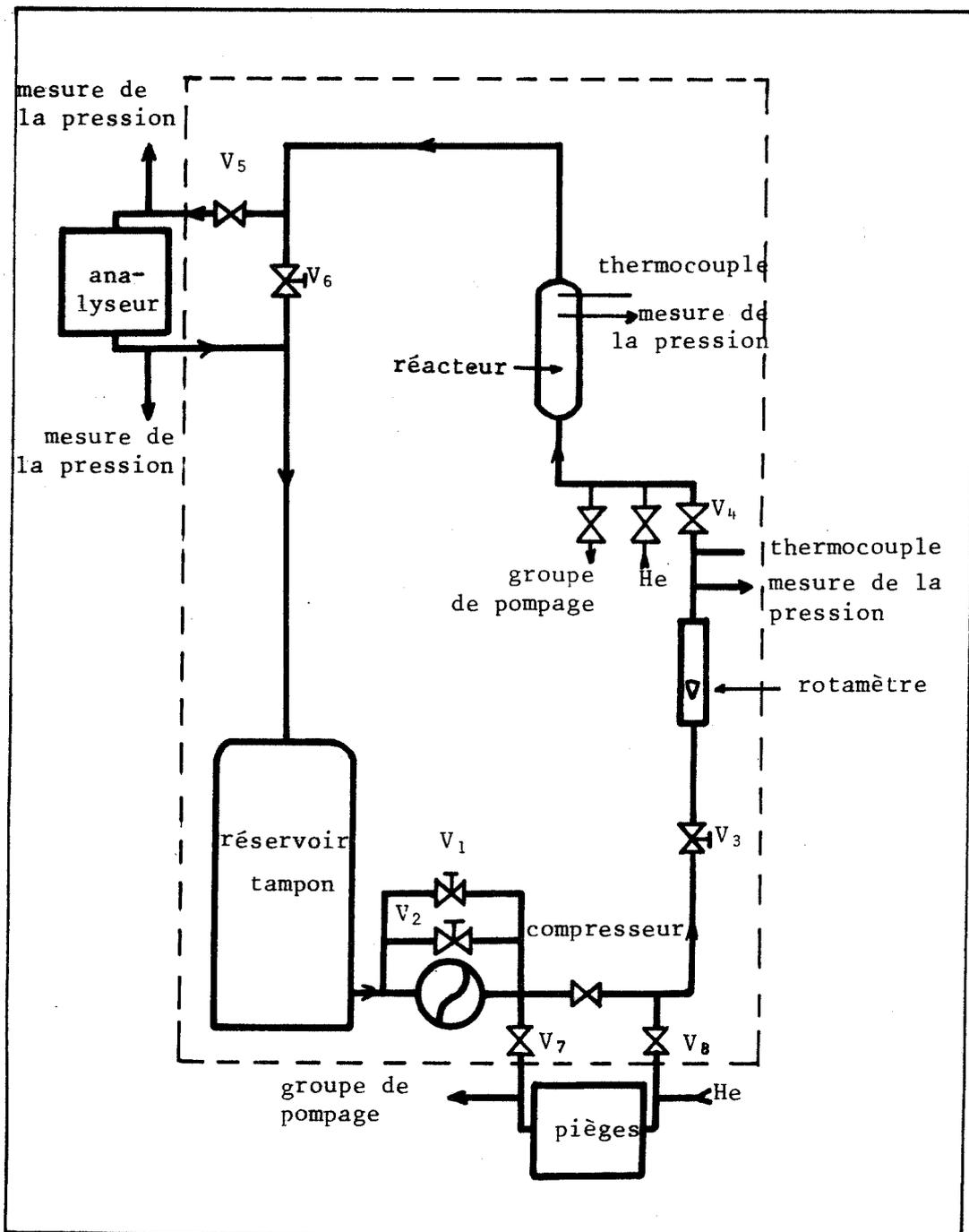


Fig. 2 - Schéma général de l'installation

situés en aval du rotamètre, ils permettent de contrôler les conditions de pression et de température dans lesquelles s'effectue une mesure du débit ;

Les condensations de vapeur d'eau et les fluctuations du débit sont évitées au moyen :

- d'une enceinte thermorégulée dans laquelle est placé le circuit principal ;
- d'un réservoir tampon qui stabilise l'aspiration du compresseur.

### 3°) Le réacteur

Le réacteur, représenté sur la figure 3, est réalisé en verre Pyrex recuit. Il comporte essentiellement :

- un tube laboratoire dont le diamètre est 4 cm. Deux plaques de verre fritté collées perpendiculairement à une génératrice du tube assurent la dispersion du gaz de fluidisation. Une poudre de verre Pyrex, placée entre ces deux grilles constitue un lit fluidisé inerte qui amène le gaz à la température du réacteur.
- un échangeur tubulaire à co-courant qui ceinture le tube laboratoire. Il est parcouru par une huile silicone mise en circulation par une pompe thermostatique "LAUDA".

La tête du réacteur est également représentée sur la figure 3. Elle comprend :

- un thermocouple cuivre constantan non protégé. La température moyenne du lit est enregistrée sur un enregistreur MECI 2 voies.
- une plaque frittée de porosité 4 qui arrête les fines particules formées par l'attrition du produit et entraînées par le courant gazeux.

La pression statique du gaz est mesurée à la sortie du réacteur.

Cette portion du circuit peut être isolée du reste de l'installation par les vannes  $V_4$ ,  $V_5$ ,  $V_6$  et reliée à un groupe de pompage.

### 4°) Le circuit piège

Le dispositif prévu pour éliminer la vapeur d'eau produite par la réaction se compose :

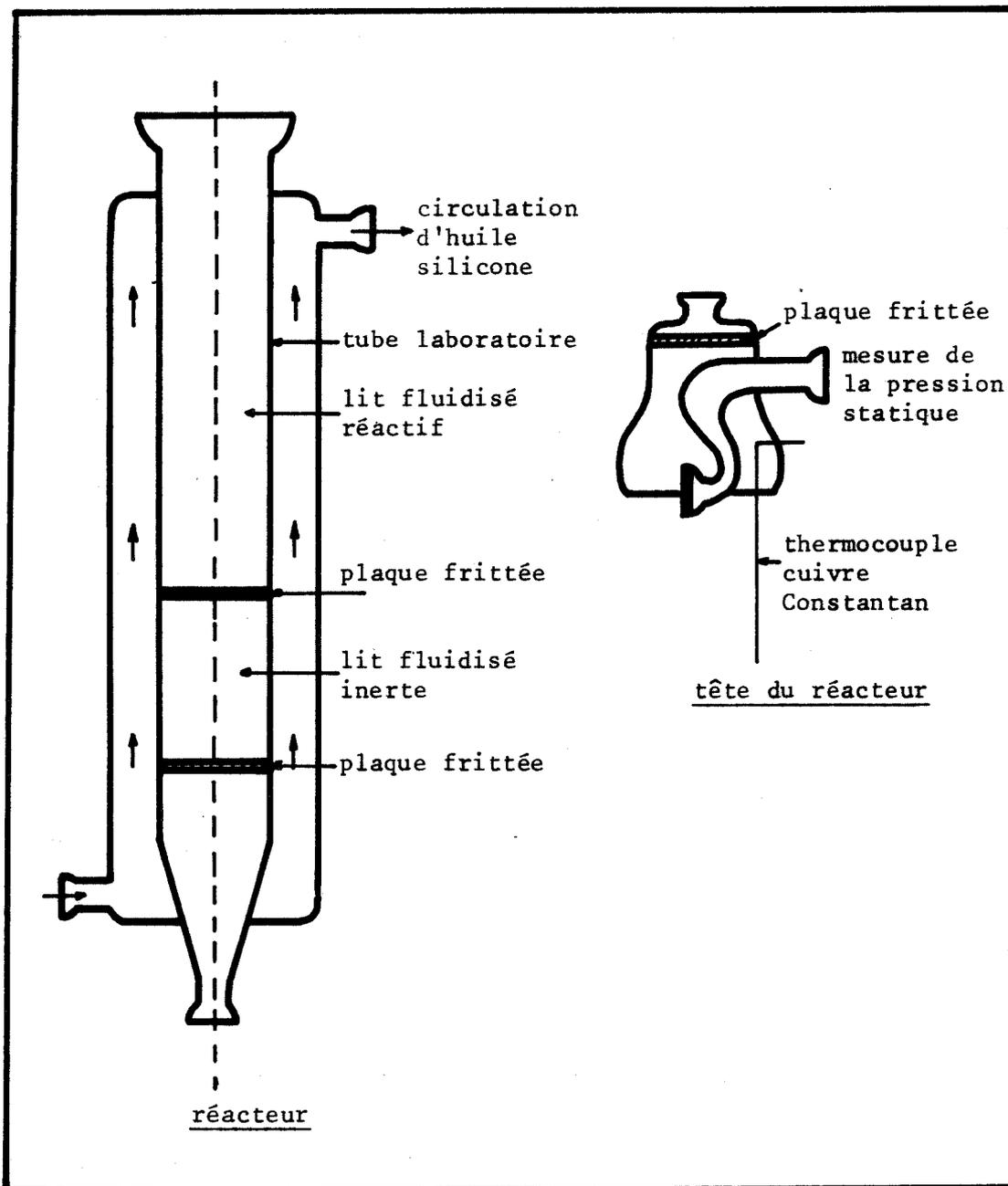


Fig. 3 - réacteur

- d'un échangeur à circulation d'eau courante qui effectue une réfrigération primaire ;

- d'un lit fixe de tamis moléculaires 4Å<sup>o</sup> plongé dans de l'azote liquide (T = - 183°C).

La pression de vapeur d'eau saturante correspondant à la température de - 98°C est  $1,5 \cdot 10^{-5}$  torr (4). A la température de l'azote liquide elle est inférieure à cette valeur et par conséquent nous pouvons admettre qu'à l'entrée du réacteur, l'hélium est pratiquement pur.

Les pièges sont isolés du reste de l'installation par les vannes V<sub>7</sub> et V<sub>8</sub> lors de la régénération sous vide des tamis moléculaires.

#### 5°) Le système d'analyse des gaz

La composition du mélange gazeux émanant du réacteur est déterminée au moyen d'un chromatographe "MICROTEK MT-150".

Le prélèvement des gaz sur le circuit d'analyse est effectué au moyen du dispositif suivant composé principalement :

- d'un programmeur pour échantillonnage réglable de 0 à 30 minutes ;
- d'une vanne d'échantillonnage CARLE. Elle est commandée par un système pneumatique associé au programmeur. Son fonctionnement est représenté sur la figure 4. Le volume de gaz ainsi prélevé est entraîné par le gaz vecteur : en l'occurrence de l'hélium N48. Il traverse successivement :

- une colonne d'analyse remplie de PORAPAK où les divers constituants du mélange sont séparés ;

- le détecteur (catharomètre)

Le chromatogramme (Fig. 5) est enregistré sur enregistreur MECI 2 voies. Il comporte deux pics :

- un pic d'injection. Il traduit le déséquilibre du détecteur provoqué par la commutation de la vanne. Il succède immédiatement à l'introduction des gaz ;

- le pic de l'eau.

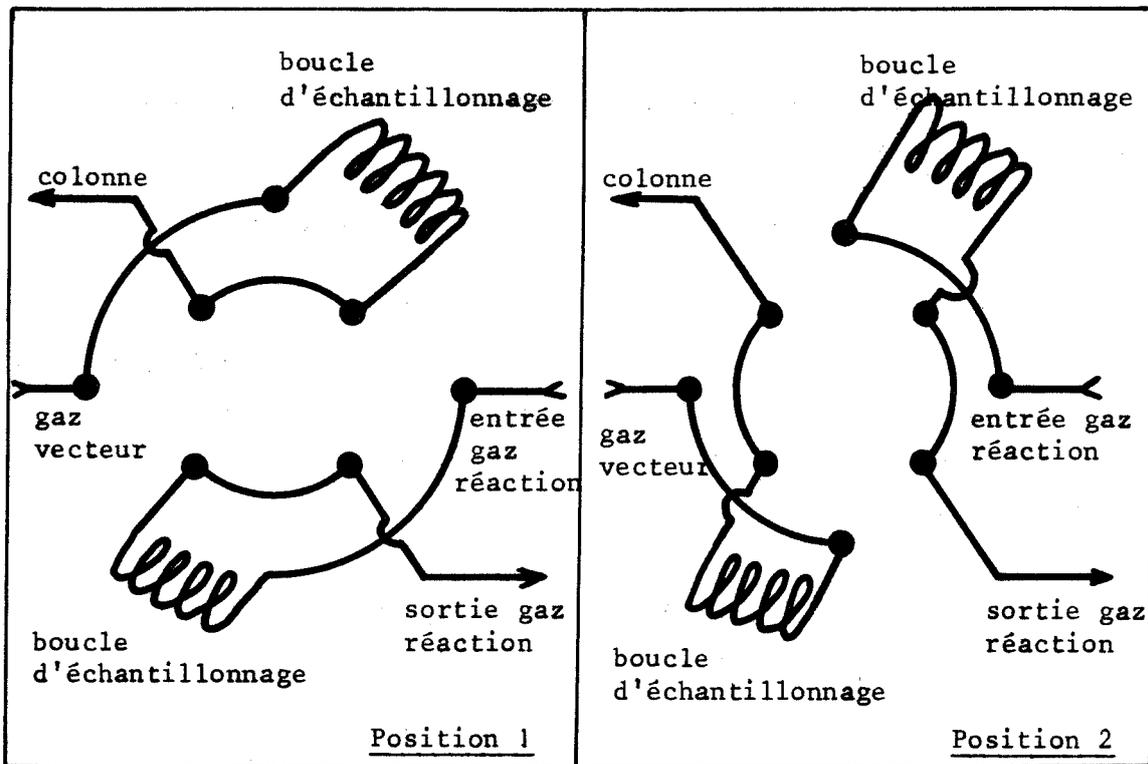


Fig. 4 - Fonctionnement de la vanne d'échantillonnage

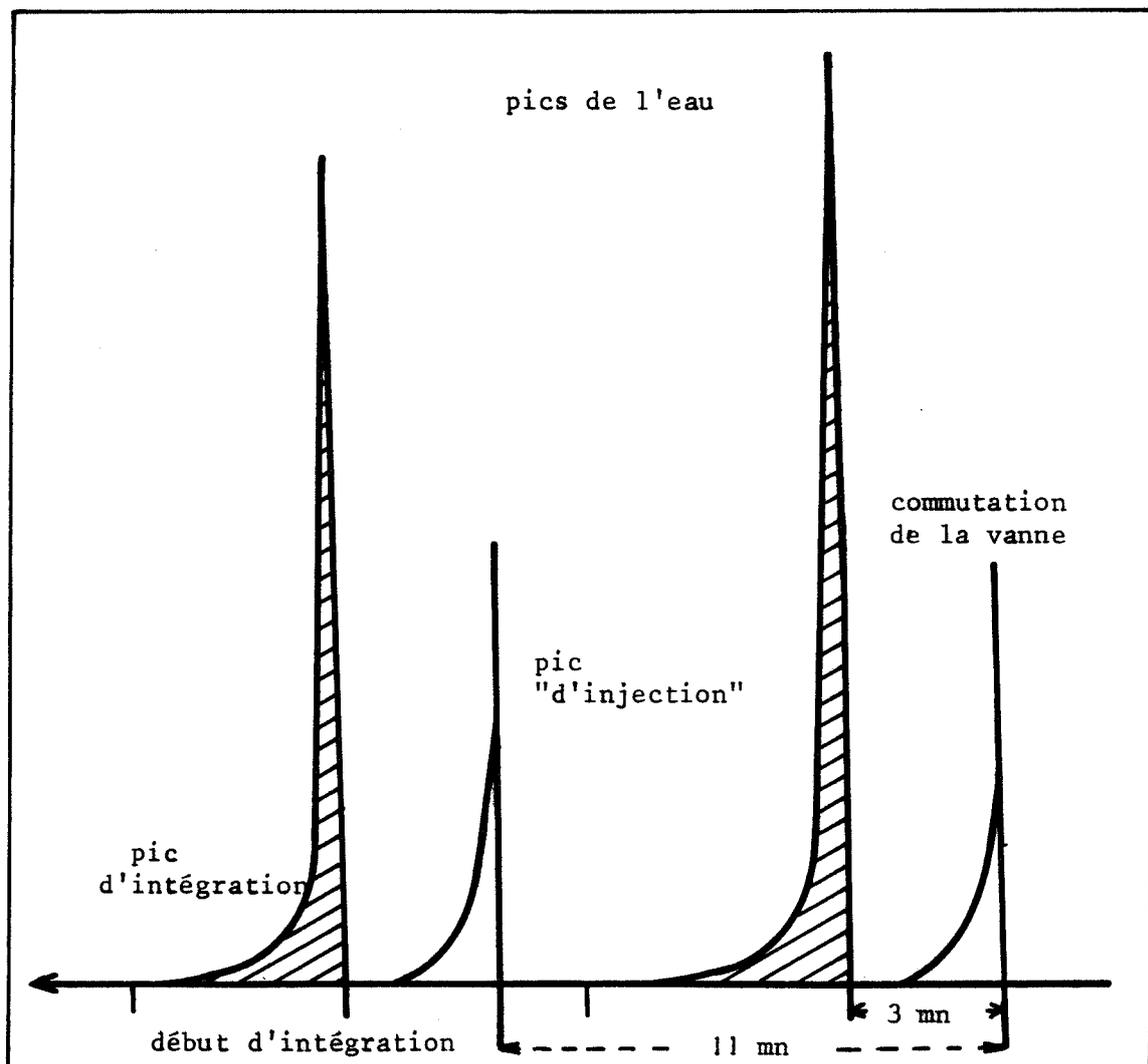


Fig. 5 - Chromatogramme

L'analyse du chromatogramme est effectuée automatiquement par l'ensemble suivant :

- un intégrateur INFOTRONICS CRS 108 à correcteur de ligne de base. Il transcrit le signal du détecteur en une grandeur numérique proportionnelle à la surface du pic. Par la suite nous appellerons cette grandeur nombre de coups ou d'impulsions que nous noterons N.

- une temporisation électronique qui remet à zéro la mémoire de l'intégrateur lors de la commutation de la vanne.

#### 6°) Remarques générales

L'appareillage décrit est fondamentalement différent de ceux généralement utilisés en laboratoire pour l'étude des réactions hétérogènes.

a) l'emploi d'un gaz très onéreux tel que l'hélium se justifie par le fait que le gaz de fluidisation est recyclé et que les divers organes de l'appareillage peuvent être isolés de telle sorte qu'il n'est pas nécessaire, entre deux expériences successives, de vider toute l'installation de l'hélium qu'elle contient. L'hélium présente de nombreux avantages. C'est un gaz inerte, il ne s'adsorbe pas sur les tamis moléculaires à la température de l'azote liquide. Pour la même raison nous pouvons négliger son adsorption sur le réactif à la température des expériences et ainsi éliminer un facteur gênant la compréhension des phénomènes observés. D'autre part il possède une grande conductivité thermique. Nous l'avons choisi comme gaz porteur pour les analyses. Son emploi comme gaz de fluidisation simplifie le chromatogramme notamment par l'absence d'un pic supplémentaire.

b) la pression de vapeur d'eau qui règne au sein du lit de particules provient de la déshydratation du produit. Elle ne peut pas être fixée par l'expérimentateur pendant le déroulement de la réaction. Nous ne travaillons pas dans des conditions rigoureuses et en particulier il sera impossible de déduire une loi cinétique de la réaction à partir des courbes degré d'avancement en fonction du temps ; les expériences effectuées sont donc à rapprocher de celles faites par analyse thermique différentielle. La programmation de température est remplacée par une programmation de la pression de vapeur d'eau.

## B - MODE OPERATOIRE

Pour suivre la décomposition d'un sel hydraté, les "pièges" sont placés en série avec les autres éléments du circuit.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant :

- le produit est placé dans le réacteur qui, au préalable, est isolé du reste de l'installation. Une pompe à palettes BEAUDOIN réalise un vide primaire dans cette portion du circuit. On introduit ensuite l'hélium et on chauffe l'enceinte.

- le gaz de fluidisation est mis en circulation. Son débit est tout d'abord réglé de façon grossière avec les vannes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_6$ .

- le lit fixe de tamis moléculaire est plongé dans un vase DEWAR contenant de l'azote liquide. On peut vérifier alors l'efficacité des pièges en analysant le gaz de fluidisation et on constate sur le chromatogramme la disparition progressive du pic de l'air.

- lorsque les températures du compresseur et de l'enceinte ont atteint un régime stationnaire, on effectue un réglage plus fin du débit de fluidisation. On fixe alors au moyen de la vanne  $V_6$  un débit suffisant dans le circuit d'échantillonnage pour que le temps s'écoulant entre la production du mélange gazeux dans le réacteur et son introduction dans le chromatographe soit négligeable devant la durée de l'analyse.

- l'huile silicone chauffée au préalable à la température désirée est mise en circulation dans le réacteur par la pompe thermostatique LAUDA. La température du produit réactif varie brusquement et l'isotherme est atteint au bout d'une dizaine de minutes. Nous prendrons comme instant initial de la réaction, l'instant correspondant au milieu du régime transitoire.

## C - MISE AU POINT DU DOSAGE

La vapeur d'eau est un gaz polaire, par conséquent, l'analyse quantitative de ce composé par chromatographie en phase vapeur présente quelques difficultés.

Pour bien séparer le pic d'injection et le pic de l'eau et de façon à obtenir un temps d'analyse le plus court possible nous avons été amenés à donner aux nombreux paramètres des valeurs bien déterminées que nous avons rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Longueur de la colonne d'analyse	1,2 m
Diamètre intérieur de la colonne	4 mm
Phase stationnaire	Porapak Q
Débit du gaz vecteur	34 ml/min dans les conditions standard
Température de la colonne	116°C

Ces valeurs sont restées constantes pendant toute la durée de nos expériences. Dans ces conditions, le temps de rétention de l'eau est de 3 minutes. La durée de l'analyse est environ d'une dizaine de minutes (fig. 5).

#### D - PARAMETRES INFLUANT SUR LA REACTION

LITEANU et ses collaborateurs (5) ont étudié la décomposition thermique de l'hydrogèno-phosphate de diammonium dans un réacteur à lit fluidisé. Ils montrent, en particulier, que la nature du gaz de fluidisation influe sur la cinétique de la réaction.

Nous ne ferons pas varier ce paramètre au cours de nos expériences.

Les facteurs principaux susceptibles de modifier la cinétique de la décomposition d'un sel minéral bien déterminé sont :

- la température
- la pression des gaz émis par la réaction
- la granulométrie du réactif.

Du fait de l'uniformité de la température dans la couche fluidisée, l'étude de ce paramètre ne présente aucune difficulté, même lorsque les masses de réactif sont importantes.

La pression de vapeur d'eau ne peut pas être fixée dans le réacteur. Cependant nous montrerons qu'elle est d'autant plus importante que la masse de produit est grande.

La vapeur d'eau produite par le solide est éliminée en continu par le gaz de fluidisation d'autant plus rapidement que le débit de gaz est grand.

Nous étudierons donc l'influence de la masse du solide et du débit de fluidisation sur la déshydratation.

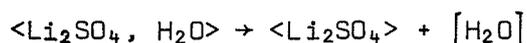
Il est difficile, voire impossible, d'étudier dans un large domaine l'influence de la granulométrie à l'aide d'un lit fluidisé. Pour un même débit gazeux des particules trop fines sont entraînées, des particules trop grosses ne sont pas fluidisées.

CHAPITRE III

**DESHYDRATATION DU SULFATE DE LITHIUM A UNE MOLECULE D'EAU**

**A - INTRODUCTION**

La déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau conduit au sulfate anhydre.



Il n'existe aucun hydrate intermédiaire (6 à 10)

Des travaux antérieurs effectués par thermogravimétrie (11) montrent que le sulfate hydraté perd une mole d'eau par mole de solide. Ce résultat nous permettra de vérifier l'étalonnage du chromatographe.

Ce chapitre se divise en trois parties principales. Dans le premier paragraphe nous relierons la fonction  $N(t)$  au degré d'avancement de la réaction. Le deuxième traitera de l'étalonnage du chromatographe. Les résultats expérimentaux feront l'objet du troisième paragraphe.

**B - TRAITEMENT DES FONCTIONS  $N(t)$**

Les résultats expérimentaux se présentent sous forme d'une suite de nombre de "coups"  $N$  comptés par l'intégrateur. L'intervalle de temps séparant deux nombres successifs correspond à la durée de l'analyse du mélange gazeux. Cet intervalle de temps (environ 10 minutes) est court devant la durée des expériences (supérieure à 3 heures). Par conséquent nous traiterons cette suite de nombres comme une fonction continue du temps :  $N(t)$ .

Nous relierons cette fonction au degré d'avancement de la réaction. Le nombre de moles d'eau produites par la déshydratation pendant un intervalle de temps  $dt$  peut être déterminé de deux façons différentes :

1°) Bilan de matière sur la phase vapeur

Nous désignerons par :

- $q$  le nombre de moles d'eau produites par la réaction pendant une unité de temps
- $Q$  le débit molaire d'hélium pur à l'entrée du réacteur
- $Q'$  le débit molaire du mélange gazeux à la sortie du réacteur
- $y$  la fraction molaire de vapeur d'eau dans le mélange

Ces définitions permettent d'écrire les deux relations suivantes :

$$Q' = Q + q$$

$$q = Q'y$$

d'où les valeurs de  $Q'$  et  $q$

$$Q' = \frac{Q}{1 - y} \quad \text{et} \quad q = \frac{Qy}{1 - y}$$

Les conditions opératoires sont telles que l'on peut négliger  $y$  devant l'unité. Cette approximation se traduit par :

$$q \approx Qy$$

Supposons que la relation entre le nombre de coups et la fraction molaire  $y$  est linéaire (Nous vérifierons cette hypothèse dans ce qui suit)

$$N = Ky$$

Nous pouvons déduire une autre expression de  $q$  :

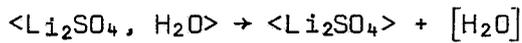
$$q \approx \frac{QN}{K}$$

Le nombre de moles d'eau produites pendant l'intervalle de temps dt est :

$$qdt \approx \frac{QN}{K} dt \quad (\text{III B-1})$$

## 2°) Bilan de matière sur la phase solide

Le sulfate de lithium à une molécule d'eau se décompose suivant la réaction :



L'équilibre entre le sulfate de lithium anhydre et la vapeur d'eau est univariant (11).

A l'instant initial de la réaction, le nombre de moles de sulfate hydraté est  $n_0$ . En prenant la définition classique du degré d'avancement  $\lambda$ , ce nombre est donné, à l'instant t, par l'expression :

$$n_0 [1 - \lambda(t)]$$

C'est également le nombre de moles d'eau liées au solide à l'instant t.

Considérons deux instants t et t' tels que :

$$t' = t + dt$$

Le nombre de moles d'eau produites par la réaction pendant le temps dt est :

$$qdt = n_0 [1 - \lambda(t)] - n_0 [1 - \lambda(t')]$$

$$\text{soit } qdt = n_0 [\lambda(t') - \lambda(t)]$$

$$\text{or } \lambda(t') = \lambda(t) + \frac{d\lambda}{dt} dt$$

Nous obtenons donc l'expression suivante :

$$qdt = n_0 d\lambda \quad (\text{III B-2})$$

Les relations (B1) et (B2) conduisent à l'égalité :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{Q}{Kn_0} N \quad (\text{III B-3})$$

Le débit de fluidisation reste constant pendant l'expérience. En intégrant cette relation entre l'instant initial ( $t = 0$ ) où le degré d'avancement de la réaction est nul et un instant quelconque  $t$ , nous obtenons le degré d'avancement à cet instant :

$$\lambda(t) = \frac{Q}{Kn_0} \int_0^t N dt \quad (\text{III B-4})$$

A l'instant final de la réaction ( $t = t_f$ ), le degré d'avancement est égal à 1, soit :

$$\frac{Q}{Kn_0} \int_0^{t_f} N dt = 1 \quad (\text{III B-5})$$

En divisant membre à membre, les égalités (B4) et (B5) nous obtenons une nouvelle expression du degré d'avancement :

$$\lambda(t) = \frac{\int_0^t N dt}{\int_0^{t_f} N dt} \quad (\text{III B-6})$$

A partir des relations (B3) et (B5), nous pouvons écrire :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{N}{\int_0^{t_f} N dt} \quad (\text{III B-7})$$

En conclusion nous remarquons que la fonction  $N(t)$  donne directement les variations de la vitesse de la réaction.

D'autre part le bilan de matière sur la phase vapeur est valable pour toutes les réactions du type :



## C - ETALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE

Dans le paragraphe précédent nous avons admis que la relation entre le nombre de "coups" et la fraction molaire de vapeur d'eau dans le mélange gazeux est linéaire soit :

$$N = Ky$$

Nous vérifierons cette hypothèse en étalonnant le chromatographe.

### 1°) Expression de K

Le nombre d'impulsions comptées par unité de temps, à un instant donné, est proportionnel à la différence de potentiel qui existe alors entre la branche de référence (gaz vecteur seul) et la branche de mesure du détecteur (gaz vecteur + composé analysé).

Si nous admettons que :

- cette différence de potentiel est elle-même proportionnelle à la concentration de vapeur d'eau dans le gaz vecteur
- le débit d'hélium porteur est constant,

un calcul simple permet d'écrire la relation :

$$N = a n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III C-1})$$

où  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  représente le nombre de moles d'eau prélevées à chaque commutation de la vanne. La constante de proportionnalité  $a$  dépend :

- de la géométrie et de la nature du détecteur
- de l'intensité du courant dans le détecteur
- de la température du détecteur
- du débit du gaz vecteur

La vapeur d'eau sous de faibles pressions et le mélange gazeux composé principalement d'hélium peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

Désignons par :

- $V_B$  et  $T_B$  respectivement le volume et la température de la boucle d'échantillonnage ;
- $n_B$  le nombre de moles de mélange gazeux prélevées ;
- $P_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $P_B$  respectivement la pression moyenne de vapeur d'eau et la pression moyenne totale dans la boucle d'échantillonnage.

Nous pouvons écrire les deux relations :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} V_B = n_{\text{H}_2\text{O}} RT_B \quad (\text{III C-2})$$

$$P_B V_B = n_B RT_B \quad (\text{III C-3})$$

La fraction molaire de vapeur d'eau dans le mélange gazeux est donnée par :

$$y = \frac{n_{H_2O B}}{n_B}$$

Au moyen des relations (C2) et (C3) nous obtenons également :

$$y = \frac{P_{H_2O B}}{P_B} \quad (\text{III C-4})$$

Les relations (C1), (C2) et (C4) donnent l'expression du nombre d'impulsions :

$$N = a \frac{V_B}{RT_B} P_B y = Ky \quad (\text{III C-5})$$

$$\text{donc } K = a \frac{V_B}{RT_B} P_B = k P_B$$

$$\text{avec } k = a \frac{V_B}{RT_B}$$

Le volume et la température des boucles d'échantillonnage peuvent être fixés. La pression  $P_B$  dépend de la pression dans le circuit principal. Elle varie d'une expérience à l'autre.

#### REMARQUES

1 - La moyenne arithmétique des deux pressions, l'une mesurée en amont, l'autre mesurée en aval de l'analyseur donne la valeur de  $P_B$ .

2 - Pour que l'expression (B4) du degré d'avancement obtenue dans le paragraphe précédent soit valable la valeur de  $K$  donc de  $P_B$  ne doit pas varier au cours du temps. Cette condition est réalisée lorsque le débit de fluidisation ne varie pas.

3 - Désignons par  $P_{H_2O R}$  et  $P_R$  respectivement la pression de vapeur d'eau et la pression totale dans le réacteur. Nous pouvons écrire :

$$y = \frac{P_{H_2O R}}{P_R} \quad (\text{III C-6})$$

Les relations (B3), (C5) et (C6) conduisent à l'égalité :

$$P_{H_2O R} = \frac{n_o P_R}{Q} \frac{d\lambda}{dt} \quad (\text{III C-7})$$

Pour une vitesse donnée et une pression  $P_R$  constante, la pression de vapeur d'eau dans la réaction varie comme la masse initiale de produit et comme l'inverse du débit de fluidisation (cf. ch. II-D).

## 2°) Etude expérimentale

### a) dispositif expérimental (Fig. 6)

Pour étalonner le chromatographe, on produit un mélange gazeux de composition connue et on l'analyse. Un courant d'hélium N48 de grande pureté traverse successivement :

- un barboteur plongé dans un bain marie à 50°C, dans lequel il s'humidifie
- une colonne à garnissage d'anneaux Raschig où sont éliminées les fines gouttelettes d'eau entraînées
- un réfrigérant à boules dont la température est réglée. La pression de vapeur d'eau dans le mélange gazeux est la pression de vapeur saturante  $P_{H_2O}(T)$  correspondant à la température  $T$  du mélange gazeux à la sortie du réfrigérant. Cette température est repérée par un thermocouple cuivre constantan. Elle est enregistrée sur un appareil MECI 6 voies.

La pression totale  $P_r$  est mesurée à la sortie du réfrigérant. Le mélange gazeux est ensuite analysé puis envoyé à l'atmosphère.

Nous pouvons écrire :

$$y = \frac{P_{H_2O}(T)}{P_r}$$

$$\text{et } N = kP_B \frac{P_{H_2O}(T)}{P_r}$$

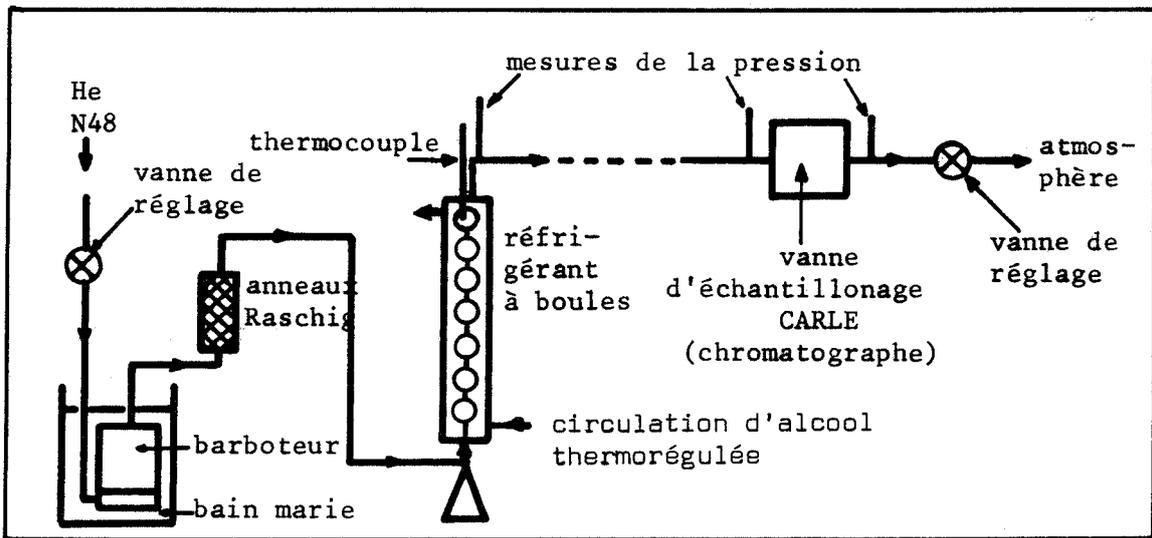


Fig. 6 - Dispositif nécessaire à l'étalonnage du chromatographe

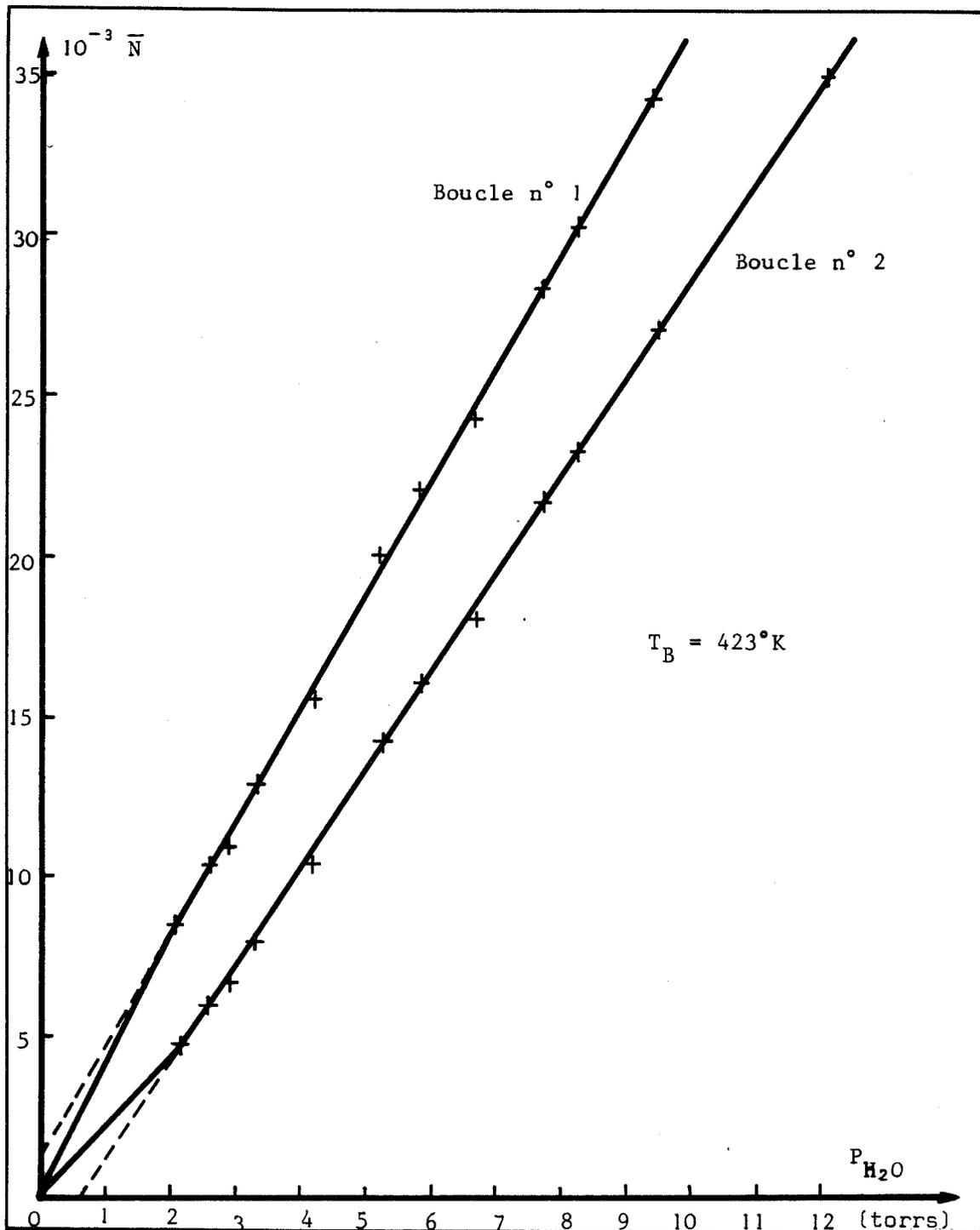


Fig. 7 - Courbe d'étalonnage

Le débit d'hélium est très faible, la perte de charge  $P_r - P_B$  entre la sortie du réfrigérant et l'analyseur est de l'ordre de 1 torr. Elle est négligeable devant la pression  $P_r$  qui est environ 1000 torrs. Nous pouvons faire l'approximation:

$$P_r \approx P_B$$

En définitive :  $N \approx k P_{H_2O} (T)$

b) résultats expérimentaux

Pour chaque température du réfrigérant, le mélange gazeux a été analysé une dizaine de fois. Nous avons porté (Fig. 7) le nombre de coups moyen  $\bar{N}$  en fonction de la pression de vapeur d'eau  $P_{H_2O} (T)$  pour les deux boucles d'échantillonnage. Les courbes obtenues sont des droites. Ce résultat confirme l'hypothèse que nous avons précédemment admise.

Les équations des droites ont été déterminées à l'aide d'un programme de lissage par le polynôme des moindres carrés. Les résultats obtenus pour deux températures de boucle  $T_B$  différentes se présentent dans le tableau ci-dessous sous la forme :

$$N = k P_{H_2O} + N_0$$

<i>Température boucle</i>	<i>Boucle n° 1</i>	<i>Boucle n° 2</i>
$T_B = 423^\circ K$	$N = 3522 P_{H_2O} + 1094$	$N = 3061 P_{H_2O} - 2097$
$T_B = 373^\circ K$	$N = 4109 P_{H_2O} + 967$ $\Delta k = 187 ; \Delta N_0 = 1034$	$N = 3390 P_{H_2O} - 2670$ $\Delta k = 90 ; \Delta N_0 = 491$

REMARQUES

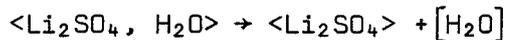
- Les droites ne passent pas par l'origine. Nous n'avons pas pu trouver d'interprétation à ce phénomène. Pour compléter chaque étalonnage, nous avons relié par un segment le premier point expérimental obtenu à l'origine (cf. Fig. 7)

- les calculs développés au début de ce paragraphe montrent que pour chaque boucle d'échantillonnage le produit  $kT_B$  est constant. Ce résultat est vérifié expérimentalement à 5 pour cent près.

D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'ensemble de nos expériences nous avons utilisé un produit "MERCK cristallisé" et nous avons mis en série le système de pièges avec les autres éléments du circuit.

Nous représenterons les résultats sous la forme des courbes  $v(t)$  et  $\lambda(t)$  où  $v$  et  $\lambda$  représentent respectivement la vitesse et le degré d'avancement de la réaction :



$v$  et  $\lambda$  ont été calculés à l'aide des formules (B6) et (B7) que nous avons modifiées compte tenu de l'étalonnage, en remplaçant  $N$  par  $N$  corrigé de telle sorte que :

$$N_{\text{corr}} = N - N_0 = kP_B y$$

$$v = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{N_{\text{corr}}}{\int_0^{t_f} N_{\text{corr}} dt}$$

$$\lambda = \frac{\int_0^t N_{\text{corr}} dt}{\int_0^{t_f} N_{\text{corr}} dt}$$

### 1°) Influence de la température

Cette étude a fait l'objet d'un travail récent de WATELLE-MARION et coll. (12). Ces auteurs montrent, en opérant par thermogravimétrie, que la cinétique de déshydratation du sulfate de lithium hydraté, obéit dans le domaine de température allant de 58°C à 86°C et sous des pressions de vapeur d'eau inférieures à 4 torrs, à un mécanisme de propagation d'interface. La relation  $1 - \sqrt{1-\lambda} = \frac{2k_a}{a_0} t$  est vérifiée ( $a_0$  représente le rayon d'une particule sphérique). Nous représentons sur la fig. 8 les courbes  $k_a (P_{H_2O})$  obtenues.  $k_a$  est la constante moyenne de propagation d'interface. Un effet "Smith Topley" apparaît dès la température de 63°C.

Pour cette étude nous avons retenu la fraction de granulométrie comprise entre 80 et 100 $\mu$ . Le débit de fluidisation a été maintenu constant à la valeur 0,267 mole/min. Nous avons placé 30 grammes de sulfate hydraté dans le réacteur. L'échantillon initial a été soumis à deux températures différentes 71 et 76°C.

Les courbes  $\lambda(t)$  (Fig. 9) possèdent l'allure d'une sigmoïde. La Fig. 10 montre que les courbes  $v(t)$  présentent un léger changement de pente en fin de réaction.

Bien qu'il soit difficile de relier les expériences effectuées à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé et les résultats obtenus par thermogravimétrie, il est possible que l'accident obtenu sur les courbes  $v(t)$  soit une conséquence de l'effet "Smith Topley" observé pour ces températures de déshydratation.

#### REMARQUE

Nous pouvons vérifier à posteriori l'approximation  $y \ll 1$  faite au début de ce chapitre lors du bilan de matière sur la phase gazeuse. Nous avons démontré l'égalité :

$$P_{H_2O_R} = \frac{n_0 P_R}{Q} \frac{d\lambda}{dt} \quad (\text{III C-7})$$

$$\text{avec } y = \frac{P_{H_2O_R}}{P_R}$$

$$\text{soit } y = \frac{n_0}{Q} \frac{d\lambda}{dt}$$

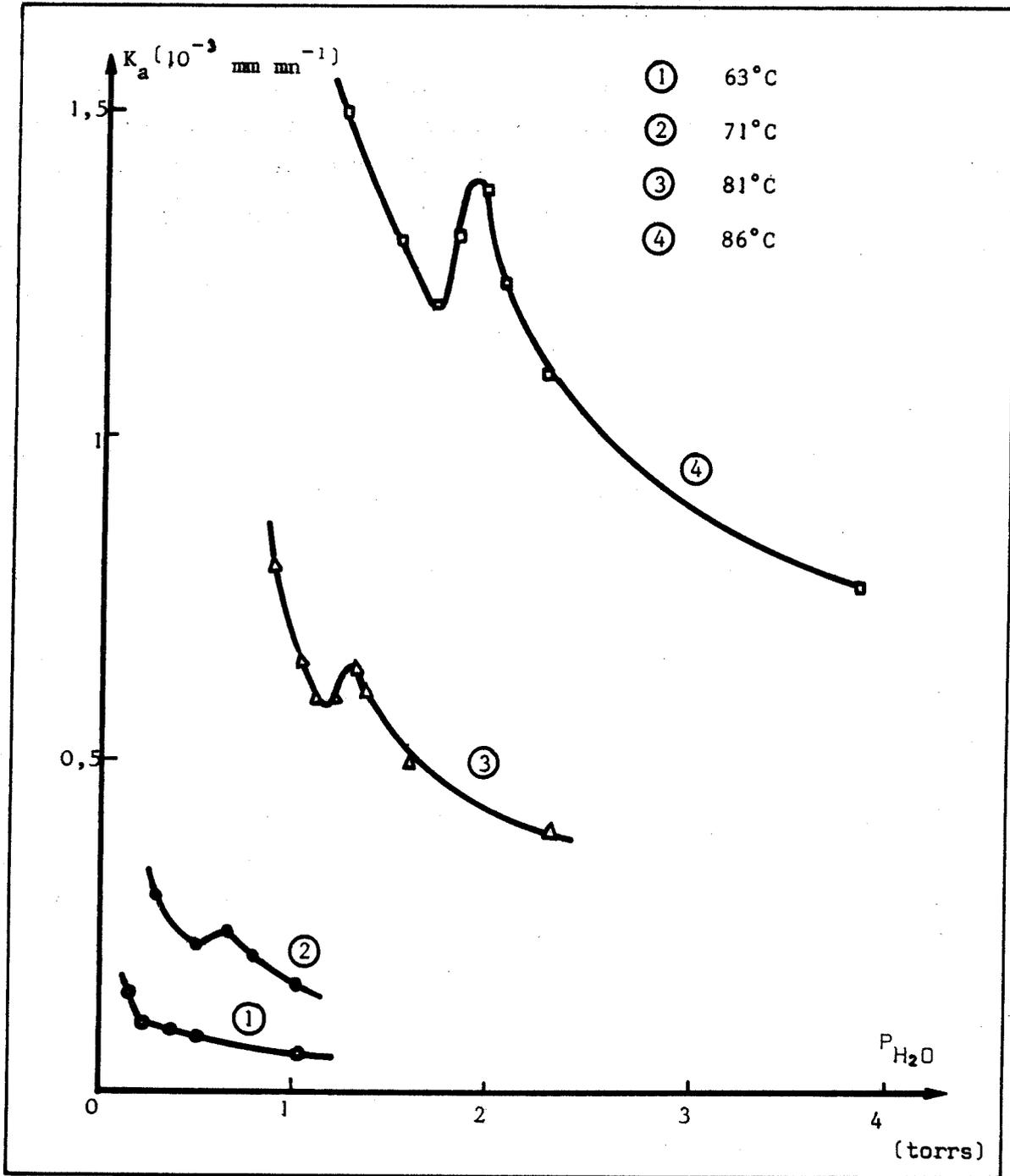


Fig. 8 - Courbes  $K_a (P_{H_2O})$  d'après (12)

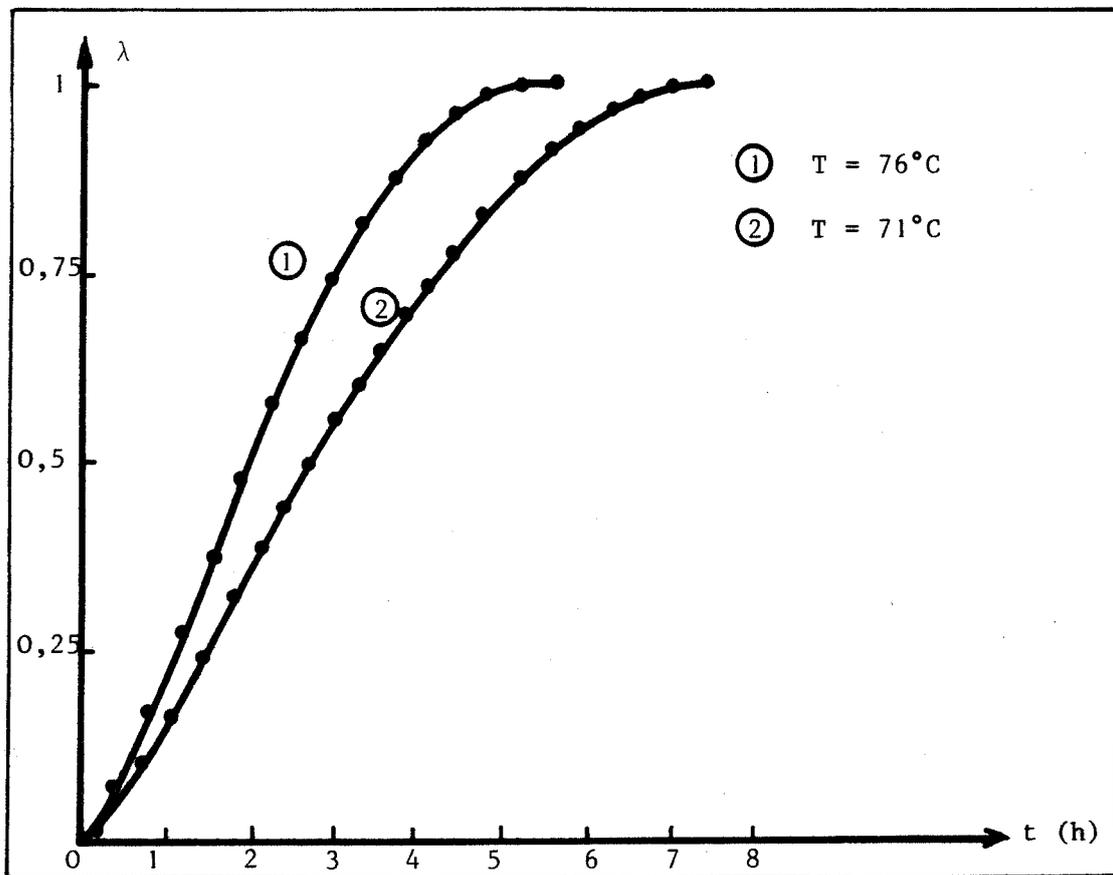


Fig. 9 - courbes  $\lambda(t)$  - Influence de la température

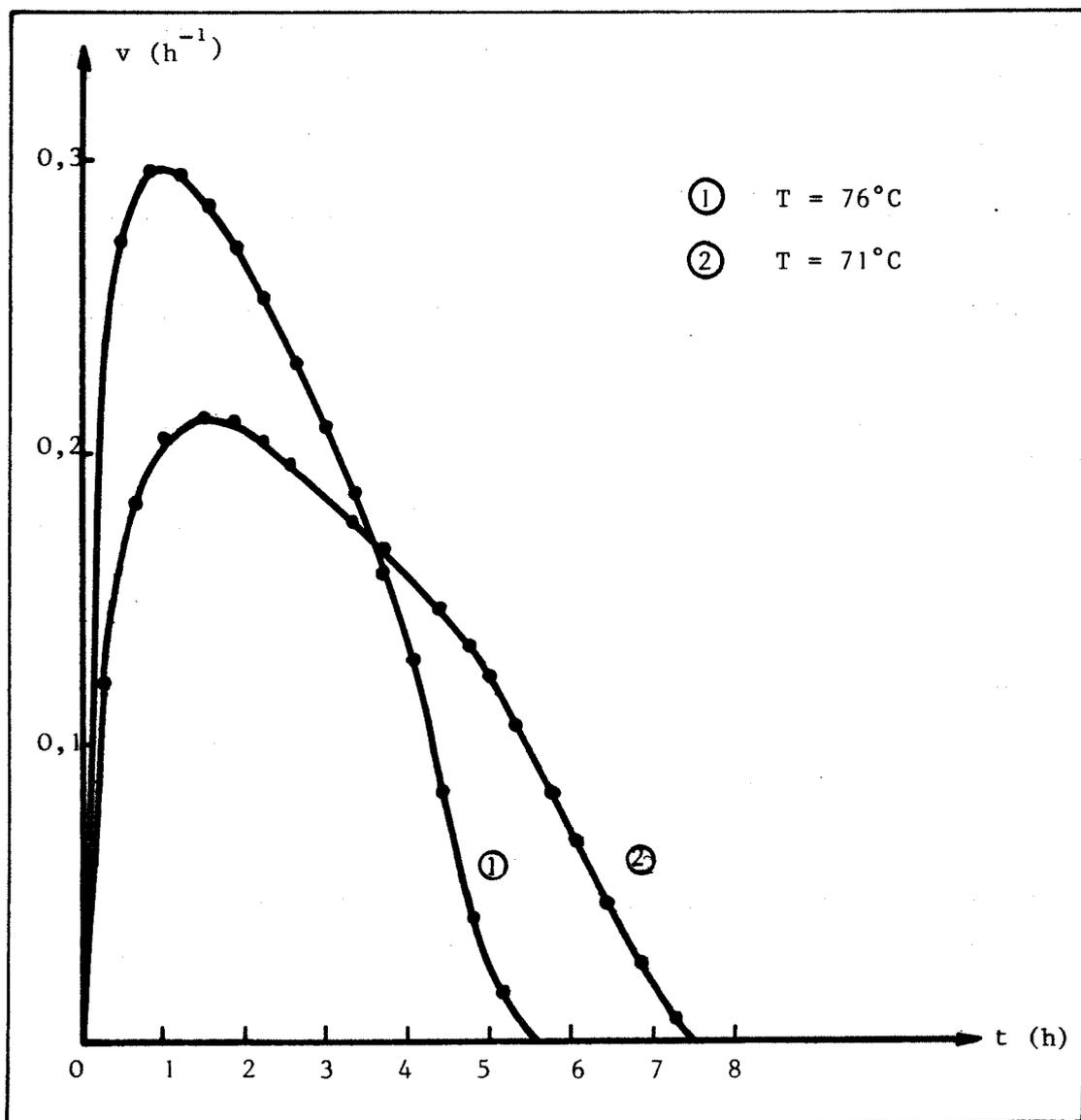


Fig. 10 Courbes  $v(t)$  - Influence de la température

Lors de nos expériences la valeur de  $n_0$  est 0,24 mole, celle de Q est 0,267 mole/min tandis que  $\frac{d\lambda}{dt}$  reste toujours inférieure à  $0,3 \text{ h}^{-1}$  (voir Fig. 10).

L'application numérique montre que  $y$  est inférieure à  $5.10^{-3}$  ce qui vérifie notre approximation.

## 2°) Influence de la masse initiale de produit

En faisant varier la masse initiale de produit nous étudions l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la déshydratation.

Les autres paramètres sont maintenus constants. Nous indiquons les valeurs choisies dans le tableau ci-dessous :

<i>Température du réacteur</i>	<i>Débit de fluidisation</i>	<i>Granulométrie</i>
76°C	0,30 mole/min ou 7,21/min (NTP)	160-200 $\mu$

La Fig. 11 montre les différentes courbes  $v(t)$  obtenues. Nous constatons que :

- la décroissance après le maximum est quasiment linéaire sur les courbes 1 et 2
- les courbes 4 et 5 présentent une variation de pente après le maximum
- la courbe 3 montre qu'il y a évolution continue entre les courbes des deux types précédents.

L'interprétation de ces résultats peut être la suivante :

Nous avons représenté sur la fig. 12 l'allure de la courbe  $k_a (P_{\text{H}_2\text{O}})$  obtenue par WATELLE-MARION et collaborateurs. Lors des expériences 1 et 2 la masse initiale de produit est faible. La pression de vapeur d'eau est toujours

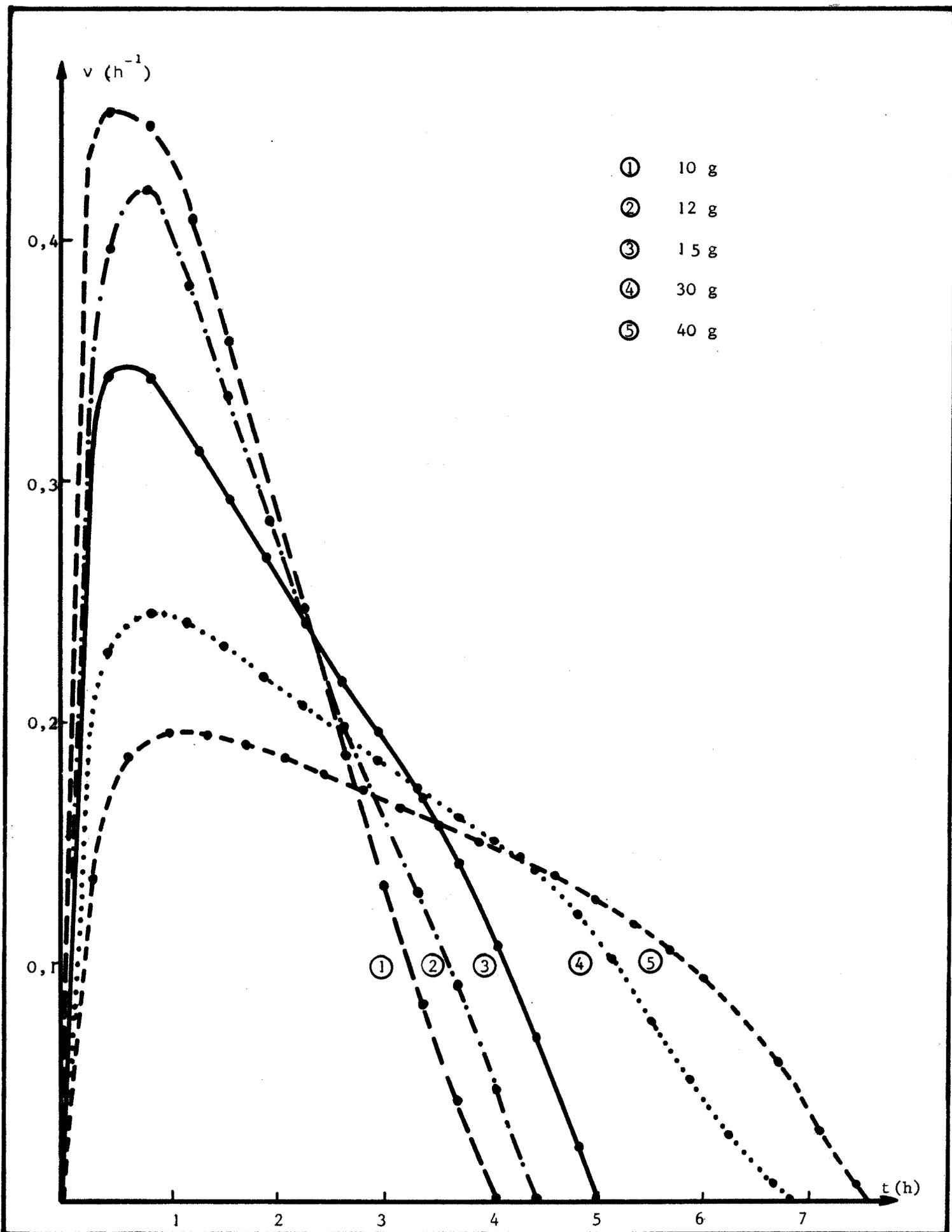


Fig. 11 - Courbe  $v(t)$  - Influence de la masse

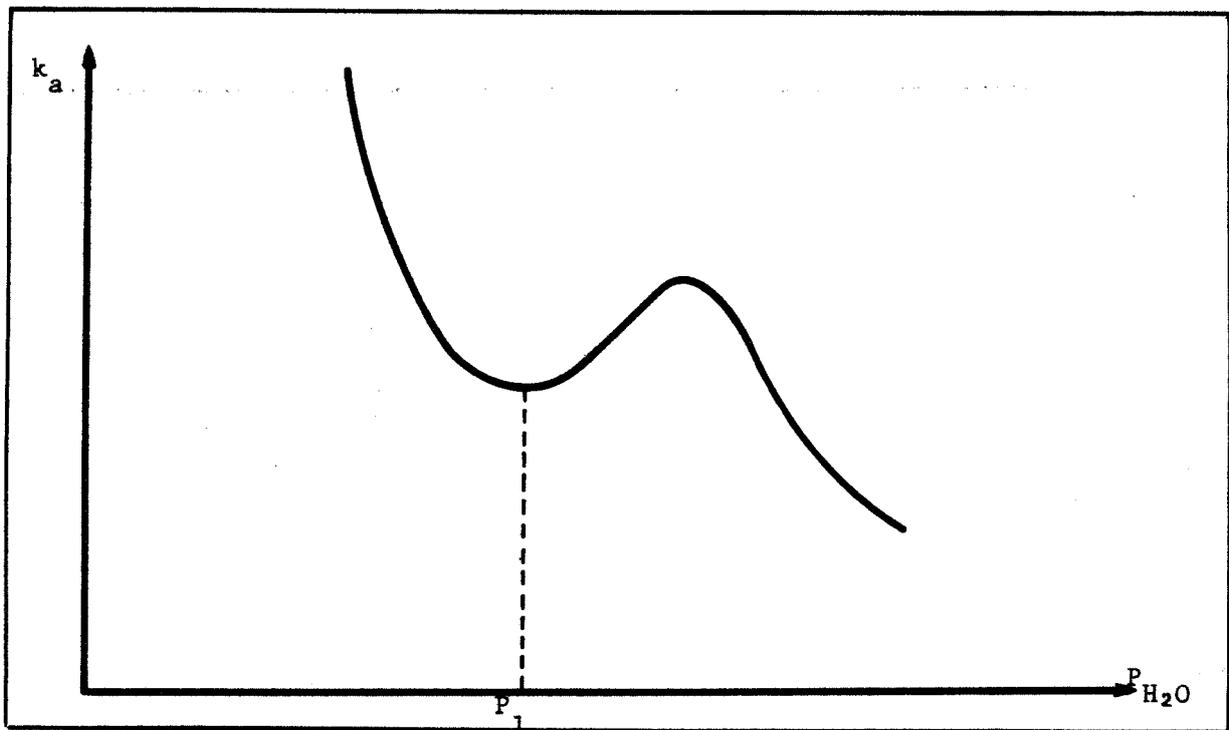


Fig. 12 - Allure de la courbe  $k_a (P_{H_2O})$  d'après (12)

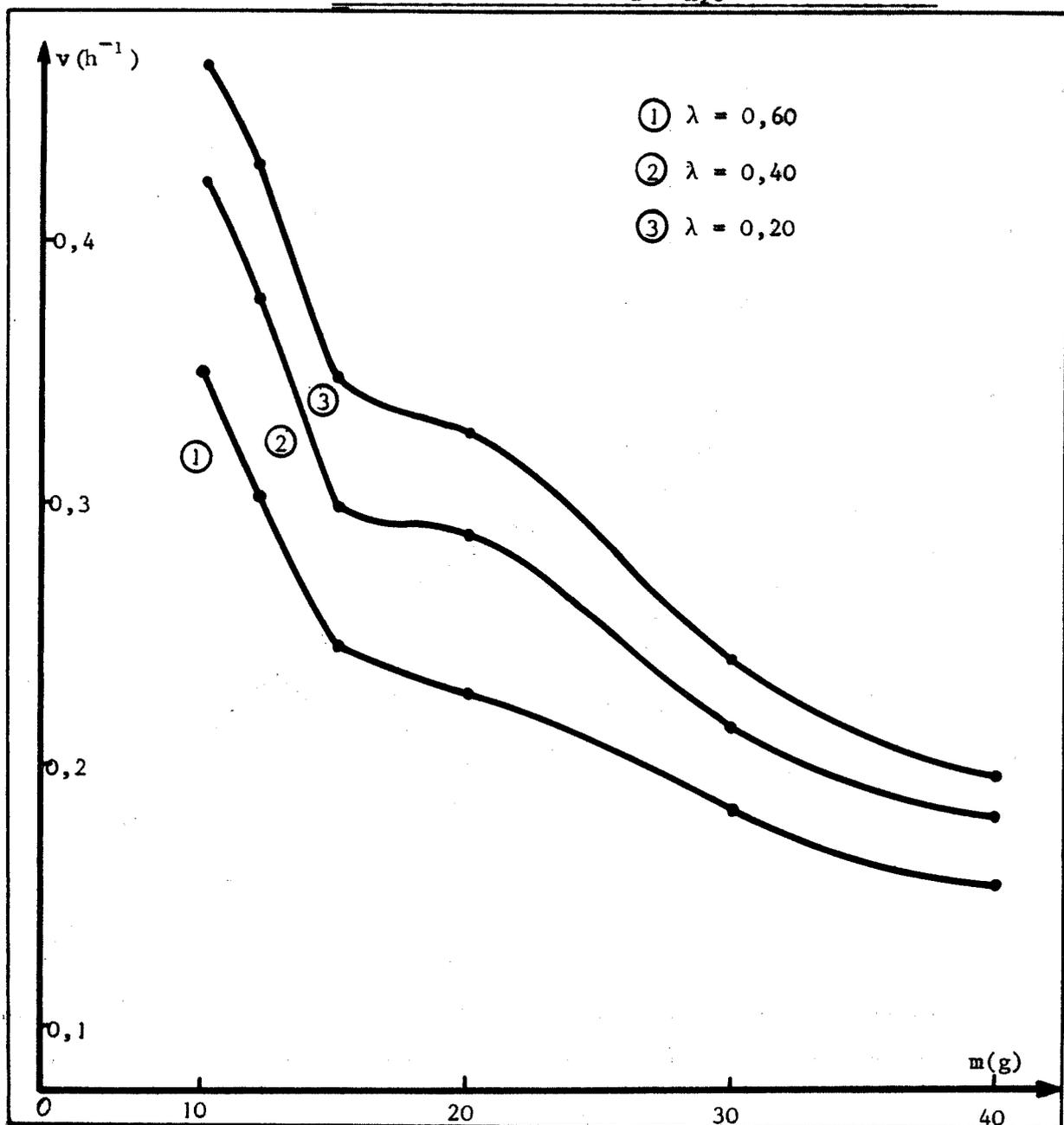


Fig. 13 - Courbes  $v (m)$

inférieure à la pression  $P_1$  notée sur la fig. 12. Dans ce domaine la courbe  $k_a (P_{H_2O})$  est monotone décroissante. Les courbes  $v(t)$  correspondantes ne présentent aucun accident.

Si nous augmentons la masse initiale, la pression maximum à l'intérieur du réacteur peut dépasser la valeur  $P_1$ . Dans ce domaine, la fonction  $k_a (P_{H_2O})$  possède un ou deux extremum. Ceci se traduit sur les courbes  $v(t)$  correspondantes par un changement de pente.

Sur la figure 13 nous avons tracé les fonctions  $v(m)$  pour divers degrés d'avancement de la réaction,  $m$  représente la masse initiale de sulfate de lithium hydraté placée dans le réacteur. Ces courbes possèdent un pseudopalier pour les masses comprises entre 15 et 20 grammes. Ces valeurs marquent la limite entre les deux types de courbes  $v(t)$  rencontrés précédemment.

La relation (III B-5) permet de calculer pour chaque expérience, la constante  $K$  qui relie le nombre d'impulsions à la fraction molaire de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à la sortie du réacteur.

$$K = \frac{Q}{n_0} \int_0^{t_f} N_{\text{corr}} dt$$

Les valeurs de  $K$  calculées par cette méthode sont en accord à 5 pour cent près avec celles obtenues directement à partir de la méthode d'étalonnage.

## CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible de suivre une réaction de déshydratation à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé. La variation de pression de vapeur d'eau au cours d'une expérience rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux.

Il est possible que l'accident obtenu dans certaines conditions sur les courbes  $v(t)$  soit une conséquence de l'effet "Smith Topley" observé par WATELLE-MARION et coll. Rien cependant ne nous a permis de justifier cette hypothèse.

Le régime pur de propagation d'interface est caractérisé par une relation linéaire entre la quantité  $1 - \sqrt[3]{1-\lambda}$  et le temps. Dans nos conditions la

valeur de  $k_a$  varie au cours d'une expérience. La courbe  $1 - \sqrt[3]{1-\lambda} = f(t)$  n'est pas une droite. En conséquence nous n'aurions pu mettre en évidence, avec l'appareillage dont nous disposons, ni la loi cinétique de la réaction, ni l'effet "Smith Topley". Pour interpréter nos expériences nous devons donc nécessairement utiliser les résultats issus de travaux effectués en présence d'une atmosphère gazeuse parfaitement définie.

Un bilan de matière sur le réacteur nous a permis de vérifier l'étalonnage du chromatographe.

CHAPITRE IV

DESHYDRATATION DU GYPSE

A - INTRODUCTION

Le gypse naturel est composé principalement de sulfate de calcium à deux molécules d'eau. La préparation du plâtre constitue la principale application industrielle de ce matériau. Il n'est donc pas étonnant que le gypse ait fait l'objet d'un nombre considérable de recherches. EDINGER (13) a résumé plusieurs centaines de publications concernant la déshydratation du gypse et les produits obtenus. Les résultats rassemblés sont souvent très divergents, néanmoins il semble que le sulfate de calcium se présente sous trois formes très distinctes :

- le gypse (naturel ou synthétique)

- le sulfate de calcium hémihydraté. Il entre pour une grande part dans la composition des plâtres. Suivant les conditions de déshydratation du gypse, il existe sous deux variétés différentes (14) (15) :

l'hémihydrate  $\alpha$  obtenu sous de très fortes pressions de vapeur d'eau en autoclave

l'hémihydrate  $\beta$  obtenu en présence de très faibles pressions de vapeur d'eau.

Selon GOTO et coll. (16) ces deux variétés ne diffèrent que par leurs propriétés physiques (solubilité, densité, déformation du réseau cristallin) mais ne constituent pas deux phases distinctes.

- L'anhydrite insoluble ou  $\beta$ . Elle est obtenue par déshydratation du gypse à plus hautes températures.

EIPELTAEUER (17) considère que l'anhydrite soluble généralement notée  $\text{CaSO}_4\gamma$  n'est qu'une forme déshydratée du sulfate de calcium hémihydraté. CANO et CHATELAIN (18) montrent que les diagrammes de rayons X ne varient pas avec la teneur en eau du sous hydrate. BALL et NORWOOD (19) ont montré que, suivant les conditions de température et de pression de vapeur d'eau, la déshydratation du gypse

conduit à la formation soit de l'hémihydrate soit de l'anhydrite. SOUSTELLE et coll. ont obtenu des résultats analogues (20). En outre, ils ont mis en évidence la nature divariante de l'équilibre entre le sulfate de calcium et la vapeur d'eau. Le nombre de mole d'eau par mole de solide peut varier jusqu'à 0,66. Ils considèrent que l'hémihydrate n'est qu'une solution particulière d'insertion d'eau dans le réseau cristallin du sulfate de calcium (21).

Ce chapitre se décompose en quatre parties principales. Il nous a semblé nécessaire, dans un premier paragraphe de préciser la composition du produit que nous utilisons. Nous présentons également les problèmes que pose la fluidisation des particules de gypse. Le traitement des fonctions  $N(t)$  est développé dans le deuxième paragraphe. Nous présentons ensuite une méthode permettant de tracer une isotherme d'équilibre entre le sulfate anhydre et la vapeur d'eau ainsi que les résultats obtenus pour une température de 91°C. Nous étudions dans le quatrième paragraphe l'influence de divers paramètres sur la décomposition du gypse.

## B - COMPOSITION ET FLUIDISATION DU GYPSE

### 1°) Composition du gypse et forme des particules

Pour cette étude nous avons utilisé un gypse naturel provenant des carrières de MAZAN. Ce gypse a la composition suivante :

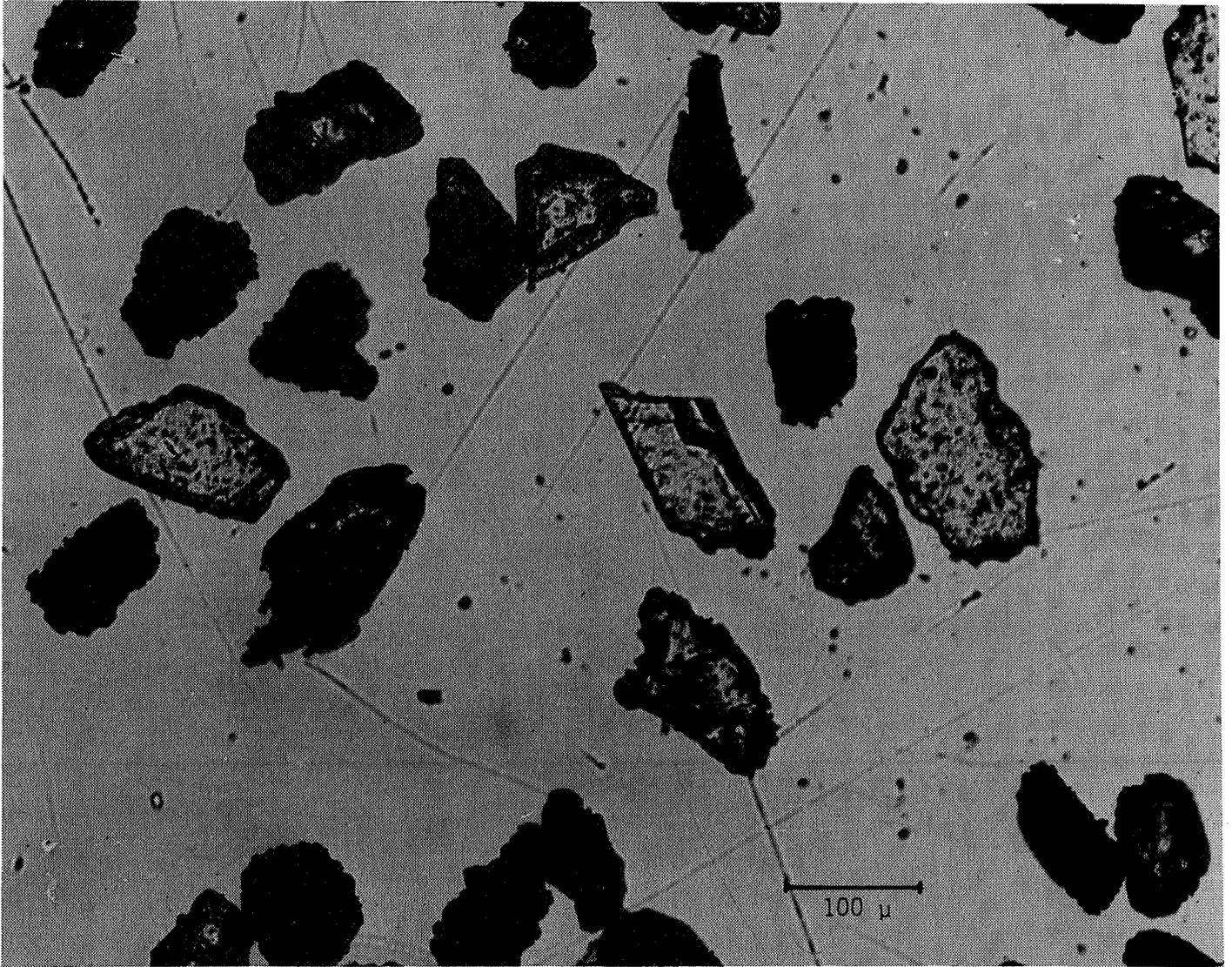
CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
32,2 %	44 %	19 %	2 %	1,6 %	1,2 %

En supposant que toute l'eau dosée provient du sulfate de calcium à deux molécules d'eau, nous pouvons calculer la masse M de ce produit dans 100 grammes de gypse.

$$M = 172 \times \frac{19}{36} = 90,8 \text{ grammes.}$$

Granulométrie en $\mu$	Vitesse minimale de fluidisation des lamelles de gypse en cm/s	Vitesse minimale de fluidisation de sphères de même densité en cm/s
63	2,05	0,40
80	2,54	0,60
100	3,44	1,01
125	4,02	1,62
160	5,00	2,58
200	7,15	4,03
250		

Tableau n° 1



Gypse de Mazan (granulométrie 63-80  $\mu$ )

Le gypse contient donc au minimum 9 % d'impuretés.

Le gypse a été broyé et tamisé. La photographie ci-contre montre les particules retenues entre les tamis de 63 et 80 $\mu$ .

Les corpuscules se présentent sous forme de fines lamelles transparentes dont la plus grande dimension peut atteindre 150 $\mu$ . La plus petite dimension, quant à elle, est toujours inférieure à la diagonale de la maille du tamis supérieur soit :  $\sqrt{2} \times 80\mu = 112\mu$ .

## 2°) Fluidisation du gypse

Nous avons déterminé expérimentalement la vitesse minimale de fluidisation de particules de gypse de granulométries différentes dans les conditions normales de température et de pression. Le gaz utilisé lors de ces expériences est de l'azote. Le tableau n° 1 rassemble les résultats expérimentaux et, pour comparaison, les vitesses minimales de fluidisation de particules sphériques calculées avec la relation de WEN. Il est possible d'expliquer la différence entre ces deux séries de valeurs.

La porosité d'une couche de gypse est d'environ 0,6. Les lamelles de gypse offrent donc une résistance au passage du gaz beaucoup plus faible que des billes dont l'empilement est compact (porosité  $\approx$  0,4). La perte de charge subie par le fluide à travers cette couche poreuse est très faible. Pour qu'elle devienne égale au poids du lit par unité de surface, le débit gazeux requis est très important.

Cependant, lorsque la couche est fluidisée, du fait des nombreux chocs entre particules, certaines d'entre elles pourront s'orienter perpendiculairement à l'écoulement gazeux. La vitesse du gaz peut alors être supérieure à la vitesse de ces particules en chute libre et ces dernières pourront être entraînées hors du réacteur.

Pour diminuer la vitesse minimale de fluidisation et ainsi limiter le phénomène d'entraînement nous avons dilué le gypse avec des billes de Pyrex. En améliorant la fluidisation de la couche solide nous rendons en outre le réacteur parfaitement isotherme.

Nous devons donc étudier l'influence de ce nouveau paramètre sur la déshydratation du gypse (Ch. IV - E-1).

## C - TRAITEMENT DES FONCTIONS N (t)

Nous relierons dans ce paragraphe la fonction N (t) au degré d'avancement de la réaction. Nous déterminerons de deux manières différentes le nombre de moles d'eau produites par la réaction pendant le temps dt.

### 1°) Bilan de matière sur la phase vapeur

Le résultat obtenu précédemment (Cf - Ch. III § B) reste valable. En utilisant les mêmes notations, et en remplaçant N par  $N_{\text{corr}}$  pour tenir compte de l'étalonnage, nous avons la relation :

$$\boxed{qdt = \frac{Q}{K} N_{\text{corr}} dt} \quad (\text{III C-1})$$

### 2°) Bilan de matière sur la phase solide

Dans les conditions de pression de vapeur d'eau et de température où nous travaillons, la déshydratation du gypse conduit à un sous hydrate de formule  $\langle \text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O} \rangle_{\gamma}$ . L'équilibre entre l'anhydrite  $\langle \text{CaSO}_4 \rangle_{\gamma}$  et la vapeur d'eau étant divariant, à une température donnée, la valeur de  $\epsilon$  dépend de la pression de vapeur d'eau en contact avec le solide.

Deux hypothèses sont nécessaires pour établir le bilan de matière sur la phase solide.

a - Le réacteur à lit fluidisé est parfaitement agité pour la phase vapeur. Nous pouvons écrire, qu'à chaque instant, la pression de vapeur d'eau en tout point de la couche fluidisée est égale à la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur. Par conséquent, la teneur en eau du sous hydrate formé à un **instant** donné est identique dans tout le réacteur.

Nous montrerons ultérieurement que cette hypothèse n'est pas vérifiée. Elle nous permet néanmoins de poursuivre les calculs et ainsi de montrer les différences qui existent entre la déshydratation :

- d'une part du sulfate de lithium à une molécule d'eau en un composé anhydre

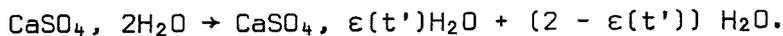
- d'autre part, du sulfate de calcium à deux molécules d'eau qui conduit, dans certaines conditions de pression et de température à la formation d'un hydrate intermédiaire.

b - A chaque instant, le produit formé est en équilibre thermodynamique avec la pression de vapeur d'eau régnant dans le réacteur. Celle-ci varie constamment au cours de la réaction. La valeur de  $\epsilon$  est donc une fonction du temps. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de WEISER et coll. (22) et de SOUSTELLE et coll. (20). Ces auteurs ont souligné le caractère immédiat et réversible de la rehydratation des produits de décomposition du gypse.

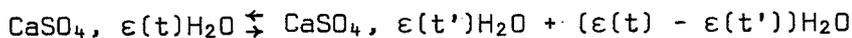
Considérons deux instants  $t$  et  $t'$  tels que  $t' = t + dt$

Nous devons écrire, à un instant  $t'$ , deux réactions simultanées :

- la déshydratation du gypse



- la transformation très rapide d'un hydrate antérieurement formé



Si  $n_0$  est le nombre de moles de gypse à l'instant initial de la réaction, en prenant la définition classique du degré d'avancement  $\lambda$ , le nombre de moles de gypse présentes dans le réacteur à l'instant  $t'$  est donné par l'expression

$$n_0 [1 - \lambda(t')]$$

Au même instant le nombre de moles d'hydrates  $\text{CaSO}_4, \epsilon(t')\text{H}_2\text{O}$  est  $n_0 \lambda(t')$

Ecrivons les expressions du nombre de moles d'eau liées au solide aux instants  $t$  et  $t'$

$$\text{Instant } t : 2n_0 [1 - \lambda(t)] + n_0 \lambda(t) \epsilon(t)$$

$$\text{Instant } t' : 2n_0 [1 - \lambda(t')] + n_0 \lambda(t') \epsilon(t')$$

La différence entre ces deux quantités représente la valeur de  $qdt$

$$qdt = 2n_0 [\lambda(t') - \lambda(t)] + n_0 [\lambda(t) \varepsilon(t) - \lambda(t') \varepsilon(t')]$$

$$\text{Or } \lambda(t') = \lambda(t) + d\lambda$$

$$\varepsilon(t') = \varepsilon(t) + d\varepsilon$$

$$\text{donc } qdt = 2n_0 d\lambda - n_0 [\lambda(t) dt + \varepsilon(t) d\lambda + d\lambda d\varepsilon]$$

Nous négligeons le dernier terme du 2ème ordre de cette égalité :

$$qdt \approx 2n_0 d\lambda - n_0 d(\lambda\varepsilon)$$

$$\text{soit } \boxed{qdt \approx n_0 d [(2 - \varepsilon(t)) \lambda(t)]} \quad (\text{IV C-2})$$

En comparant les relations (C1) et (C2) nous obtenons :

$$n_0 d [(2 - \varepsilon(t)) \lambda(t)] = \frac{Q}{K} N_{\text{corr}} dt.$$

Le débit de fluidisation ne variant pas,  $Q$  et  $K$  sont constants.

En intégrant cette expression entre l'instant initial ( $t = 0$ ) où le degré d'avancement est nul, et un instant quelconque  $t$ , nous avons :

$$(2 - \varepsilon(t)) \lambda(t) = \frac{Q}{Kn_0} \int_0^t N_{\text{corr}} dt$$

$$\text{soit } \boxed{\lambda(t) = \frac{Q}{Kn_0} \frac{\int_0^t N dt}{2 - \varepsilon(t)}}$$

Les calculs que nous venons de développer s'appuient sur l'hypothèse du réacteur parfaitement agité pour la phase fluide. En fait l'écoulement gazeux dans un réacteur à lit fluidisé peut être décrit par un modèle intermédiaire entre l'écoulement parfaitement agité et l'écoulement piston (le diamètre des bulles de gaz qui traversent le lit devient égal au diamètre du réacteur). Ce modèle conduirait à des calculs très complexes et également inexploitable du fait de la variation dans le temps de la pression de vapeur d'eau en contact avec le solide.

L'expression du degré d'avancement fait intervenir la fonction  $\epsilon(t)$ . Il sera donc nécessaire pour comprendre les phénomènes observés de connaître la composition du sous hydrate formé à chaque instant dans le réacteur.

## D - ISOTHERME

L'étalonnage du chromatographe permet de déterminer, à chaque instant, la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur. Pour connaître la fonction  $\epsilon(t)$ , il est nécessaire de tracer une isotherme de déshydratation.

### 1°) Rappels bibliographiques

LEBAILLY (23) a étudié la déshydratation du gypse à une température constante (80°C) et sous pressions contrôlées de vapeur d'eau. Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures ou égales à 3 torrs le composé final obtenu correspond à la forme "hémihydrate" de formule  $\text{CaSO}_4, 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Pour des pressions inférieures à 3 torrs, la valeur de  $\epsilon$  varie de 0,068 à 0,182.

GUILHOT (24) a effectué les mêmes expériences à une température légèrement supérieure (85°C). Au dessus de 25 torrs la valeur de  $\epsilon$  varie peu au delà de 0,5. Entre 5 et 15 torrs, elle se situe autour de 0,1.

Les différences entre la température de déshydratation et la nature du produit initial expliquent le mauvais accord entre les résultats. Cependant l'allure des isothermes obtenues est identique : un pseudopalier pour les pressions de vapeur d'eau élevées suivi d'une variation brusque de  $\epsilon$  pour une faible diminution de la pression et d'un autre pseudopalier. Dans ce qui suit nous ferons l'hypothèse que l'isotherme de déshydratation a la même allure que celle que nous venons de décrire.

## 2°) Etude expérimentale

L'appareillage décrit dans le deuxième chapitre permet de déterminer, pour une température donnée, sous quelles pressions de vapeur d'eau la forme "hémihydratée" n'est plus stabilisée. Le système de pièges est alors mis hors circuit. La vapeur d'eau produite par la déshydratation du gypse s'accumule dans l'installation.

Considérons deux isothermes (fig. 14), l'une tracée à la température  $T^I$  l'autre à la température  $T^{II}$  avec  $T^I > T^{II}$ . Nous affecterons de l'indice supérieur I ou II les grandeurs respectivement relatives aux températures  $T^I$  et  $T^{II}$ . L'indice inférieur 1, 2 ou 3 représentera le numéro de l'expérience.

Une masse  $m_1$  de gypse est tout d'abord déshydratée à la température  $T^I$ . La circulation du gaz assure le mélange de la vapeur d'eau avec l'hélium de fluidisation. Nous admettrons qu'après la fin de la déshydratation, il s'établit un régime stationnaire tel que la composition du mélange gazeux soit identique en tout point de l'installation et constante dans le temps.

Nous avons vérifié que la pression totale dans le réacteur ne varie pas au cours du temps. En conséquence, le produit de formule  $\text{CaSO}_4, \epsilon_1^I \text{H}_2\text{O}$  est en équilibre thermodynamique avec la pression de vapeur d'eau  $p_1^I$  qui règne dans le réacteur. Le point représentatif du système solide vapeur d'eau est  $A^I$ .

Nous abaissons ensuite la température du réacteur jusqu'à la valeur  $T^{II}$ . L'expérience montre que le produit se réhydrate et qu'après un régime transitoire assez court, il est à nouveau en équilibre thermodynamique avec une pression de vapeur d'eau  $p_1^{II}$ , différente de  $p_1^I$  et telle que  $p_1^{II} < p_1^I$ . Sa formule est alors  $\text{CaSO}_4, \epsilon_1^{II} \text{H}_2\text{O}$ . Le point représentatif du système est  $A^{II}$ .

En analysant le mélange gazeux dans les deux stades de l'expérience, on peut calculer la valeur de l'expression  $\epsilon_1^{II} - \epsilon_1^I$ .

La déshydratation d'une masse  $m_2$  de gypse inférieure à  $m_1$ , à la température  $T^I$  conduit à la formation d'un produit de formule  $\text{CaSO}_4, \epsilon_2^I \text{H}_2\text{O}$  en équilibre avec la pression  $p_2^I$ . Le point représentatif du système est  $B^I$ . Lorsque la

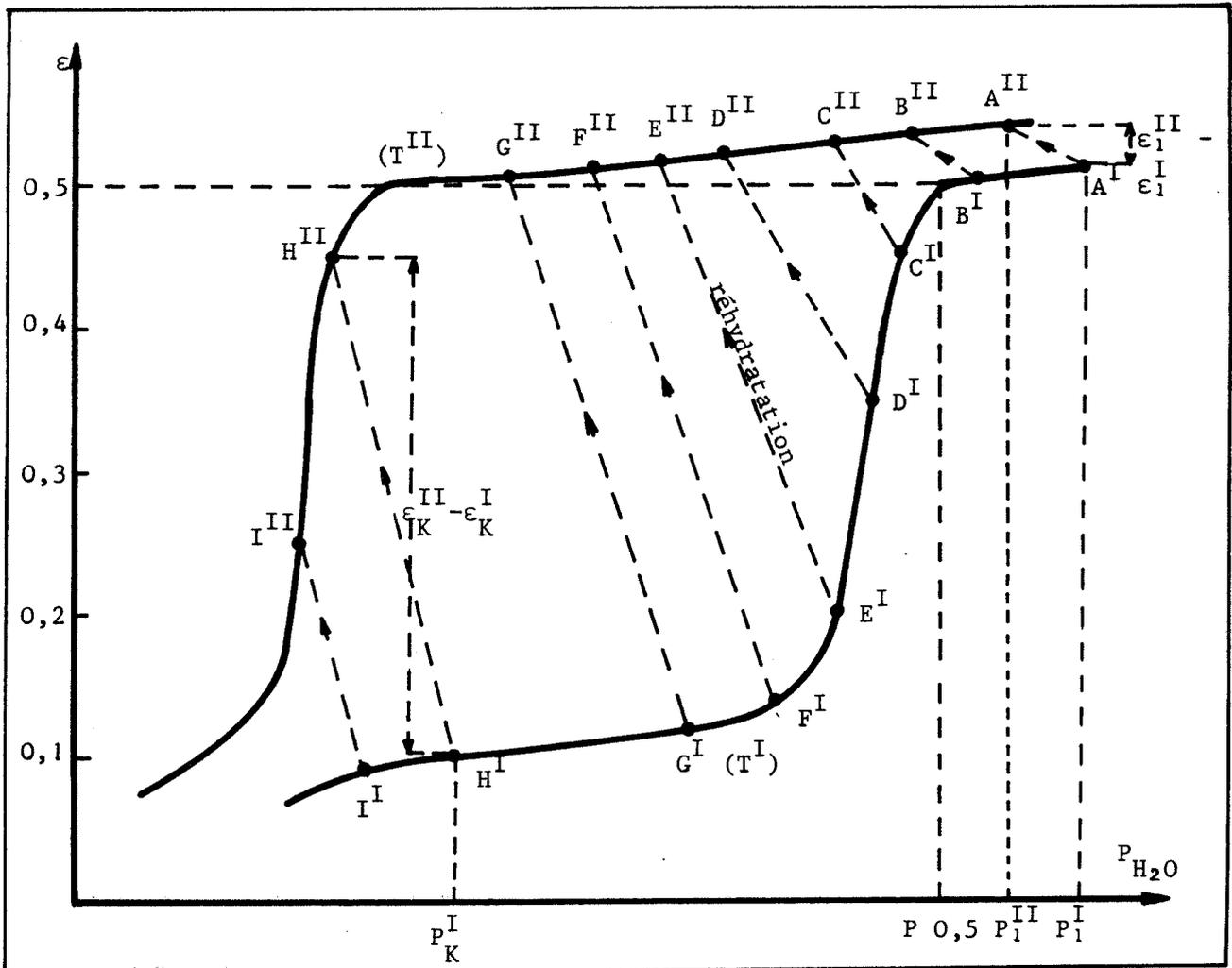


Fig. 14 - Isothermes de déshydratation

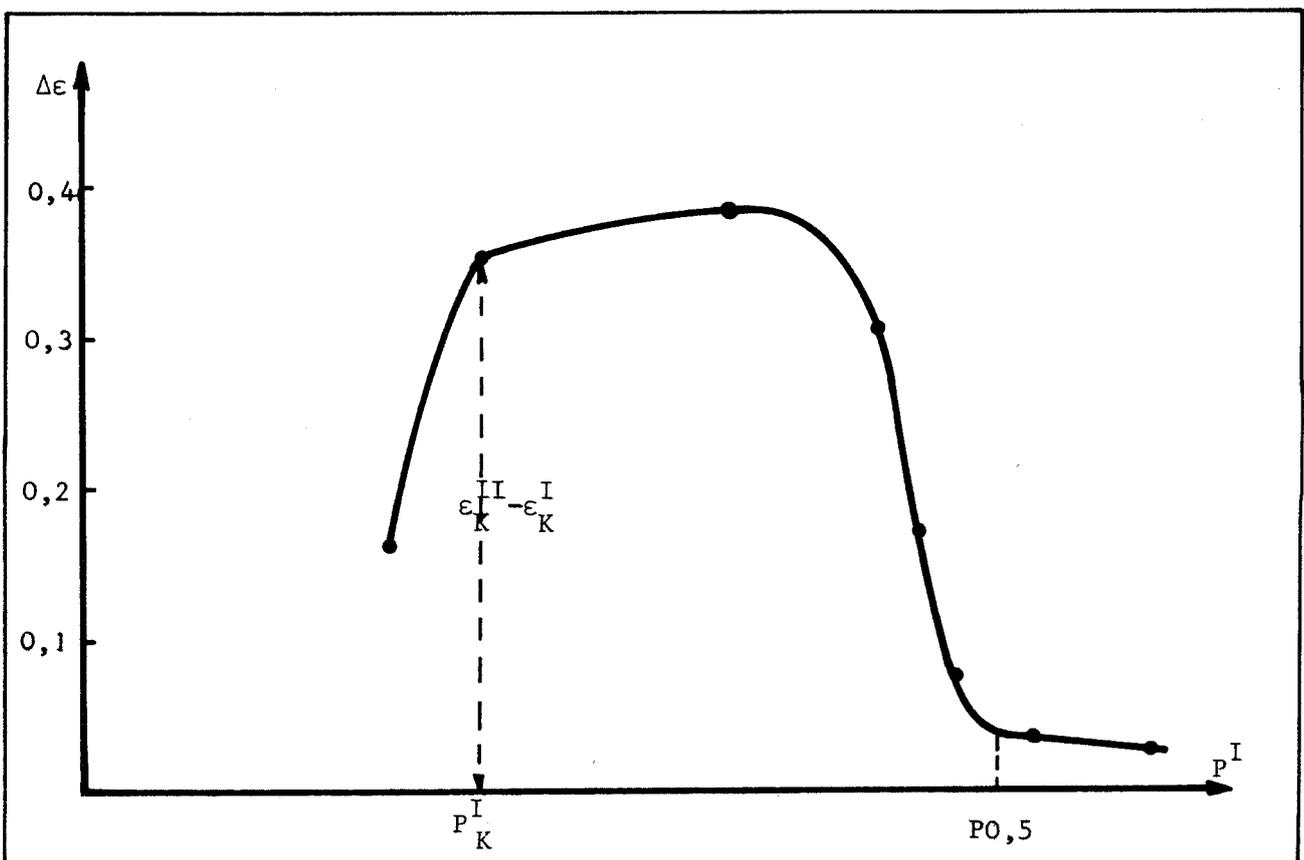


Fig. 15 - Courbe théorique  $\Delta\epsilon = f(P^I)$

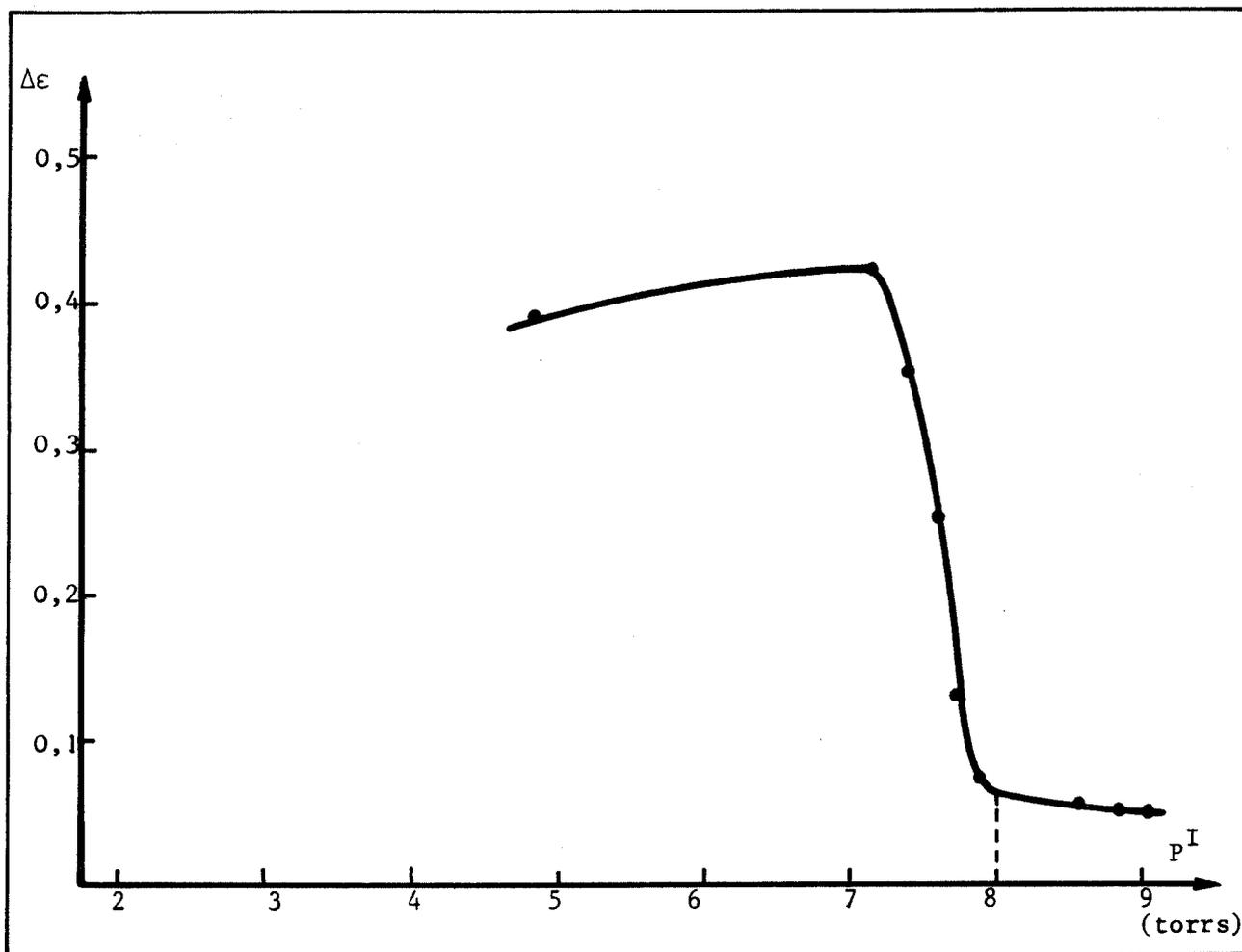


Fig. 16 - Courbe expérimentale  $\Delta\epsilon = f(P^I)$

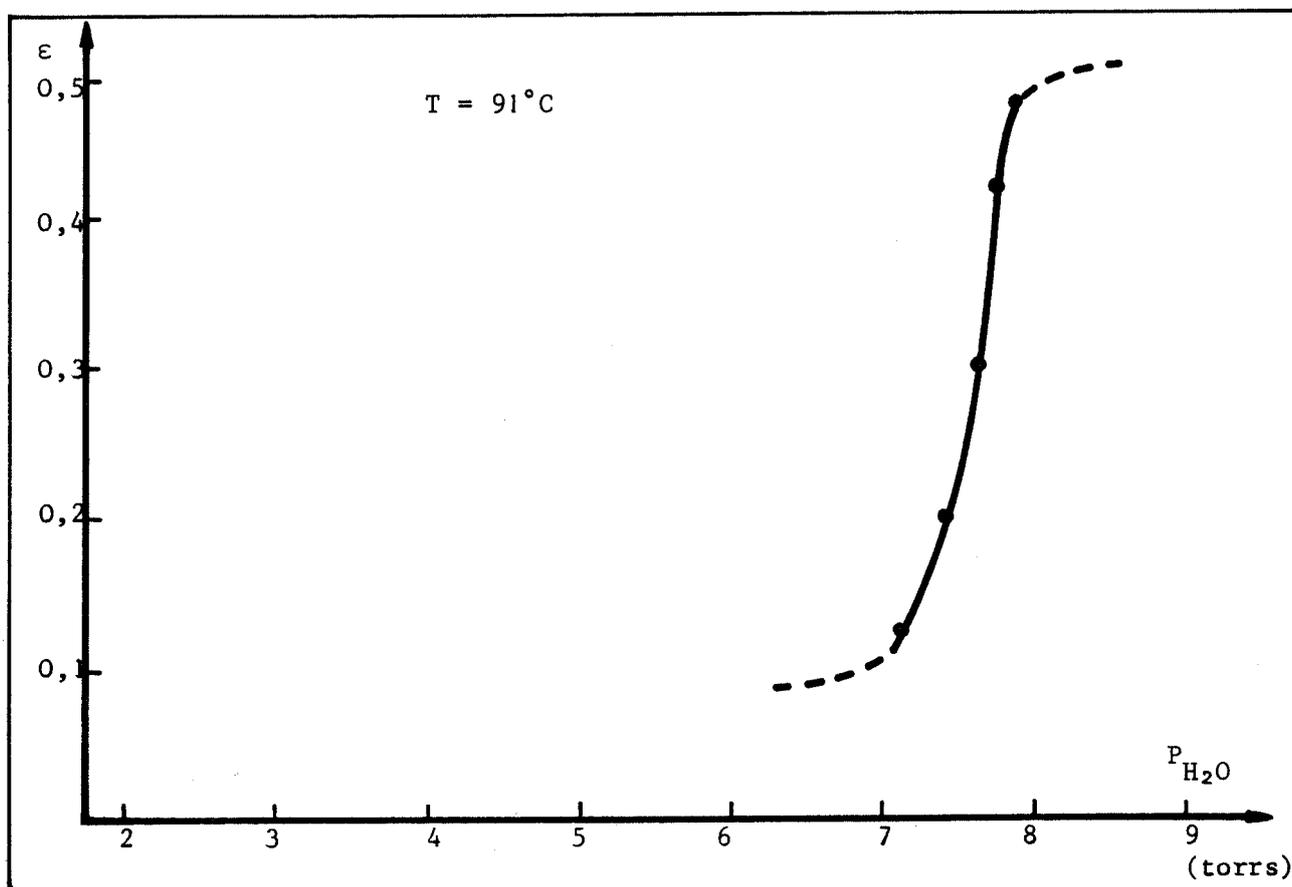


Fig. 17 - Isotherme :  $\epsilon = f(P_{H_2O})$

température est  $T^{II}$  la formule du produit obtenu est  $\text{CaSO}_4, \epsilon_2^{II} \text{H}_2\text{O}$ , la pression dans le réacteur est  $p_2^{II}$ .

On peut montrer que :

$$p_2^I < p_1^I \quad \text{et} \quad p_2^{II} < p_1^{II} \quad \text{si} \quad m_2 < m_1.$$

Ceci nous permet de placer sans ambiguïté les points  $B^I$  et  $B^{II}$  par rapport aux points  $A^I$  et  $A^{II}$ . Pour balayer un large domaine de pression de vapeur d'eau, il est donc nécessaire de faire varier la masse de gypse dans le réacteur. Nous obtenons ainsi par des expériences successives les couples de points  $C^I$  et  $C^{II}$ ,  $D^I$  et  $D^{II}$ , etc...

A partir de la fig. 14, nous pouvons tracer les variations théoriques de l'expression  $\Delta\epsilon = \epsilon_K^{II} - \epsilon_K^I$  en fonction de la pression  $p_K^I$  dans le réacteur à la température  $T^I$  (fig. 15).

Soit  $p_{0,5}$  la pression de vapeur d'eau qui stabilise la forme "hémihydratée" à la température  $T^I$ . Nous constatons que  $\Delta\epsilon$  doit varier brusquement autour de cette valeur. La figure 16 montre les résultats que nous avons obtenus lorsque la température  $T^I$  est  $91^\circ\text{C}$ , la température  $T^{II}$  :  $21^\circ\text{C}$ . La courbe expérimentale a la même allure que celle obtenue à partir des deux isothermes tracées arbitrairement.

L'isotherme obtenue a donc la même allure que celles tracées par LEBAILLY (23) et GUILHOT (24). La valeur de  $\Delta\epsilon$  décroît brusquement lorsque  $p^I$  est comprise entre 7 et 8 torrs. La pression de vapeur d'eau  $p^{II}$  correspondante, lorsque la température du réacteur est abaissée à  $21^\circ\text{C}$ , est comprise entre 5,5 et 7 torrs. Nous admettons que, à cette température et pour cette faible variation de pression, la composition du sulfate de calcium est pratiquement constante. Nous pourrions donc tracer, sans erreurs notables, à partir de la courbe expérimentale  $\Delta\epsilon = f(p^I)$ , la courbe  $\epsilon = f(P_{\text{H}_2\text{O}})$  pour  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  comprise entre 7 et 8 torrs. Nous l'avons représentée sur la figure 17.

Notons pour conclure que nos résultats sont très différents de ceux obtenus par LEBAILLY et GUILHOT, ce qui tendrait à prouver, s'il en était encore besoin, que la nature et la pureté d'un produit ont une influence considérable sur ses propriétés thermodynamiques.

## E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce paragraphe, nous étudions les différents paramètres susceptibles d'influer sur la déshydratation du gypse.

- dilution par des billes de Pyrex
- température du réacteur
- débit de fluidisation
- masse initiale de gypse
- granulométrie du gypse.

Au cours de ces expériences le gaz de fluidisation est purifié avant d'être recyclé. La pression statique d'hélium dans le réacteur a été maintenue constante.

### 1°) Influence de la dilution

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs données aux autres paramètres.

température du réacteur	masse de gypse	débit de fluidisation	granulométrie
91°C	30 grammes	621/min NTP ou 0,26mole/ min	63-80μ

Nous avons effectué deux expériences :

- dans l'expérience 1 le réacteur ne contient que du gypse
- dans l'expérience 2 la même quantité de gypse est diluée avec 15 grammes de bille de pyrex dont le diamètre est compris entre 80 et 100μ (granulométrie voisine de celle du gypse). Les courbes 1 et 2 (fig. 18a) montrent que :
  - A un instant donné les pressions de vapeur d'eau à la sortie du réacteur sont identiques
  - Les durées de déshydratation totale sont égales.

Une faible dilution n'influe donc pas sur la déshydratation du gypse. LAMBERT (3) a obtenu un résultat identique lors de l'étude dans un réacteur à lit fluidisé de la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium.

A partir de ces résultats nous pouvons montrer que le réacteur à lit fluidisé n'est pas parfaitement agité pour la phase fluide.

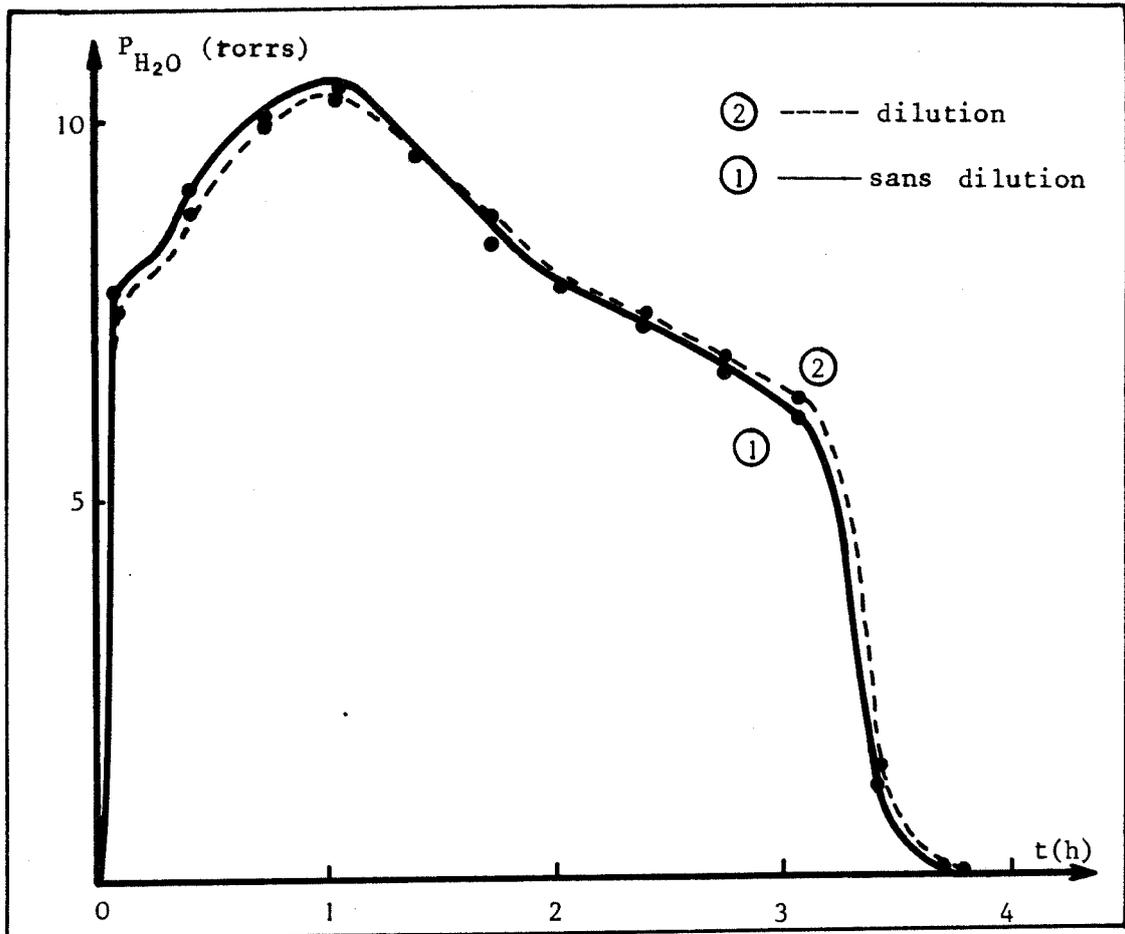


Fig. 18a - Influence de la dilution

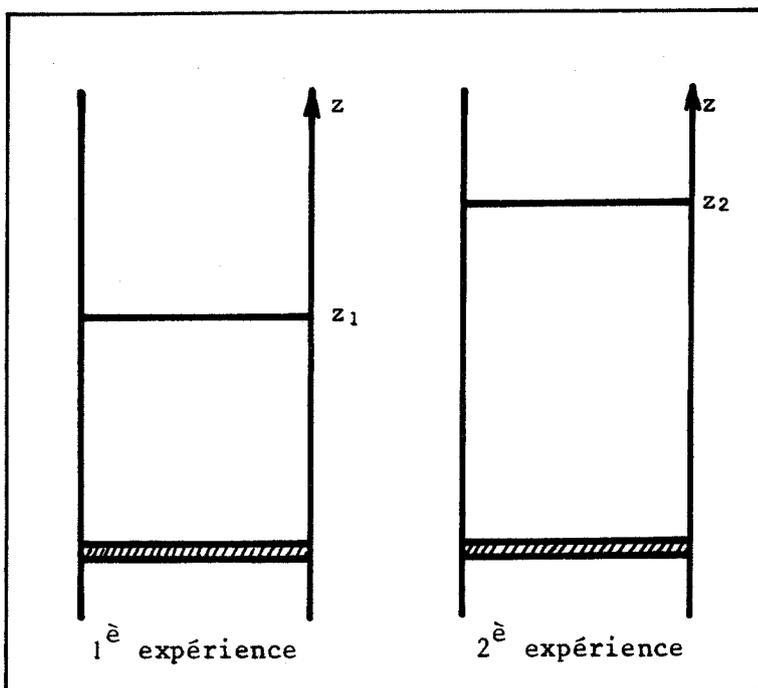


Fig. 18b

Les deux expériences sont schématisées sur la figure 18b.

Nous notons  $P_1(z)$  la pression de vapeur d'eau à la cote  $z$  à l'intérieur du solide, à un instant donné lors de la première expérience.  $P_2(z)$  désigne la même quantité au même instant lors de la deuxième expérience.

L'égalité des pressions de vapeur d'eau à la sortie du réacteur se traduit par la relation :  $P_1(z_1) = P_2(z_2)$  (a)

Les durées de déshydratation totale sont égales. A un instant donné, les quantités de vapeur d'eau émanant du réacteur sont identiques. Nous pouvons donc écrire :

$$S \int_0^{z_1} P_1(z) dz = S \int_0^{z_2} P_2(z) dz \quad (b)$$

$S$  représente la section du réacteur.

Les conditions (a) et (b) réunies montrent que le réacteur ne peut pas être parfaitement agité pour la phase fluide. Cette hypothèse se traduirait par :

$$P_1(z) = P_2(z) = P_0$$

Cette relation est incompatible avec la condition (b).

Nous pouvons montrer également que le gradient de pression n'est pas constant.

Nous ne chercherons pas à donner une expression analytique à ce gradient d'autant que la présence de bulles de gaz complique singulièrement le problème.

Nous présentons les résultats expérimentaux sous la forme des courbes pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur en fonction du temps.

## 2°) Influence de la température

Les valeurs données aux autres paramètres sont les suivantes :

<i>masse de gypse</i>	<i>débit de fluidisation</i>	<i>granulométrie</i>	<i>dilution</i>
40 grammes	6,2 l/min ou 0,26mole/ TNP min	63-80 $\mu$	10 grammes de billes de Pyrex

Les courbes  $P_{H_2O} = f(t)$  obtenues pour diverses températures du réacteur sont représentées sur la fig. 19.

Nous constatons que les courbes possèdent deux accidents :

- l'un est situé avant le maximum de la courbe. Au début de la réaction, nous ne possédons pas assez de points expérimentaux pour tracer la courbe avec précision. L'accident est cependant très marqué lorsque la température est 87°C mais il disparaît lorsque la réaction est beaucoup plus rapide.

- l'autre est situé après le maximum de la courbe.

Pour une température donnée, les deux accidents possèdent approximativement la même ordonnée. Cette ordonnée augmente avec la température.

## 3°) Influence du débit de fluidisation

La température du réacteur a été fixée à 91°C. Nous avons fluidisé, sans les diluer par des billes de Pyrex, 30 grammes de particules de gypse de granulométrie comprise entre 20 et 63 microns par trois débits gazeux différents : 0,15 - 0,24 - 0,26 mole He/min. Lors des deux dernières expériences, l'entraînement des particules n'est pas négligeable.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la fig. 20.

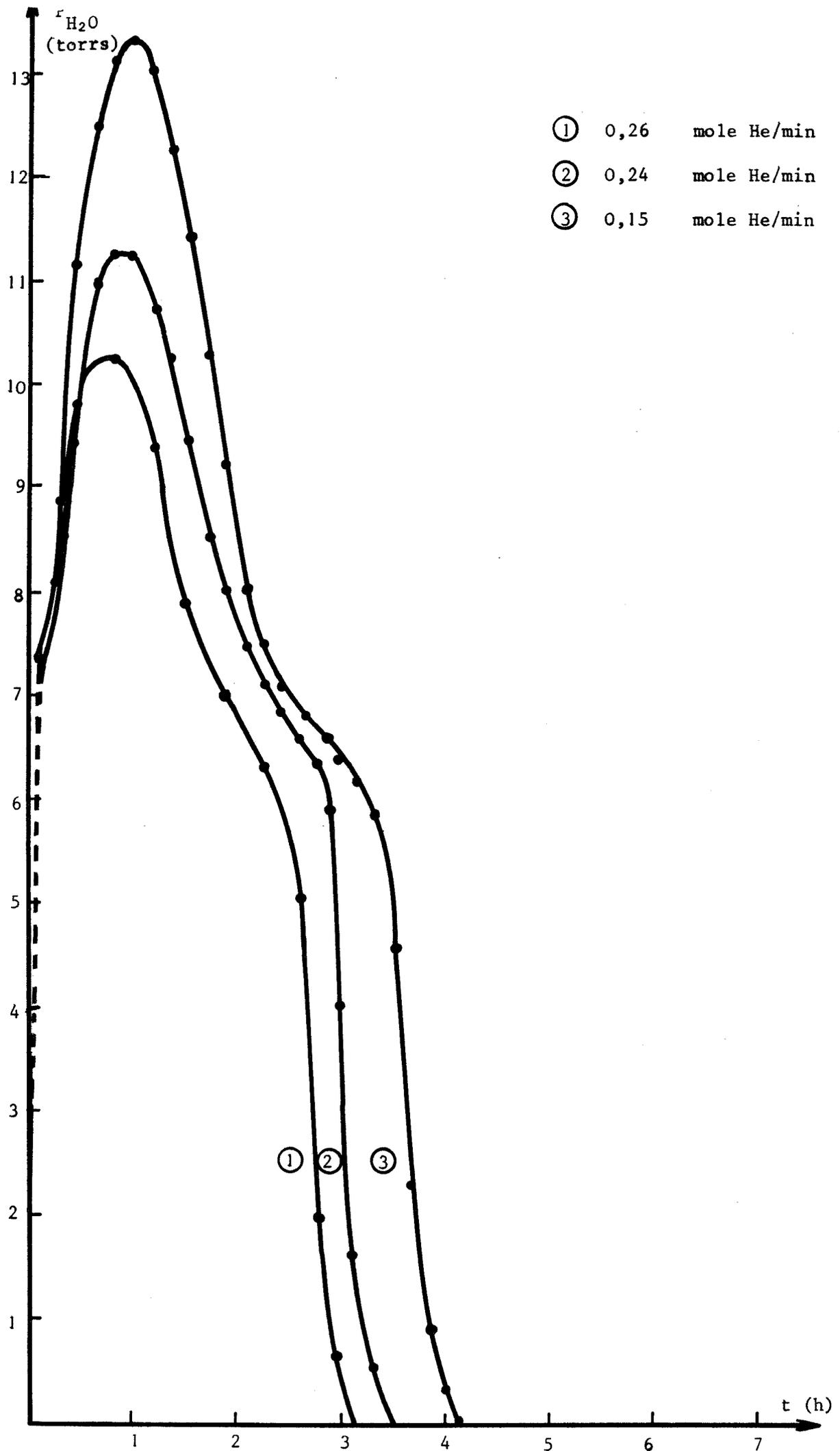


Fig. 20 - Influence du débit

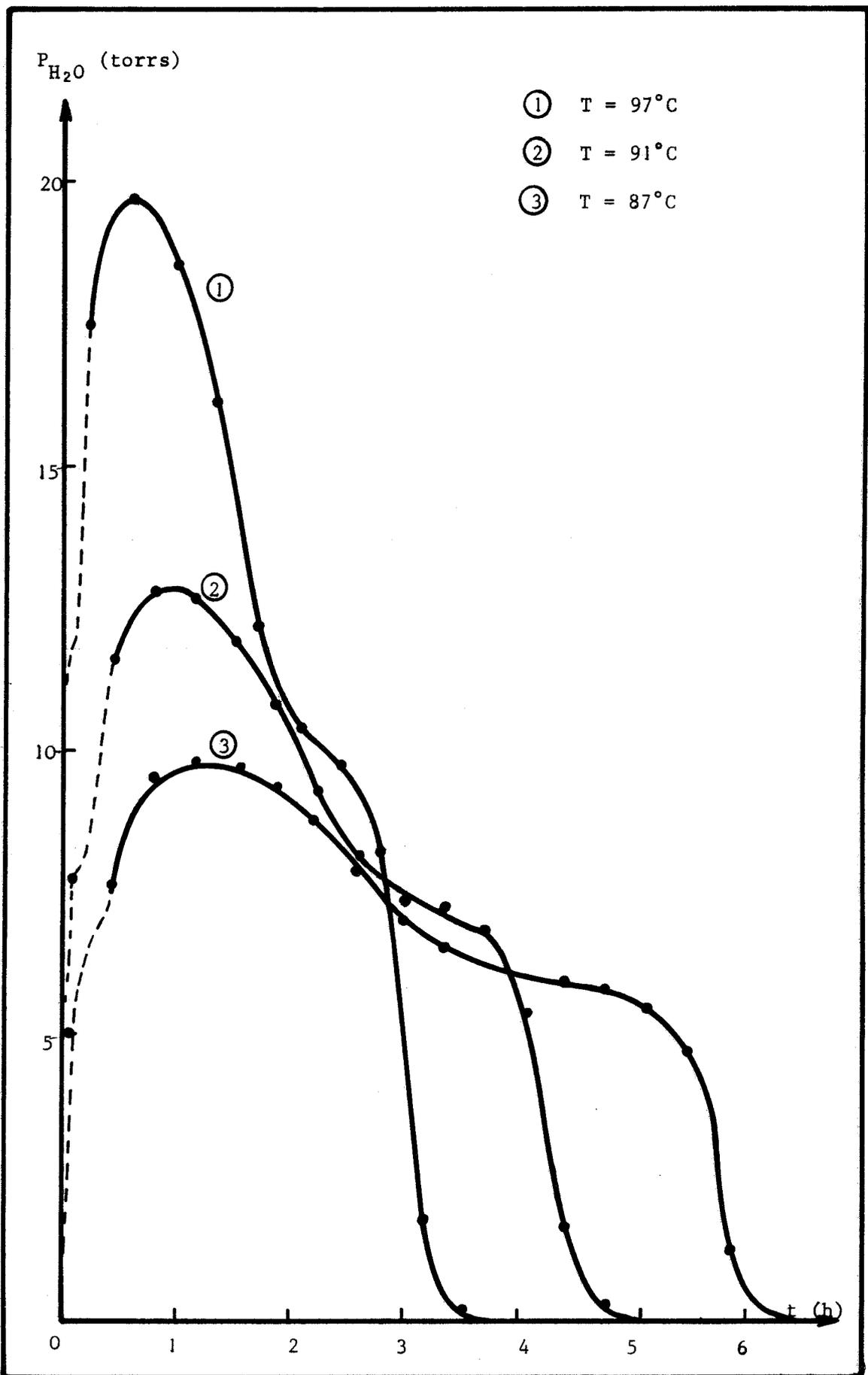


Fig. 19 - Influence de la température

Chaque courbe possède deux accidents qui sont situés à la même ordonnée quel que soit le débit.

La pression de vapeur d'eau diminue avec une augmentation du débit. Nous retrouvons expérimentalement un résultat prévu dans un chapitre précédent (cf - Ch. III - C-1).

#### 4°) Influence de la masse initiale de produit

Nous avons indiqué dans le tableau ci-dessous les valeurs données aux paramètres maintenus constants.

<i>température du réacteur</i>	<i>débit de fluidisation</i>	<i>granulométrie</i>
91°C	6,2 l/min ou 0,26 mole he/min	63-80 $\mu$

Lors de ces expériences nous avons dilué le gypse avec des billes de Pyrex de granulométrie 80-100  $\mu$  de telle sorte que la masse totale de solide dans le réacteur soit 45 grammes.

La fig. 21 montre les variations de la pression de vapeur d'eau au cours du temps. Bien qu'il y ait une évolution continue dans l'allure des courbes, nous classerons celles-ci en 3 groupes :

- les courbes 1 et 2 (masses 5 et 10 g) ne possèdent aucun accident.
- les courbes 5 et 6 (masses 30 et 40 g) présentent une allure analogue à celle que nous avons déjà rencontrée.
- les courbes 3 et 4 montrent l'évolution continue entre les deux types précédents.

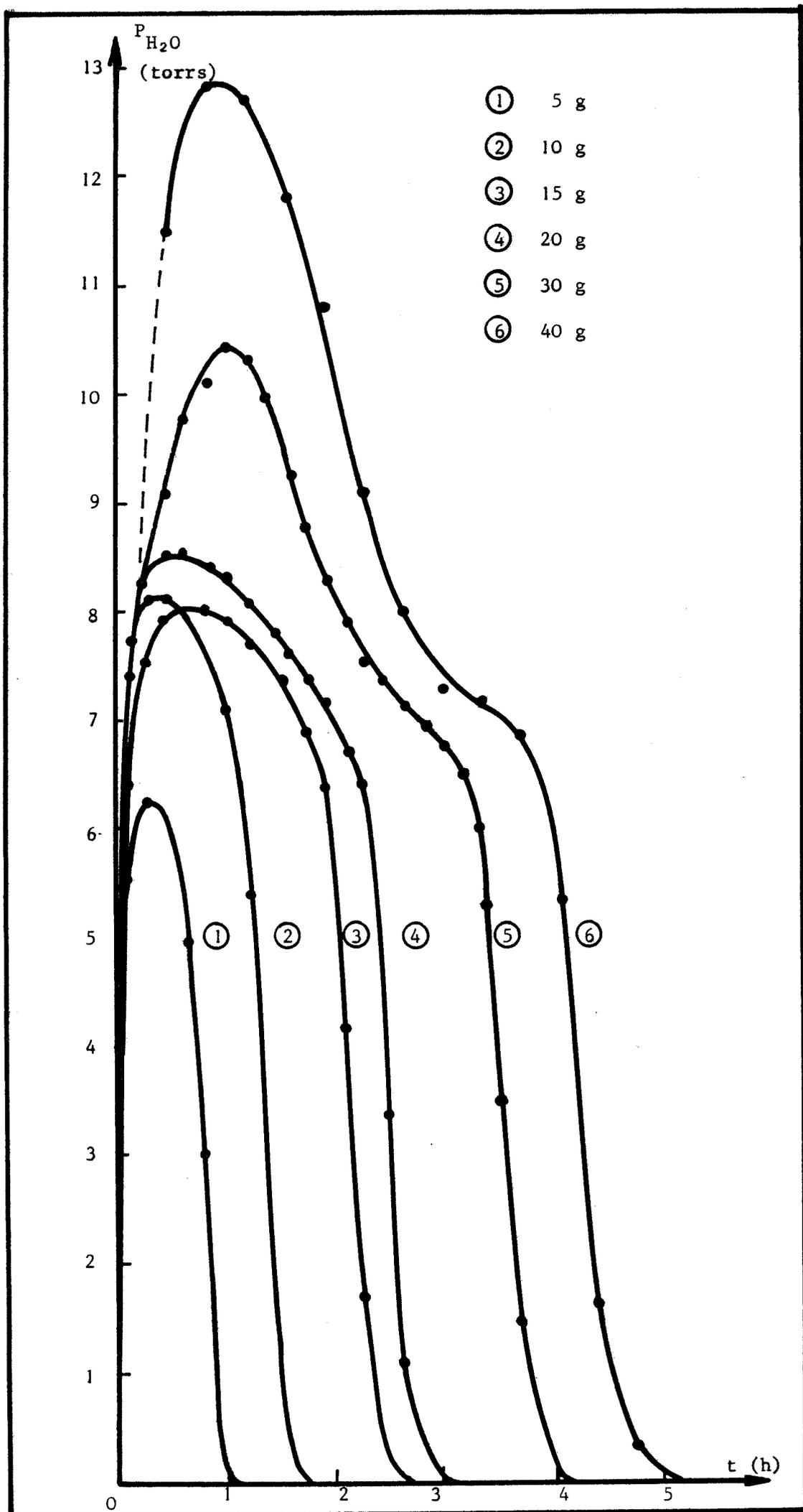


Fig. 21 - Influence de la masse

### 5°) Influence de la granulométrie

A notre connaissance, l'influence de la granulométrie sur la déshydratation du gypse n'a fait l'objet d'aucune étude.

Nous avons fluidisé à 91°C, par un même débit gazeux (0,28 mole/min) deux charges différentes de 20 grammes de gypse pur.

- la première charge est constituée de particules retenues entre les tamis de 63 à 80 $\mu$ .

- la deuxième consiste en un mélange de particules de quatre granulométries différentes (63-80 $\mu$  : 7g, 80-100 $\mu$  : 7g, 100-125 $\mu$  : 3g, 125-160 $\mu$  : 3g).

La fig. 22 montre que tous les points expérimentaux sont rassemblés sur une courbe unique.

Un calcul simple montre que, lors des deux expériences, la granulométrie du solide varie peu.

Désignons par  $a_g$  la surface externe spécifique des particules (rapport entre la surface externe du grain et son volume).

Lorsque les grains sont sphériques cette quantité s'écrit :

$$a_g = \frac{6}{d} \text{ où } d \text{ est le diamètre des sphères.}$$

Lorsque les particules sont lamellaires nous écrirons par analogie :

$$a_g = \frac{A}{d}$$

Nous supposerons que la valeur de A est identique pour tous les grains. Nous représenterons par d la valeur moyenne des mailles des tamis entre lesquels les particules ont été recueillies. Lorsque la granulométrie est comprise entre 63 et 80 $\mu$  ; nous écrirons  $d = 71\mu$ .

Pour la première expérience nous avons alors :

$$a_{g1} = \frac{A}{71\mu} = 0.014 A \quad (\mu^{-1})$$

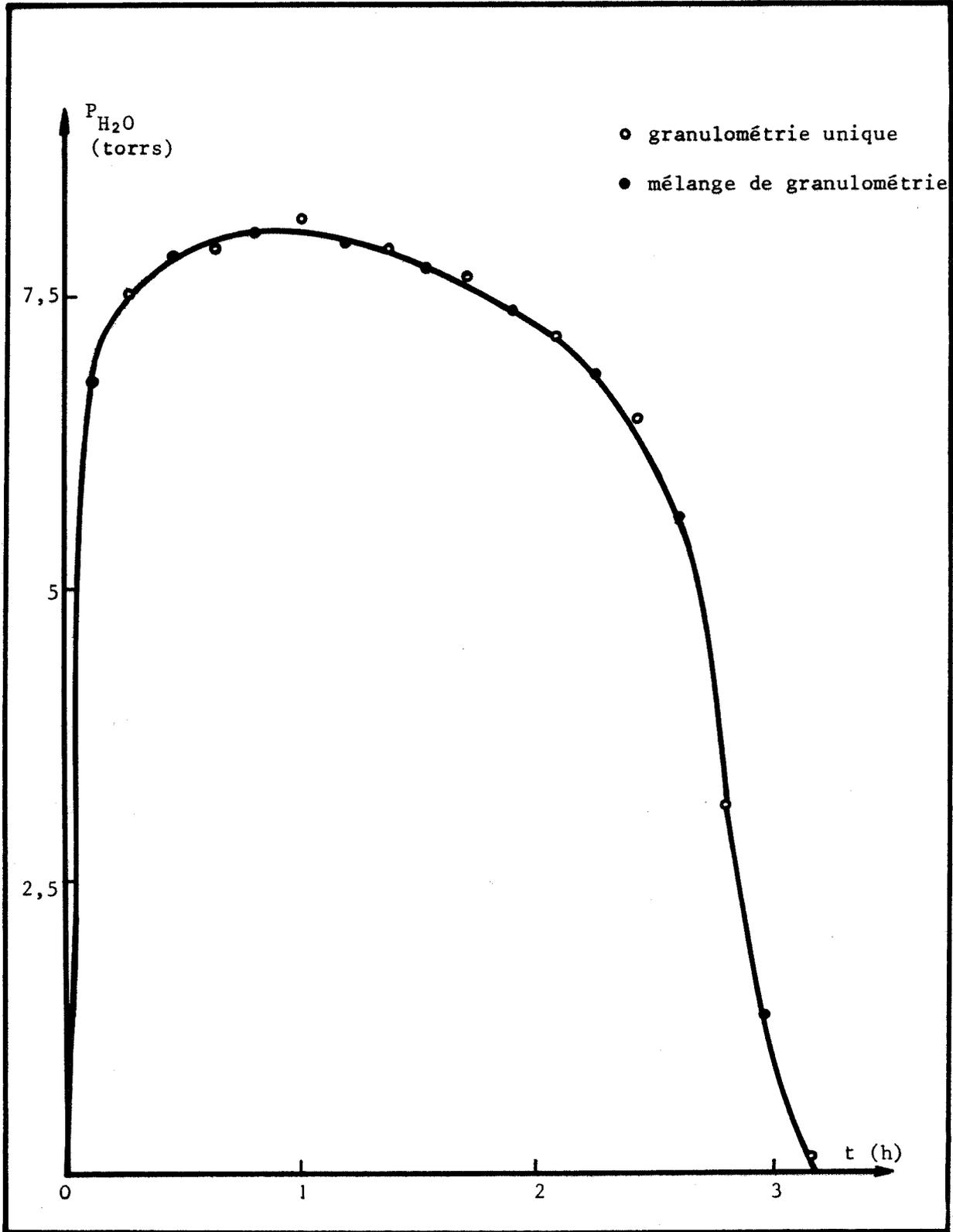


Fig. 22 - Influence de la granulométrie

Pour la deuxième expérience nous écrirons :

$$a_{g_2} = \frac{7}{20} \frac{A}{71\mu} + \frac{7}{20} \frac{A}{90\mu} + \frac{3}{20} \frac{A}{112\mu} + \frac{3}{20} \frac{A}{143\mu} = 0.011A \ (\mu^{-1})$$

La variation de surface spécifique est de l'ordre de 20 %.

En conclusion, la granulométrie du solide initial, quand elle varie peu, n'a aucune influence sur la déshydratation du gypse.

### 6°) Interprétation des résultats expérimentaux

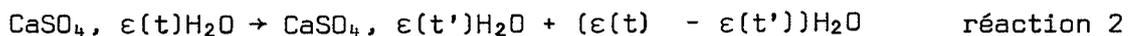
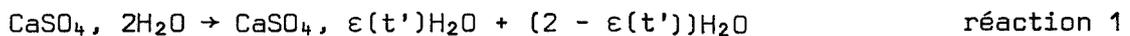
Dans ce paragraphe nous nous proposons de donner une interprétation aux diverses courbes  $P_{H_2O} = f(t)$  obtenues. Nous procéderons en deux étapes.

- Nous supposons tout d'abord que le réacteur est parfaitement agité pour la phase fluide. Nous en déduirons l'allure des courbes lorsque cette hypothèse est vérifiée.

- Nous verrons ensuite comment les courbes sont modifiées par la présence d'un gradient de vapeur d'eau et nous les comparerons aux courbes expérimentales.

#### 1 - Hypothèse du réacteur parfaitement agité pour la phase fluide

Dans cette hypothèse la pression de vapeur d'eau en tout point de la couche solide est égale à la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur. Nous devons considérer les deux réactions suivantes :



avec  $t' = t + dt$

Nous avons montré qu'à 91°C, la valeur de  $\epsilon$  varie brusquement lorsque la pression de vapeur d'eau est comprise entre 7 et 8 torrs. Sur les figures 23 et 24 nous avons schématisé l'allure de l'isotherme  $\epsilon = f(P_{H_2O})$  et de la courbe  $2 - \epsilon = f(P_{H_2O})$  pour une température de 91°C.

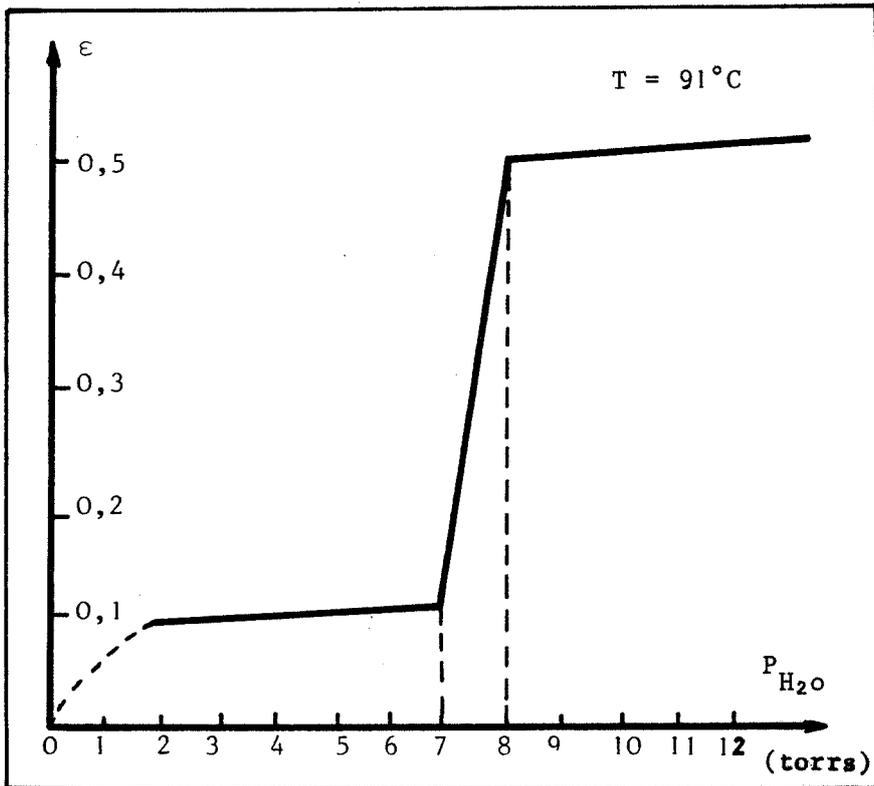


Fig. 23 - Allure de la courbe  $\epsilon = f(P_{H_2O})$

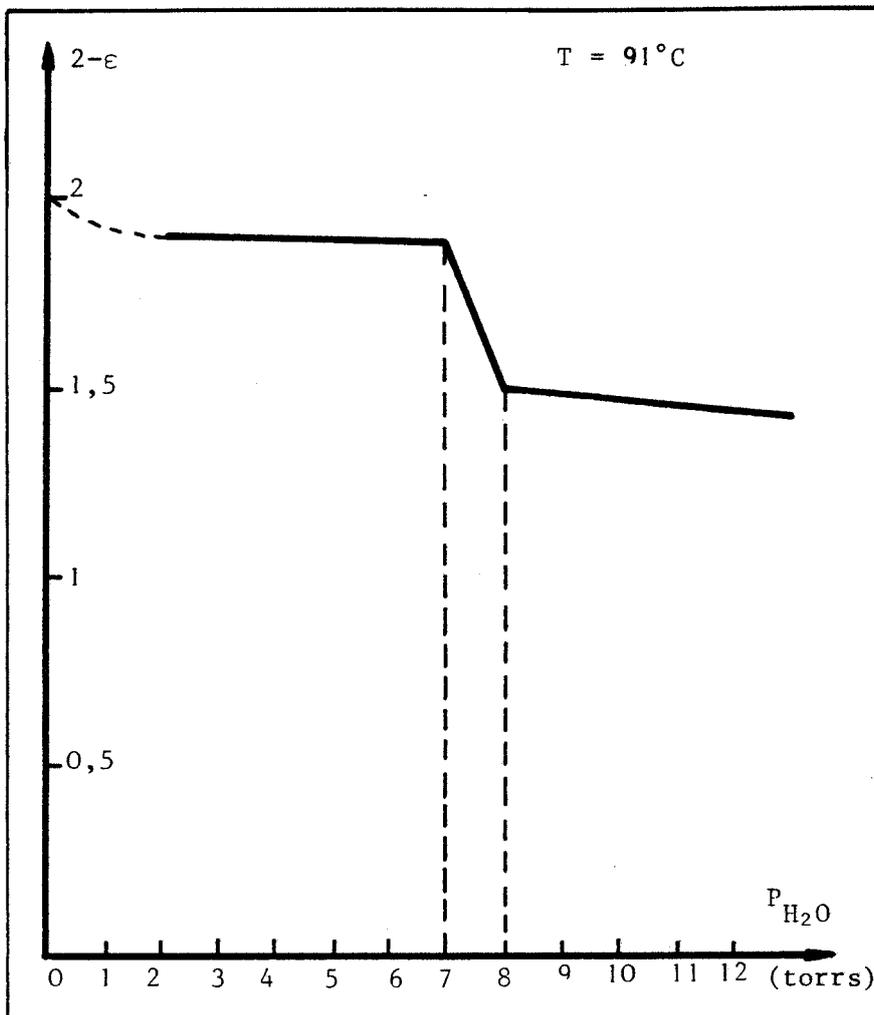


Fig. 24 - Allure de la courbe  $2 - \epsilon = f(P_{H_2O})$

Deux cas peuvent se présenter :

a - La pression maximale de vapeur d'eau dépasse 7 torrs.

Au début de la déshydratation, lorsque la pression est inférieure à 7 torrs, la valeur moyenne de  $\epsilon$  est 0,1. Elle varie faiblement donc la réaction 2 n'intervient pratiquement pas. Le nombre de moles d'eau produites par la déshydratation d'une mole de gypse est environ 1,9. Entre 7 et 8 torrs, la valeur de  $\epsilon$  augmente. Elle est comprise entre 0,1 et 0,5. La déshydratation d'une mole de gypse fournit une quantité de vapeur d'eau moins importante que précédemment. Cette vapeur d'eau est en partie dissoute par le sous hydrate antérieurement formé. Ceci se traduit sur la courbe par un changement de pente qui doit apparaître, d'après notre hypothèse dès que la pression est supérieure à 7 torrs. En fait cet accident doit être très peu visible car au début de la réaction peu de sous hydrate a été formé.

Pour des pressions supérieures à 8 torrs, la valeur de  $\epsilon$  varie peu au delà de 0,5. La courbe doit passer par un maximum et la pression diminuer.

Lorsqu'elle est comprise entre 8 et 7 torrs la forme hémihydratée n'est plus stabilisée et se déshydrate. D'autre part une mole de gypse fournit une quantité de vapeur d'eau plus importante que précédemment. Ceci se traduit par un changement de pente qui doit apparaître dès que la pression est inférieure à 8 torrs. Cet accident doit être très marqué car beaucoup d'"hémihydrate" se transforme.

Lorsque la pression devient inférieure à 7 torrs, nous pouvons considérer deux phénomènes plus ou moins simultanés.

- la fin de la déshydratation du gypse. Le composé formé a pour formule  $\text{CaSO}_4, 0,1 \text{ H}_2\text{O}$ .

- la déshydratation très rapide de ce composé en un sous hydrate de formule  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{ H}_2\text{O}$  avec  $\epsilon$  très proche de zéro puisque le gaz de fluidisation est alors de l'hélium pratiquement pur. De ce fait la pression de vapeur d'eau doit décroître très rapidement à la fin de la réaction.

b - La pression maximale de vapeur d'eau ne dépasse pas 7 torrs.

La forme "hémihydratée" n'est jamais stabilisée. La courbe ne possède

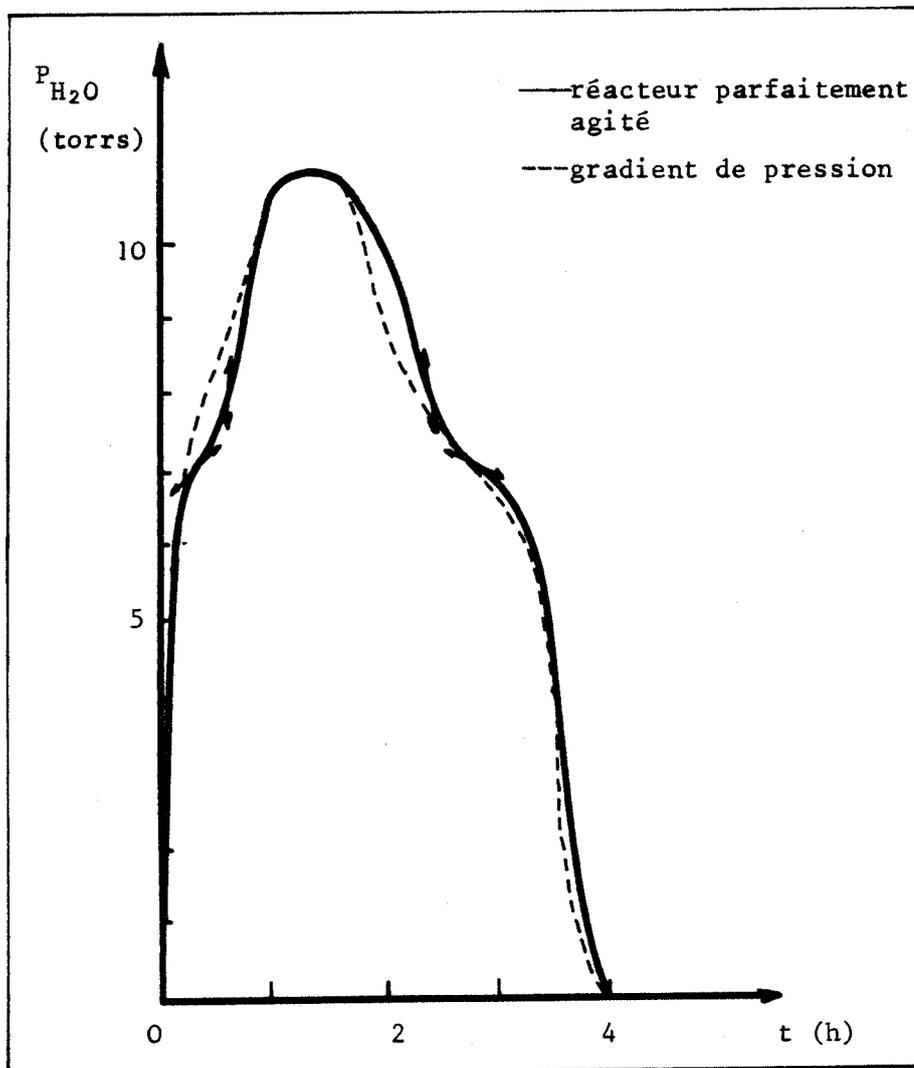


Fig. 25a courbes  $P_{H_2O} = f(t)$

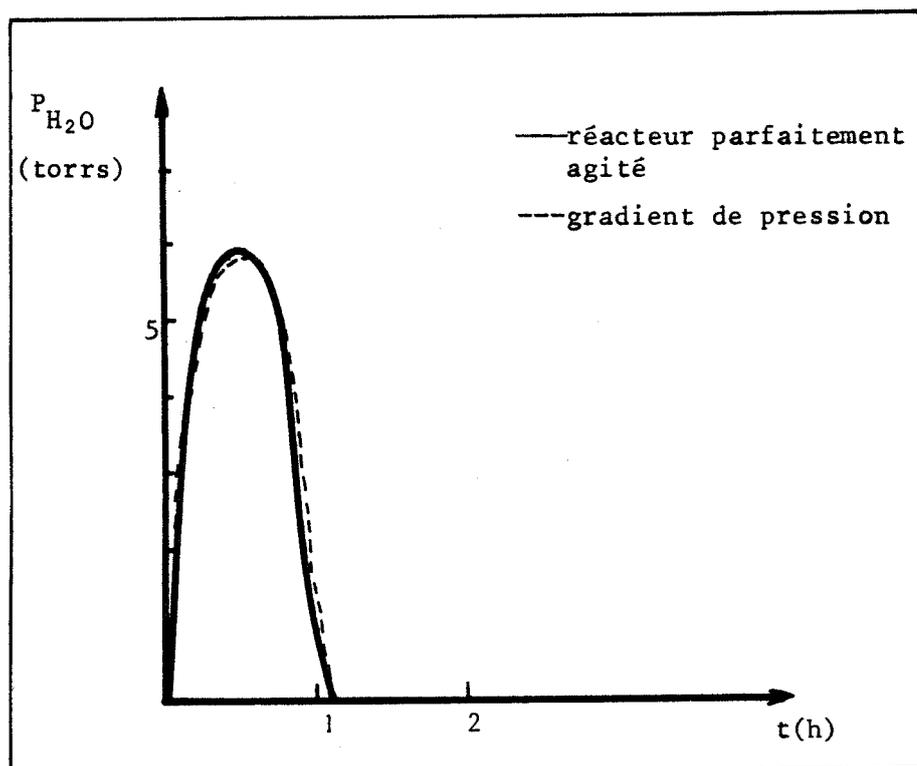


Fig. 25b courbes  $P_{H_2O} = f(t)$

plus d'accident. Nous devons retrouver, comme précédemment, une décroissance très rapide de la pression de vapeur d'eau en fin de réaction.

Nous avons représenté en trait plein sur les figures 25a et 25b les courbes correspondantes aux deux cas considérés.

## 2 - Présence d'un gradient de vapeur d'eau

Nous avons montré que le réacteur à lit fluidisé n'est pas parfaitement agité pour la phase fluide. La pression de vapeur d'eau à l'intérieur du lit fluidisé est inférieure à la pression  $P_{H_2O_R}$  à la sortie du réacteur.

Nous considérerons à nouveau deux cas :

### a - La pression maximale de vapeur d'eau dépasse 7 torrs.

Lorsqu'au début de la réaction la pression  $P_{H_2O_R}$  est légèrement supérieure à 7 torrs, la variation brusque de  $\epsilon$  se fait, non plus dans tout l'ensemble du lit comme précédemment, mais seulement dans la partie supérieure de la couche fluidisée. La transformation 2 ne s'effectue que progressivement dans l'ensemble du réacteur au fur et à mesure que  $P_{H_2O_R}$  augmente. Par conséquent, le changement de pente n'apparaît pas dès que la pression  $P_{H_2O_R}$  est supérieure à 7 torrs. De ce fait l'accident doit être moins marqué que le laissait prévoir l'hypothèse précédente. Il peut même disparaître sur certaines courbes.

Nous devons observer un phénomène analogue lorsque la pression diminue. La décomposition de la forme "hémihydratée" s'effectue progressivement dans certaines parties du réacteur avant que la pression  $P_{H_2O_R}$  soit inférieure à 8 torrs. Le changement de pente doit donc apparaître avant cette valeur critique et il doit être moins important que lorsque l'hypothèse précédente est vérifiée.

### b - La pression maximale de vapeur d'eau ne dépasse pas 7 torrs.

L'hémihydrate ne se forme jamais. Les courbes ne possèdent pas d'accident. Qualitativement la présence du gradient de vapeur d'eau n'affecte pas les résultats que nous avons trouvés précédemment.

Les courbes en trait discontinu représentées sur les fig. 25a et 25b illustrent les modifications apportées par la présence du gradient de vapeur d'eau. Les courbes expérimentales obtenues possèdent la même allure. Ce résultat justifie notre raisonnement.

#### REMARQUES

1 - Bien que la pression maximale dépasse 8 torrs, les courbes 2, 3, 4 fig. 21 ne présentent aucun accident. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse du réacteur parfaitement agité mais s'explique par la présence du gradient de pression. L'hémihydrate ne se forme que pendant peu de temps et dans une fraction assez faible du réacteur. L'absorption et la libération de vapeur d'eau par l'hydrate intermédiaire ne sont pas suffisantes pour provoquer des changements de pente visibles sur les courbes.

2 - L'interprétation proposée permet d'expliquer pourquoi l'ordonnée du changement de pente observé sur les courbes ne dépend que de la température du réacteur. La pression de vapeur d'eau nécessaire pour stabiliser la forme hémihydratée augmente avec la température (fig. 19).

3 - Nous avons montré que les courbes  $P_{H_2O} = f(t)$  sont différentes suivant la masse de produit initial placé dans le réacteur. Nous aurions dû en principe observer le même phénomène en faisant varier le débit de fluidisation. En fait nous n'avons obtenu qu'un seul type de courbe (fig. 20). Du fait de l'entraînement important des particules il n'a pas été possible d'augmenter le débit de fluidisation afin de diminuer la pression de vapeur d'eau dans le réacteur.

#### CONCLUSION

Lors de cette étude nous avons montré toutes les possibilités de l'appareillage dont nous disposons. En court-circuitant le système de pièges prévu pour épurer à chaque cycle de gaz de fluidisation nous avons montré que la composition du sous hydrate obtenu varie, pour une température donnée avec la pression de vapeur d'eau.

En plaçant le système de pièges en série avec les autres éléments du circuit nous avons pu suivre le déroulement de la réaction comme nous l'avons déjà fait pour le sulfate de lithium hydraté.

Nous avons retrouvé la forme particulière de l'isotherme  $\varepsilon = f(P_{\text{H}_2\text{O}})$ . Les résultats obtenus nous ont permis par la suite d'interpréter les diverses courbes  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$  et l'influence des paramètres tels que la masse initiale de produit, la température, et le débit de fluidisation sur la réaction.

CONCLUSION

Le caractère évolutif de l'atmosphère gazeuse en contact avec le solide rend délicate la détermination d'une loi cinétique à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé (25).

Nous avons néanmoins pu étudier l'évolution des déshydratations du sulfate de lithium à une molécule d'eau et du gypse et ainsi mettre en évidence qualitativement l'influence de la pression de vapeur d'eau sur ces deux réactions.

Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec les travaux déjà effectués en lit fixe.

- Il semble en effet que l'accident observé sur certaines courbes vitesse en fonction du temps lors de l'étude de la décomposition du sulfate de lithium à une molécule d'eau puisse s'interpréter par un effet "Smith Topley" déjà mis en évidence pour cette réaction. Ce premier travail nous a permis en outre de vérifier la méthode d'étalonnage du chromatographe utilisée pour l'analyse de la phase gazeuse émanant du réacteur.

- D'autre part nous avons pu mettre en évidence, en étudiant la déshydratation du gypse, la divariance de l'équilibre entre le sulfate de calcium anhydre et la vapeur d'eau. La courbe  $\epsilon = f(P_{H_2O})$  qui traduit cet équilibre a la même allure que celles déjà observées. Les résultats de cette étude nous ont permis d'interpréter les courbes  $P_{H_2O} = f(t)$  obtenues et l'influence de la masse initiale de solide sur l'évolution de la réaction.

Nous avons montré en outre que la présence de billes de Pyrex dans la couche solide n'a aucune influence sur la déshydratation du gypse. Elle facilite par contre la fluidisation des particules et de ce fait rend le réacteur parfaitement isotherme. Dans une étude ultérieure nous pourrions donc décomposer du gypse en isotherme à de plus hautes températures et étudier les propriétés structurales des plâtres ainsi obtenus et les résistances mécaniques du gypse issu de leur hydratation.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. KUNII, O. LEVENSPIEL : Fluidization Engineering, John Wiley & Sons, NEW YORK, 1969, p. 3.
- (2) C.Y. WEN, Y.H.YU, : A.I. Ch. E Journal, 1966, 12, 610, d'après KUNII et LEVENSPIEL (1).
- (3) M.E. LAMBERT : Thèse de Docteur Ingénieur, LYON, 1971.
- (4) Handbook of chemistry and physics, 49<sup>e</sup> edition, Chemical Rubber.
- (5) C. LITEANU, F. MARGINEANU, P. KROBL : J. Thermal Anal., 1970, 2, 119.
- (6) WYROUBOFF : Bull. Soc. Franc. Mineral., 1890, 13, 256, d'après PASCAL (9).
- (7) DIEHL : Lichigs Ann., 1862, 121, 97, d'après PASCAL (9).
- (8) AKERLOF: J. Ann. Chem. Soc., 1926, 48, 1160, d'après PASCAL (9).
- (9) P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie Minérale, MASSON, PARIS, 1966, 2, 86-98.
- (10) V.G. VASIL'EV, Z.V. ERSHOVA, O.Ñ. UTKINA, N.T. CHEBOTAREV : th. Neorg-Khem, 1971, 16, (9), 2323.
- (11) G. THOMAS : Thèse de doctorat d'état, GRENOBLE, 1972.
- (12) G. BERTRAND, N. LALLEMAND, G. WATELLE-MARION : j. Inorg. Nucl. Chem., 1974 (à paraître).
- (13) S.E. EDINGER : The Chemistry of gypsum and its dehydration products, BROOKLYN, NEW YORK, Sept. 1971.
- (14) R.A. KUNTZE, Can : J. Chem., 1965, 43, 2522 d'après EDINGER (13)
- (15) R. LACHAUD, Rev. Mater. Const. Trav. Publ., 1965, 595, 213.
- (16) M. GOTO, B. MOLONY, M.J. RIDGE, G.W. WEST : Aust, J. Chem. 1969, 19, 313, d'après EDINGER (13).
- (17) E. EIPELTAUER : Zement Kalt. Gips, 1958, 6, 264 d'après EDINGER (13).
- (18) P. CANO, P. CHATELAIN : Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., 1958, 81, 10.

- (19) M.C. BALL, L.S. NORWOOD : J. Chem. Soc., A 1969, 11, 1633.
- (20) J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Franc., 1970, 10, 3377.
- (21) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT : C.R. Acad. Sc. PARIS, 1970, 270, 212.
- (22) H.B. WEISER, W.O. MULLIGAN, W.C. EKHOLA : J. Amer. Chem. Soc., 1936, 94, 375.
- (23) M. LEBAILLY : Rev. Mater. Const. Trav. Publ., 1966, 615, 496.
- (24) B. GUILHOT : Thèse de Doctorat d'Etat, LYON, 1972.
- (25) M. CAILLET : Thèse de Docteur Ingénieur, GRENOBLE, 1963.

