

50376
1963
8

50376
1963
8

T H E S E S

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour obtenir

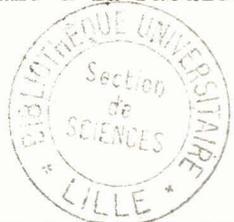
LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Philippe L E C L E R C Q

Ingénieur E.S.C.I. Lyon

Assistant à la Faculté des Sciences de Lille



1ère Thèse: REPARTITION DE L'EAU ET DEPLACEMENT DES IONS DANS UNE COLONNE DE
SELS HYGROSCOPIQUES LORS DE L'HUMIDIFICATION ET DU SECHAGE PAR UN
COURANT GAZEUX.

2ème Thèse: Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la commission d'examen

MM. J. HEUBEL, Président
G. TRIDOT | Examineurs
F. MARION |
M. CHATELET, Membre invité

A MON MAITRE,
MONSIEUR GABRIEL TRIDOT,
PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

A MES PARENTS

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires: MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs Honoraires: MM. ARNOULD, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENTIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen: M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur: M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs: MM. BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
Melle CHAMFY, Mathématiques
MM. CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie maritime
N....., Analyse supérieure et calcul des probabilités
DEHORS, Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique
GLACET, Chimie
HEIM de BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie minérale
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERRIET, Mécanique des Fluides
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique
LEFEBVRE, Chimie appliquée
LUCQUIN, Chimie minérale
MARION, Chimie
Melle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU, Algèbre supérieure
ROUELLE, Physique et Electricité industrielles
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences:

MM. AVARGUES, Détaché à l'Energie Atomique

BACCHUS, Astronomie

BECART, Physique

BOILLET, Physique

BOUISSET, Physiologie animale

BOURIQUET, Botanique

CELET, Géologie

DELHAYE, Chimie

GONTIER, Mécanique des Fluides

HENNEQUIN, Physique

HERZ, Mathématiques

HUARD de la MARÉE, Calcul numérique

LACOMBE, Mathématiques

Melle LENOBLE, Physique

MM. LINDER, Botanique

MAUREL, Chimie

MENNESSIER, Géologie

MONTARIOL, Chimie

Melle NAZE, Mathématiques

MM. POLVECHE, Géologie

POUZET, Mathématiques

PROUVOST, Géologie

SCHALLER, Zoologie

SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement:

Melle GOUSSELAND, Physique

M. LIEBAERT, Radioélectricité

Secrétaire:

Mme BOUCHEZ

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Monsieur TRIDOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, qui a dirigé nos travaux. Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués au cours de ces années de recherches.

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur le Professeur HEUBEL de nous faire l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse, et à Monsieur le Professeur MARION d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur CHATELET, qui a bien voulu se joindre aux membres du Jury.

Que Madame LEMAN et tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma reconnaissance pour le climat de travail et d'amitié que j'ai rencontré auprès d'eux.

La prise en masse, phénomène très courant, ne se limite pas seulement à un grand nombre d'engrais, mais se rencontre, d'une manière générale, chez tous les sels qui ont une solubilité suffisante dans l'eau.

De nombreux facteurs sont liés à ce phénomène. Le premier en cause, et le plus important de tous, concerne les propriétés hygroscopiques des sels, c'est à dire la possibilité d'absorption d'eau sur leurs cristaux et la formation simultanée d'une solution aqueuse à leurs dépens. C'est aussi le processus inverse: désorption d'eau et cristallisation du ou des solutés de la phase liquide. L'hygroscopicité est affectée par plusieurs paramètres. Ainsi, la vitesse d'absorption d'eau par un sel pur est: (1, 2, 3, 4, 5)

- proportionnelle au temps, tant que la phase solide existe
- proportionnelle à la surface libre ou exposée
- proportionnelle à la différence $p - p_0$ de la pression de vapeur d'eau de l'air et de la tension de vapeur d'eau saturante de la solution saturée à la même température.
- dépend de la température de dessiccation préalable
- dépend de la température à laquelle sont portées la substance hygroscopique et l'atmosphère qui la surmonte.
- dépend du renouvellement de l'air en contact avec le sel

En fait, l'influence de ces trois derniers facteurs reste assez mal déterminée

Dès auteurs, tels que ADAMS (2), MERZ (6), GARLET (7), ou WINK (8) se sont plus intéressés aux propriétés hygroscopiques de mélanges de plusieurs sels ou d'engrais. L'expérience révèle que l'hygroscopicité d'un tel mélange est, le plus souvent, supérieure à celle du constituant le plus hygroscopique. Quelquefois, deux sels, mis en présence l'un de l'autre, peuvent réagir pour former un sel double dont la solution saturée a une tension de vapeur saturante plus élevée

que celle des solutions de chacun d'eux. L'absorption dépend alors des proportions des constituants donnant le composé. En particulier, si ce dernier est seul (proportions stoechiométriques) l'hygroscopicité est diminuée.

L'absorption peut aussi être modifiée en enrobant les cristaux d'un sel, d'une pellicule d'un composé organique aussi imperméable que possible à l'humidité: résine, paraffine, vaseline, mazout. Ces agents ont surtout un effet retardataire sur l'absorption d'humidité, en diminuant les points de contact entre le produit hygroscopique et l'atmosphère qui le surmonte (9). Mais ils n'en modifient pas les propriétés hygroscopiques et leurs effets restent limités.

Il apparait, de plus, que l'absorption d'eau sur un sel, n'a lieu que si la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère qui le surmonte est supérieure à la tension de vapeur d'eau saturante de sa solution saturée à la même température; si elle est inférieure, il y a même désorption d'eau depuis le sel vers l'atmosphère. Ainsi, pour toute substance hygroscopique, on s'aperçoit qu'à une température T_0 il existe un degré hygrométrique critique H_C (2, 7, 10) déterminé par le rapport:

$$H_C = 100 \frac{P_0}{P}$$

Il met assez bien en évidence la nature physico-chimique de la substance par rapport au phénomène d'hygroscopicité. Appelé point hygroscopique, sa valeur pour un sel pur varie avec la température (11) selon une loi du type:

$$\log. H = a + \frac{b}{T}$$

Pour un mélange de plusieurs substances, la valeur de H_C est naturellement plus faible que celle de la substance la plus hygroscopique, dans la majorité des cas. Tant que subsiste de tous les constituants du mélange à l'état solide, la valeur de H_C reste constante. Par contre, si un ou plusieurs constituants disparaissent, il faut étudier les variations du point hygroscopique en fonction de la teneur en eau pour définir avec précision les propriétés hygroscopiques du système (6).

Il s'ensuit que la prise en masse manifestée dans un sel pur ou un mélange de plusieurs sels au cours du temps, est essentiellement dûs aux paramè-

tres qui affectent leur propriétés hygroscopiques. En dehors des effets de facteurs tels que taille et forme des particules des constituants, pressions exercées, temps de stockage, dont l'action est assez différenciée selon la nature des substances salines, les variations du degré hygrométrique de l'air, du taux d'eau retenue, de la température des produits ou de l'atmosphère, s'accompagnent de dissolution et de recristallisations successives, responsables pour la plus grande part de la prise en masse des sels. En effet, dissolutions et recristallisations provoquent des liaisons entre les particules, par croissance de cristaux très petits des sels solubles.

Des examens microscopiques et des analyses radiocristallographiques révèlent l'existence et la nature de ces liaisons entre particules. A la suite d'absorption et de désorption successives, les sels dissous peuvent donner lieu à des réactions chimiques (12). Les nombreux petits cristaux qui se déposent par la suite sont constitués d'espèces différentes, sels doubles, composés de double décomposition, ou les deux simultanément.

Ainsi, tous les engrais où l'ion NH_4^+ est introduit sous forme de nitrate d'ammonium et le potassium à l'état de chlorure de potassium, laissent apparaître la cristallisation de KNO_3 et NH_4Cl . Dans tous les engrais contenant $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et NH_4Cl , apparaît le complexe $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NH}_4\text{Cl}$, et quand NaNO_3 et K_2SO_4 en sont les constituants, de la darapskite et de la glasérite peuvent apparaître à côté du nitrate de potassium.

D'autre part, dans les engrais granulés où les constituants sont mélangés en présence d'une certaine humidité avant d'effectuer leur granulation, les examens microscopiques et par rayons X et l'étude du mécanisme de cette opération révèlent une structure non homogène des granules (13). Ils sont constitués de deux parties assez bien distinctes, un noyau et une coquille. Le noyau, assez friable, est constitué par les sels les plus insolubles et présente de nombreuses cavités. Ces cavités résultent du déplacement des sels solubles vers la surface, où ils se déposent ensuite pour former une coquille dure. Les petits cristaux qui la composent sont dus à la recristallisation de ces sels ou d'autres provenant de réactions chimiques. Cette constitution est, en particulier, très visible après avoir effectué la granulation de divers mélanges de sable et de chlorure de sodium.

Toutes les études réalisées jusque maintenant font état de l'absorption d'eau par léchage de substances hygroscopiques; mais, à notre connaissance aucun travail ne fait apparaître, de façon précise, l'évolution des solutions formées et les répartitions des ions déplacés. D'autre part, si les paramètres qui régissent le phénomène sont maintenant bien connus, il n'a cependant pas été établi de relations précises entre eux, notamment entre la masse d'eau absorbée et les tensions de vapeur du gaz, des solutions formées ou d'hydrates possibles.

Pour cette étude, il nous a paru intéressant, pour amplifier le phénomène, de faire traverser la masse saline par un courant gazeux humide et d'étudier systématiquement la masse d'eau retenue, la nature des solutions formées et les réactions susceptibles de se produire suivant les sels envisagés par déplacement des ions.

Après la description des techniques expérimentales et des méthodes analytiques, nous abordons l'étude de la répartition de l'eau sur une colonne constituée par un sel, puis nous étendons nos résultats à l'étude d'une colonne constituée de deux sels superposés. Le choix des sels permet de mettre en évidence les phénomènes d'hydratation, de dissolution, notamment une double décomposition.

Enfin, dans une dernière partie, utilisant les connaissances des phénomènes précédents, nous étudions le séchage de ces colonnes en mettant en évidence, de la même façon, les variations de répartition de l'eau et des ions déplacés.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Lors de l'humidification ou du séchage d'une colonne de sels, il est nécessaire de maintenir constants: la température des masses salines et du gaz, le débit et l'état hygrométrique de ce dernier.

1) Dispositif d'humidification

a) Tube d'humidification

Dans un tube cylindrique vertical en "inox," fermé à une extrémité par une plaque poreuse de verre fritté, on dispose, en couches superposées, les sels formant la colonne (figure 1). Une tête cylindrique se visse sur le tube pour maintenir la plaque poreuse et, à sa base, un ajustage permet d'adapter un rodage pour l'arrivée du gaz. La sortie du tube est reliée à un débitmètre.

L'ensemble, dont l'étanchéité est assurée par un joint en chlorure de polyvinyl, plonge dans un thermostat. L'eau y est maintenue à la température de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$ au moyen d'un thermomètre à contact qui commande le circuit de chauffage. Une circulation d'eau permet de refroidir le bain quand la température ambiante est supérieure.

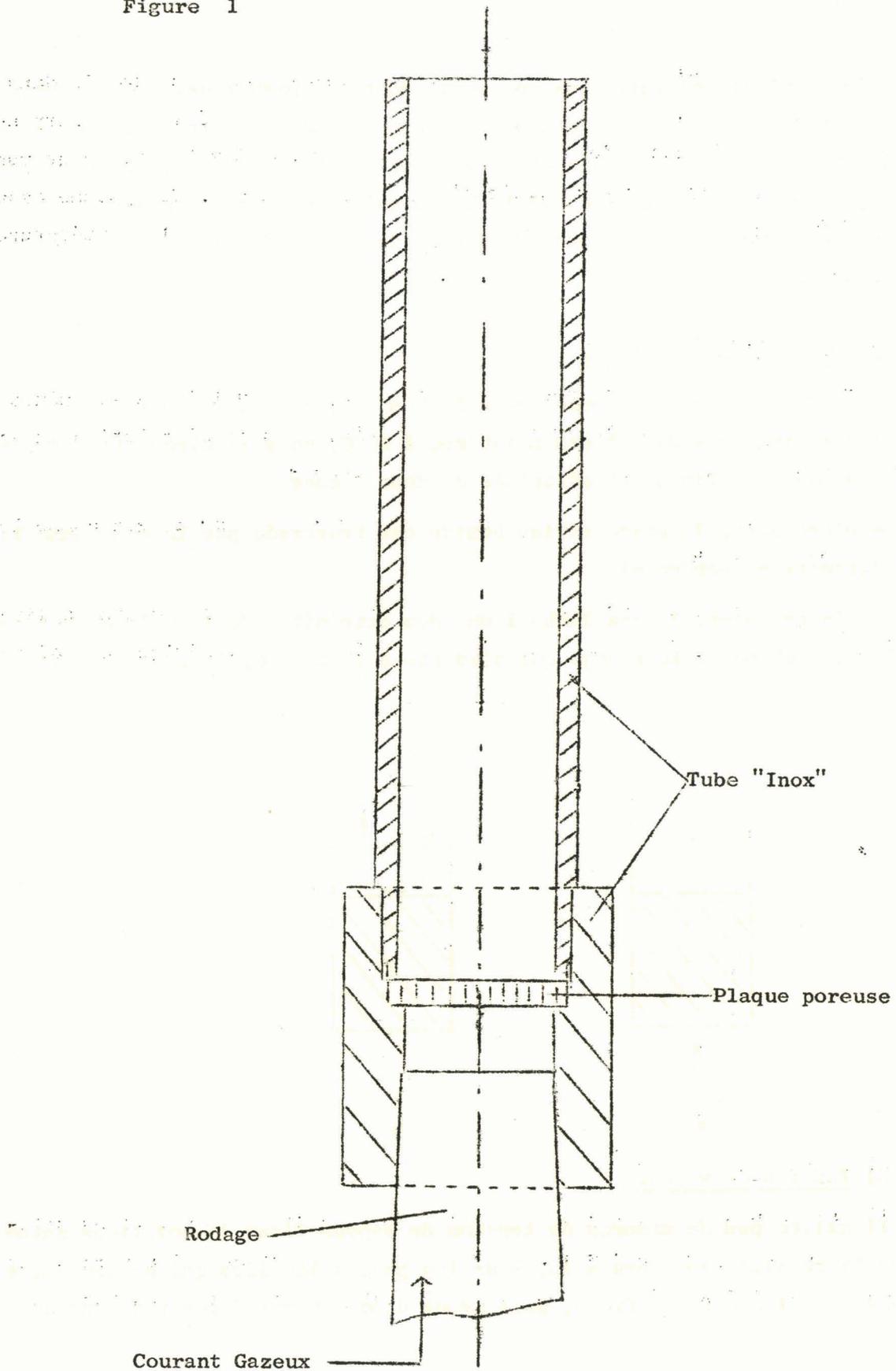
b) Débit gazeux

Le gaz porteur est de l'air fourni par un compresseur aspirateur. Son débit est rendu constant par l'adjonction d'un régulateur de débit qui fonctionne comme soupape (14). Lors de l'humidification de masses salines, le passage du gaz dans chaque tube est maintenu au débit de 7 litres/heures.

c) Tension de vapeur

Pour le saturer de vapeur d'eau à 20°C , le gaz porteur, après traversée

Figure 1



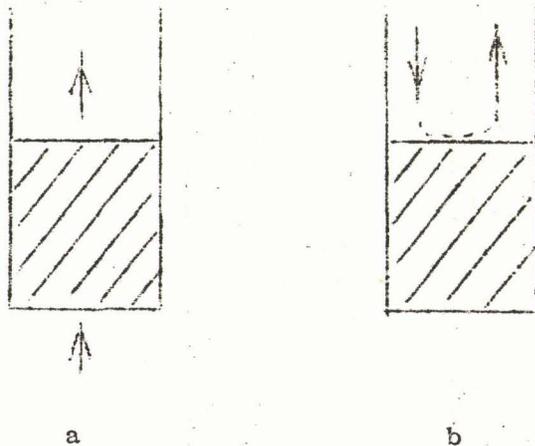
du régulateur de débit, circule dans une série de trois barboteurs plongés dans un thermostat maintenu à la température de 25°C, puis dans une série de 6 serpents en cuivre. Immergés dans l'eau du thermostat maintenue à 20°C, ils sont munis, à leur base, de récepteur pour recueillir l'eau qui se condense. Ce système assure l'obtention d'un courant gazeux toujours saturé de vapeur d'eau à la température de 20°C. (figure 2)

2) Dispositif de séchage

Lors du séchage de colonnes de sels humides, nous utilisons les mêmes tubes, également immergés dans l'eau maintenue à 20°C, mais la circulation du gaz vis à vis des masses salines est effectuée de deux façons

- D'une part, la masse saline humide est traversée par le gaz comme lors d'une humidification (schéma a)

- D'autre part, le gaz lèche l'une des extrémités de la colonne cylindrique selon le schéma b. Le rodage qui s'adapte à la tête cylindrique est alors obturé.



3) Tension de vapeur

Il existe peu de mesures de tension de vapeur d'eau de solutions saturées en équilibre avec plusieurs sels. Pour les phases liquides qui apparaissent dans nos masses salines humidifiées, nous avons donc déterminé les tensions de

vapeur saturante. La solution saturée et les phases solides avec lesquelles elle est en équilibre, sont introduites dans un ballon qui plonge dans l'eau d'un thermostat dont la température est maintenue constante et réglée à $1/10^{\circ}$ près. Lorsque l'équilibre est établi, la dénivellation du manomètre à mercure est lue avec un cathétomètre au $1/20$ de millimètre.

II - METHODES ANALYTIQUES

Après humidification ou séchage, les colonnes de sels sont découpées en tranches successives sur lesquelles sont déterminés l'eau présente et les éléments étrangers au constituant principal. L'eau retenue sur les tranches salines étant déterminée par pesée avant et après séchage à l'étuve à 120°C , nous avons ainsi à doser les éléments suivants:

sodium et potassium

chlore

azote

soufre

-- Dosage du sodium et du potassium

Le sodium et le potassium sont dosés par spectrophotométrie d'émission de la flamme, respectivement à 589 et 768 $\text{m}\mu$. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre JOBIN et YVON auquel s'adapte un dispositif comportant pulvérisateur et bruleur.

Pour chacun des éléments sodium et potassium, nous avons établi des courbes d'étalonnage pour des concentrations de 0 à 0,1 g/l. et de 0,01 à 1 g/l.

-- Dosage du chlore

Selon la méthode classique, nous suivons par potentiométrie, la précipitation des ions chlorure par le nitrate d'argent.

-- Dosage de l'azote

L'azote étant présent sous forme nitrique, nous examinons par spectrophotométrie, l'absorption de solutions de nitrate dans l'ultra-violet à 302,5 $\text{m}\mu$. Le dosage n'est pas perturbé par la présence d'ions chlorure qui n'ont pas de spectres d'absorption dans cette région.

BUS
LILLE

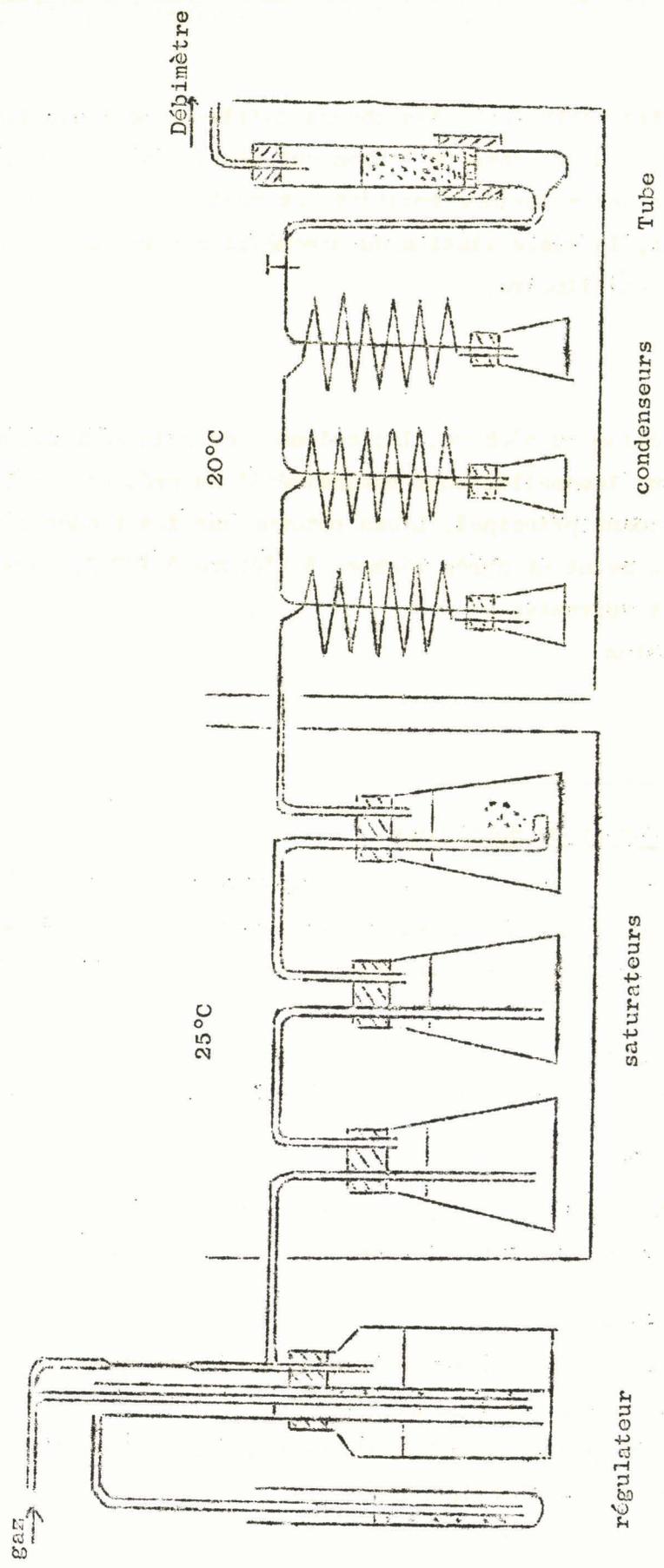


Figure 2

Par ailleurs, la loi de Beer - Lambert

$$D = \epsilon l C$$

s'observe dans un domaine très étendu de concentration et cette méthode permet, de plus, de déterminer de très faible quantité de nitrate. La concentration de nos solutions varie de 0,01 à 5 g/l. d'ion NO_3^-

- Dosage du soufre

En raison des quantités beaucoup trop faibles, le dosage du soufre par gravimétrie au sulfate de baryum n'est pas possible (concentration inférieure à 100 mg de SO_4Ba).

Nous avons donc appliqué la méthode au rhodizonate de sodium qui forme avec le baryum un complexe rouge. A la solution neutre ou peu acide de sulfate, additionnée d'alcool éthylique, on ajoute une solution titrée N/10 de chlorure de baryum. Quand les ions Ba^{++} sont en excès, après précipitation de BaSO_4 , le complexe rouge se forme. On peut ainsi doser de petites quantités de sulfate.

CHAPITRE II

REPARTITION DE L'EAU ABSORBEE PAR UNE COLONNE

CONSTITUEE D'UN SEUL SEL

Lorsqu'une masse saline, ne comportant qu'un seul constituant, est traversée par un courant gazeux saturé de vapeur d'eau, il y a lieu d'établir une distinction selon l'état d'hydratation initial et possible du sel considéré. Nous avons examiné:

- d'une part, des composés qui, dans les conditions hygrométriques et thermiques de nos expériences, ne peuvent pas exister à l'état d'hydrate: NaCl, KCl, NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 .

- d'autre part, le comportement de colonnes constituées de sulfate de sodium soit anhydre, soit décahydraté.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET REMPLISSAGE DES TUBES

A) Pour obtenir des cristaux de petites tailles, les sels sont cristallisés de leur solution saturée à l'ébullition, par agitation énergique avec refroidissement externe par un rapide courant d'eau froide. Après filtration, essorage et séchage sur papier filtre, pour éviter l'agglomération des cristaux, les produits sont soigneusement tamisés. L'humidité restante est éliminée à l'étuve à 110° . Nous préparons ainsi les cinq sels NaCl, KCl, NH_4Cl , NaNO_3 et KNO_3 ; cependant pour le nitrate de potassium, la température de séchage est un peu inférieure pour éviter toute modification allotropique.

- Le sulfate de sodium anhydre est reprecipité par concentration à chaud de sa solution et immédiatement filtré et essoré

- Pour le sulfate de sodium décahydraté, la solution saturée à l'ébullition est refroidie très lentement à la température ordinaire. Placé ainsi en sursaturation, sa précipitation provoquée et rapide, permet d'obtenir des cristaux suffisamment petits. Filtré, séché et tamisé, ce sel est conservé dans un

dessiccateur en présence d'une solution d'acide sulfurique à 24, 26% à une température inférieure à 30°C. (15)

B) Le remplissage des tubes est conduit de façon à obtenir une répartition des plus homogènes. Pour cela, le tube est rempli par l'extrémité d'arrivée du gaz, tandis que l'autre est fermée par une vis coulissante. On verse régulièrement le sel, et pour obtenir un arrangement compact des cristaux, la colonne est soumise à des vibrations par choc. Ainsi, pour un sel de granulométrie donnée une même masse occupe toujours le même volume.

A l'aide de la vis coulissante, le sel est amené à affleurement à l'extrémité du tube, sur laquelle vient reposer la tête cylindrique qui maintient la plaque poreuse.

II - SELS NE COMPORTANT PAS D'HYDRATES

Dans les essais suivants sont examinés les principaux phénomènes: répartition de l'eau et influence de la taille et de la surface des cristaux en maintenant constants: le débit gazeux, la température et la tension de vapeur d'eau du gaz.

A) REPARTITION DE L'EAU RETENUE

Afin que les masses salines ne soient entièrement humidifiées après passage du gaz saturé de vapeur d'eau, la masse introduite dans les tubes varie avec les divers sels étudiés. De plus, le volume qu'ils occupent dépend de leur densité et des dimensions des cristaux. Opérant avec les refus au tamis 80 - 100, soit un diamètre de maille compris entre 0,197 et 0,16 mm, nous obtenons les répartitions suivantes:

Nature du sel	Poids de sel (g.)	Longueur (mm)
NaCl	40	62 - 63
KCl	40	74 - 76
NH ₄ Cl	35	105 - 106
NaNO ₃	50	74 - 75
	65	92 - 93
KNO ₃	40	72 - 73

Après humidification pendant un temps donné, nous déterminons :

- d'une part, la quantité d'eau totale absorbée M
- d'autre part, la répartition de la phase liquide formée. On porte en ordonnée le rapport $\Delta p_{H_2O/P}$, poids d'eau retenue par tranche de sel.

1) Quantités totales d'eau absorbées

Les masses M d'eau retenue par les quatre sels, chlorures et nitrates de sodium et de potassium, pour des temps de passage du gaz humide allant de 24 à 144 heures à intervalles de 24 heures, sont rapportées dans le tableau ci-dessous. Les sels sont rangés dans l'ordre croissant des différences des tensions de vapeur saturante f_0 et f_s et de leur solution saturée à la température de 20°C

	$f_0 - f_s$	sel	Temps					
			24	48	72	96	120	144
M	0,95	KNO ₃			0,403			0,94
	2,49	KCl	0,42	0,84	1,27	1,61	2,11	2,63
	3,90	NaCl	0,62	1,29	1,93	2,56	3,15	
	4,47	NaNO ₃	0,72	1,45	2,22			

Ce tableau et la droite de la figure 3, obtenue en portant la masse d'eau retenue sur chaque sel en fonction de la différence $f_0 - f_s$ pour une humidification pendant 72 heures, mettent parfaitement en évidence la proportionnalité, déjà connue, qui relie le taux d'humidité apparue avec le temps et la différence des tensions de vapeur du gaz et de la solution saturée du produit pur.

Au cours de ces essais, le volume occupé par la masse saline est toujours suffisant pour qu'elle ne soit pas humidifiée sur toute sa longueur. Ainsi après la traversée de la colonne, le courant gazeux y a abandonné le plus d'eau possible et sa tension doit s'être abaissée à celle de la solution saturée du sel.

Il est possible de calculer la masse d'eau qui doit s'absorber sur le sel à partir des relations suivantes.

La masse de vapeur d'eau dans un litre d'air dont la tension de vapeur saturante est f_0 à la température de 20°C est:

$$m = \frac{18}{22,4} \frac{f_0}{760} \frac{T_0}{T_{20}}$$

Pour un volume V d'air, cette masse est:

$$M_0 = \frac{18}{22,4 \times 760} \frac{T_0}{T_{20}} f_0 V$$

Après passage de ce volume V de gaz sur le sel considéré, la tension de vapeur du gaz est devenue celle f_S de la solution saturée de ce sel et la masse de vapeur d'eau restant dans le gaz est:

$$M_S = \frac{18}{22,4 \times 760} \frac{T_0}{T_{20}} f_S V$$

La masse d'eau fixée sur le sel est donc:

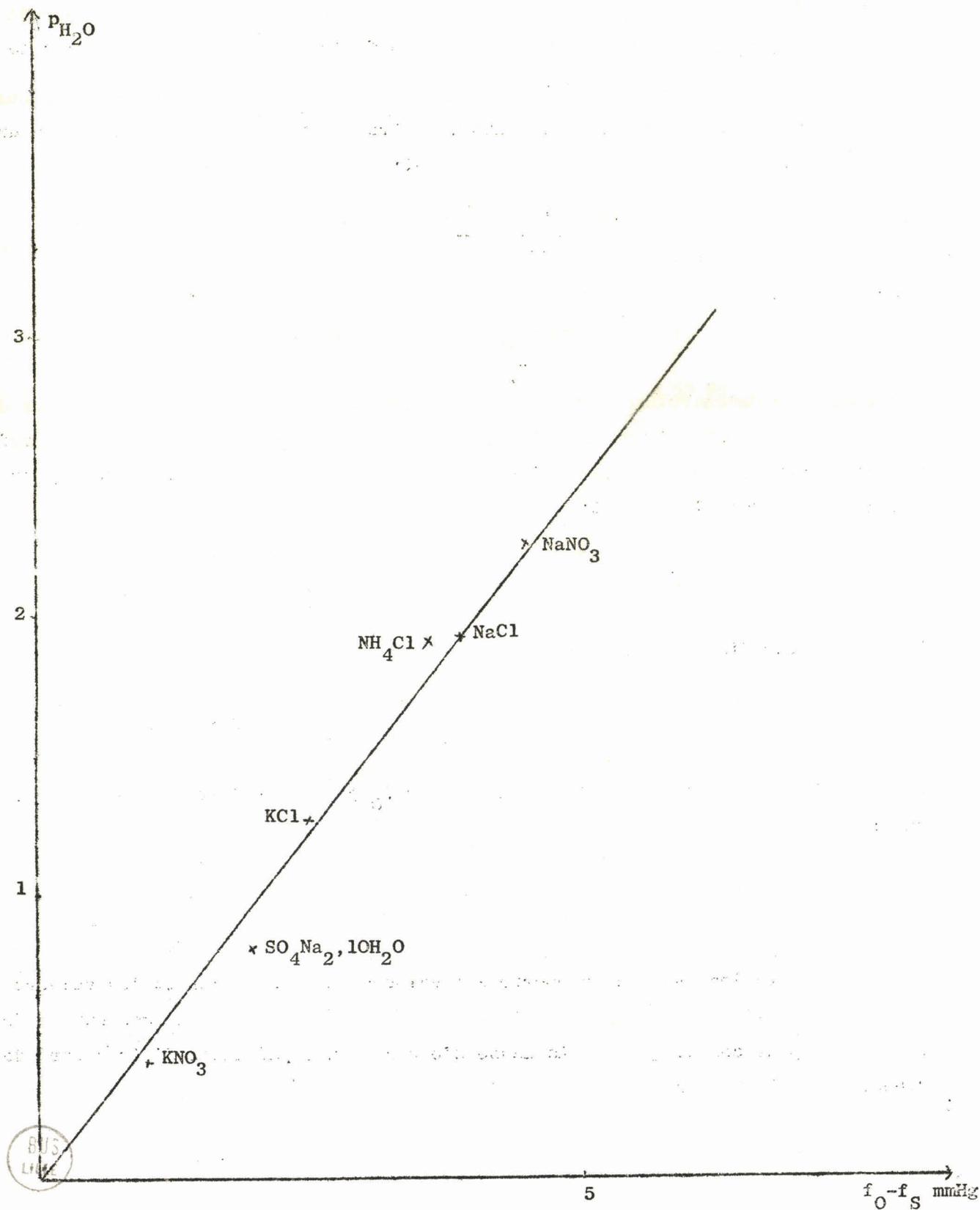
$$M = M_0 - M_S = \frac{18}{22,4 \times 760} \frac{T_0}{T_{20}} V (f_0 - f_S)$$

En multipliant numérateur et dénominateur par f_0 pour introduire la quantité m , on a:

$$M = m V \frac{(f_0 - f_S)}{f_0}$$

Le tableau suivant rapporte les valeurs expérimentales et les valeurs déterminées à l'aide de cette relation pour un temps de passage du gaz humide de 72 heures, pour ces cinq sels. La masse d'eau contenue par litre d'air saturé de vapeur d'eau à 20°C est $m = 0,17118 \text{ g/l}$.

Figure 3



	KNO ₃	KCl	NH ₄ Cl	NaCl	NaNO ₃
M cal.	0,47	1,23	1,84	1,93	2,19
M exp.	0,403	1,27	1,91	1,93	2,22

Le bon accord entre les valeurs mesurées et calculées généralisent cette relation, à la fois pour d'autres sels et pour des tensions de vapeur d'eau différentes dans le gaz ambiant. Si l'humidité se répartit sur toute la longueur de la colonne, la masse d'eau retenue obéit toujours à cette relation, le gaz sortant possède encore une tension de vapeur d'eau identique à celle de la solution saturée, à condition que la vitesse de passage du gaz permette d'atteindre l'état d'équilibre.

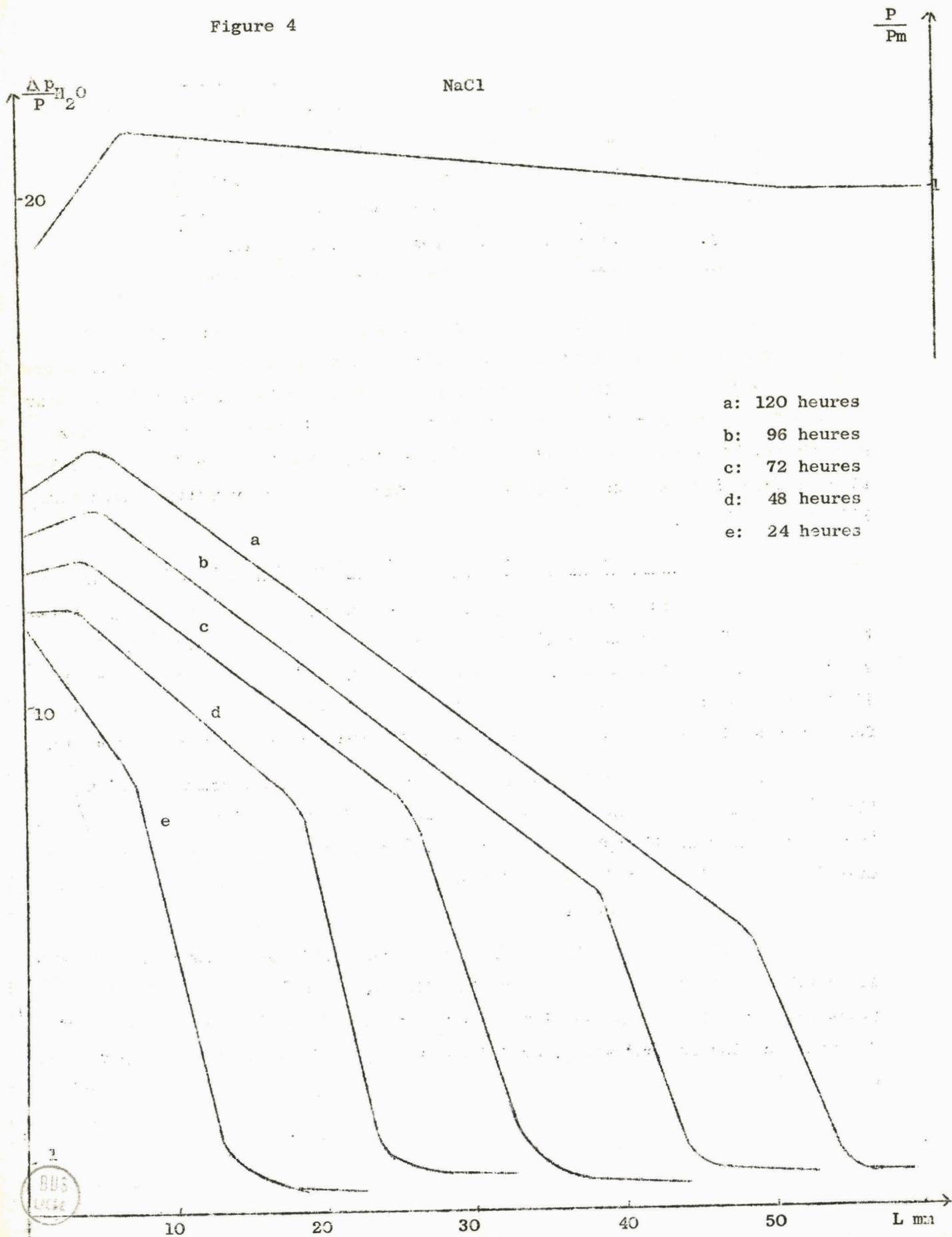
2) Répartition de l'eau absorbée; nature de la phase liquide

Les courbes des figures 4, 5, 6 et 7 montrent respectivement la répartition de la phase liquide formée et retenue le long des colonnes des quatre sels: NaCl, KCl, NaNO₃ et KNO₃. Quelle que soit la durée de passage du gaz, la limite entre la partie humide et la partie sèche de chaque masse saline se manifeste par une chute brutale du rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ vers une valeur quasiment nulle.

Les cristaux qui ne retiennent aucune humidité présentent qu'une faible cohésion entre eux, surtout due aux effets du tassement lors du remplissage. Par contre, lors du découpage des tranches, les forces de cohésion entre les cristaux humidifiés sont notables et semblent d'autant plus importantes que la teneur en eau est plus élevée.

Pour ces quatre sels, le tableau suivant indique, en fonction du temps, les variations de longueur de colonne humidifiée. Cette longueur, repérée par la position du front de la phase liquide, croît proportionnellement avec le temps d'humidification et, par suite, avec la quantité totale d'eau absorbée par chaque sel.

Figure 4



sels	$f_0 - f_s$	Temps					
		24	48	72	96	120	144
NaCl	3,90	14	23	34,5	46	56	
KCl	2,49	13,5	24,5	36	48	59,5	
NaNO ₃	4,47	29	58	87			
KNO ₃	0,95			19			38

Par contre, ce tableau met nettement en évidence qu'il n'y a pas de correspondance entre les propriétés hygroscopiques de chacun de ces sels et la distance sur laquelle l'eau absorbée est répartie lors du passage du courant gazeux. En effet, alors que, pour NaCl et KCl les masses d'eau absorbées dans un même temps sont dans le rapport

$$\frac{f_0 - f_{\text{NaCl}}}{f_0 - f_{\text{KCl}}} = \frac{3,90}{2,49} \neq \frac{8}{5}$$

les phases liquides ont progressé sensiblement à un même niveau. Entre du chlorure de sodium et du nitrate de sodium, nous obtenons les rapports:

$$\frac{f_0 - f_{\text{NaNO}_3}}{f_0 - f_{\text{NaCl}}} = \frac{4,47}{3,90} \neq \frac{9}{8}$$

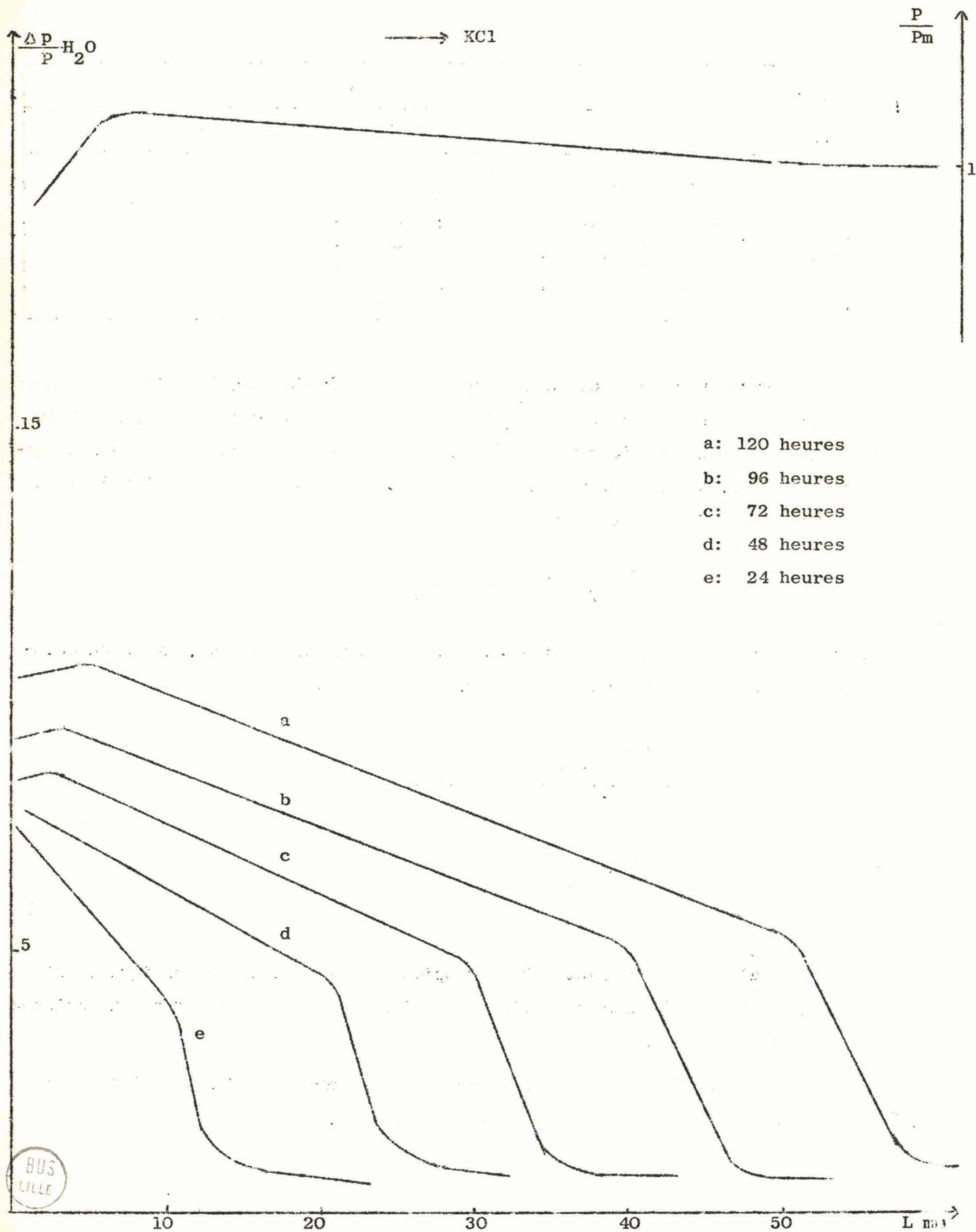
et

$$\frac{L_{\text{NaNO}_3}}{L_{\text{NaCl}}} \neq \frac{18}{7}$$

Malgré des propriétés hygroscopiques voisines, la phase liquide est beaucoup plus avancée dans une colonne de nitrate de sodium que dans une colonne de chlorure de sodium.

Les différences de répartition de l'eau absorbée d'un sel à l'autre doivent donc être attribuées à d'autres paramètres.

Figure 5



Pour dégager avec plus de clarté l'évolution de l'humidité dans les masses salines après passage du gaz humide, nous examinerons séparément les résultats obtenus avec chaque sel.

a) Chlorure de sodium

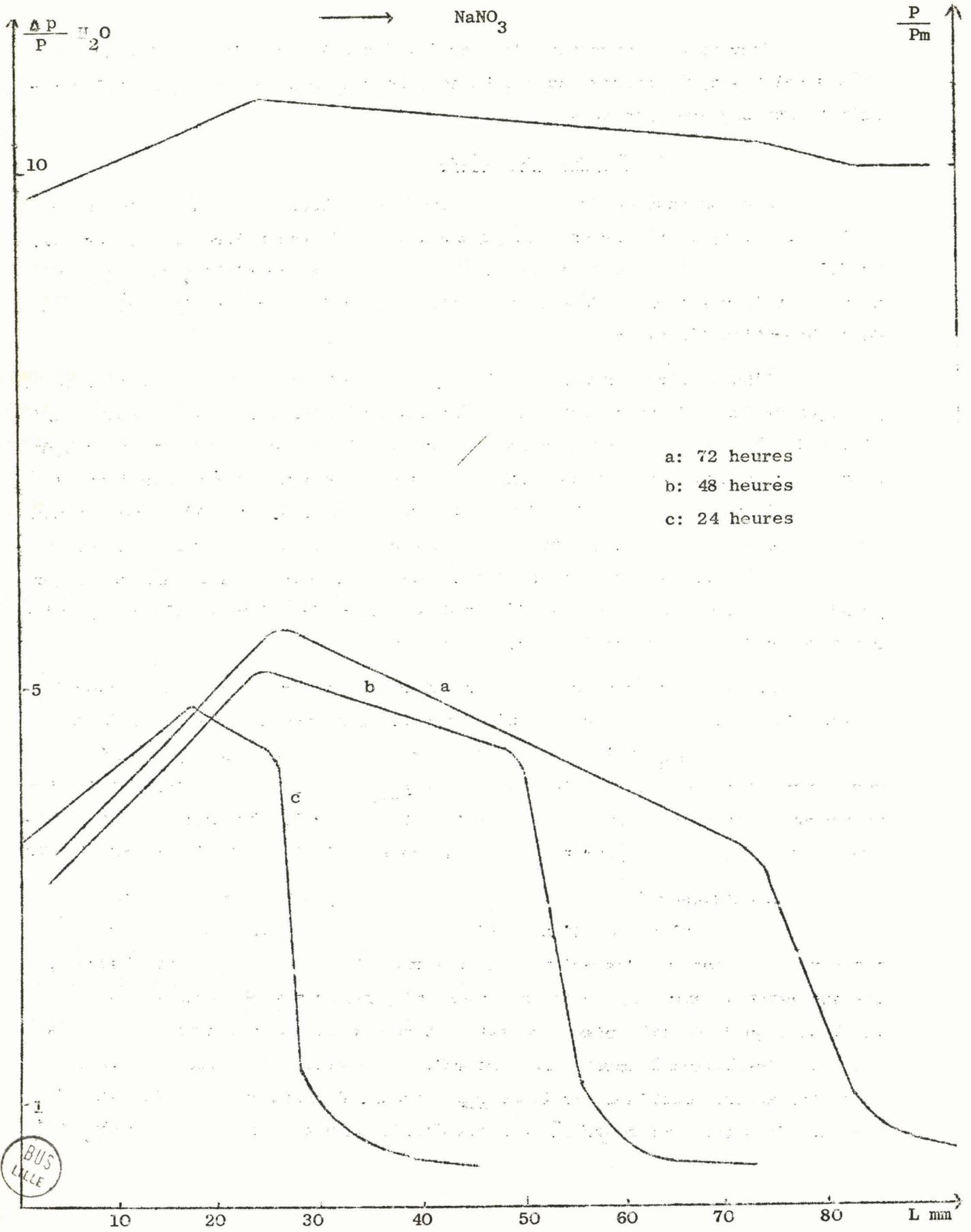
Pour un passage du gaz humide pendant 24 heures le long de la masse de NaCl humidifiée, la teneur en eau $\Delta p_{H_2O}/P$ décroît de façon linéaire (figure 4). Au delà de ce temps d'humidification, ce rapport passe préalablement par un maximum dont la position se déplace vers l'intérieur de la colonne avec le cours de l'absorption d'humidité.

L'humidification perturbe la répartition homogène de la colonne, ce qui provoque un écart de masse entre les tranches humidifiées P et les tranches initiales de même épaisseur et de masse moyenne Pm. Le rapport P/Pm atteint son maximum pour la même position que $\Delta p_{H_2O}/P$ puis décroît linéairement ainsi que le montre la figure 4 pour une humidification de 120 heures. Au delà de ce maximum cet écart correspond à la quantité de NaCl nécessaire pour saturer la masse Δp d'eau présente dans la tranche de NaCl de poids Pm. Avant le maximum, cet écart prend une valeur négative due au départ de chlorure de sodium depuis les premières couches de la masse saline vers les suivantes.

Ainsi, lors du passage de gaz saturé de vapeur d'eau, l'eau absorbée dissout du chlorure de sodium jusqu'à saturation. La variation simultanée des rapports P/Pm et $\Delta p_{H_2O}/P$ le long de la colonne montre que l'absorption s'effectue sur les premières couches salines atteintes par le gaz. Lorsque l'humidification se poursuit, la phase liquide formée est déplacée par le flux gazeux dont la valeur de la tension de vapeur tombe à celle de la solution saturée en NaCl à 20°C.

L'existence de cette valeur maximum du rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ est liée à la formation et au déplacement d'une telle solution. Au bas de la colonne, après dissolution en surface des cristaux de chlorure de sodium dans l'eau absorbée, les interstices entre ces cristaux deviennent plus grands et le déplacement de la phase liquide se fait plus aisément. Saturée, cette solution progresse sans nouvelle dissolution à travers les interstices initiaux, de sorte qu'elle est moins rapidement entraînée par le courant gazeux. Corrélativement, la masse de chlorure de sodium par tranche est moins élevée au bas de la colonne saline qu'à

Figure 6



l'intérieur où il n'y a pas de dissolution. Lors du séchage des tranches pour déterminer le taux d'humidité retenue, le sel dissous s'ajoute au chlorure de sodium initialement présent. La quantité de sel par tranche et le rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ atteignent donc simultanément une valeur maximum.

b) Chlorure de potassium

Les courbes de la figure 5 révèlent pour le chlorure de potassium une répartition tout à fait semblable de l'eau retenue sur la masse saline, mais le maximum du rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ n'apparaît qu'après 72 heures d'humidification. Les variations de la teneur en eau et de l'écart de masse des tranches de sel avant et après passage du gaz humide restent simultanées. L'évolution de la phase liquide qui entoure les cristaux de chlorure de potassium correspond aussi à la formation et au déplacement de la solution saturée de ce sel sous l'action du courant gazeux humide.

c) Nitrate de sodium

Pour le nitrate de sodium, l'allure des courbes de répartition demeure la même (figure 6), mais le maximum atteint par le rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ est déplacé vers l'intérieur de la colonne, en raison de l'entraînement plus rapide de la solution saturée de ce sel par le gaz humide. La grande solubilité du nitrate de sodium, d'autre part, augmente considérablement les valeurs de l'écart entre P et Pm.

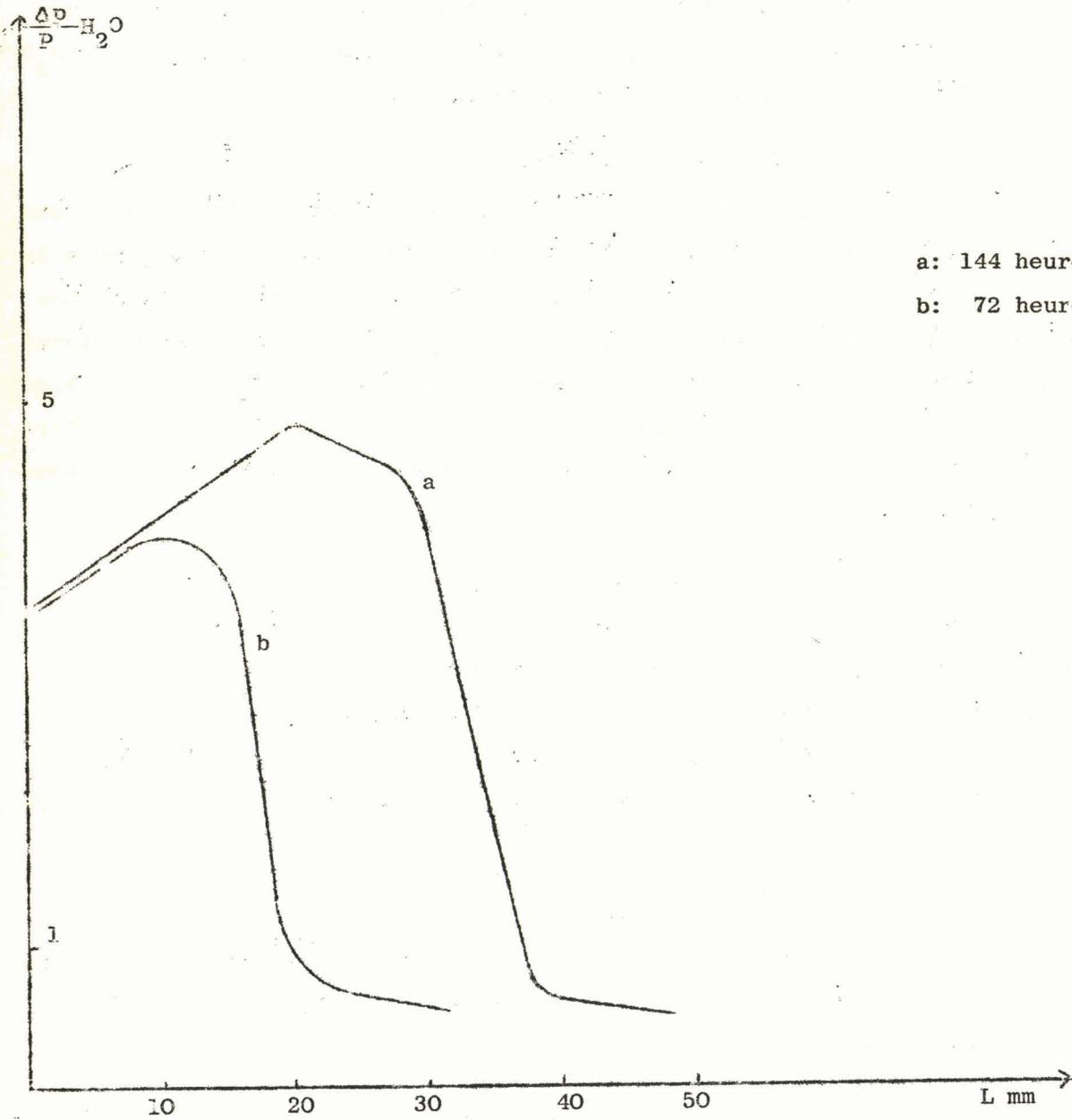
d) Nitrate de potassium

L'évolution de la phase liquide formée sur les cristaux de nitrate de potassium, ainsi que le montrent les courbes de la figure 7, est tout à fait analogue au cas précédent.

En résumé, pour ces quatre sels, l'absorption d'eau provoque la dissolution des premiers cristaux atteints et la solution saturée correspondante est entraînée le long de la masse saline par le gaz dont la tension de vapeur tombe à celle de cette phase liquide.

Figure 7

→ NO_3K



a: 144 heures

b: 72 heures

B) INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DE LA SURFACE REELLE DES SELS

1) Le rôle de la granulométrie a été étudié sur les deux sels suivants, en faisant varier la grosseur des cristaux par tamisage:

- d'une part, passage du gaz pendant 72 heures sur du chlorure de potassium aux granulométries suivantes:

RT 60 - 80 0,197 < d < 0,280 mm

RT 80 - 100 0,160 < d < 0,197 mm

RT 100 - 120 0,135 < d < 0,160 mm

- d'autre part, passage du gaz pendant 48 heures sur du nitrate de sodium aux granulométries suivantes:

RT 60 - 80 0,197 < d < 0,280 mm

RT 80 - 100 0,160 < d < 0,197 mm

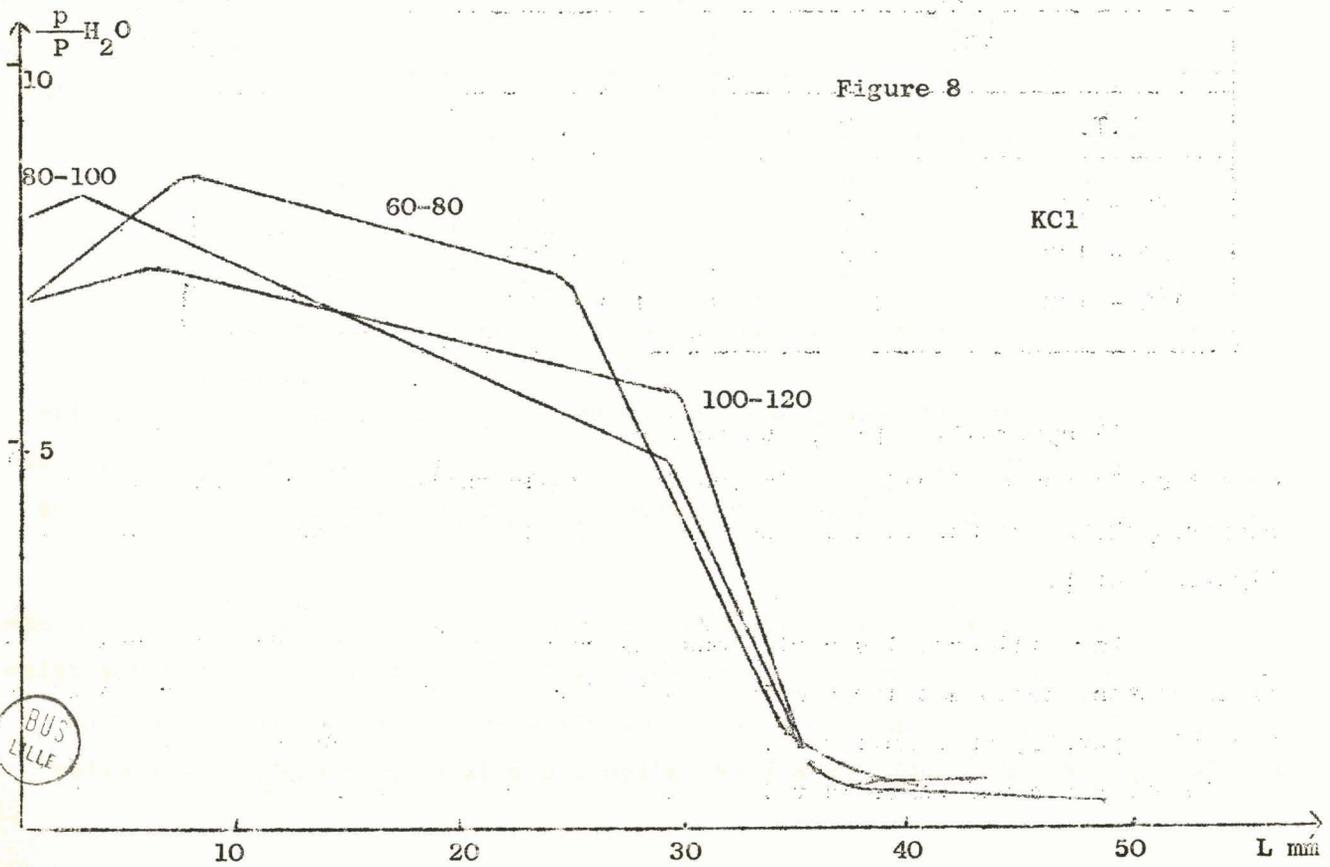
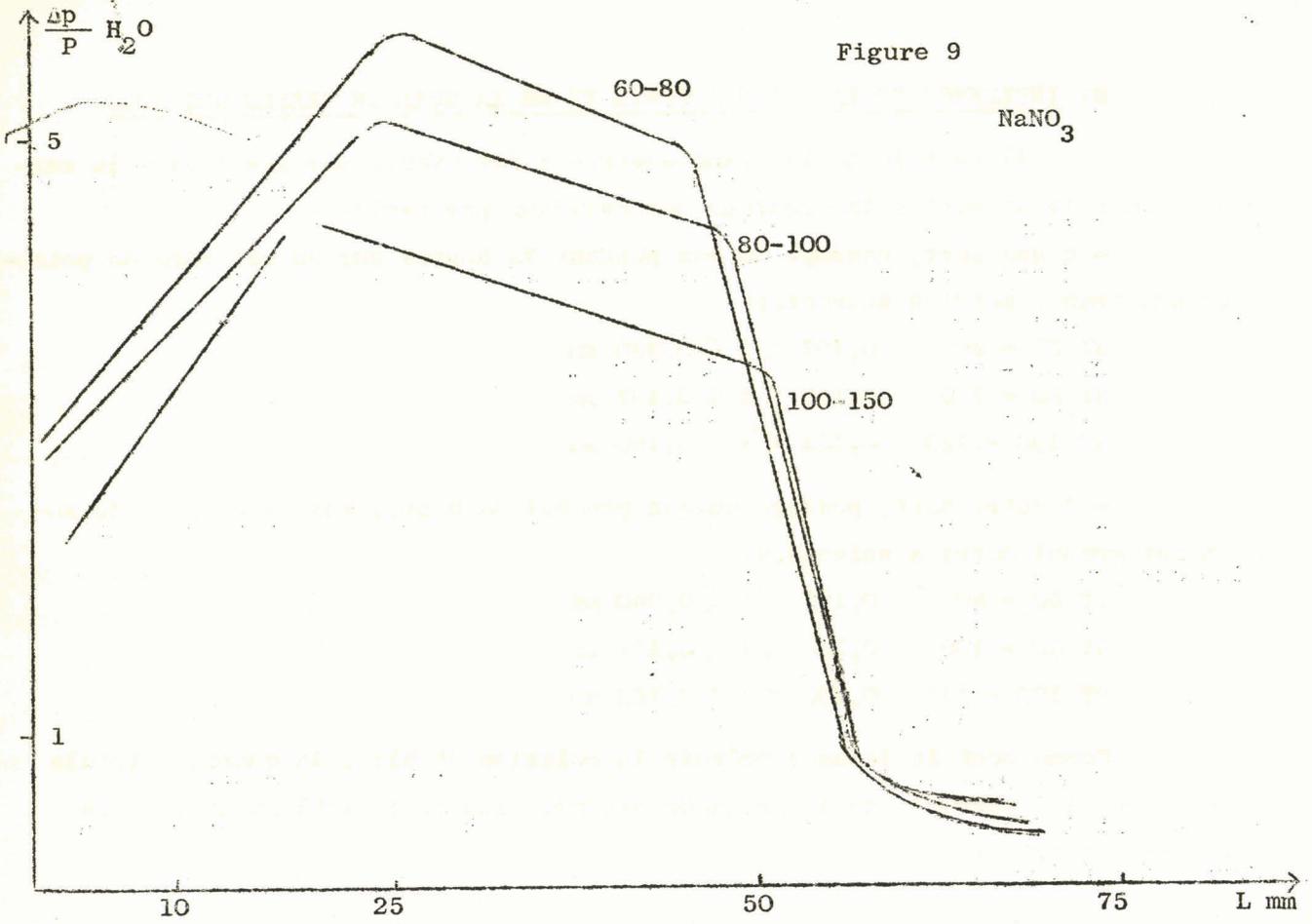
RT 100 - 150 0,100 < d < 0,160 mm

Comme peut le laisser prévoir la relation établie, la quantité totale retenue est indépendante de la grosseur des cristaux et le tableau suivant en donne la confirmation:

KCl		NaNO ₃	
R.T.	M	R.T.	M
60 - 80	1,27	60 - 80	1,40
80 - 100	1,27	80 - 100	1,45
100 - 120	1,30	100 - 150	1,41

Il apparaît, de plus, que pour chacun de ces sels, la limite de déplacement de la phase liquide est indépendante de la taille des cristaux puisque le rapport $\Delta pH_2O/P$ s'annule à la même distance, comme le révèlent les courbes des figures 8 et 9.

Par ailleurs, les variations des rapports $\Delta pH_2O/P$ le long des masses salines restent analogues lorsque la granulométrie varie. Cependant, pour des cristaux plus petits, au remplissage, une même masse de sel occupe un volume plus faible et, par conséquent, la valeur indiquée par le rapport $\Delta pH_2O/P$ est elle-



BUS
LILLE

même moins élevée, bien que la quantité d'eau retenue par unité de longueur soit la même. Lorsque les dimensions des cristaux diminuent la position du maximum atteint par $\Delta p H_2 O/P$ devient plus proche du bas de la colonne de sel, en raison d'une saturation plus rapide de la solution en formation. Pour des granulométries plus grandes, le phénomène est inversé.

Toutefois, ceci ne permet pas d'affirmer que la longueur sur laquelle se répartit la phase liquide soit indépendante de la surface réelle des cristaux. En effet, avec un procédé de préparation différent des cristaux mis en oeuvre dans nos essais, les résultats obtenus ne sont plus les mêmes.

2) Nous avons préparé du chlorure de sodium et du chlorure de potassium dans les conditions suivantes. Après précipitation du sel depuis sa solution saturée à l'ébullition, par refroidissement, son agitation est maintenue pendant trois heures. Le sel est alors tamisé en présence de sa solution, essoré, séché sur papier filtre pour empêcher les granules de se souder entre eux. Après un deuxième tamisage, l'humidité restante est éliminée en maintenant les sels à l'étuve à 110°C.

Les essais d'humidification du chlorure de potassium de granulométrie RT 60 - 80, pendant 72 heures et du chlorure de sodium pendant 24 heures, montrent que, la quantité totale d'eau absorbée restant la même, la répartition de la phase liquide formée et retenue le long des masses salines est beaucoup plus étendue (figure 10)

Sels	Eau absorbée		
	Préparation I	Préparation II	L_{II}/L_I
NaCl	0,62	0,66	1,35
KCl	1,27	1,23	1,31

Pour chaque sel, la longueur sur laquelle est répandue la solution saturée est augmentée dans le même rapport, comme le montre le tableau ci-dessus.

Or, l'examen au microscope des particules obtenues par ce mode opératoire, révèle un aspect différent, en particulier l'absence d'arêtes vives. Pour une même granulométrie, c'est à dire des dimensions géométriques identiques, la surface réelle de ces particules seraient donc plus faible; les cristaux ainsi formés sont plus arondis à cause de l'usure des arêtes vives .

Pour un sel donné, la répartition de la solution saturée qui séjourne entre les particules, serait fonction du rapport entre la surface réelle et la surface géométrique. Pour un même mode de préparation d'un sel, ce rapport resterait constant quelle que soit la taille des particules.

3) Par contre, selon la nature des sels constituant les colonnes les différences observées, quant à la limite de progression de la phase liquide formée, ne semblent pas dépendre essentiellement de la surface réelle des particules composant les masses salines. Le tableau ci-dessous rapporte, pour chaque sel étudié, la surface d'un gramme de sel et la longueur sur laquelle est répartie la solution saturée formée après absorption d'un gramme d'eau.

Sel	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaNO ₃	KNO ₃
S	11,5	12,6	16,4	11,05	11,89
L mm	18	28	32	40	49

Il est à noter, d'autre part, que les forces attractives entre la solution et la phase solide dépendent de la nature du sel et participent assez étroitement à la progression de la solution saturée. Le tableau suivant montre, à titre indicatif, la longueur sur laquelle est répartie la solution correspondant à l'absorption d'un gramme d'eau en fonction du rayon ionique (18) des cations pour un même anion, et des anions pour un même cation.

D'une façon générale, ce tableau permet de voir que plus les ions entrent dans la structure des cristaux d'un sel ont des dimensions élevées, plus la répartition de la solution saturée correspondante est étendue. En effet, les

Sel	L mm	r anion $\overset{\circ}{\text{Å}}$	Sel	L mm	r cation $\overset{\circ}{\text{Å}}$
NaCl	18	r Cl = 1,81	NaCl	18	r Na = 0,95
NaNO ₃	39,5	r NO ₃ = 2,35	KCl	28	r K = 1,33
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	42,2	r SO ₄ = 2,97	NH ₄ Cl	32	r NH ₄ = 1,42
KCl	28	r Cl = 1,81			
KNO ₃	49,2	r NO ₃ = 2,35			

forces agissantes diminuent avec la taille des ions de sorte que la solution qui est en contact avec la phase solide est retenue plus faiblement. Sous l'action du flux gazeux, dont l'effet d'entraînement est constant puisque de débit constant, le déplacement de la phase liquide s'effectue donc plus librement et son expansion le long de la colonne de sels en est d'autant plus étendue.

Les quelques mesures effectuées et le but primitif de notre étude ne nous permettent pas de tirer des conclusions plus précises. Il est évident que d'autres paramètres entrent en jeu pour une définition exacte du phénomène.

III SELS COMPORTANT UN HYDRATE

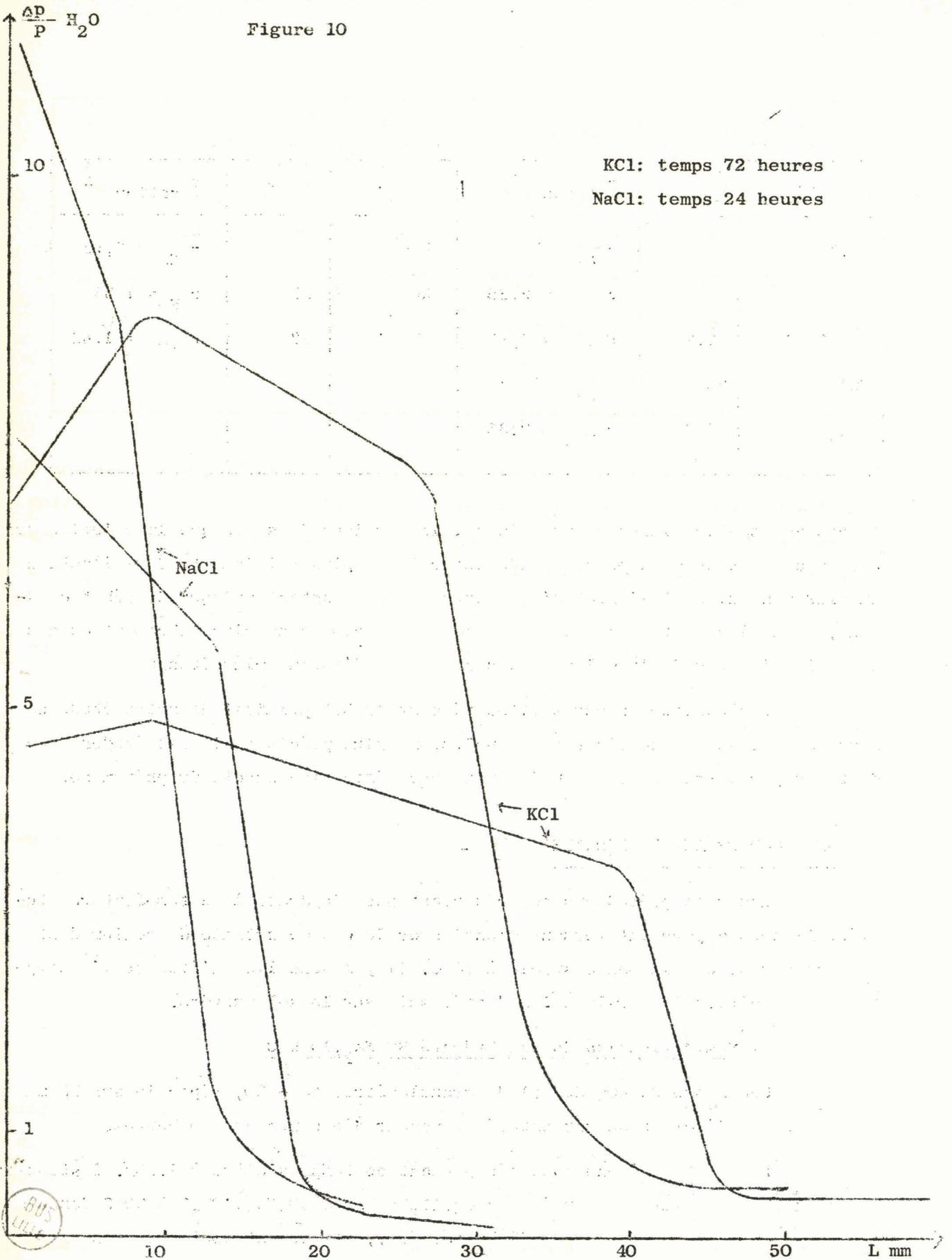
Les sels précédents ne présentant pas d'hydrate à la température étudiée, il nous a paru intéressant d'envisager le cas du sulfate de sodium dont le décahydrate est la phase stable à 20°C. Il y a donc lieu d'étudier l'absorption d'humidité, soit sur le sel hydraté, soit sur le sel anhydre.

1) Humidification du sel hydraté SO₄Na₂ · 10 H₂O

Une masse de 40g de sel de granulométrie 60 - 80, répartie sur 80 mm est soumise à l'action du gaz saturé de vapeur d'eau pendant 96 heures.

La quantité d'eau absorbée pendant ce temps s'élève à 1,10g. Les tensions de vapeur de la solution saturée, en équilibre avec SO₄Na₂ · 10H₂O à 20°C données par le "Handbook of Chemistry and Physics" (17), et par extrapolation des mesures de WUITE (19) entre 21 et 31°C sont respectivement de 16,1 et 15,5 mm de Hg. La relation établie, appliquée à ces valeurs donne les quantités absorbables suivantes:

Figure 10



$M = 0,941g.$ et $M = 1,32g$
valeurs qui encadrent celles obtenues dans nos essais.

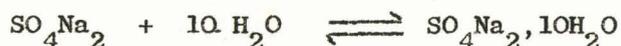
Par ailleurs, la répartition de l'eau retenue le long d'une colonne de $SO_4Na_2, 10 H_2O$, correspond, comme pour les autres sels, au déplacement de la solution saturée de ce sel (figure 11). Le front limite de la phase liquide se manifeste également par une forte chute du rapport $\Delta pH_2O/P$. Le maximum que présente également le taux en eau retenue sur ce sel indique la saturation en sulfate de sodium de l'eau absorbée et le déplacement de la solution formée.

Ainsi, le comportement de cet hydrate lors du passage du gaz saturé de vapeur d'eau est tout à fait semblable à celui des sels précédents.

2) Humidification du sel anhydre

En raison de la densité plus élevée du sel anhydre, une masse de 40g de sulfate de sodium occupe un volume plus petit et se répartit sur une longueur de 50 mm (granulométrie: RT 60 - 80). Après 24 et 48 heures d'humidification les quantités d'eau fixées sont respectivement de 0,55 et 1,16g. L'absorption d'eau sur le sel anhydre est donc aussi proportionnelle au temps.

A la température de 20°C, la réaction d'hydratation ou de déshydratation du sulfate de sodium:



a pour tension de vapeur d'équilibre: $f_{S_C-S_{10}} = 13,9$ mm de Hg. L'application de la relation précédemment établie, pour déterminer la masse d'eau que le gaz peut céder lorsque sa tension de vapeur tombe à cette pression, donne des valeurs théoriques (0,595 et 1,19g) en accord avec les résultats expérimentaux

La répartition de l'eau retenue sur la colonne (figure 12) s'effectue sur une épaisseur très faible, quelques mm. Le rapport $\Delta pH_2O/P$, très élevé pour les couches de sulfate immédiatement atteintes par le gaz, décroît très rapidement à des valeurs quasiment nulles, et les clichés de rayons X mettent en évidence la présence de l'hydrate $SO_4Na_2, 10 H_2O$. Les cristallites formés sont très petits et très unis entre eux, ce qui produit une forte prise en masse. Au delà de cette mince couche, aucune humidité n'est retenue par le sulfate de sodium qui demeure sec et aucune phase liquide n'apparaît s'être formée.

Figure 11

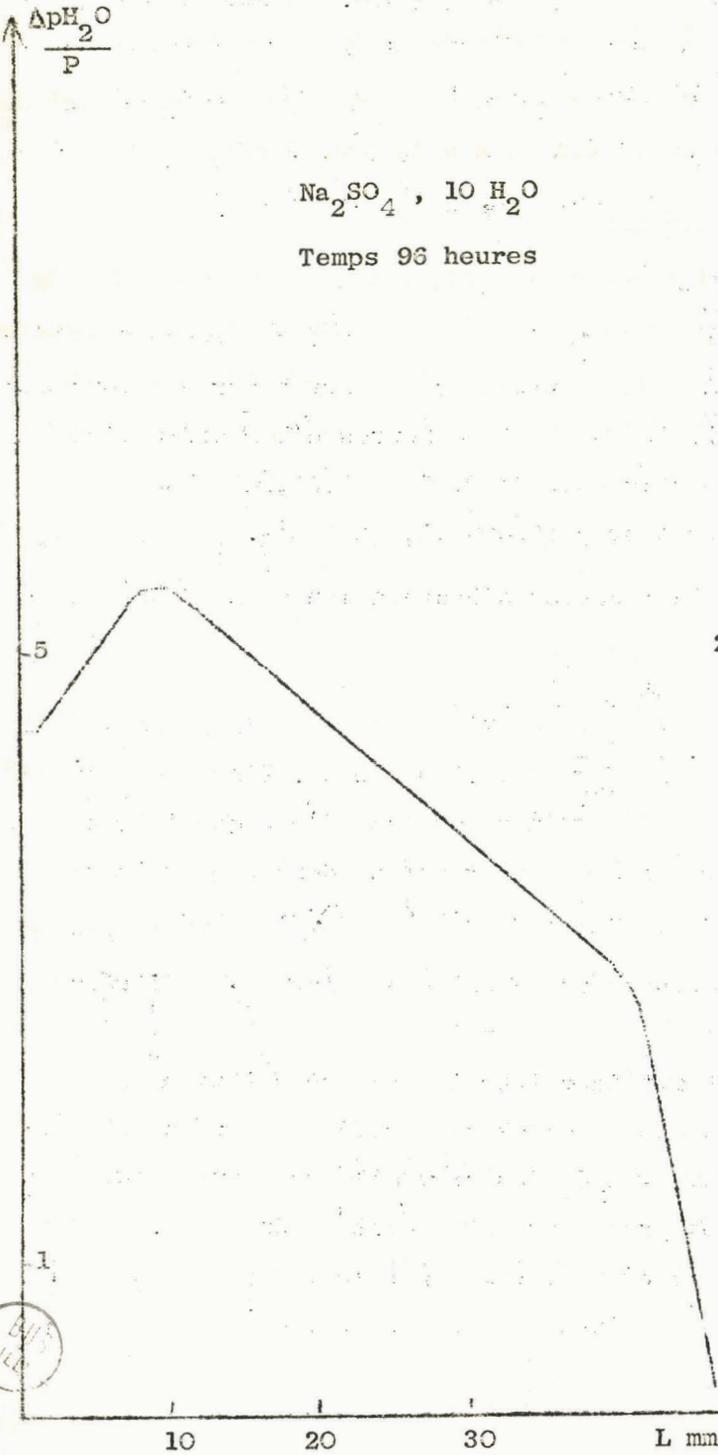
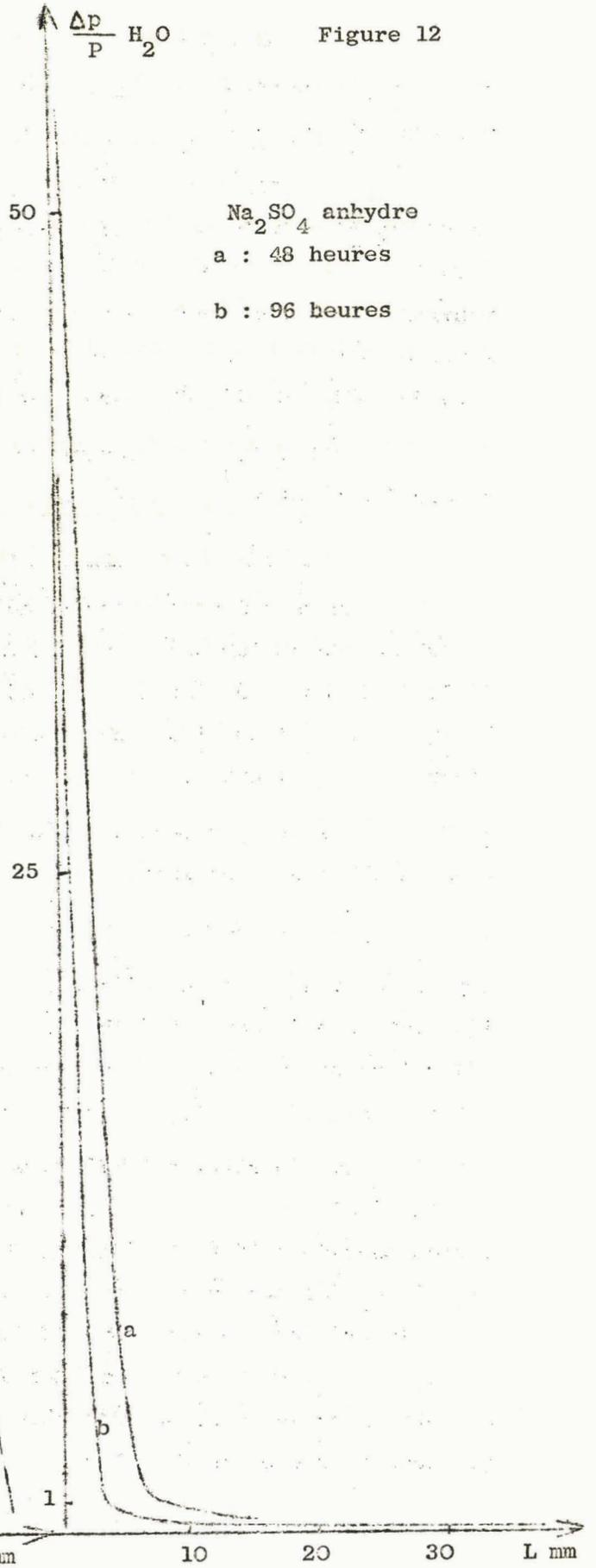


Figure 12



Ainsi, lors du passage d'un gaz humide sur du sulfate de sodium anhydre à 20°C, l'absorption d'eau est uniquement régie par la tension de vapeur ($f_{S-S_{10}} = 13,9$ mm de Hg) d'équilibre du décahydrate et sert à transformer en totalité le sel anhydre en décahydrate. La formation d'une solution saturée en équilibre avec $SO_4Na_2, 10H_2O$ ne peut pas avoir lieu tant que les couches salines atteintes par le gaz comportant du sulfate de sodium anhydre.

CONCLUSION

Lors du passage d'un gaz saturé de vapeur d'eau à travers une masse saline constituée par la phase stable d'un sel (soit anhydre, soit hydraté) en présence de ce gaz, l'absorption d'eau s'accompagne de la formation puis du déplacement d'une phase liquide en équilibre avec cette phase solide. Simultanément, la tension de vapeur d'eau saturante de ce gaz tombe à celle de cette solution saturée qu'il déplace le long de la colonne.

Par contre, si la colonne saline est constituée par la phase anhydre d'un sel dont la phase stable est l'hydrate, l'eau retenue sert uniquement à hydrater ce sel anhydre et la tension de vapeur d'équilibre de cet hydrate régit l'absorption, de sorte que la formation d'une solution saturée en équilibre avec la phase hydratée n'a lieu que pour une hydratation totale du sel anhydre.

Par ailleurs, la solution saturée en équilibre avec la phase stable d'un sel se répartit sur une longueur d'autant plus importante que:

- d'une part, le rapport de la surface réelle à la surface géométrique est plus faible.

- d'autre part, les ions qui entrent dans la structure des cristaux de ce sel sont plus volumineux.

CHAPITRE III

REPARTITION DE L'EAU ABSORBEE PAR UNE COLONNE CONSTITUEE

DE DEUX SELS SUPERPOSES

Les conclusions nées de l'étude précédente montrent, lors de l'absorption de vapeur d'eau par un sel, la formation d'une solution saturée qui progresse le long de la colonne. Lorsque cette masse saline est prolongée sans interruption par une colonne d'un autre sel, des réactions diverses peuvent intervenir, et nous avons abordé l'étude des trois cas suivants:

- Les deux sels juxtaposés ont un ion commun et ne comportent pas d'hydrates (réactions de simple dissolution)
- Les deux sels associés n'ont pas d'ion commun et ne comportent pas d'hydrates (réactions possibles de double décomposition)
- Un des sels à ion commun peut comporter un hydrate (hydratation et dissolution).

Tous les essais sont effectués avec des produits de même granulométrie (refus au tamis 80 - 100) excepté avec $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pour lequel nous avons retenu les cristaux passant entre les tamis 60 et 80.

Le remplissage se fait comme précédemment: le sel atteint en premier par le flux gazeux est versé dans le tube après introduction et tassement de celui qui lui est associé. L'ensemble est, de nouveau, soumis à des vibrations successives pour assurer le contact des deux sels. A l'aide de la vis coulissante, nous amenons la masse saline à effleurement de l'extrémité du tube sur laquelle s'ajuste la tête cylindrique avec la plaque poreuse. Le sel atteint en premier par le gaz se trouve généralement sous faible épaisseur (environ 10 mm) pour donner toute son importance au phénomène étudié.

A) SELS AYANT UN ION COMMUN

Le couple choisi est formé des chlorures de sodium et potassium. Deux

dispositions sont possibles suivant que le gaz humide atteint en premier l'un ou l'autre sel. Le premier sel traversé est réparti en une couche de faible épaisseur, 10 mm, l'autre sur 75 mm,

Pour le couple NaCl - KCl, le passage a été étudié pour des durées de 48, 72, 96 et 120 heures, et de 72 heures pour le couple KCl - NaCl.

a) Répartition de l'eau absorbée

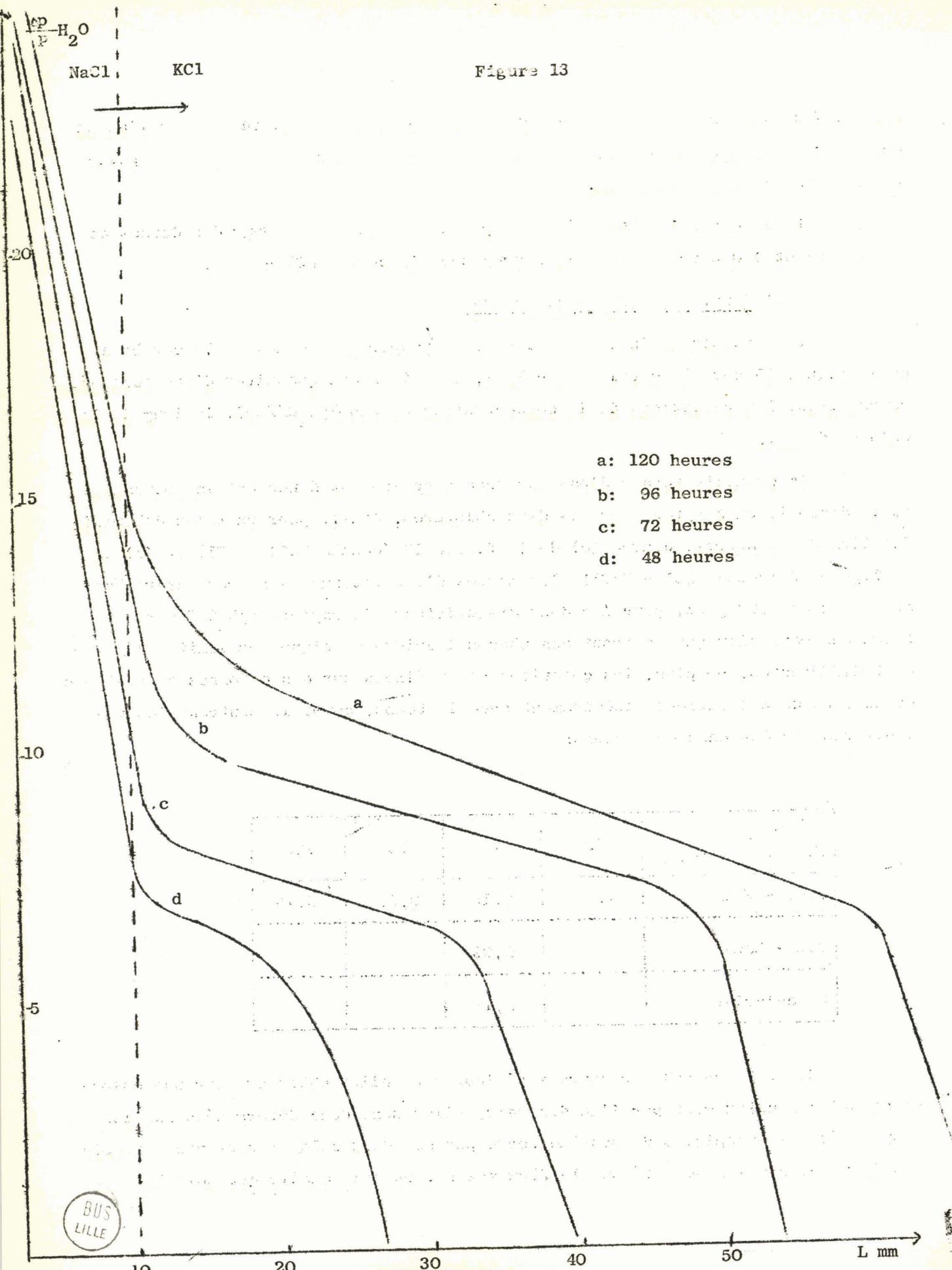
Les courbes de la figure 13 pour le couple NaCl - KCl et la courbe a de la figure 15 pour le couple KCl - NaCl, relatives aux quantités d'eau absorbées représentent les variations de la concentration en eau $\Delta p_{H_2O}/P_{sel}$, le long de la colonne de sel.

La quantité totale d'eau absorbée à un instant donné est indépendante de la disposition adoptée pour les deux chlorures. Ainsi, pour un temps d'humidification de 72 heures, courbe (c) de la figure 13 (couple NaCl - KCl) et (a) de la figure 15 (couple KCl - NaCl), les masses d'eau retenues sont respectivement de 2,15 g et 2,09 g et, pour les deux dispositions, le rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ varie de façon analogue bien que le front des phases liquides atteigne des limites légèrement différentes. De plus, les quantités d'eau fixées sur des colonnes constituées de NaCl et de KCl varient linéairement avec le temps, comme le montrent les valeurs rassemblées dans ce tableau:

M. H ₂ O \ t	48	72	96	120
NaCl - KCl	1,47	2,15	2,96	3,73
KCl - NaCl		2,09		
M. calculée		2,13		

Ces valeurs sont toujours supérieures à celles obtenues pour une colonne constituée uniquement par l'un des sels. Elles sont donc déterminées par les propriétés hygroscopiques du système formé par ces deux chlorures et non par celles du premier sel rencontré par le flux gazeux, et cela quelle que soit la

Figure 13



BUS
LILLE

13/10/68

disposition relative des deux sels.

N'ayant de valeurs de la tension de vapeur saturante d'une solution saturée en NaCl et KCl que pour la température de 30°C (f = 22,98 mm de Hg, ADAMS et MERZ (5)), nous avons entrepris des mesures pour toute une gamme de températures. Les valeurs obtenues, rassemblées dans le tableau ci-dessous, satisfont à la relation générale:

$$\text{Log. } f = a + \frac{b}{T}$$

T - T ₀	10	15	20	25	30	35
f mm Hg	6,80	8,95	13,20	17,05	23,20	30,45

d'où les constantes calculées: a = 21,735

$$b = - 5,5947$$

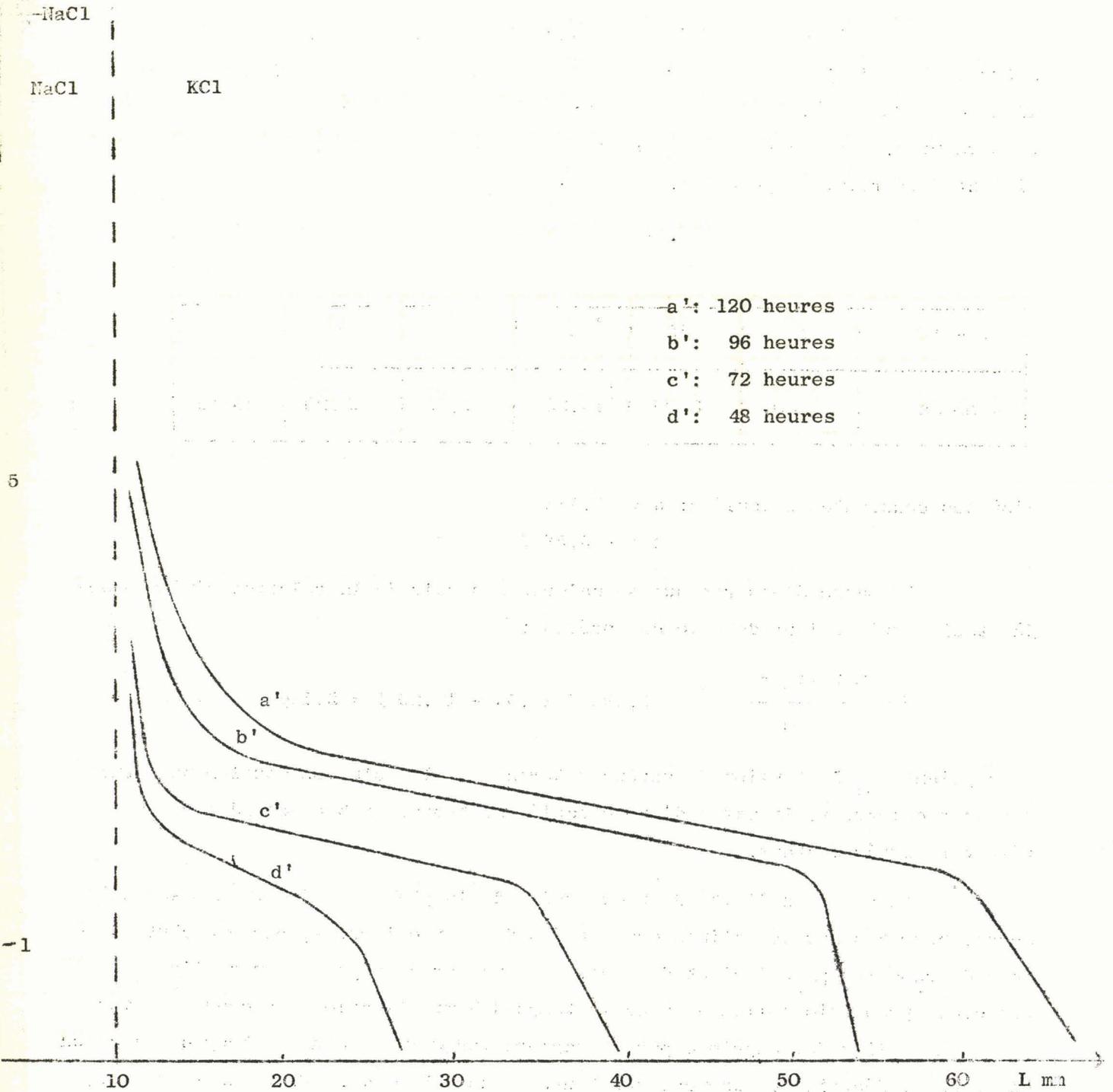
La masse d'eau retenue se calcule à partir de la relation générale déjà établie qui devient dans le cas présent:

$$M = \frac{m V (f_0 - f_{DS})}{f_0} = 0,492 (17,53 - 13,20) = 2,13g$$

en appelant f_{DS} la tension de vapeur saturante de la solution doublement saturée des deux chlorures. La masse d'eau calculée se trouve en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La position limite de progression de la phase liquide formée se révèle aussi, pour ces masses salines constituées de deux chlorures, par une chute brutale du rapport $\Delta p_{H_2O}/P_{sel}$ et de même, la longueur de répartition de l'eau absorbée croît proportionnellement avec le temps d'humidification. La concentration de la phase liquide, exprimée par le rapport $\Delta p_{H_2O}/P$, retenue le long de la colonne de sels, décroît constamment sur toute la zone humide... Cette décroissance, rapide sur la couche saline atteinte la première par le gaz saturé de vapeur d'eau, devient lente et linéaire sur la couche supérieure. Le changement de pente important qui apparaît se situe à la séparation des deux chlorures. A partir de cet endroit, la phase liquide entraînée par le gaz atteint le deuxième sel

Figure 14



et y amène les ions du premier sel.

b) Répartition des ions déplacés

Les variations des concentrations en NaCl présent dans KCl et en KCl présent dans NaCl, c'est à dire les variations des rapports $\Delta p'MCl/P_{sel}$ (M = Na ou K), selon la disposition des deux chlorures dans les tubes, sont déduites du dosage des ions sodium et potassium par spectrophotométrie de flamme. La figure 14 montre le rapport $\Delta pNaCl/P$ pour différents temps et la courbe (b) de la figure 15 donne $\Delta pKCl/P$ pour un temps d'humidification de 72 heures: les courbes de répartition des ions et de l'eau au sein de la couche saline sont semblables. Ainsi, après une décroissance rapide au voisinage de la surface de contact KCl - NaCl, les rapports $\Delta p_{H_2O}/P$ et $\Delta p'MCl/P$ diminuent de façon lente et linéaire. De plus, les limites de fixation de l'eau et de présence de l'un des chlorures dans l'autre se correspondent exactement par la chute simultanée des rapports vers une valeur nulle.

Il n'y a donc pas déplacement de l'un des sels dans l'autre au delà du front atteint par la phase liquide, d'autant plus que les quantités décelables de sodium dans KCl ou de potassium dans NaCl ne dépassent jamais celles des impurétés dans les produits initiaux.

Le déplacement des sels accompagne celui de l'eau retenue par la masse saline et l'analogie entre la partie commune aux courbes de répartition de l'eau et des sels nous amène à considérer les valeurs que prennent les rapports $\Delta p'MCl/\Delta p_{H_2O}$ (M = Na ou K)

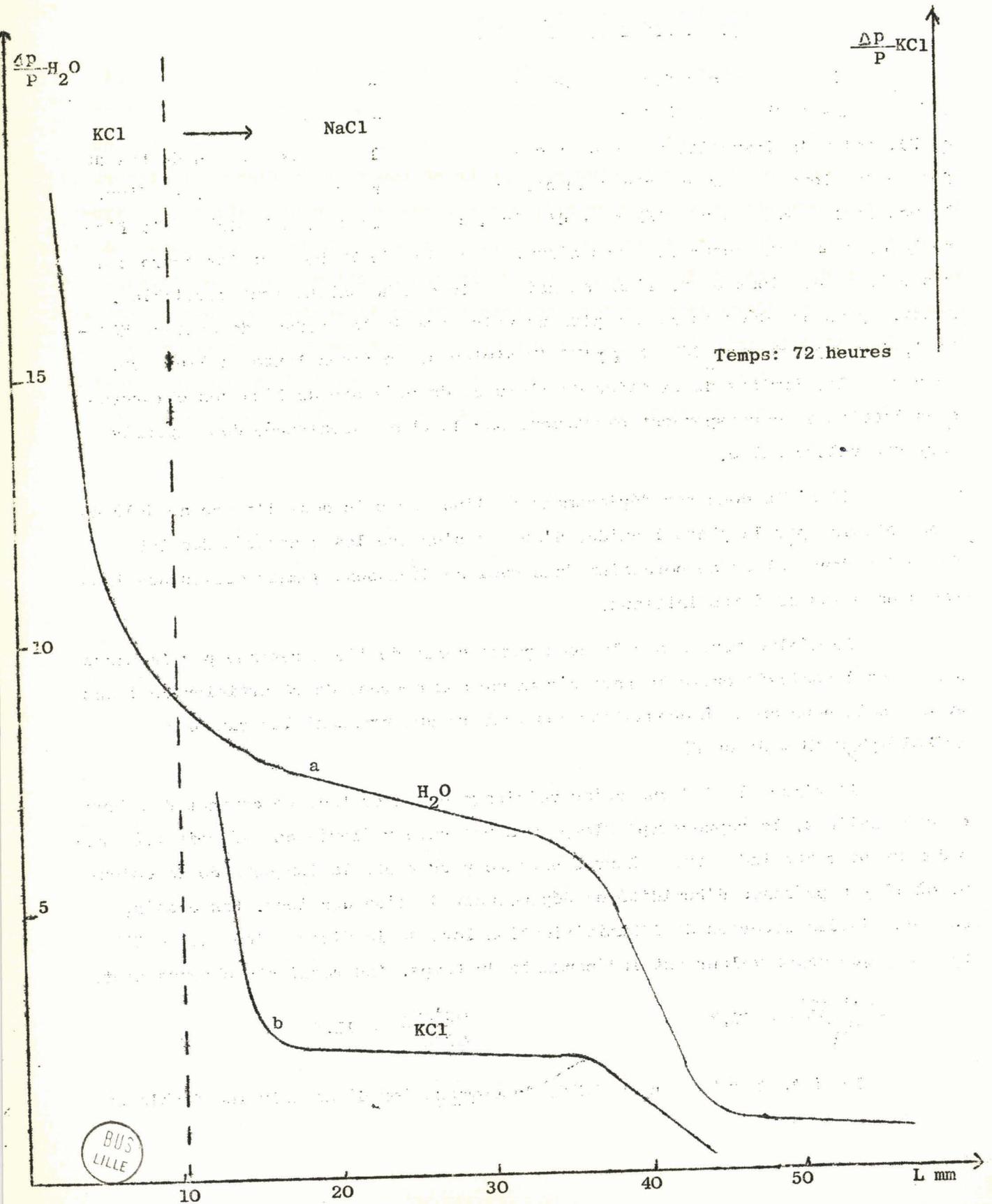
La figure 16 indique qu'au voisinage de la surface de contact des deux couches salines, le rapport $\Delta p'MCl/\Delta p_{H_2O}$ a une valeur élevée qui décroît très rapidement pour atteindre une valeur constante pour toute la longueur de la colonne où il y a présence d'humidité et déplacement de l'un des ions. Les essais, pour des durées diverses de l'humidification lors de la disposition NaCl - KCl, révèlent que cette valeur est indépendante du temps. Les résultats obtenus sont:

$$\frac{\Delta p'NaCl}{\Delta p_{H_2O}} = 30,3$$

$$\frac{\Delta p'KCl}{\Delta p_{H_2O}} = 11,4$$

Or, à la température de 20°C, la composition d'une solution doublement

Figure 15



saturée en NaCl et KCl est:

NaCl : 30,4g pour 100g d'eau

KCl : 14,8g

Ces rapports sont voisins des concentrations en NaCl et KCl dans une solution en équilibre à 20°C avec ces deux sels. La phase liquide qui entoure les granules de la masse saline a donc la composition de cette solution.

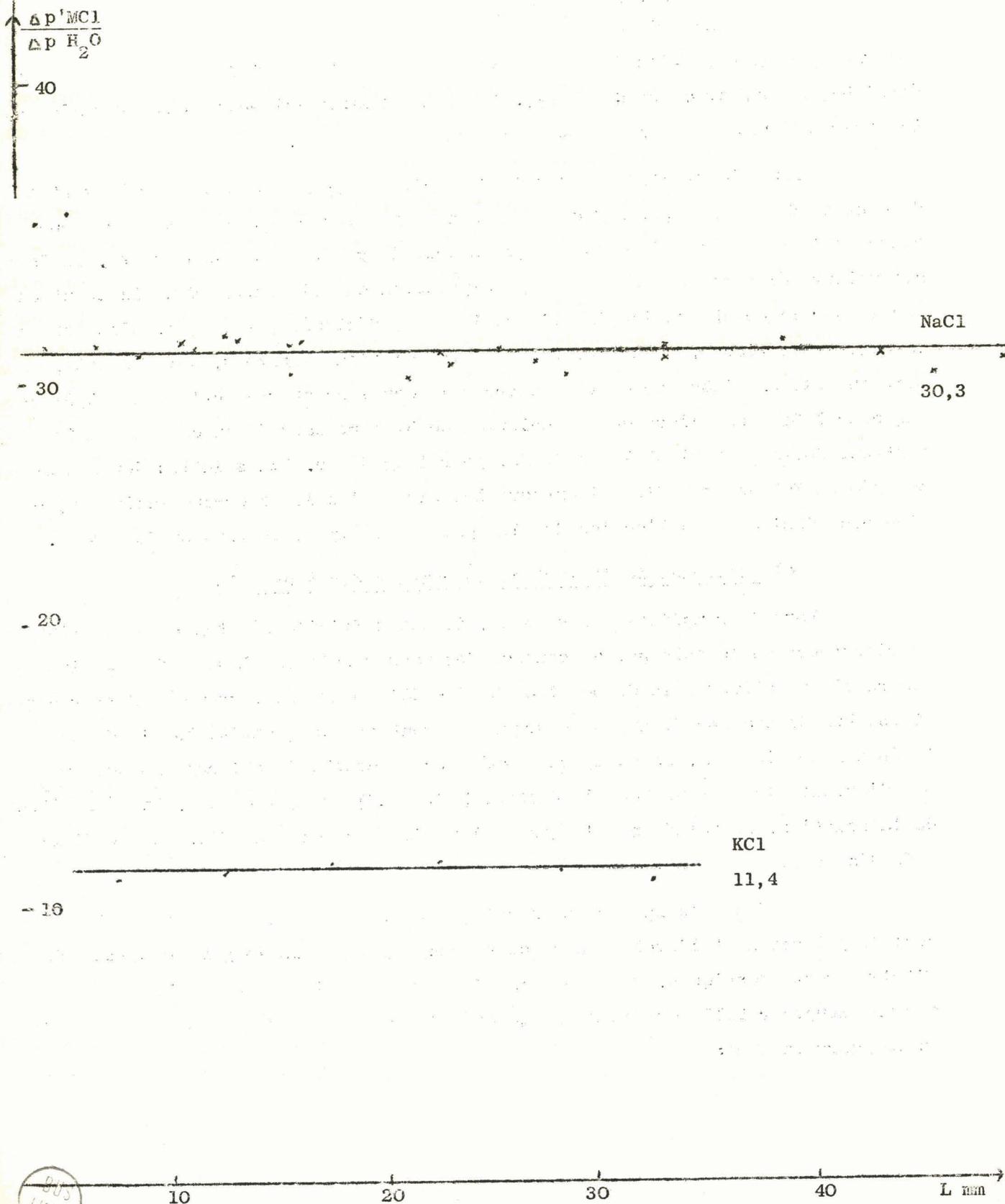
Les valeurs élevées du rapport: $\Delta p'_{MCl}/p_{H_2O}$ au voisinage de la surface de contact des deux chlorures correspondent à une concentration nettement supérieure à la saturation de cette solution pour la quantité d'eau présente. En fait, ces valeurs élevées sont dues à la précipitation du sel contenu dans la solution formée sur la couche saline inférieure lorsque, déplacée par le gaz, elle atteint la couche supérieure. En effet, à 20°C, les solutions saturées, soit en NaCl, soit en KCl, en l'absence de tout autre sel, contiennent respectivement 35,9g et 34g pour 100g d'eau alors que la solution doublement saturée en ces deux sels contient 30,4g de NaCl et 14,8g de KCl pour 100g d'eau. La solution doublement saturée en KCl et en NaCl, qui entoure les particules de la couche saline supérieure, se déplace sous l'action du flux gazeux et impose sa tension de vapeur.

c) Influence de la surface de contact des deux sels

Lors du remplissage des tubes, il est difficile d'obtenir une continuité rigoureuse de la colonne, au contact des masses salines. Les courbes de la figure 17, relatives à la disposition NaCl - KCl, pour des tassements différents et une humidification durant 96 heures, montrent que la quantité totale d'eau fixée demeure la même. La solution formée sur la couche de chlorure de sodium y est d'autant plus retenue que le contact NaCl - KCl est défectueux. La répartition de la solution, entraînée par le gaz le long de la colonne de KCl, en est diminuée d'autant.

Cependant, la nature de la solution qui entoure les particules de chlorure de potassium et l'évolution de cette phase liquide le long de la couche de KCl demeurent identiques. En effet, la répartition de la solution s'effectue sur une longueur telle que la masse moyenne d'eau retenue par gramme de KCl reste toujours la même:

Figure 16



Courbes	a	b	c
L mm	46	54	66
M	1,5437	1,9824	2,4250
M/P KCl	0,842	0,857	0,844

M = Masse d'eau retenue par la masse P de KCl humidifié

Par ailleurs, les courbes a', b', c', relatives aux concentrations en NaCl présent dans KCl, sont analogues aux courbes de répartition de l'eau retenue, de sorte que le rapport $\Delta p'_{NaCl} / \Delta p_{H_2O}$ atteint la même valeur constante. La phase liquide qui entoure les particules du sel atteint en second est donc toujours saturée en NaCl et en KCl.

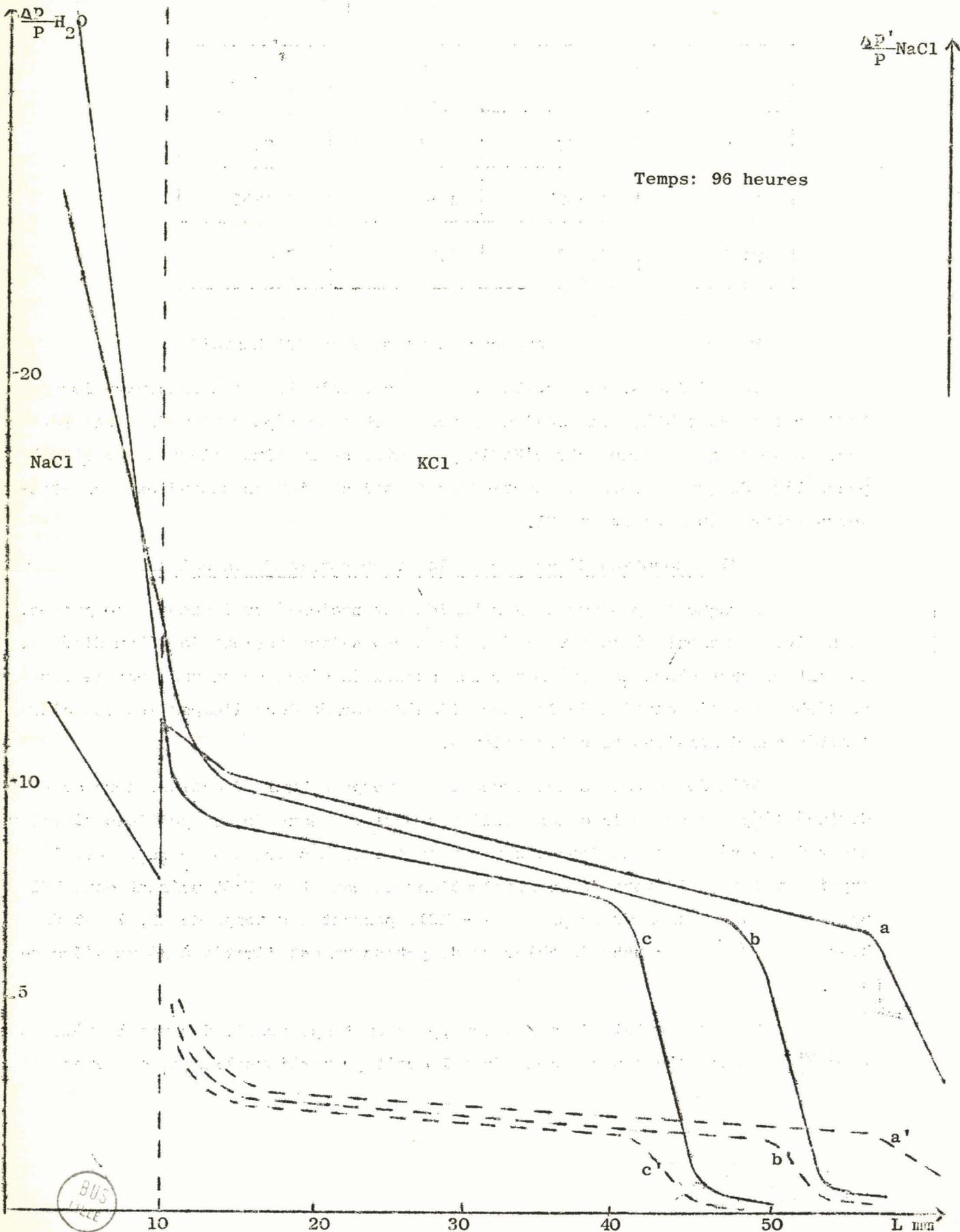
d) Absorption d'eau sur la longueur totale de la colonne

Lorsque le passage du gaz humide est prolongé suffisamment longtemps, il arrive un moment où la totalité de la masse saline retient de l'humidité. Il est intéressant alors de déterminer les quantités d'eau abandonnée par le gaz et d'observer l'évolution de la phase liquide formée dont l'expansion est alors limitée aux dimensions de cette colonne.

Afin de ne pas rendre excessif le temps d'humidification, nous avons diminué l'épaisseur de la couche saline supérieure dans des proportions où l'eau absorbée se répartit rapidement dans sa totalité. Les courbes de la figure 18 expriment les variations des concentrations en eau et en NaCl présent dans KCl pour l'humidification du couple NaCl - KCl, pendant des temps de 48, 72 et 96 heures, lorsque la couche de chlorure de potassium est limitée à 30 mm d'épaisseur.

La masse totale d'eau retenue, pour un temps donné, demeure la même et la masse moyenne d'eau par gramme de sel croît proportionnellement au temps.

Figure 17



BUS
LILLE

t	48	72	96
M H ₂ O	1,58	2,16	2,99
r	0,90	1,36	1,84
r/t	0,187	0,189	0,192

$$r = \frac{M_{\text{KCl}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} / P_{\text{KCl}}$$

Par ailleurs, les variations des rapports $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}/P$ et $\Delta p_{\text{NaCl}}/P$ sont telles que la phase liquide, répartie autour des cristaux de KCl, tend vers une répartition uniforme. De plus, la composition de cette phase correspond toujours à celle de la solution en équilibre avec les phases solides NaCl et KCl.

En résumé, lors du passage du gaz saturé de vapeur d'eau sur une colonne de deux sels disposés en couches superposées, il se forme une solution saturée du premier sel rencontré, qui impose au gaz la tension de vapeur d'eau f_{MCl} . La masse d'eau absorbée se déduit de la relation :

$$M_1 = \frac{m V (f_0 - f_{\text{MCl}})}{f_0}$$

A la surface de contact des masses salines, les deux chlorures sont présents simultanément et la tension de vapeur d'eau du gaz, f_{MCl} ($M = \text{Na}$ ou K) est un peu supérieure à la tension de vapeur f_{DS} de la solution doublement saturée en NaCl et KCl. Il s'ensuit une légère absorption d'eau:

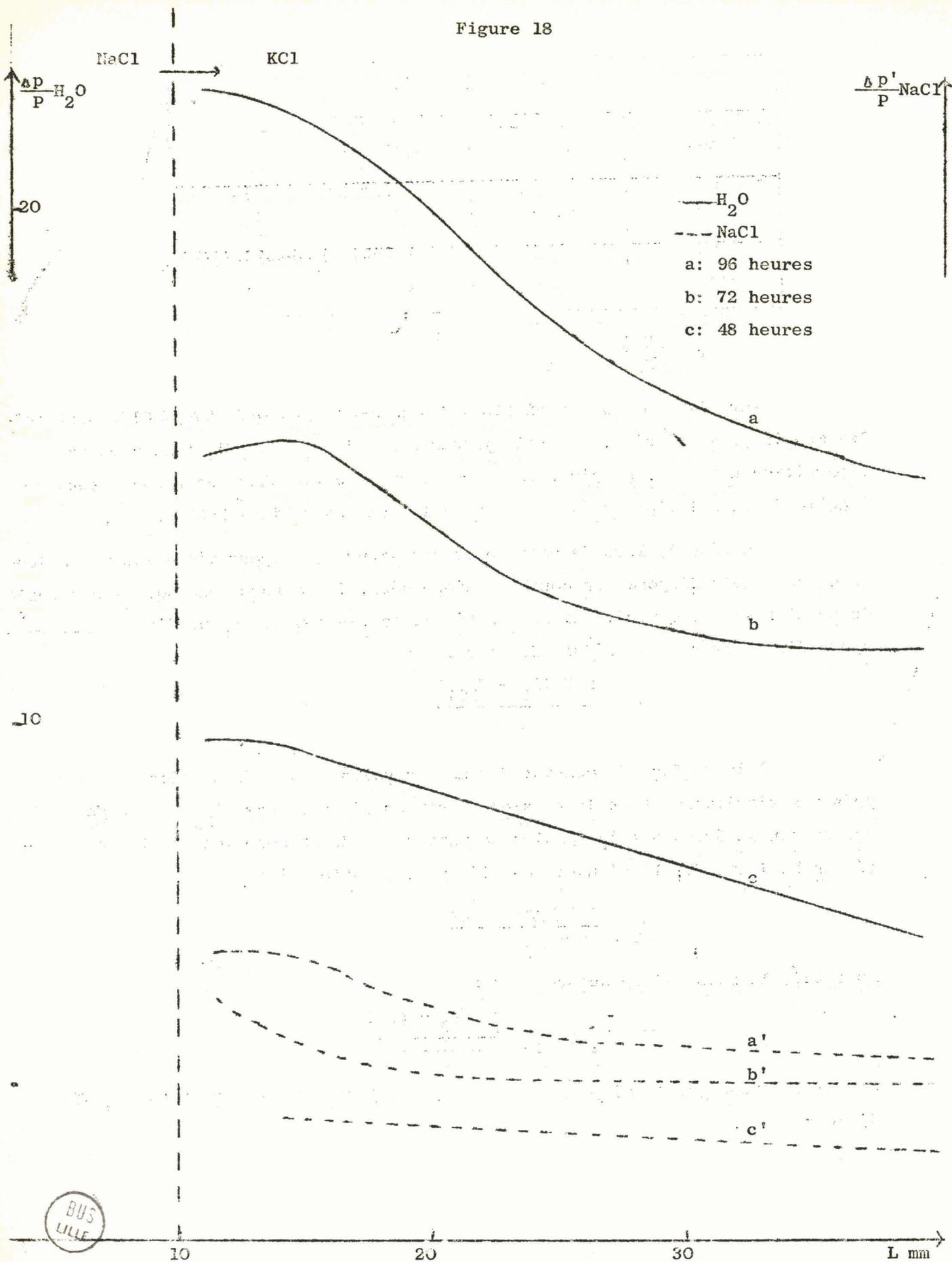
$$M_2 = \frac{m V (f_{\text{MCl}} - f_{\text{DS}})}{f_0}$$

Au total, la masse d'eau absorbée est:

$$M = M_1 + M_2 = \frac{m V (f_0 - f_{\text{DS}})}{f_0}$$

ce qui explique que la disposition des sels soit sans influence sur cette masse d'eau retenue.

Figure 18



Lorsque la phase liquide en équilibre avec le premier sel arrive au contact du deuxième sel, il se produit à la fois une précipitation de ce sel et une dissolution de l'autre, de sorte que la solution devienne doublement saturée. En effet, à la température de 20°C, sa composition est:

NaCl : 30,4 g pour 100 g H₂O
KCl : 14,8g

alors que celle des solutions saturées est respectivement:

NaCl : 35,9 g pour 100 g d'eau
KCl : 34 g pour 100 g d'eau

Ainsi, sur la couche supérieure, se déplace cette solution doublement saturée qui impose, à son tour, au gaz, la tension de vapeur d'eau f_{DS}

Lorsque cette phase liquide atteint l'extrémité de la colonne, l'eau continue à s'absorber suivant le même processus, en dissolvant de nouvelles quantités de sels.

B) SELS N'AYANT PAS D'IONS COMMUNS

Lors de l'absorption d'eau sur un système de sels AB et CD n'ayant pas d'ions communs, leur passage en solution peut donner lieu à la réaction générale:



Avec les sels NaCl, KCl, NaNO₃, et KNO₃ le diagramme d'équilibre (20) des solutions saturées à 20°C impose de considérer les couples de sels suivants (figure 19):

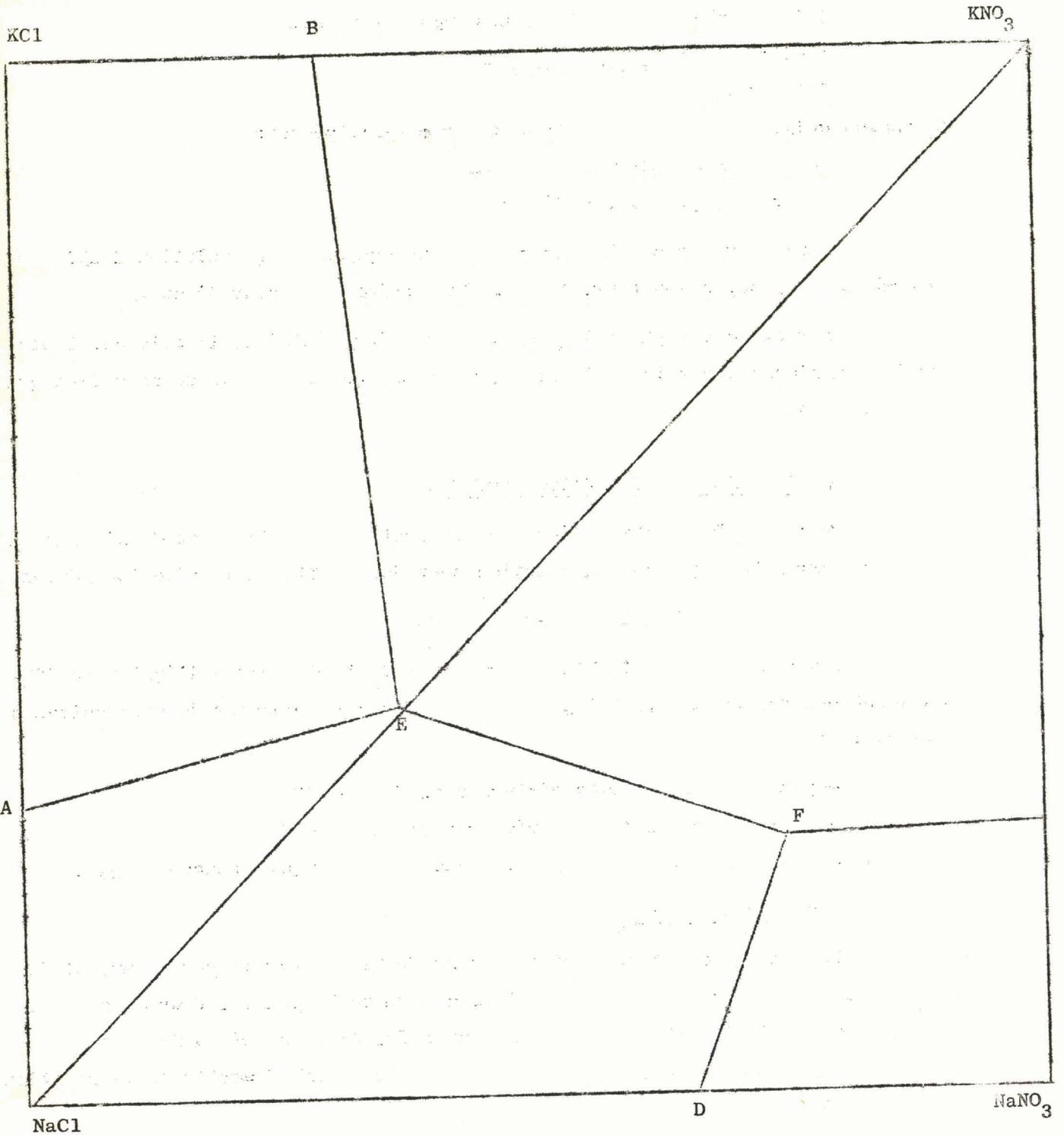
- paire stable de sels réciproques: NaCl - KNO₃
- paire instable de sels réciproques NaNO₃ - KCl

avec deux modes de disposition des sels dans les tubes pour chaque couple.

a) Couple NaCl - KNO₃

La colonne constituée d'une couche de NaCl répartie sur 10 mm, et de KNO₃ sur 55 mm, est soumise à une humidification de 72 heures. Pour ce couple, il existe une solution stable doublement saturée. La masse d'eau fixée au cours de nos essais est de 2,52 g et la masse d'eau déterminée à partir de la relation générale est:

Figure 19



NaCl

D

NaNO₃



Température: 20°C

$$M = \frac{m V(f_0 - f_{DS})}{f_0} = 0,492 (17,535 - 12,20) = 2,62 \text{ g.}$$

Ces deux valeurs présentent un bon accord.

Après une décroissance rapide dans la mince couche de chlorure de sodium, la répartition de l'eau le long du nitrate de potassium, tout comme la concentration en NaCl présent dans NO_3K (dosages des ions sodium et chlorure), suit une décroissance linéaire de pente faible (figure 20). Les limites respectives de progression de la phase liquide et de NaCl coïncident et il est naturel de considérer les valeurs du rapport $\Delta p' \text{NaCl} / \Delta p \text{H}_2\text{O}$. Le long de tout le nitrate de potassium humidifié, il se maintient à une valeur constante, 33,0 (figure 23), un peu inférieure à la masse de NaCl dissoute dans la solution saturée à 20°C par ce sel et KNO_3 :

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &: 37,73\text{g} \quad \text{pour } 100 \text{ g H}_2\text{O} \\ \text{KNO}_3 &: 37,70\text{g} \end{aligned}$$

L'examen aux rayons X des coupes sèches de sels révèle la seule présence de ces deux sels.

La solution entourant KNO_3 n'apparaît pas saturée en NaCl pour deux raisons:

- A 20° C la solution saturée en NaCl, qui aborde la couche de KNO_3 , ne contient que 35,9g de ce sel pour 100g d'eau et il ne se produit pas de précipitation comme dans le cas des deux chlorures déjà étudiés

- D'autre part, une quantité appréciable d'eau est fixée à la surface de contact des deux sels car, d'après ce qui a été précédemment vu, le rapport:

$$\frac{f_0 - f_{\text{NaCl}}}{f_{\text{NaCl}} - f_{\text{DS}}}$$

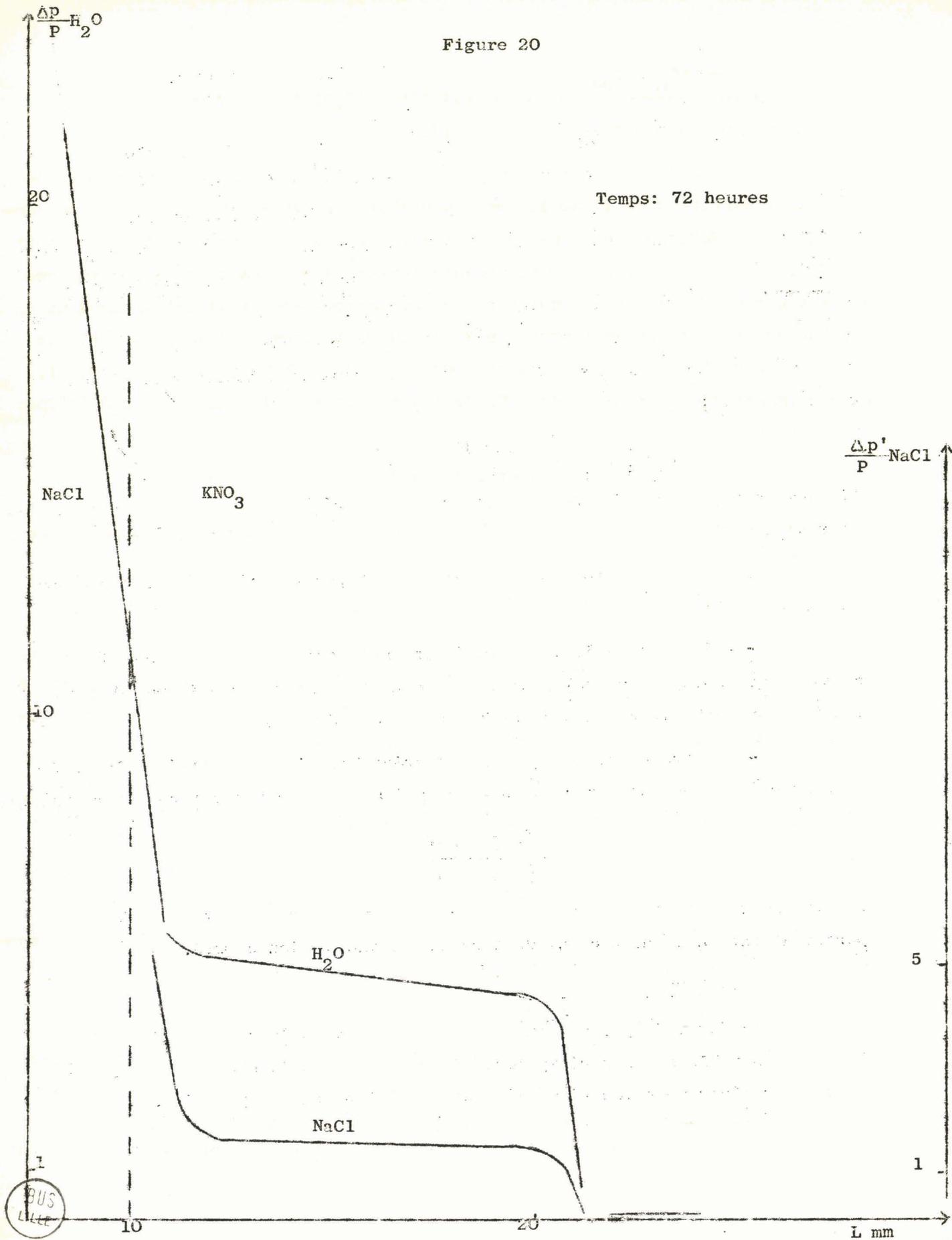
est ici nettement moins élevé. Cependant, ce couple de sels étant stable, son comportement est analogue à celui de deux sels ayant un ion commun.

b) Couple NaNO_3 - KCl

La durée de passage du gaz humide à travers la colonne constituée par la paire instable de sels réciproques est maintenue à 72 heures et il y a lieu d'examiner séparément les résultats obtenus selon leur disposition.

Figure 20

Temps: 72 heures



1) Disposition NaNO₃ - KCl

Pour les colonnes où NaNO₃ est atteint en premier par le gaz, nous avons mené deux séries d'essais:

- NaNO₃ est réparti sur 10 mm et KCl sur 70 mm
- Les deux sels sont répartis sur 40 mm

Pour chaque série, on rapporte, en fonction de la longueur, la répartition de l'eau retenue et les concentrations en ions sodium et nitrate présents dans la phase liquide en contact avec le chlorure de potassium.

Dans la première série (figure 21), le long de la couche de nitrate de sodium, le rapport $\Delta p_{H_2O} / P$ croît linéairement pour atteindre une valeur maximum au voisinage de la surface de contact NaNO₃ - KCl, située dans la couche de chlorure de potassium; au delà, il suit une décroissance linéaire. Après une chute rapide au voisinage du contact entre les couches salines, la variation des concentrations des ions sodium et nitrate, analogue à la répartition de l'eau le long du chlorure de potassium, nous amène également à considérer les rapports $\Delta p^i / \Delta p_{H_2O}$ ($i = Na^+$ ou NO_3^-)

En dehors des valeurs élevées atteintes au voisinage du contact entre NaNO₃ et KCl, ceux-ci sont constants sur toute la longueur de KCl humidifié et sont respectivement égaux aux valeurs suivantes:

$$\Delta p_{Na^+} / \Delta p_{H_2O} = 15 \qquad \Delta p_{NO_3^-} / \Delta p_{H_2O} = 24,4 \quad (\text{figure 23})$$

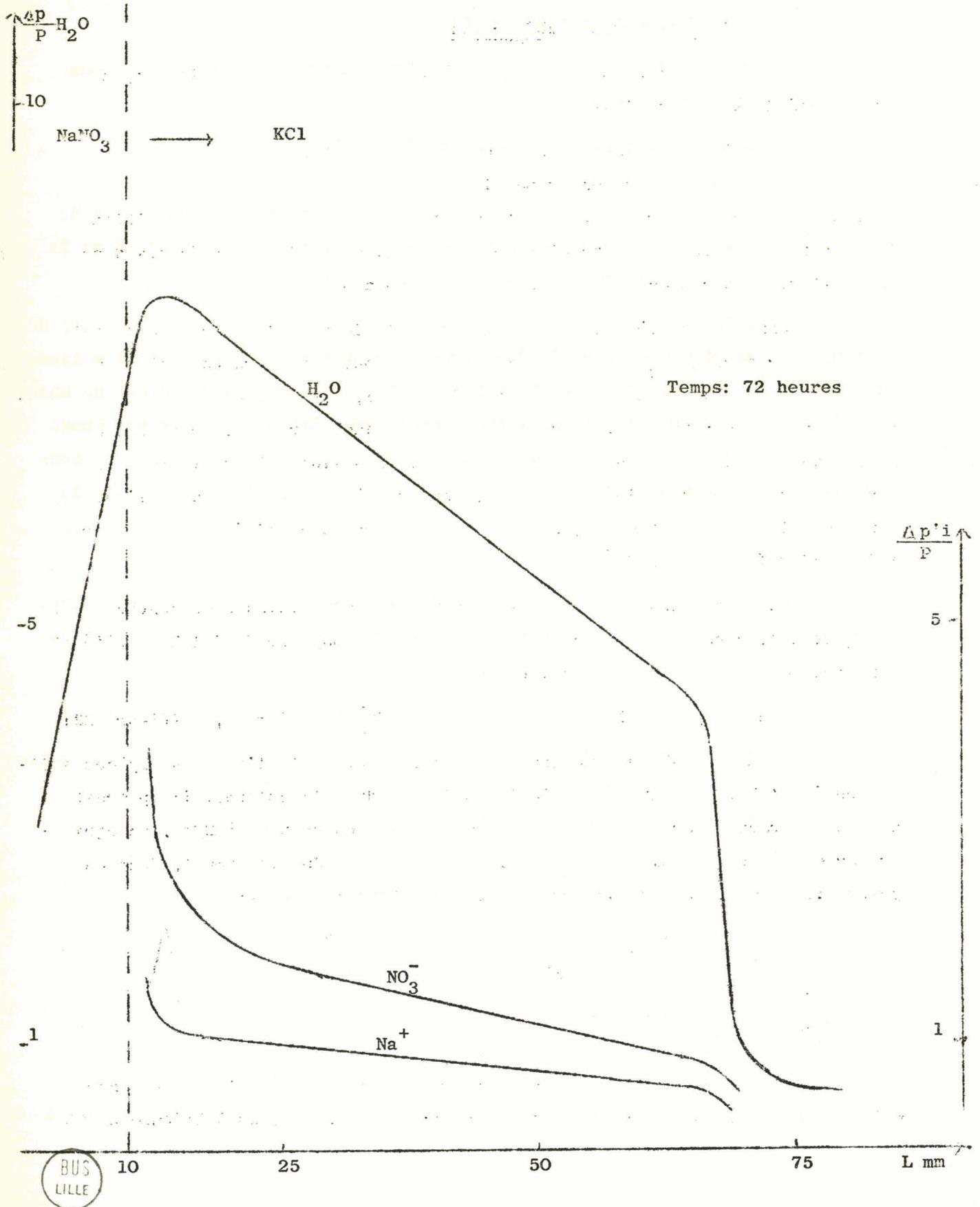
Comme le chlorure de potassium est, a fortiori, l'une des espèces solides en équilibre avec la phase liquide présente dans la colonne, il apparaît naturel de rapprocher ces rapports de la composition saturée à 20°C, en équilibre avec les phases solides NaCl, KCl, KNO₃ (point E du diagramme). Pour ce point, les données à 20°C de FROWEIN et MUHLEND AHL (20) sont:

KNO ₃	NaNO ₃	KCl	NaCl	H ₂ O
15,2	21,5	18,6	25,0	100

soit (NO₃⁻) = 25,0 g pour 100 g H₂O
(Na⁺) = 15,6 g

D'autre part, l'examen radiocristallographique de différentes coupes effectuées sur la couche de KCl, séchées sur papier filtre ou à l'étuve à 120°C

Figure 21



révèle, à coté de ce sel, la présence simultanée de NaCl et KNO₃, mais jamais celle de NaNO₃. Pour les coupes séchées à l'étuve, l'intensité des raies indiquant la présence de NaCl et KNO₃ est assez forte au voisinage du contact entre les deux couches salines, diminue très vite et devient de plus en plus faible quand on s'en éloigne. Pour celles séchées sur papier filtre, les raies de NaCl et KNO₃ ne se révèlent qu'au voisinage de la surface de contact NaNO₃ - KCl. Ceci implique la précipitation partielle de NaCl et KNO₃ lors de la rencontre avec KCl de la solution saturée en NaNO₃ à la suite de la réaction de double décomposition:



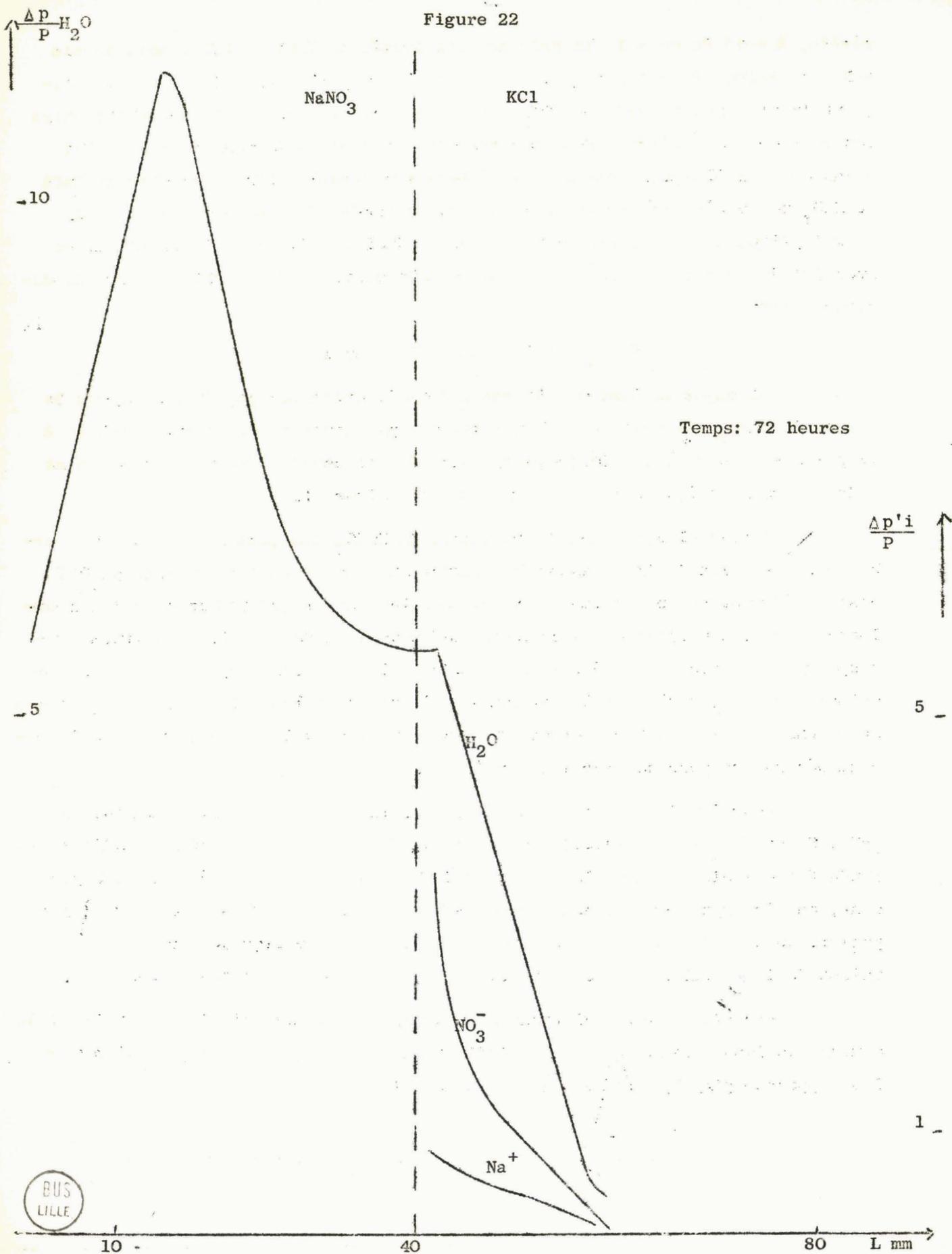
Il apparait donc que la phase liquide entraînée par le gaz depuis la couche de NaNO₃ sur celle de KCl est saturée par rapport à ce dernier sel et à la paire stable de sels réciproques, ayant la composition définie par le point E du diagramme d'équilibre solution - solide (figure 19)

Lorsque l'épaisseur de la couche de NaNO₃ est portée à 40 mm, la courbe de répartition de l'eau absorbée (figure 22) révèle que le rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ passe également par un maximum dont la position, par rapport à la base de la colonne de sel, demeure presque la même (15 mm au lieu de 13 mm). Ce maximum correspond, en fait, à celui déjà mis en évidence lors de l'absorption d'eau sur une colonne de NaNO₃ seul. En même temps, cet écart entre les masses de sels mesurées et moyennes devient optimum et est sensiblement égal à la masse de nitrate de sodium nécessaire pour saturer l'eau présente.

Pour les deux séries d'expériences, la nature du maximum du rapport $\Delta p_{H_2O}/P$ est le même et seule, l'épaisseur insuffisante de la couche de NaNO₃ ne le rendait décelable que dans la couche de KCl, dans les essais précédents. Cependant, au niveau du contact entre NaNO₃ - KCl, il subsiste, dans ce cas, un léger palier, dû au ralentissement du déplacement de la phase liquide par le gaz en raison de la différence d'homogénéité à la surface de contact des deux sels.

Par ailleurs l'évolution de la phase liquide au sein de KCl et le déplacement des ions sodium et nitrate s'effectuent de façon identique, si bien que les rapports $\Delta p_i/\Delta p_{H_2O}$ atteignent les même valeurs.

Figure 22



BUS
LILLE

Au cours de ces deux séries d'essais, les masses d'eau qui entrent dans la formation de la phase liquide sont les mêmes: 2,57 et 2,56 g. De plus, elles correspondent sensiblement à la quantité d'humidité que le gaz peut céder quand sa tension devient celle f_{TS} de la solution en équilibre avec NaCl, KCl et KNO_3 , soit:

$$M = \frac{m V (f_0 - f_{TS})}{f_0} = 0,492 (13,06 - 12,10) = 2,67 \text{ g.}$$

Donc, la phase liquide en évolution le long de la couche de KCl est la solution en équilibre avec KCl et la paire de sels réciproques.

2) Disposition KCl - $NaNO_3$

La couche de KCl, atteinte la première par le gaz est répartie sur 10mm tandis que la couche supérieure est portée à 65 mm.

Ce cas est assez semblable au précédent, et on peut prévoir une double décomposition; mais la solution se déplace sur du nitrate de sodium ce qui impose de considérer la solution triplement saturée $NaNO_3$, NaCl et KNO_3 , c'est à dire le point F du diagramme carré (Figure 19).

Le processus d'absorption et de formation de la phase liquide reste le même que précédemment, mais les courbes d'absorption d'eau et de déplacement des ions diffèrent en raison de facteurs devenus prépondérants: notamment la tension de vapeur de cette solution F, plus faible que celle de la solution E et la tension des solutions saturées en KCl, plus élevée que pour les solutions saturées en $NaNO_3$. Les tensions de vapeur de ces solutions sont, en effet:

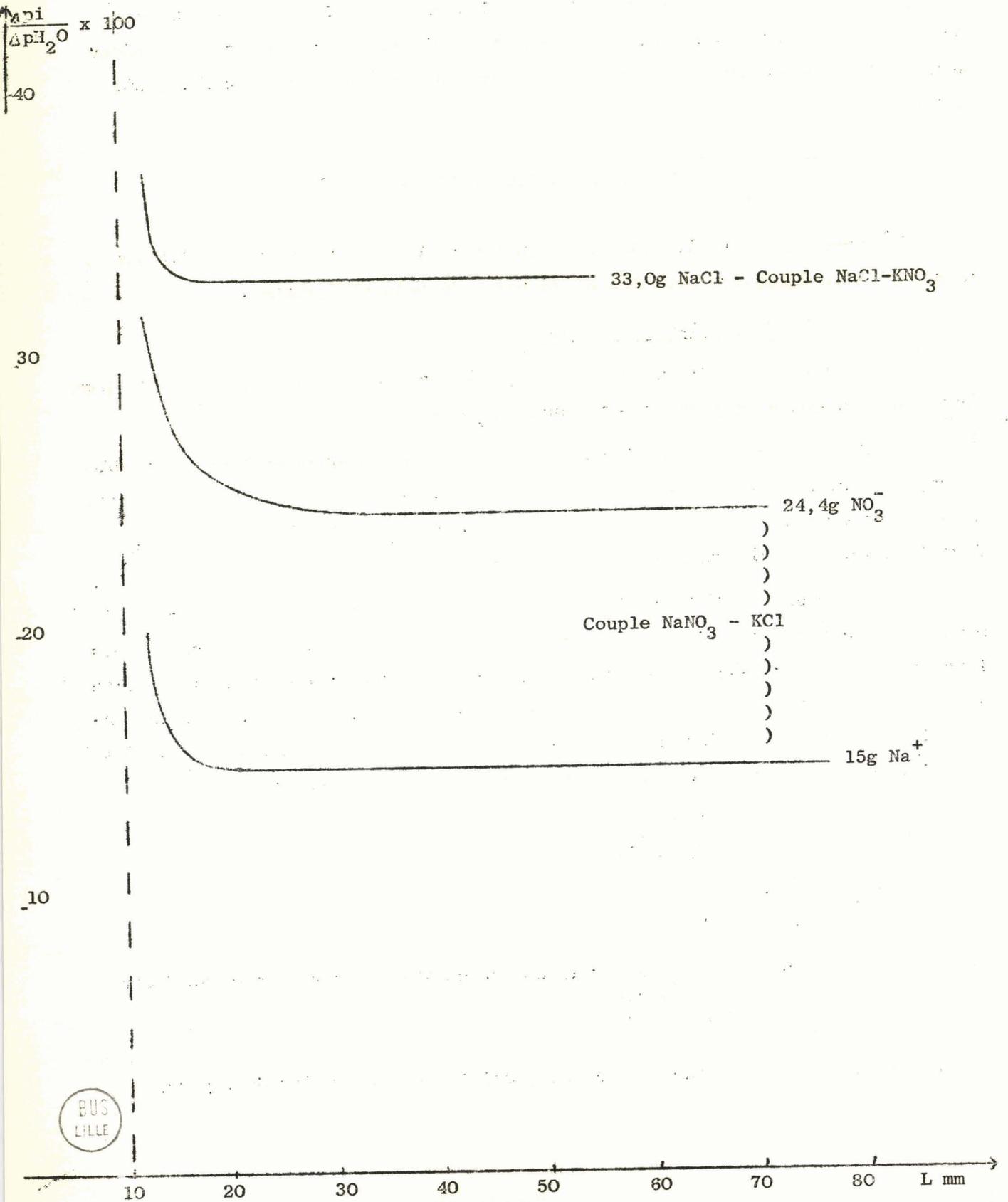
$$\begin{aligned} f_0 &= 17,535 \text{ mm de Hg} \\ f_{KCl} &= 15,04 \text{ mm de Hg} \\ f_{NaNO_3} &= 13,06 \text{ mm de Hg} \\ f_{TS} &= 11,45 \text{ mm de Hg} \end{aligned}$$

Lors du passage du gaz sur la couche de KCl s'absorbe la masse d'eau

$$M_1 = m V \frac{f_0 - f_{TS}}{f_0}$$

en donnant une solution saturée de ce sel, qui impose sa tension de vapeur.

Figure 23



Puis, à la surface de séparation des deux sels, le gaz abandonne de son eau en quantité M_2 déterminée par:

$$M_2 = m V \frac{f_0 - f_{TS}}{f_0}$$

Le rapport, Q , des masses d'eau fixée varie comme:

$$Q = \frac{m_1}{m_2} = \frac{f_0 - f_{KCl}}{f_{KCl} - f_{TS}} = \frac{2,49}{3,59} = 0,70$$

Il s'ensuit que l'eau qui donne naissance à la solution triplement saturée est en quantité très importante par rapport à celle fixée par KCl: ce qui est très différent des cas précédents comme le montre le tableau suivant:

Disposition des sels	f_1	f_S	Q
NaCl - KCl	13,63	13,20	9,08
KCl - NaCl	15,04	13,20	1,36
NaCl - KNO_3	13,63	12,20	2,94
$NaNO_3$ - KCl	13,06	12,10	4,66
KCl - $NaNO_3$	15,04	11,45	0,70

$$Q = \frac{f_0 - f_1}{f_1 - f_S}$$

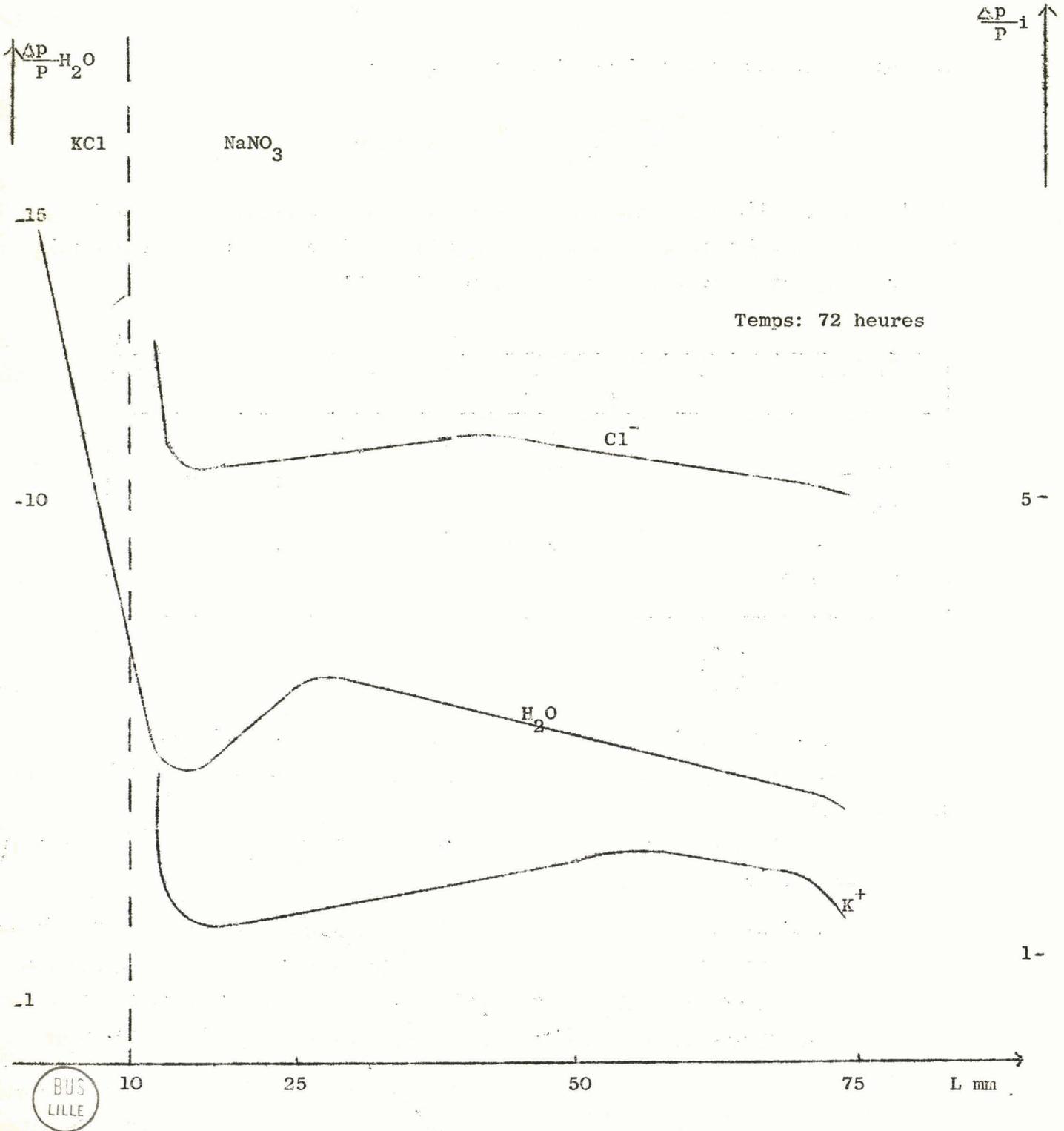
f_0 : tension de vapeur saturante du gaz à 20°C : 17,535 mm de Hg

f_1 : tension de vapeur d'eau de la solution saturée par le sel atteint en premier par le gaz

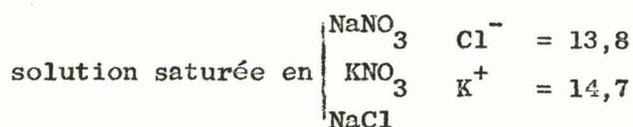
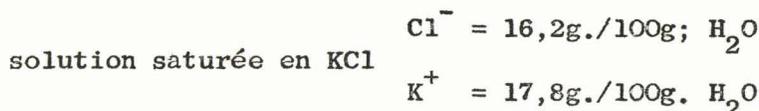
f_S : tension de vapeur d'eau de la solution saturée qui entoure le sel de la couche supérieure

Il s'ensuit qu'il faut considérer que deux solutions saturées se déplacent simultanément : l'une saturée en KCl, se déplace sur ce sel, l'autre saturée en NaCl, KNO_3 et $NaNO_3$ se déplace sur $NaNO_3$. Lorsque la première a complètement envahi la couche de KCl, elle se transforme en cette solution triplement

Figure 24



saturée. De ce fait, comme l'absorption continue à l'interface, cette solution augmente en quantité. De plus, il faut considérer les concentrations en ions Cl^- et K^+ dans la solution saturée seulement en KCl et la solution correspondant au point F du diagramme (19)



La solution saturée en KCl abandonne du chlorure de sodium et du nitrate de potassium par précipitation à l'interface au détriment du nitrate de sodium qui disparaît par passage en solution.

D'autre part, la masse totale absorbée mesurée, qui est de 2,94g. et celle calculée par la relation:

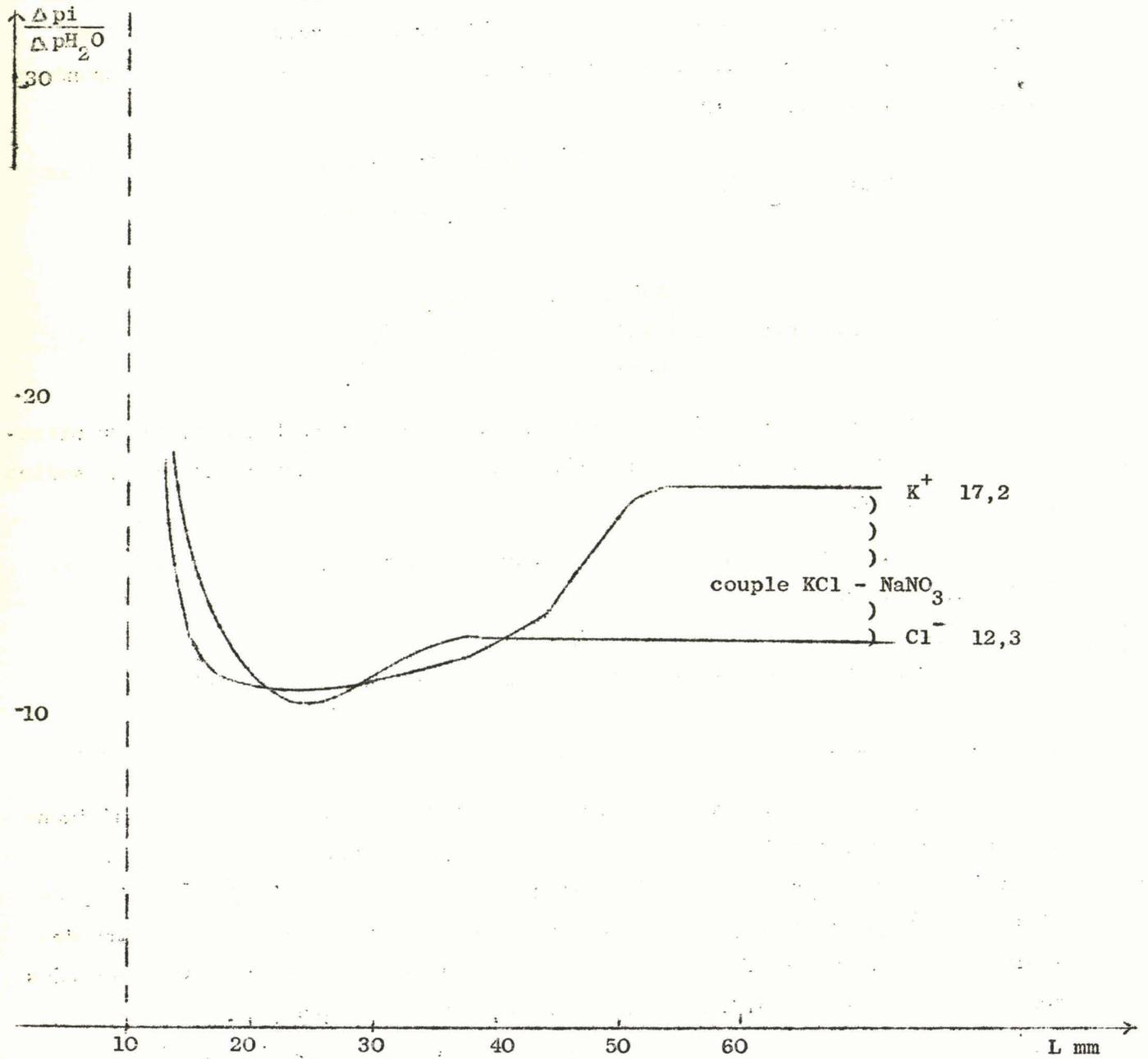
$$M = m V \frac{(f_0 - f_{TS})}{f_0} = 0,492 (17,535 - 11,45) = 2,99$$

se présente en accord avec notre théorie.

Ces considérations se trouvent justifiées par les résultats expérimentaux reportés sur les figures 24 (courbes de répartition de l'eau et des ions déplacés) et 25 (courbe donnant les variations du rapport $\Delta p'i / \Delta p\text{H}_2\text{O}$). La précipitation du nitrate de potassium et la dissolution consécutive du nitrate de sodium en grande quantité (position du point F du diagramme carré) sont marquées respectivement par le minimum et le maximum de la courbe $\Delta p\text{H}_2\text{O}/P$. Le rapport $\Delta p'i / \Delta p\text{H}_2\text{O}$ passe en même temps par un minimum qui correspond au maximum de $\Delta p\text{H}_2\text{O}/P$ et devient ensuite constant avec des concentrations en ions K^+ et Cl^- respectivement un peu supérieures et un peu inférieures à celles que prévoit le diagramme d'équilibre pour la même solution saturée en ces trois phases.

Les clichés de rayons X révèlent, par ailleurs, l'existence de ces trois phases, et, en aucun cas, il n'a été décelé la présence de KCl. Seules les premières tranches de la couche de NaNO_3 , après essorage, montrent la présence de NaCl

Figure 25



et KNO_3 , ce qui confirme la précipitation de ces deux sels.

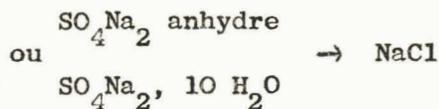
D'une façon générale, lors du passage du gaz saturé de vapeur d'eau sur une colonne de deux sels n'ayant pas d'ions communs, la phase liquide qui évolue le long de la couche supérieure est en équilibre:

soit avec la paire stable de sels réciproques

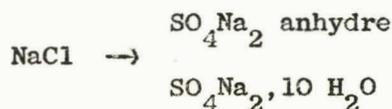
soit avec la paire stable de sels réciproques et l'un des deux sels de la paire instable de sels réciproques. Simultanément, la tension de vapeur d'eau du gaz tombe à celle de la solution saturée correspondante.

C) UN DES SELS A ION COMMUN PEUT COMPORTER UN HYDRATE

Le sulfate de sodium, qui ne comporte qu'un hydrate stable, a été choisi avec le chlorure de sodium, qui n'en comporte pas à la température étudiée. Les deux masses salines constituant la colonne de sels peuvent se disposer de la façon suivante:



et



Le premier sel atteint par le gaz humide est disposé sur une épaisseur de 10 mm, réduite à 4 mm lorsqu'il s'agit de sulfate de sodium anhydre. Le temps d'humidification est fixé à 72 heures.

1) Couples SO_4Na_2 anhydre ou $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl

Le diagramme ternaire d'équilibre entre les deux sels et l'eau (21) manifeste ces trois phases solides à la température de 20°C, et les deux solutions constantes sont en équilibre soit avec les phases solides SO_4Na_2 et ClNa , soit avec les phases solides $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10 \text{ H}_2\text{O}$ et SO_4Na_2 .

La figure 26 rapporte les courbes de répartition de l'eau absorbée et de déplacement du sulfate de sodium au sein de la couche de ClNa . La concentration en eau est déterminée par rapport au sel anhydre parce que la méthode de dosage de l'eau est une méthode globale et non sélective par rapport à l'eau d'hydratation.

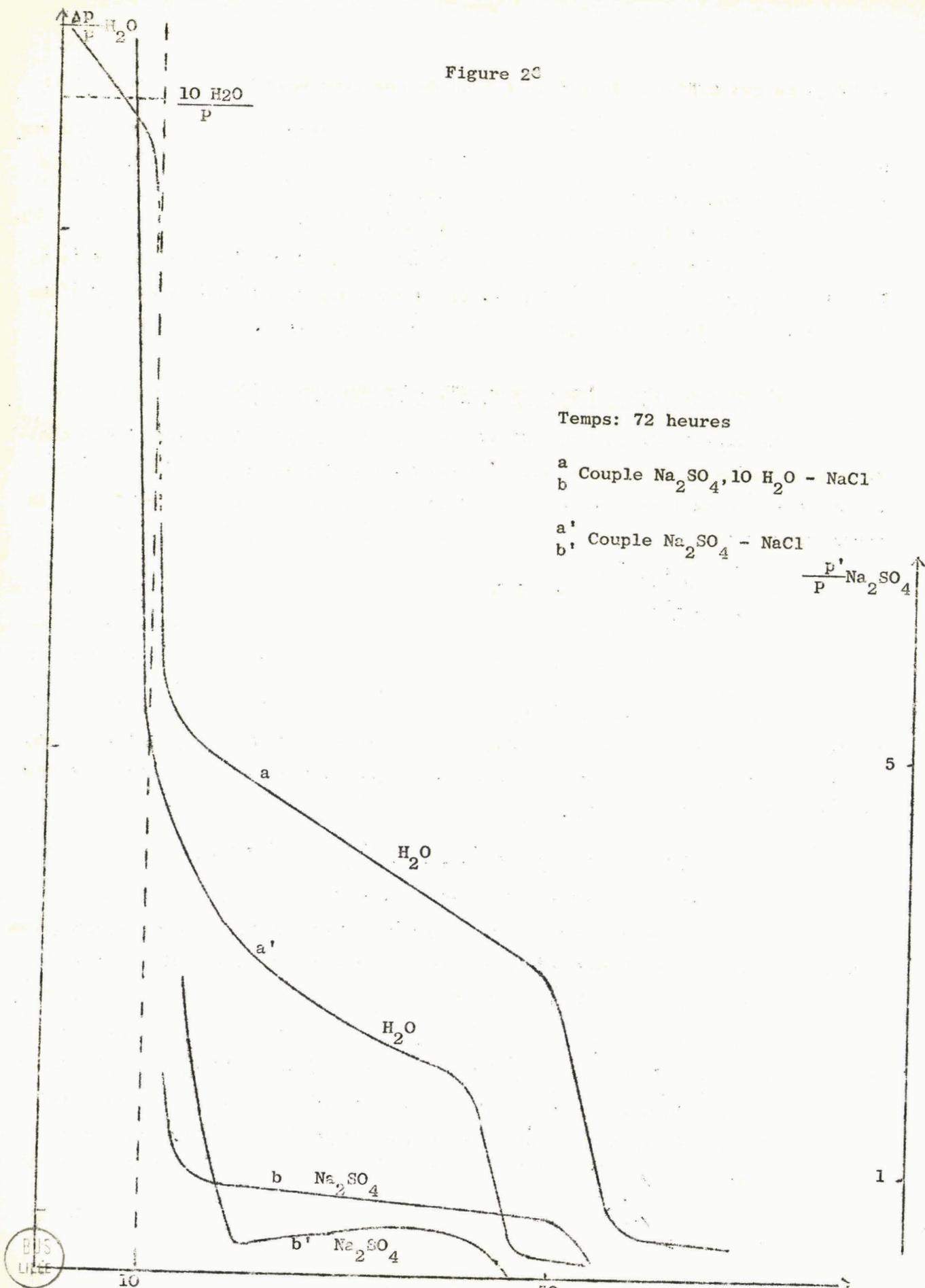
Figure 20

Temps: 72 heures

a Couple $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$ - NaCl

a' Couple Na_2SO_4 - NaCl

$\frac{P'}{P} \text{Na}_2\text{SO}_4$



Lorsque la première couche atteinte par le gaz est le décahydrate, il se forme une solution saturée de tension de vapeur $f_{S10} = 15,5$ mm de Hg. Le courant gazeux, dont la tension de vapeur d'eau est, dès lors, f_{S10} abandonne à la surface de contact SO_4Na_2 , $10 H_2O - NaCl$, une nouvelle quantité d'eau en formant une solution saturée en $ClNa$ et SO_4Na_2 , de tension de vapeur $f_{DS} = 12,75$ mm de Hg. En fait, comme la solution bisaline constante est en équilibre avec le chlorure de sodium et le sulfate anhydre, il se produit une déshydratation du sulfate de sodium décahydraté sur une faible épaisseur de la zone contigue à la surface de contact des deux masses salines.

Les masses d'eau correspondant à la formation de la solution saturée en décahydrate, M_1 , et de la solution bisaline constante à la surface de contact, M_2 , sont dans le rapport:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{f_0 - f_{S10}}{f_{S10} - f_{DS}} = \frac{17,52 - 15,5}{15,5 - 12,75} = \frac{2,03}{2,75}$$

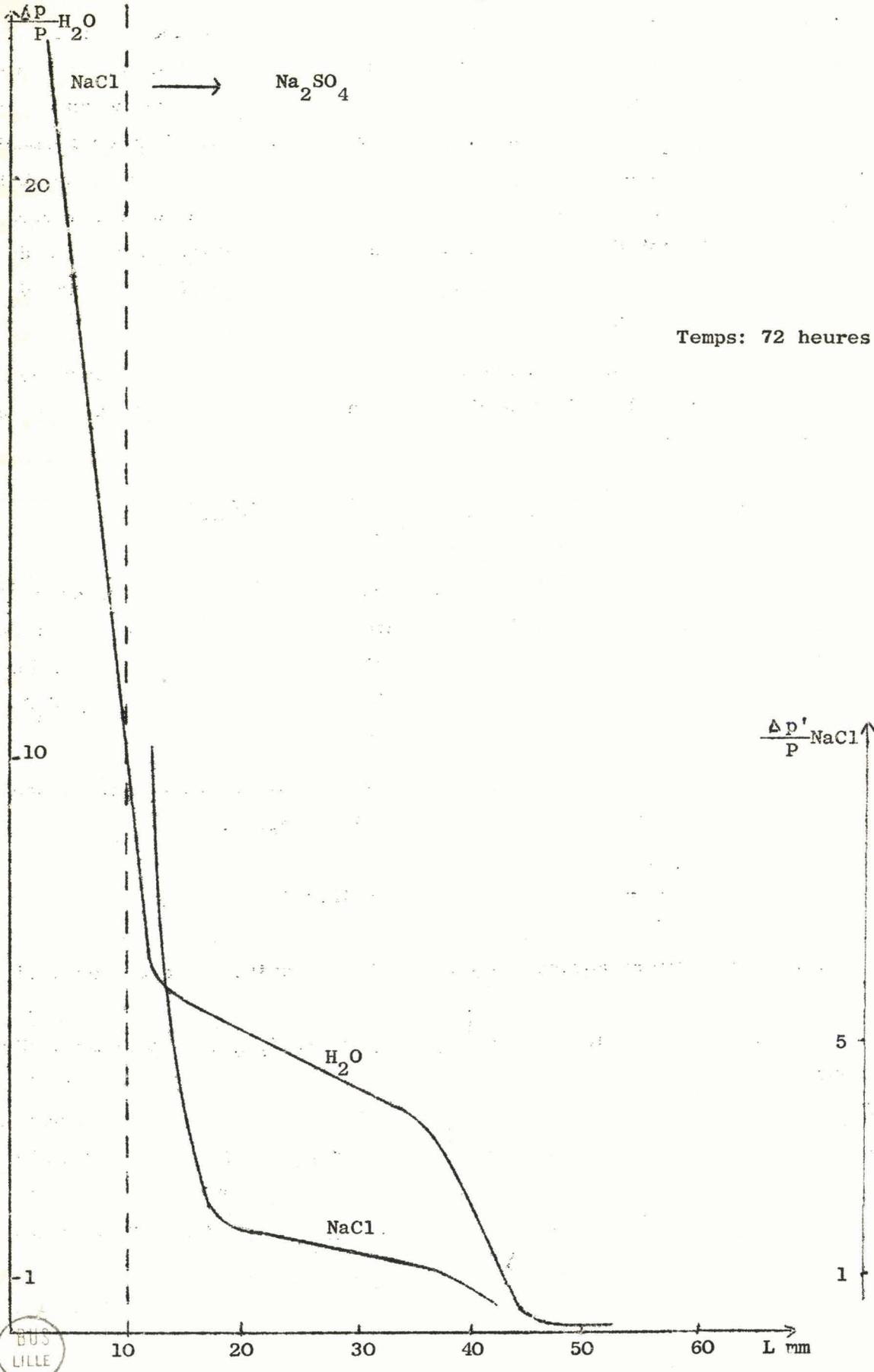
Lorsque la solution saturée en décahydrate atteint le chlorure de sodium il se produit une précipitation de sulfate anhydre, puisque la solution bisaline ne contient que 10,52g. de sulfate de sodium, contre 19,3g. pour la solution monosaline saturée. Ce phénomène explique le minimum du rapport $\Delta pSO_4Na_2 / \Delta pH_2O$ observé sur la figure 28 B, pour ce couple de sels.

La masse totale absorbée lors de nos essais, qui est de 2,4lg. présente un accord très acceptable avec celle calculée par la relation:

$$M = m V \frac{(f_0 - f_{DS})}{f_0} = 0,492 (17,53 - 12,75) = 2,35g.$$

Lorsque la première couche est du sulfate de sodium anhydre, toute l'eau absorbée sert à former le sel décahydraté, et il n'y a pas apparition de solution. Comme la tension de vapeur du sulfate décahydraté, $f_{S-S10} = 13,9$ mm de Hg est supérieure à celle de la solution bisaline constante, f_{DS} , à la surface de contact $SO_4Na_2 - ClNa$, de l'eau s'absorbe et, sur la couche de chlorure de sodium se déplace une phase liquide saturée en Na_2SO_4 et $NaCl$. Ainsi, ce cas ressemble à celui d'une colonne formée d'un seul sel. A la surface de contact des masses salines, s'effectue une dissolution de sulfate de sodium et de chlorure de sodium

Figure 27



BUS LILLE

ce qui abaisse la masse moyenne P_m des tranches de sel. Par suite la variation de $\Delta pSO_4Na_2 / P$ (figure 26, b') passe par un maximum.

Comme, sur la couche de NaCl, la solution bisaline est en équilibre avec ce sel et SO_4Na_2 anhydre, la masse totale d'eau qui s'absorbe doit rester la même:

$$M = m V \frac{(f_0 - f_{S-S10})}{f_0} + m V \frac{(f_{S-S10} - f_{DS})}{f_0} = 2,35g.$$

Les résultats expérimentaux ne donnent cependant que 2,21g. Ce faible écart peut provenir d'une perte de charge de gaz plus élevée à cause du gonflement du sulfate de sodium lors de son hydratation.

2) Couple NaCl - Na₂SO₄ anhydre

Ce cas est tout à fait semblable à celui de deux sels ayant un ion commun et ne comportant pas d'hydrate. En effet, la solution bisaline est en équilibre avec le chlorure de sodium et le sulfate de sodium anhydre. Aussi l'absorption d'eau sur cette colonne saline ne provoque aucune hydratation (figure 27 et 28 A)

La masse d'eau absorbable théoriquement par ce couple reste de 2,35g et les résultats expérimentaux sont en parfait accord dans ce cas-ci, 2,32g. De plus, le rapport $\Delta pNaCl / \Delta pH_2O$ est de 32,0 alors que pour la solution saturée en équilibre avec NaCl et Na_2SO_4 la composition est:

NaCl	32,05g.	pour 100g. H ₂ O
Na ₂ SO ₄	10,52g.	

3) Couple NaCl - Na₂SO₄ · 10 H₂O

Ce cas est assez particulier parce que, après absorption d'eau sur la couche de chlorure de sodium, la solution saturée correspondante atteint le sulfate décahydraté. A cet endroit, deux phénomènes se produisent: d'une part, la dissolution de sulfate, d'autre part, une déshydratation simultanée parce que la solution bisaline constante doit être en équilibre avec le sulfate de sodium anhydre. En conséquence, cette solution s'enrichit de cette eau de déshydratation et la concentration en chlorure de sodium diminue, ce qui donne naissance à une solution saturée en équilibre avec les deux sulfates anhydre et décahydraté (figure 29). Il n'a pas été possible de différencier l'eau de la phase liquide de

Figure 28

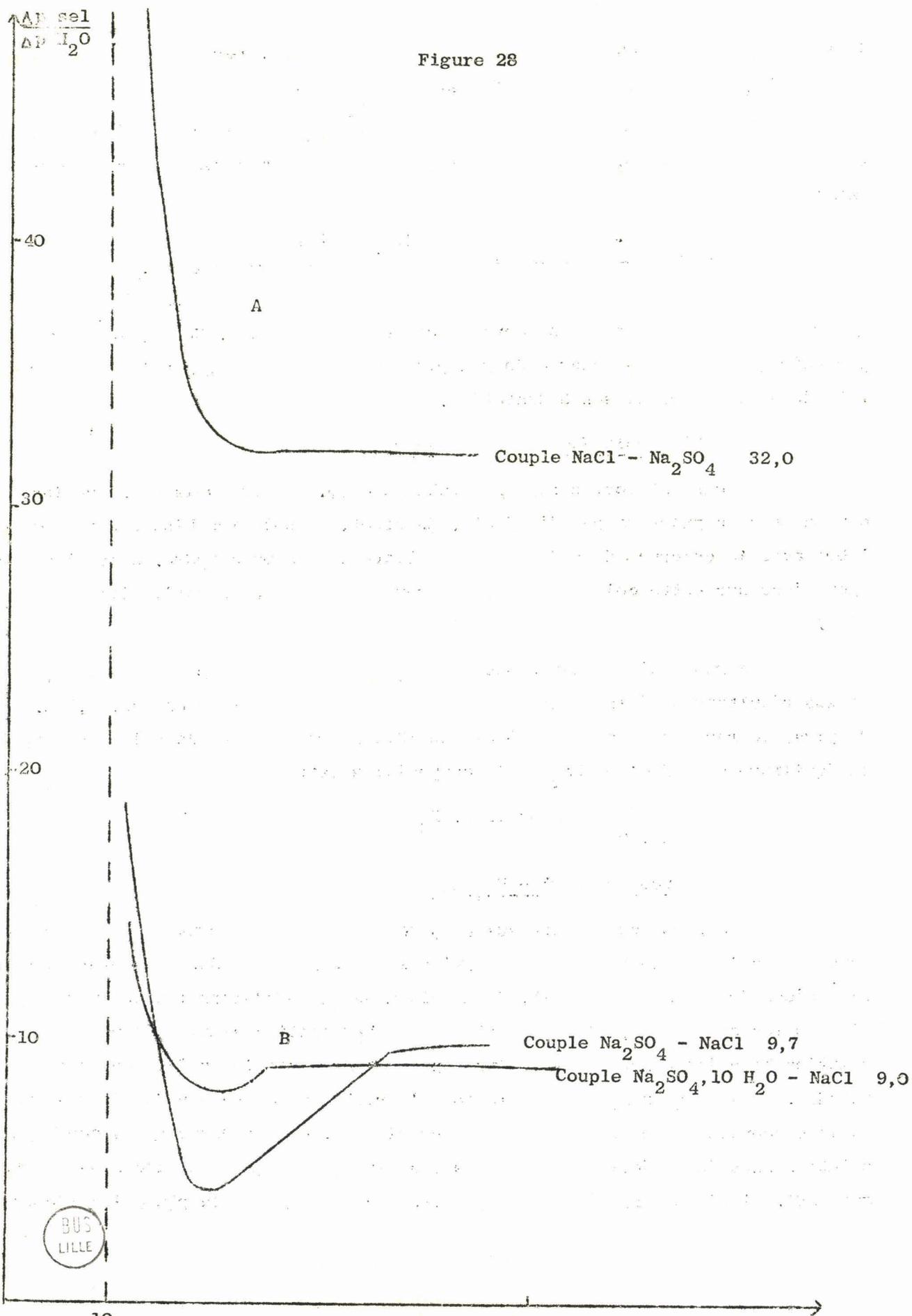
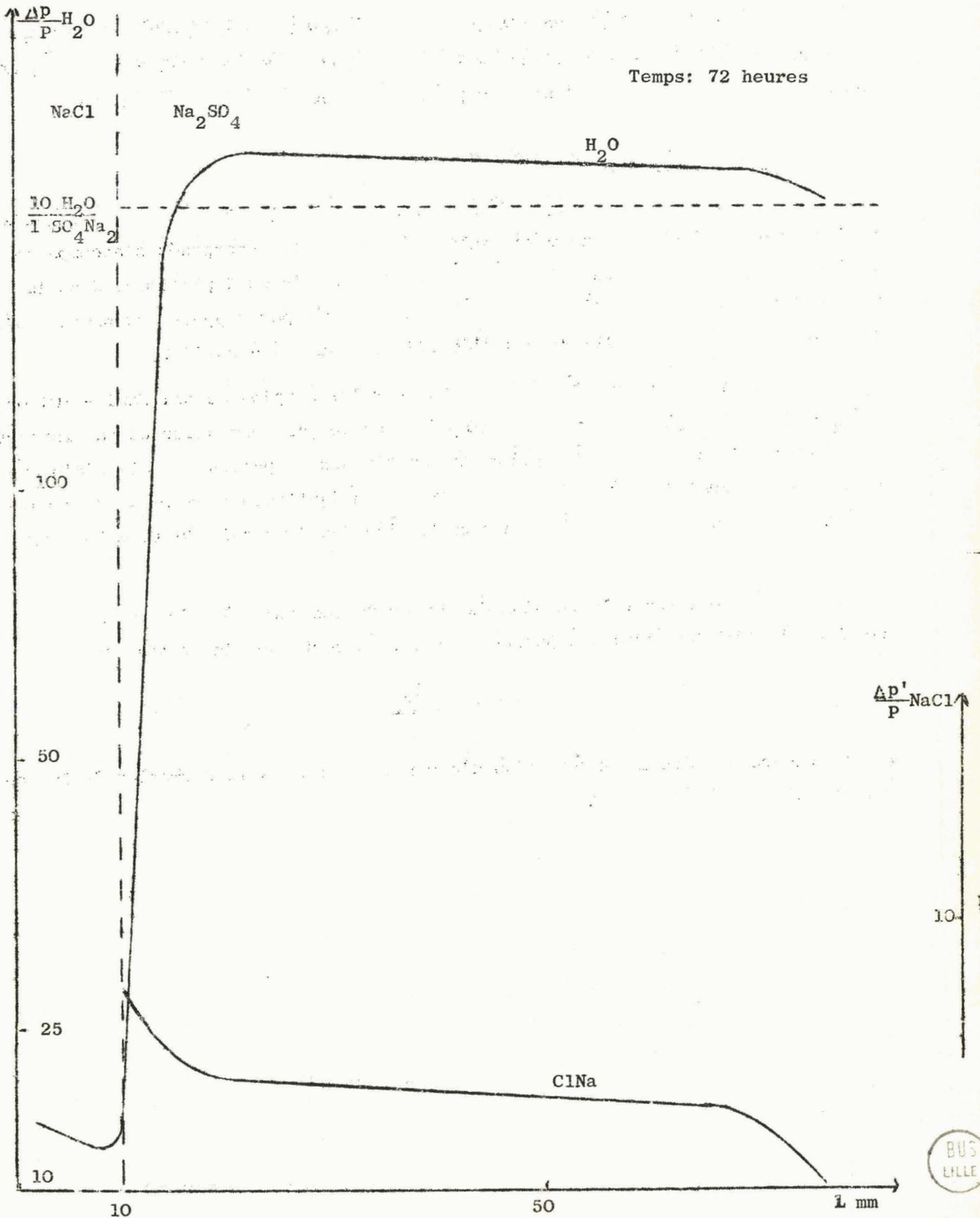


Figure 29



l'eau d'hydratation, et par conséquent, de calculer le rapport $\Delta p'NaCl/\Delta p'H_2O$.
La courbe de répartition de l'eau ne rapporte donc l'eau absorbée que par différence avec le sulfate de sodium décahydraté (courbe en trait discontinu)

CONCLUSION

En résumé, ces quelques cas font apparaître que le passage d'un gaz saturé de vapeur d'eau sur une masse saline de deux sels superposés s'accompagne toujours, après absorption d'eau, de l'apparition puis du déplacement dans la couche saline supérieure d'une phase liquide saturée par rapport aux phases solides que déterminent les diagrammes d'équilibre solution - solide.

Ainsi, pour des colonnes formées par les couples de sel NaCl - KCl ou $NaNO_3 - KNO_3$, les phases liquides déplacées par le gaz sont saturées par rapport à ces paires de sels. Avec des colonnes constituées de paires de sels réciproques la solution entraînée par le gaz est toujours en équilibre avec la paire stable de sels réciproques, en présence ou non de l'un des deux sels de la paire instable.

Simultanément, la tension de vapeur du gaz tombe à celle de la phase liquide en équilibre avec les phases solides, de sorte que la relation:

$$M = m V \frac{f_O - f_S}{f_O}$$

permet encore de déterminer la masse d'eau qui entre dans la formation de la solution saturée en évolution.

CHAPITRE IV

SECHAGE D'UNE MASSE SALINE HUMIDE

Les analyses, par diffraction de rayons X et au microscope, d'engrais pris en masse montrent que, dans tous les cas, les liaisons entre granules résultent de la croissance de cristaux de sels solubles qui se forment à leur surface pendant le stockage. NEWITT et PAPADOPOULOS (14), d'autre part, en étudiant le mécanisme de la granulation des sels, constatent que des granules de sable, humidifiés par une solution de chlorure de sodium, présentent après séchage, une coquille mince à leur surface. Presque tout ce sel soluble y était rassemblé entre les particules de sable, formant une masse dure, tandis que, dans le noyau friable demeurait une très faible concentration de chlorure de sodium.

Nous nous proposons ici d'examiner, lors du séchage d'une colonne de sel humidifiée, l'évolution de la phase liquide et des sels solubles qui l'accompagnent, et le rôle du taux d'humidité initial et du débit du gaz.

Cette opération peut se mener de deux façons:

- soit que le gaz traverse la colonne de sel
- soit qu'il lèche la masse saline en surface.

A) TRAVERSEE D'UNE COLONNE DE SEL HUMIDE PAR UN GAZ

Un tube contenant du chlorure de potassium réparti sur 40 mm superposé à du nitrate de sodium réparti sur la même longueur, est traversé pendant 72 heures, d'abord par un courant gazeux saturé de vapeur d'eau à 20°C (Expérience de la figure 23), puis, pendant le même temps, par un gaz sec de même débit et à la même température.

Le séchage est considéré comme terminé lorsque le taux d'humidité devient inférieur à 0,5%.

Les concentrations des ions sodium et nitrate, présents dans la couche supérieure de chlorure de potassium après simple humidification et après séchage comme l'indique le tableau ci-dessous, sont peu modifiées au cours de la période de séchage.

	L mm	42,5	47,5	52,5	57,5	65	75
avant séchage	NO ₃ ⁻	3,24	1,25	0,75	0,21		
	Na ⁺	0,74	0,50	0,35			
après séchage	NO ₃ ⁻	3,40	1,37	0,80	0,52	0,43	0,43
	Na ⁺	0,83	0,56	0,39	0,13	0,08	0,08

La phase liquide qui entoure les particules de chlorure de potassium et de nitrate de sodium n'est pas entraînée par le courant de gaz sec et la désorption de l'humidité retenue par la masse saline s'effectue sur place sans mouvement de la solution.

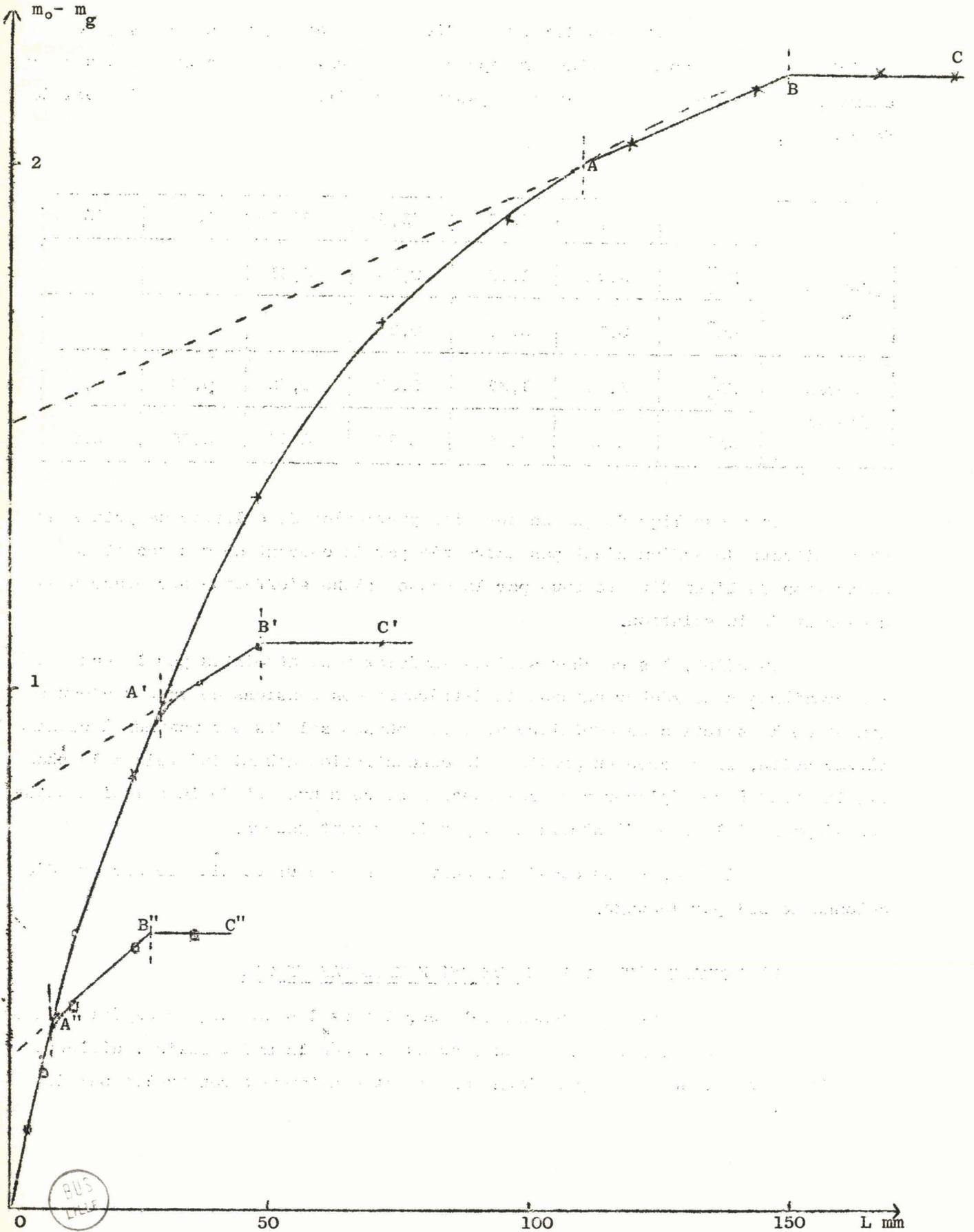
En effet, les couches salines immédiatement atteintes par le gaz sont les premières à se sécher puisque la différence des tensions de vapeur d'eau du gaz et de la solution en équilibre avec les phases solides est maximum à ce moment là. Par suite, il se crée un gradient de concentration d'humidité tel que la phase liquide tend à se déplacer vers ces couches et ce mouvement de la solution saturée s'oppose à l'effet d'entraînement par le courant gazeux.

Aussi, avons-nous abandonné cette méthode pour étudier le séchage d'une colonne de sel par léchage.

B) LECHAGE D'UNE COLONNE DE SEL HUMIDE PAR UN GAZ SEC

Comme le montre le schéma (b) décrit dans les techniques expérimentales le tuyau d'arrivée du gaz dans le tube où est placée la masse saline, affleure juste la surface, de sorte que l'atmosphère est constamment renouvelée par de l'air sec à 20°C.

Figure 30



Préparation de la masse saline

La masse saline est préparée en mélangeant une solution doublement saturée à 20°C en chlorure de sodium et chlorure de potassium, à du chlorure de potassium sec, de manière à obtenir une répartition homogène de la phase liquide et de telle sorte que le chlorure de potassium contenu dans ces deux phases soit toujours de 11g.

La pâte humide, introduite dans les tubes cylindriques, est répartie sur une épaisseur de 20 mm mesurée à 0,25 mm près.

1) Processus de séchage

Les essais sont effectués pour des taux différents d'humidité définis par les rapports H_2O/KCl successivement égaux à 0,2, 0,1 et 0,05 auxquels correspondent, par définition, les rapports $NaCl/KCl$ de 0,604, 0,0304 et 0,0157. Le débit gazeux de 6,5 litres/heure est maintenu constant pendant la durée du séchage pour les différents taux initiaux d'humidité.

Mais, au cours du séchage, l'eau restante et le chlorure de sodium évoluent le long de la colonne. Leurs répartitions sont observées à différentes époques du séchage en portant respectivement $\Delta p_{H_2O}/P$ et $\log \Delta p_{NaCl}/P$ en fonction de la longueur. L'origine des abscisses est prise à la surface de contact de la masse saline et du gaz.

Pour plus de clarté, les résultats obtenus pour chaque essai sont exposés séparément, mais l'essai relatif au rapport $H_2O/KCl = 0,2$ sera traité en détail à titre d'exemple.

a) $H_2O/KCl = 0,2$

L'évolution du séchage pour des durées de passage du gaz sec jusqu'à 192 heures, est montré par la courbe OABC de la figure 30.

Initialement, la répartition de la solution saturée en $NaCl$ et KCl le long de la colonne, est représentée par des parallèles à l'axe des abscisses, d'ordonnée respective:

$$\Delta p_{H_2O}/P = 0,2 \quad \text{et} \quad \log \Delta p_{NaCl}/P = 0,7839$$

sur les figures 31 et 32. Avant passage du gaz sec, la masse totale d'eau présen-

Figure 31

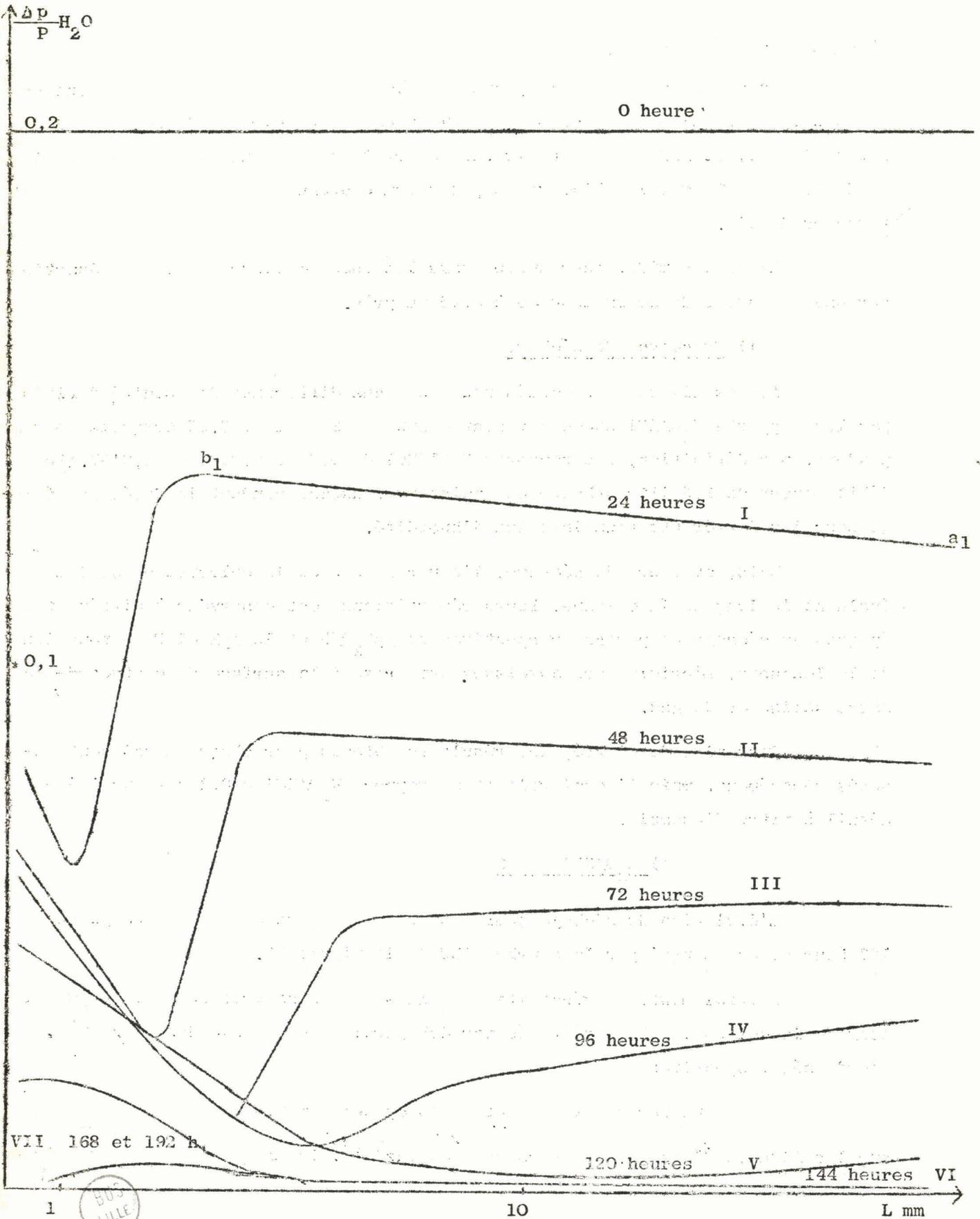
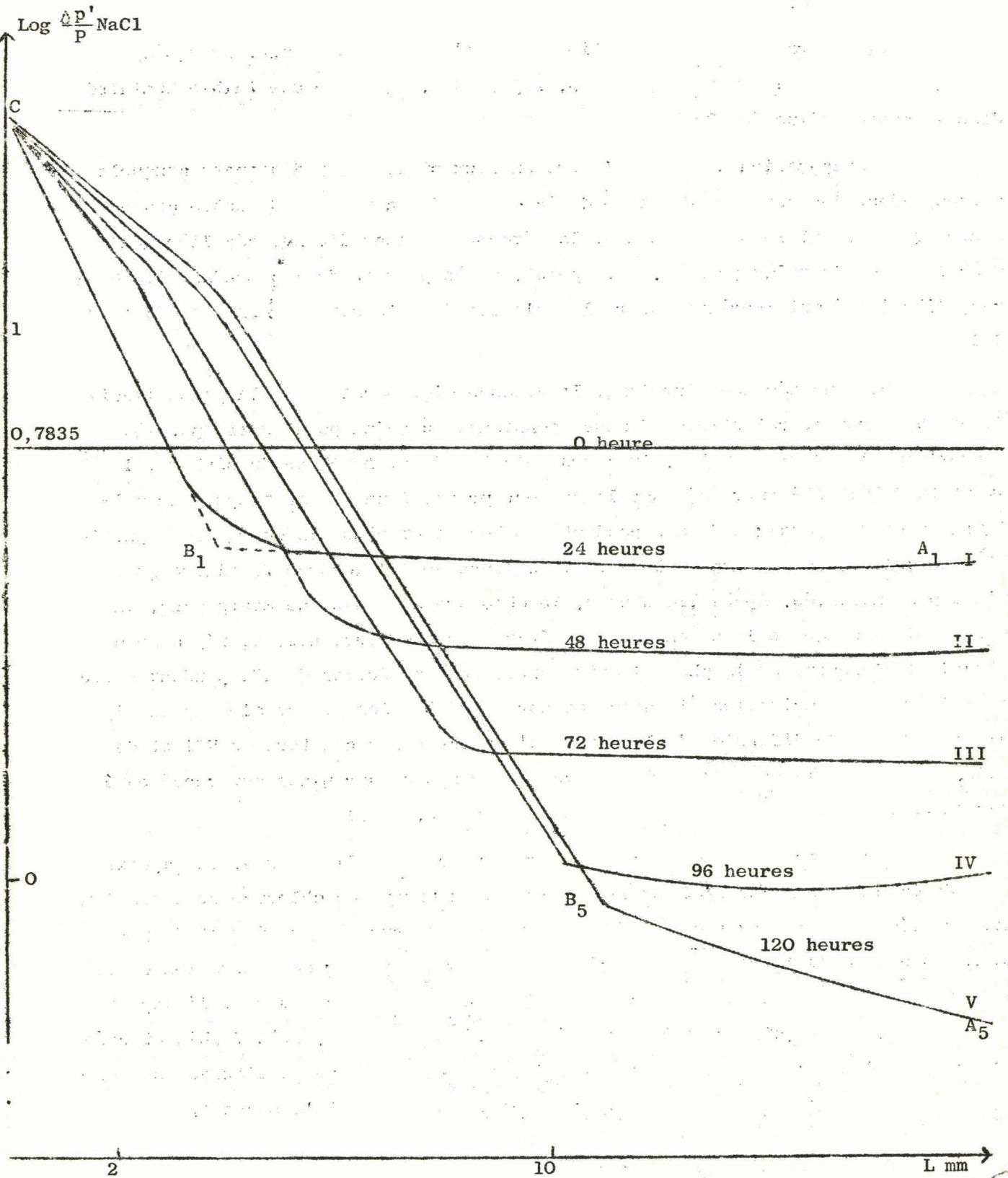


Figure 32



te est $m_0 = 2,20g$ et la masse de chlorure de sodium dissoute dans la phase liquide est $C_0 = 0,668g$.

Il apparait que la désorption d'eau n'est jamais totale, puisqu'après séchage au-delà de 150 heures (point B, figure 30), il reste une faible humidité dans la masse saline (0,025g).

L'évaporation de l'eau s'opère en deux stades bien distincts auxquels correspondent les segments OA et AB de la courbe de la figure 30. Cette courbe montre que, durant le premier stade, la désorption d'eau diminue régulièrement avec le temps jusqu'au point A. A ce point, après passage du gaz pendant 110 heures, l'humidité qui imprègne encore le chlorure de potassium atteint une masse de 0,20g.

Pour un séchage plus long, la vitesse d'évaporation de la phase liquide est brusquement ralentie et demeure constante jusqu'au point B (Temps: 150 heures) où elle devient nulle. Au cours de cette deuxième phase du séchage, la quantité d'humidité entraînée par le gaz est proportionnelle au temps. Par ailleurs, pour des passages du gaz pendant 120 heures et plus, la courbe de répartition du chlorure de sodium le long de la colonne de KCl (courbe V, figure 32) n'est plus modifiée. Après 110 heures, le chlorure de sodium ne migre plus, la vitesse de séchage de la colonne de sel étant devenue constante. Il n'y a donc plus de déplacement de la phase liquide entre les particules de KCl pendant cette période, mais vaporisation "in situ" de sorte que le séchage est alors déterminé par la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau entre les cristaux de KCl et de NaCl. Par suite, la masse de chlorure de sodium déposé sur place est représenté sur la courbe V (figure 32) par le segment $A_5 B_5$ (0,042g.)

Par contre, pour un passage du gaz inférieur à 110 heures, la vaporisation de la phase liquide s'effectue uniquement au niveau du chlorure de potassium qui est léché par le gaz sec. Simultanément, les chlorures de sodium et de potassium contenus dans la solution saturée s'y déposent, et leur concentration en ce lieu de la masse saline augmente considérablement. Au contact du gaz, l'évaporation de la phase liquide rend le taux d'humidité, en ce lieu, très faible et crée un gradient de concentration en eau négatif. Par suite, la phase liquide est obligée de se déplacer vers ces minces couches de KCl où se fait le séchage.

En effet, les courbes abc et ABC des figures 31 et 32 se partagent en deux parties. Le long des segments ab et AB, qui sont parallèles à l'axe des abscisses ou de pente faible et sensiblement de même longueur, le rapport $\Delta p_{NaCl}/\Delta p_{H_2O}$ est constant et correspond à la concentration en chlorure de sodium dans la solution saturée en NaCl et KCl à la température de 20°C, soit 0,304. Dans cette zone de la colonne de chlorure de potassium, bien que de plus en plus restreinte au cours du temps, les concentrations en eau et en NaCl diminuent simultanément, le rapport $\Delta p_{NaCl}/\Delta p_{H_2O}$ gardant la même valeur constante. Il n'y a pas de dépôt de sel mais déplacement de la phase liquide en équilibre avec les phases solides présentes vers les minces couches qui sont léchées par le gaz.

Au contraire, aux segments bc et BC, correspondent les couches de la masse saline où la phase liquide s'évapore, tandis que les chlorures de sodium et de potassium se déposent et le rapport $\Delta p_{NaCl}/P$ s'accroît d'autant plus que $\Delta p_{H_2O}/P$ diminue. La figure 32 montre que, lors du séchage, le dépôt de cristaux de NaCl dans la masse saline suit une répartition logarithmique telle que:

$$\log. \frac{\Delta p_{NaCl}}{P} = A L + B$$

Par ailleurs, toutes ces droites se coupent en un même point sur l'axe des ordonnées. Ce fait indique que le dépôt des sels dissous dans la phase liquide est limité par le volume des interstices entre les particules de chlorure de potassium. Pendant cette période de séchage, la vaporisation de la phase liquide et la diffusion de la vapeur d'eau s'effectue sur une faible épaisseur. Il s'en suit que, lors du dépôt de plus en plus important des cristallites des sels solubles avec le temps, la diffusion de la phase liquide et de la vapeur d'eau entre les cristaux est de plus en plus ralentie et la vitesse de séchage diminue constamment. Quand le taux d'humidité devient trop faible, la diffusion de la phase liquide s'arrête et l'évaporation se fait alors sur place. Comme la structure de la masse saline n'est plus modifiée par le déplacement d'une solution et par le dépôt de sels en un lieu préférentiel, la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau détermine la vitesse de séchage et est constante.

Remarque: Au cours de nos essais, un dépôt pouvait, parfois, se former sur les parois du tube, au-dessus de la surface léchée par le gaz. L'examen aux Rayons X

Figure 33

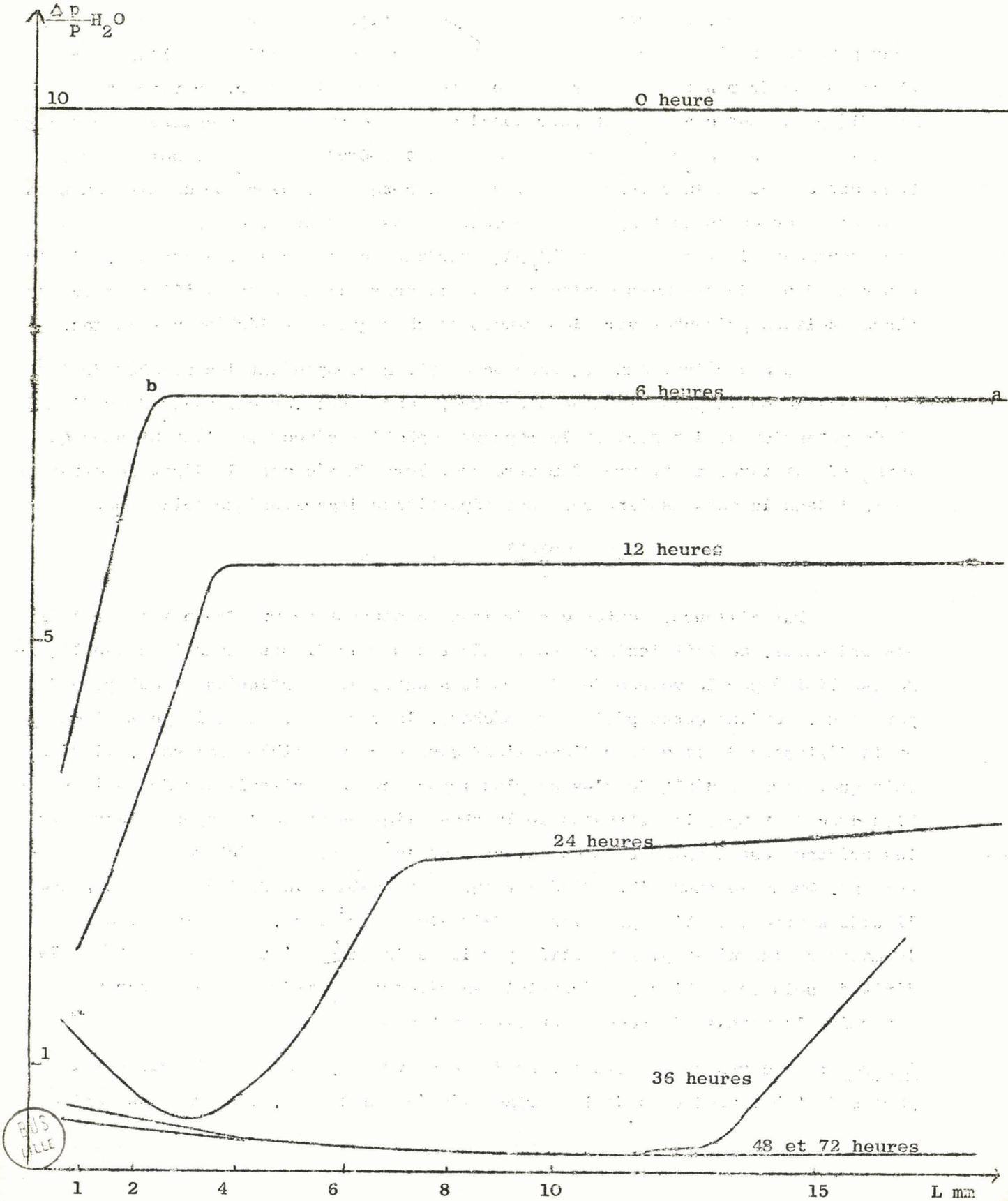
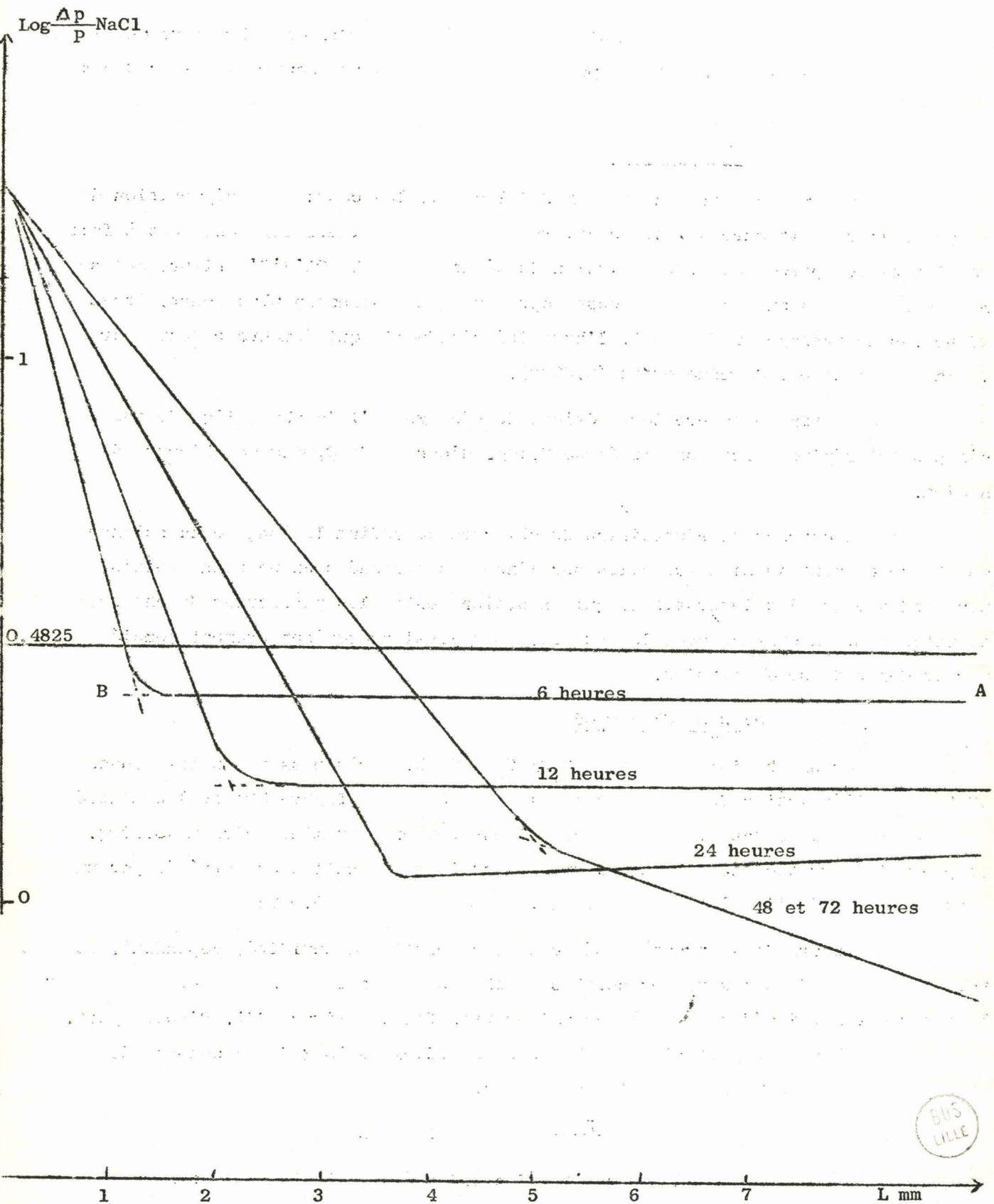


Figure 34



de ce dépôt révèle la présence simultanée de NaCl et de KCl, ce qui montre que la solution déplacée est bien saturée par ces deux sels et que nous avons leur dépôt simultané.

$$b) \frac{H_2O}{P} = 0,1$$

Pour une humidité initiale $H_2O/KCl = 0,1$, les courbes de répartition de la phase liquide (figure 33) et du chlorure de sodium (figure 34) sont tout à fait semblables aux précédentes. L'évolution du séchage (courbe OA'B'C', figure 30) se présente de façon analogue, mais cesse après un temps beaucoup plus court. Après 49 heures de passage du gaz (B'), l'humidité résiduelle qui demeure retenue par la masse saline est du même ordre (0,020g).

A la fin de la première période de séchage (A') la phase liquide qui n'a pas été déplacée est constituée de 0,16g. d'eau et de 0,044g de chlorure de sodium.

Les courbes de répartition du chlorure de sodium le long de la colonne de KCl se coupent aussi entre elles sur l'axe des ordonnées en un point voisin. Ceci indique que les interstices, qui existaient entre les particules de chlorure de potassium, en contact avec le gaz sec, sont aussi presque entièrement comblés par le dépôt de sels solubles.

$$c) \frac{H_2O}{KCl} = 0,05$$

Pour une humidité initiale $H_2O/KCl = 0,05$, après passage du gaz pendant 30 heures, l'évolution du séchage cesse (courbe OA''B''C'', figure 30) et l'humidité qui demeure occluse dans la colonne de KCl est toujours du même ordre $m = 0,020g$. De plus, la migration de la phase liquide dans la masse saline est arrêtée par un état identique de l'évolution du séchage: $m = 0,20g$ et $C = 0,042g$

Au cours de la première période de désorption d'humidité, cependant, le taux d'humidité dans les minces couches de chlorure de potassium en contact avec le gaz sec tombe immédiatement à une valeur très faible (figure 35). D'autre part, pour les courbes de répartition du chlorure de sodium le long de la colonne de chlorure de potassium (figure 36) les droites:

$$\log \frac{\Delta p_{NaCl}}{P} = A L + B$$

ne se coupent plus entre elles sur l'axe des ordonnées, mais le coupent en des

points auxquels correspondent des valeurs de plus en plus élevées du rapport $\Delta p_{NaCl}/P$. Ceci montre que, dans ce cas, les interstices entre les particules de chlorure de potassium ne sont pas comblés par le dépôt de cristallites de sels solubles lorsque l'évaporation de la phase liquide s'arrête.

2) Influence du taux d'humidité sur la vitesse de séchage

La figure 30 montre que lors du passage du gaz sur les masses salines les courbes de désorption se superposent quel que soit le taux d'humidité initial. Ceci signifie que, pour les parties communes aux courbes OA, OA' et OA'', après passage du gaz pendant un temps donné, la quantité d'eau évaporée est la même, c'est à dire que la vitesse instantanée de séchage, déterminée en fait par la vitesse de diffusion de la phase liquide dans la masse saline, est indépendante de l'humidité initiale.

Par ailleurs, cette superposition des courbes OA, OA' et OA'' nous amène à porter sur des graphiques les quantités $\log.(m_0 - m)$ et $\log.C_{NaCl}$ en fonction du temps où:

m représente la masse d'eau désorbée

C_{NaCl} la masse de chlorure de sodium dissous dans la phase liquide qui ne s'est pas déplacée, représentée par le segment AB des courbes de répartition de ce sel.

Ces courbes, représentées sur la figure 37, montrent que, pendant le premier stade du séchage des masses salines, les quantités sont proportionnelles au temps. L'évolution de la désorption d'eau de ces colonnes peut donc être représentée par les relations:

$$\log. \frac{m_0 - m}{m_0} = at \quad \text{et} \quad \log. \frac{C_{NaCl}}{C_0} = a't$$

avec $a \neq a'$

Pour le deuxième stade, l'évolution de la désorption est, par contre, exprimée par les relations:

$$m_0 - m = bt \quad \text{et} \quad C_{NaCl} = 0,042g$$

Nous avons, en effet, constaté que lors de la vaporisation "in situ" de la phase liquide, on obtient cette valeur pour la masse de chlorure de sodium déposée sur

Figure 36

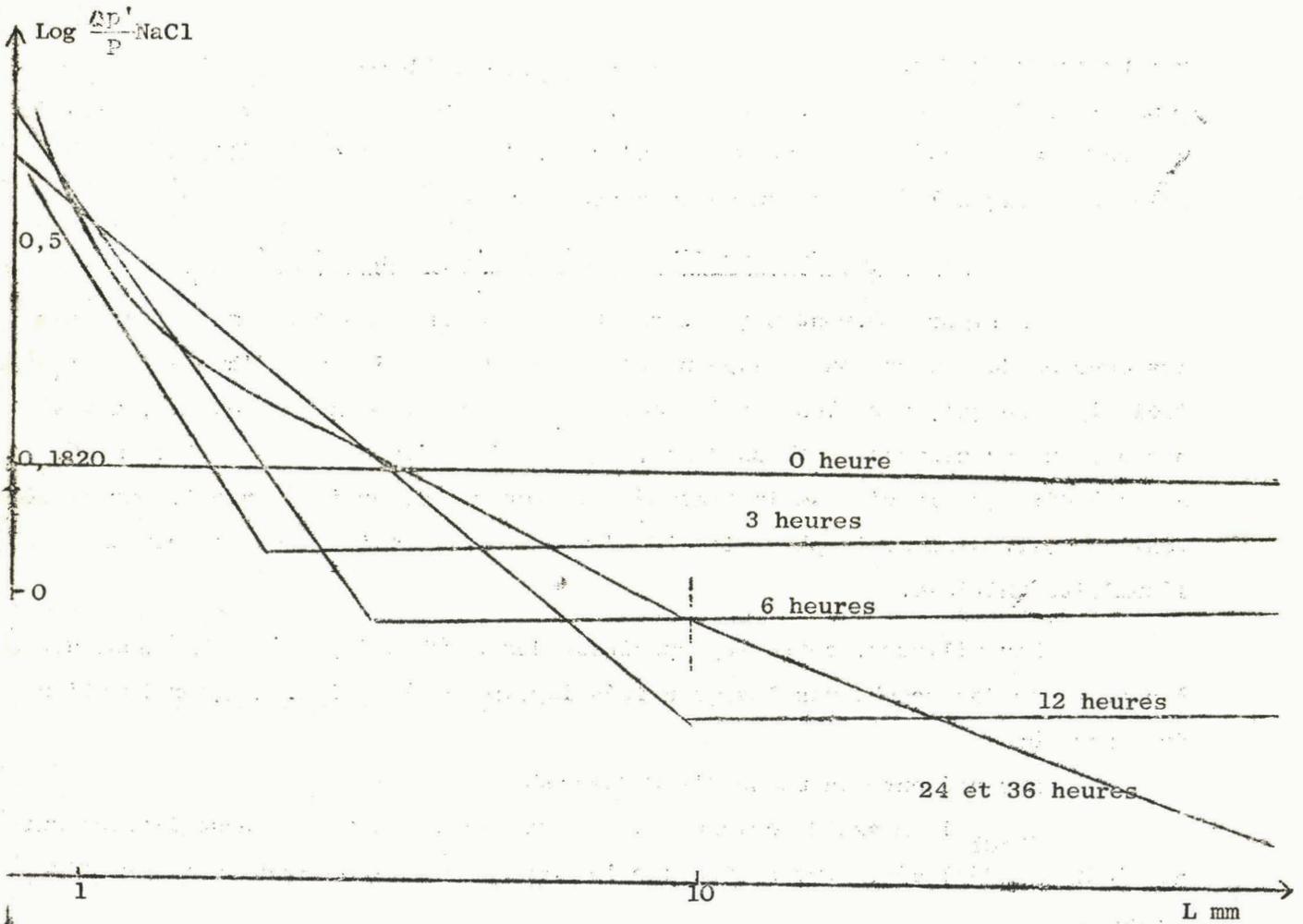
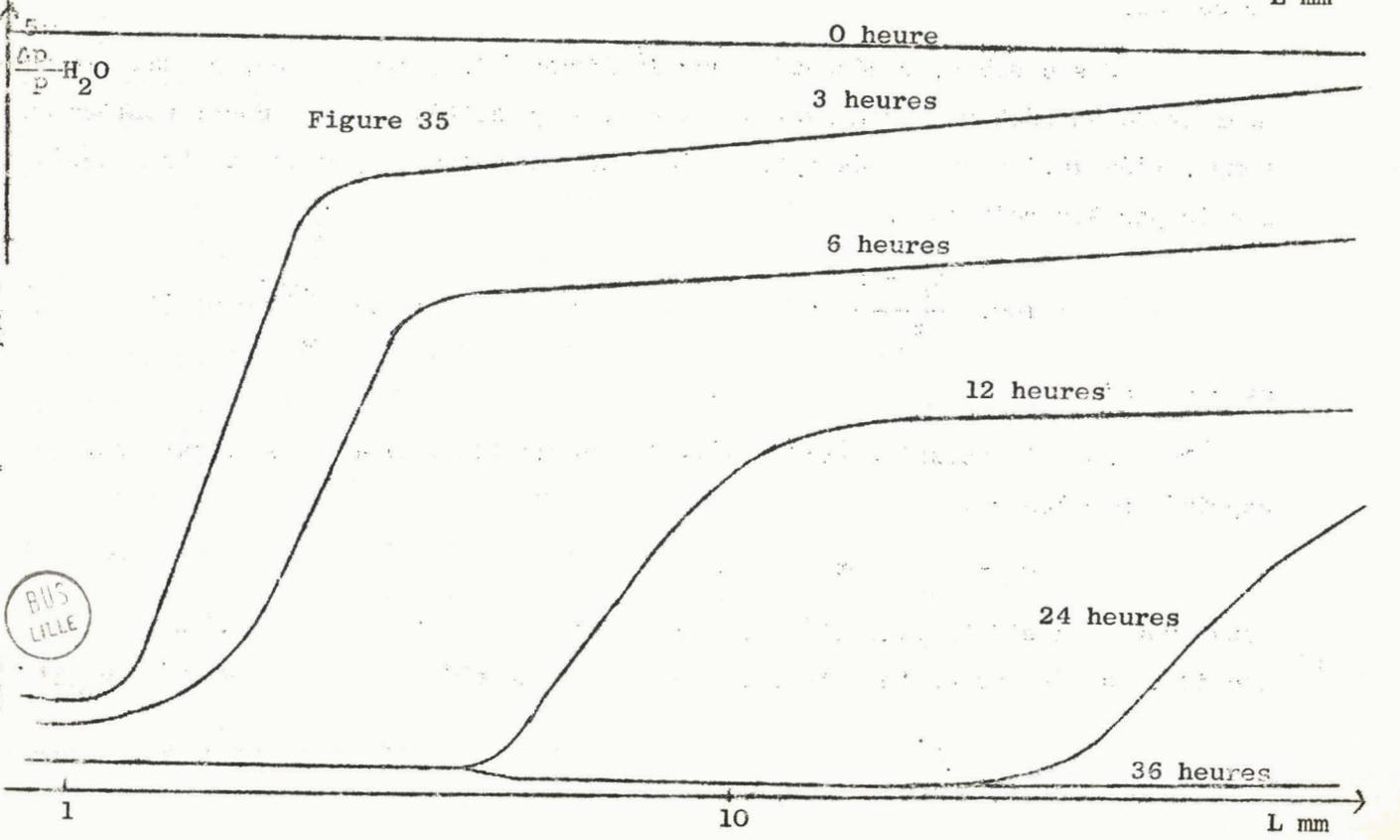


Figure 35



BUS LILLE

place, quelle que soit l'humidité initiale des masses salines.

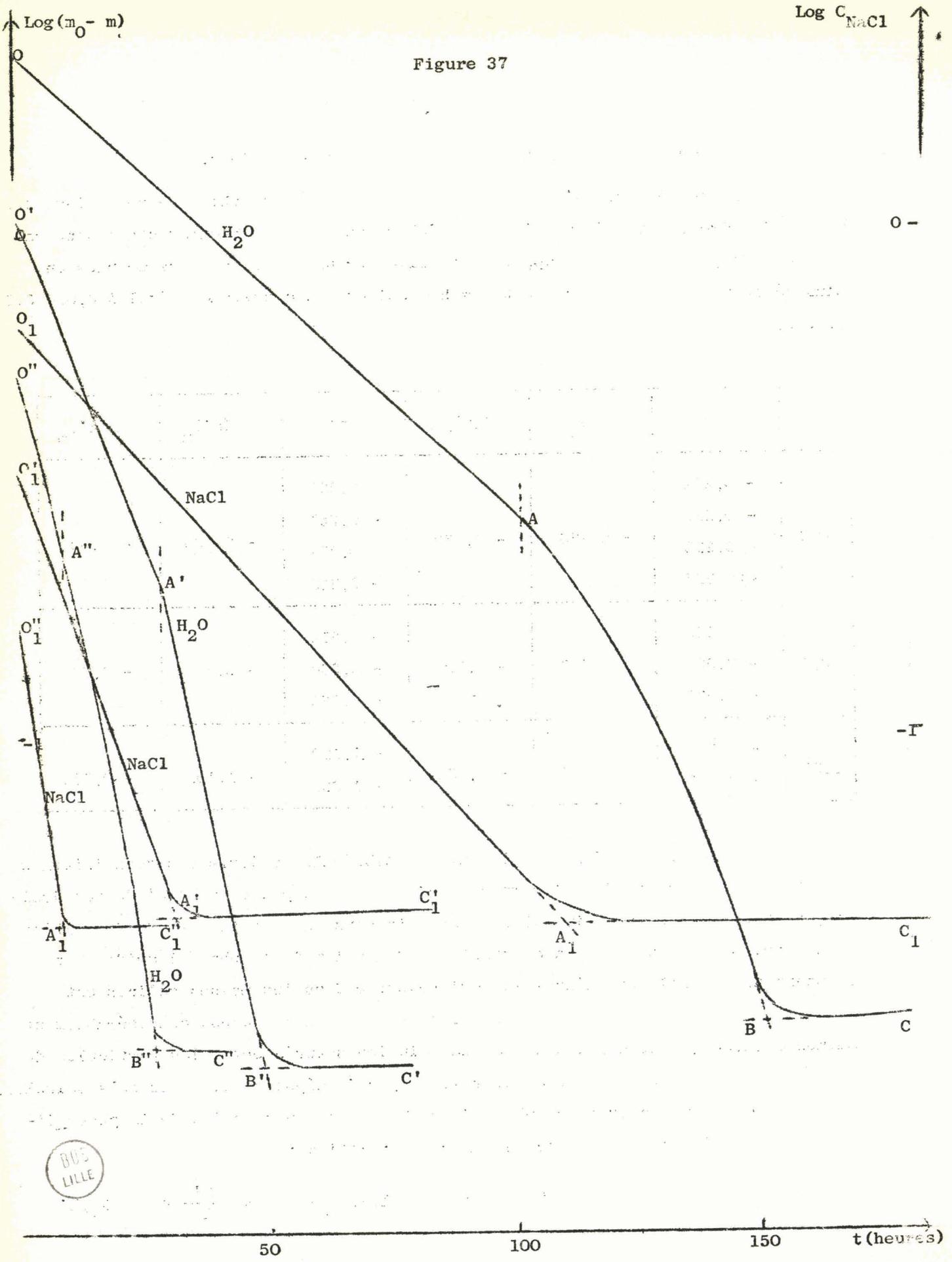
Selon le degré d'humidification des colonnes de chlorure de sodium, les pentes des droites représentatives du séchage au cours du premier stade sont variables. En particulier, il apparait qu'elles prennent des valeurs de plus en plus négatives lorsque le rapport $R = H_2O/KCl$ est successivement égal à 0,05, 0,1 et 0,2.

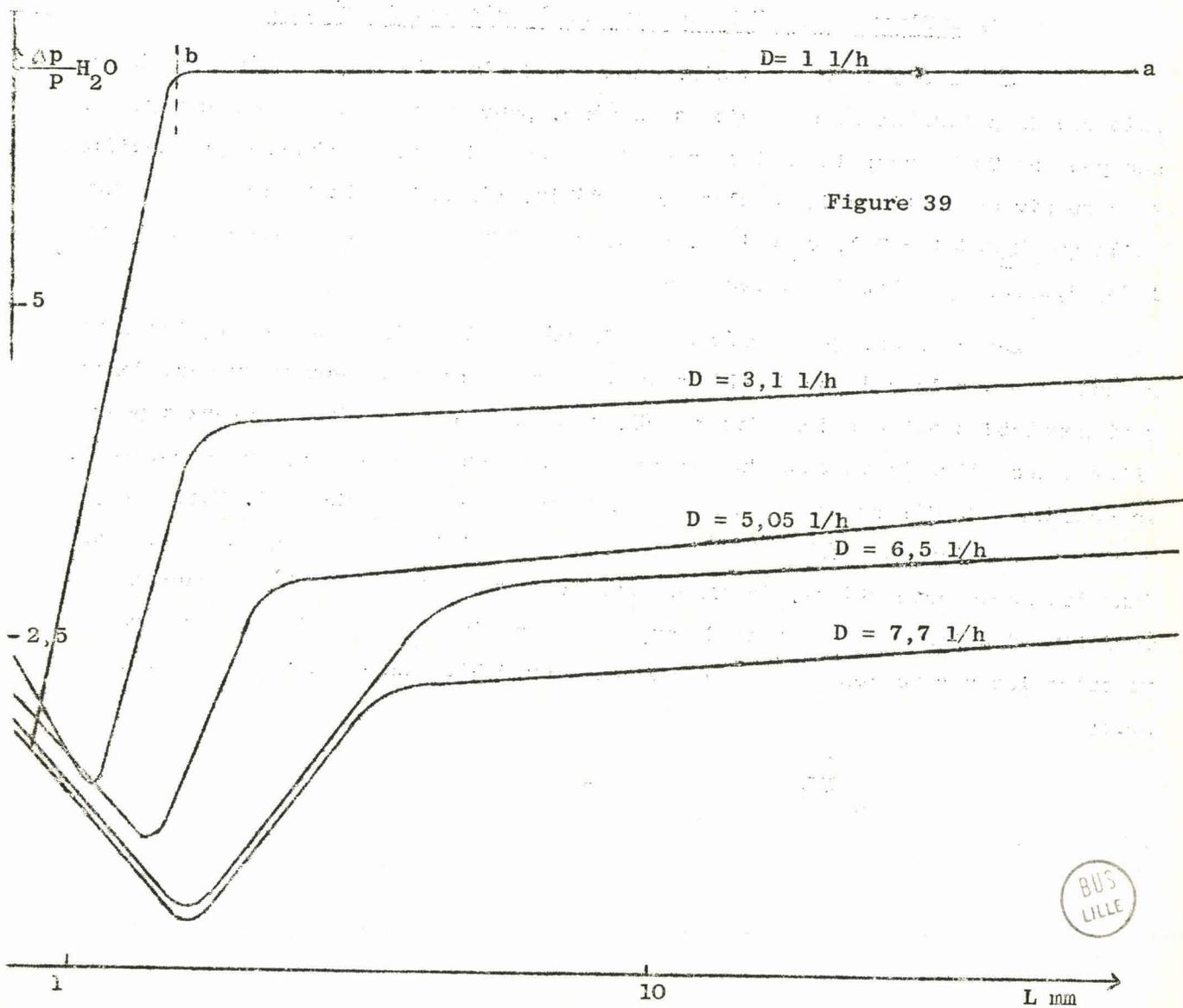
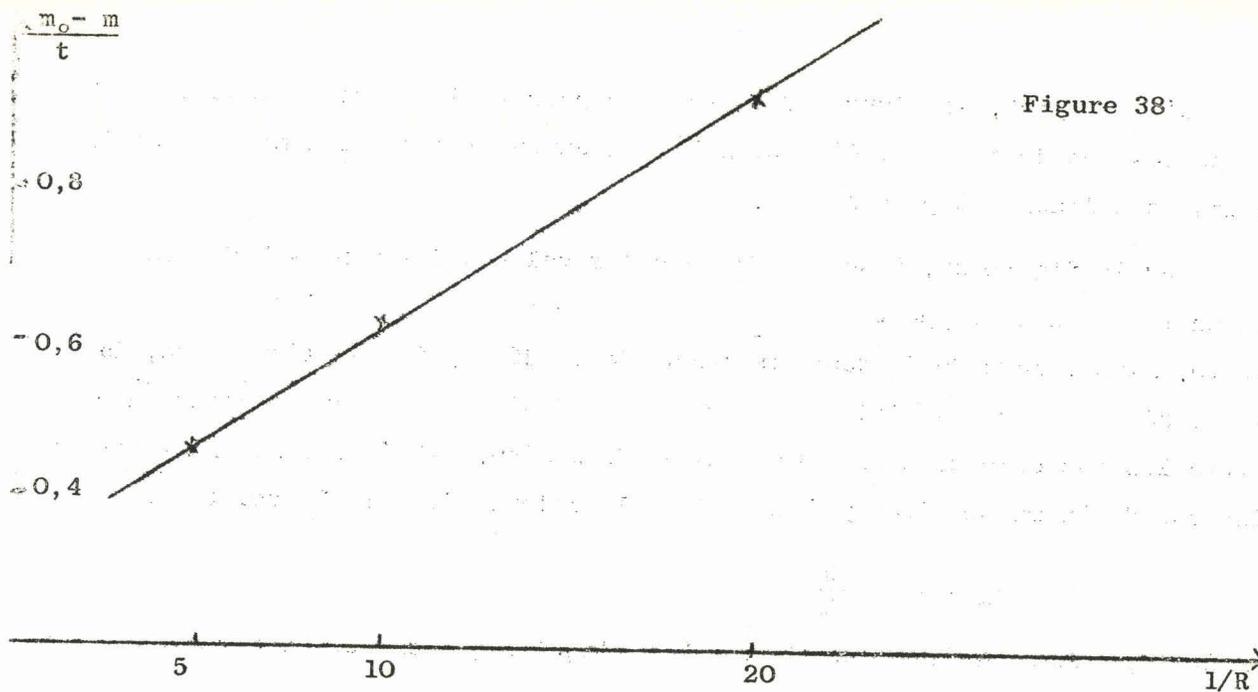
R	a	(a) _m	R(a) _m	a'	(a') _m	R(a') _m
0,2	- 0,234	- 0,226	- 0,452	- 0,286	- 0,265	- 0,530
	- 0,221			- 0,251		
	- 0,222			- 0,271		
	- 0,225			- 0,268		
0,1	- 0,500	- 0,502	- 0,502	- 0,612	- 0,564	- 0,564
	- 0,504			- 0,568		
	- 0,570			- 0,560		
0,05	- 0,992	- 0,976	- 0,488	- 1,120	- 1,102	- 0,554
	- 0,960			- 1,096		

Le tableau ci-dessus, où sont rassemblées les valeurs des taux initiaux de l'humidité présente dans les masses salines et des pentes a et a' de ces droites, montre que leur produit est constant. La constante de vitesse de désorption d'eau, ou, plus exactement la constante de diffusion de la phase liquide, est d'autant plus faible que l'humidité qui séjourne dans les masses salines est initialement plus importante. Par suite le temps de séchage est considérablement augmenté parce que le déplacement de la solution saturée entre les particules de chlorure de potassium est fortement ralenti par le dépôt continu des sels solubles. Ainsi, au cours de la première phase du séchage, la vaporisation de la phase liquide et son déplacement est traduit par les relations:

$$\log. \frac{m_0 - m}{m_0} = - \frac{k}{R} t \quad \text{et} \quad \log. \frac{C_{NaCl}}{C_0} = - \frac{k'}{R} t \quad k \neq k'$$

Figure 37





BUS
LILLE

D'autre part, la figure 30 montre que pour la deuxième période de séchage, les pentes des droites AB, A'B' et A''B'' augmentent lorsque l'humidité initiale des masses salines est plus faible.

Sur la figure 38, où sont indiquées les valeurs des pentes b de ces droites en fonction du rapport $R = H_2O/KCl$, les points obtenus s'alignent sur une droite. Ainsi, lors de la deuxième phase de la désorption de l'humidité, la vitesse de séchage, qui est ici la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau entre les particules des chlorures de potassium et de sodium, est également une fonction inverse de la masse d'eau présente dans la colonne de sel. La relation:

$$m_0 - m = \frac{k}{R} t$$

exprime la vaporisation "in situ" de la phase liquide qui entoure encore les particules de chlorure de potassium.

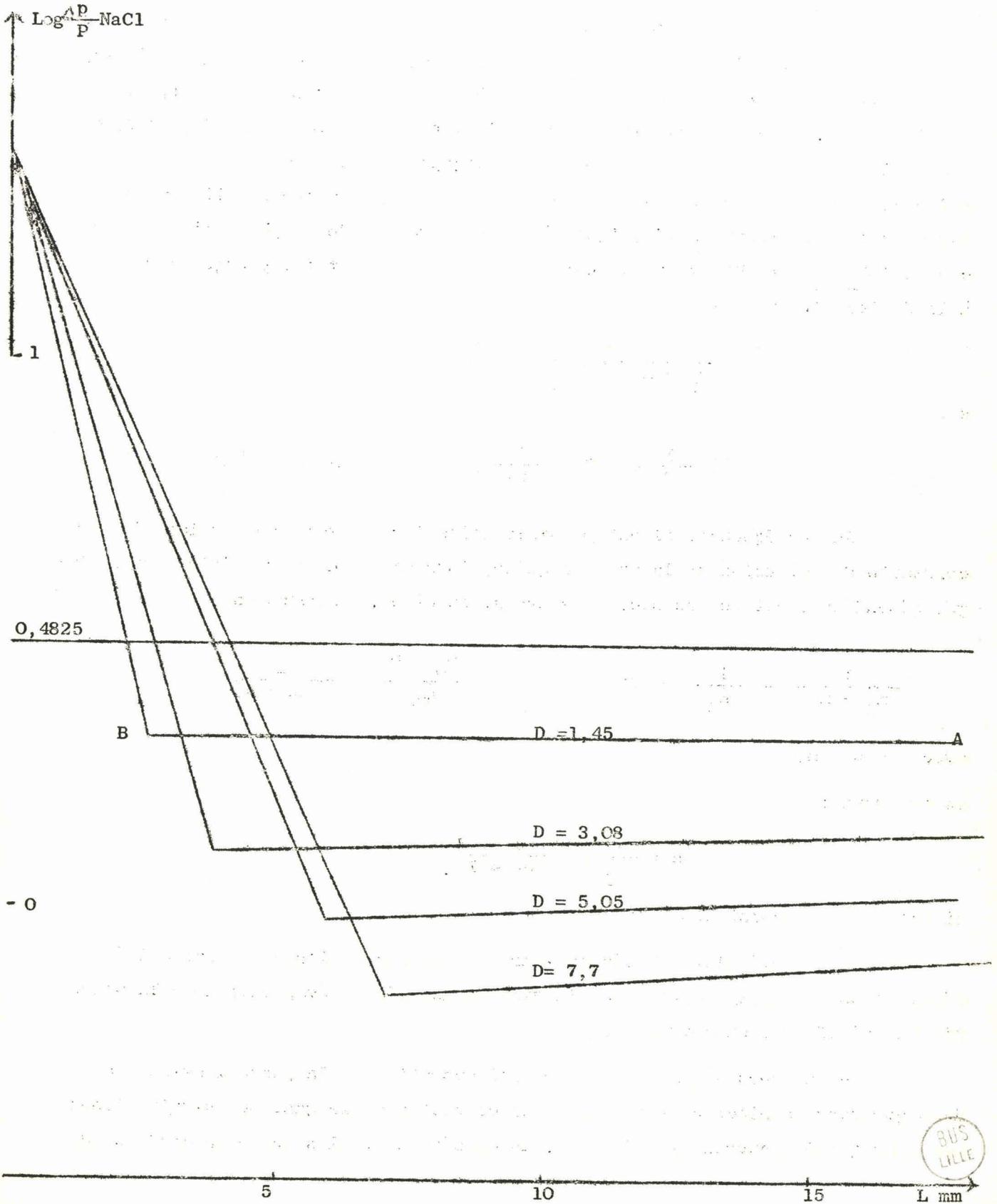
3) Influence du débit du gaz sur la vitesse de séchage

Dans cette série d'essais, la masse de la solution saturée ajoutée au chlorure de potassium reste toujours la même, pour un passage du courant gazeux sec pendant 24 heures; la variation de la vitesse du gaz est obtenue par modification du niveau de l'eau du régulateur de débit. L'humidité initiale choisie est telle que $H_2O/KCl = 0,1$, $m_0 = 1,1g$. et $C_0 = 0,334g$, et les vitesses du gaz sont 1,45, 3,08, 5,04, 6,5 et 7,7 litres/heure

Les courbes, qui représentent la répartition de la phase liquide encore absorbée sur la colonne de chlorure de potassium après passage du gaz, demeurent semblables entre elles (figure 39). L'augmentation du débit gazeux a pour effet d'accroître la vitesse du séchage de la colonne de KCl et, par conséquent, la constante de diffusion de la solution saturée de KCl et de NaCl. Cependant, à mesure que s'accroît le débit du gaz sec, la rapidité du séchage ne varie pas dans les mêmes proportions. En effet, sur la figure 41, la courbe donnant la variation de l'inverse de masse d'eau, qui forme la phase liquide encore présente entre les particules de KCl, en fonction du débit gazeux, est une droite, soit:

$$\frac{1}{m_0 - m} = E D + \frac{1}{m_0}$$

Figure 40



BUS
LILLE

Le long des segments ab et AB des courbes de répartition de l'humidité et du chlorure de sodium (figure 39 et 40) le long de la colonne de KCl, le rapport $\Delta p_{NaCl} / \Delta p_{H_2O}$ reste constant et égal à 0,304 même pour les débits les plus élevés du gaz. Pour les essais effectués, la vitesse du séchage ne dépend donc que de la vitesse de diffusion de la phase liquide. D'autre part, la quantité de chlorure de NaCl qui reste en solution dans la masse saline est liée au débit gazeux selon une fonction identique à la vaporisation de la phase liquide. La courbe $1/C_{NaCl} = f(D)$ est aussi une droite qui est, de fait, presque parallèle à la droite: (figure 41)

$$\frac{1}{m_0 - m} = \frac{1}{m_0} + E D$$

soit

$$\frac{1}{C} = E'D + \frac{1}{C_0} \quad \text{avec } E \neq E'$$

En conséquence, il est possible d'établir la relation par laquelle la constante de diffusion de la phase liquide, lors de la première période du séchage, dépend du débit du gaz sec. Nous avons, en effet, la relation:

$$\frac{1}{m_0 - m} - \frac{1}{m_0} = ED \quad \text{ou} \quad \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{1}{eD + 1}$$

avec $e = E m_0$

ce qui donne:

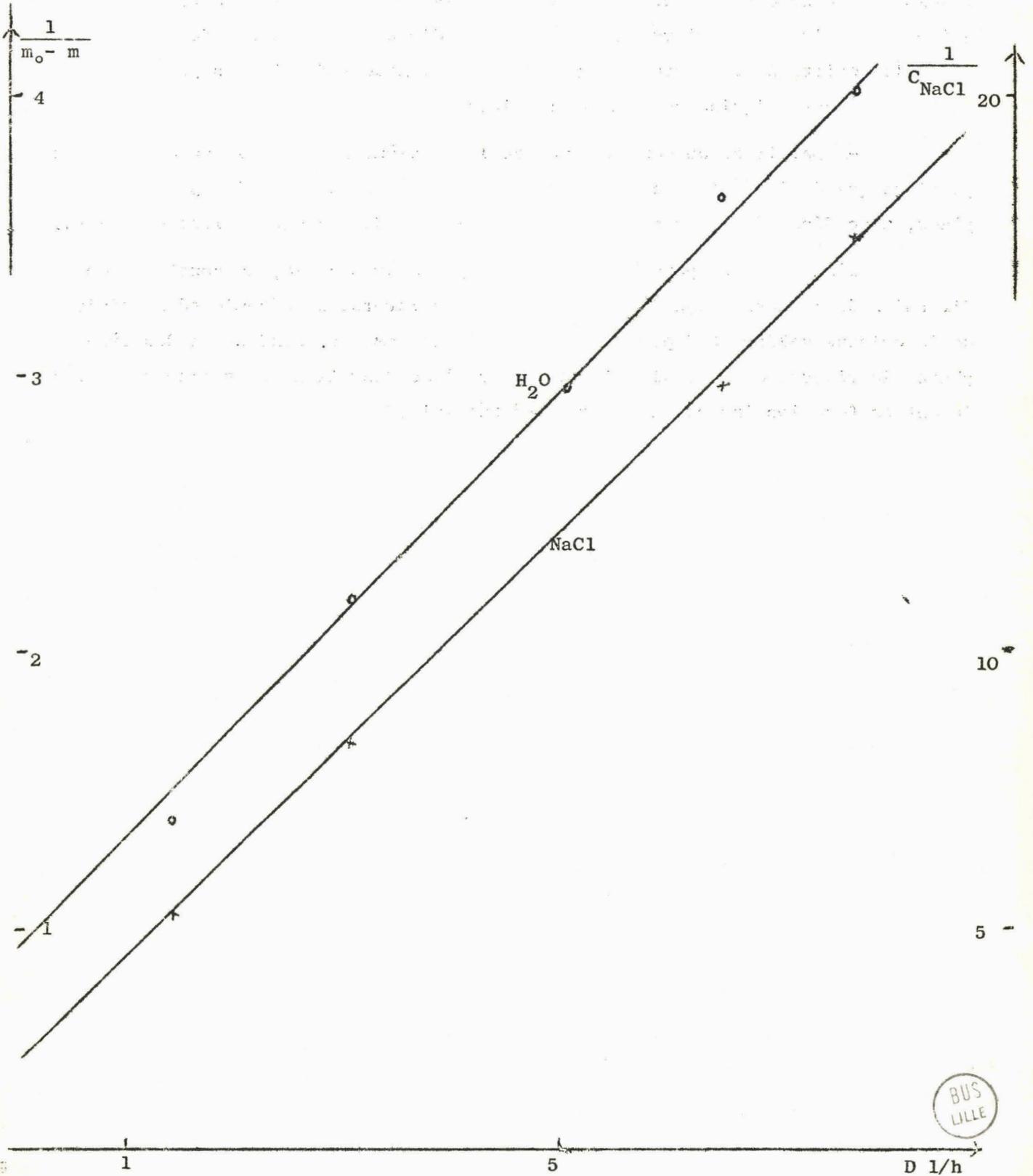
$$a = \frac{1}{t_i} \log \frac{1}{eD + 1}$$

où $1/t_i$ est une constante.

En résumé, lors du séchage par un gaz sec de l'une des extrémités d'une colonne de sel, de forme cylindrique et humide, l'évaporation de la phase liquide s'effectue en deux stades:

- Au cours du premier stade, l'évaporation de la phase liquide n'a lieu que dans la mince couche de sels en contact avec le gaz, où, simultanément les sels qui la saturent se déposent. En conséquence, il se crée un gradient de

Figure 41



concentration qui provoque une arrivée continue de la solution par diffusion. La vitesse de séchage est déterminée par la vitesse de diffusion de cette phase liquide. Les sels déposés lors du premier stade diminuent le volume des interstices entre les cristaux de chlorure de potassium et limitent de plus en plus la diffusion de la phase liquide qui impose la vitesse de séchage.

-A partir de ce moment commence le deuxième stade où l'eau évaporée ne provient que de la diffusion de la vapeur, la solution saline s'évaporant sur place, avec dépôt des sels solubles, et la vitesse de séchage devient constante.

D'autre part, pendant la première phase du séchage, la constante de diffusion de la phase liquide varie en fonction inverse de l'humidité initiale de la colonne saline et dépend aussi du débit du gaz sec. Pendant la deuxième phase, la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans la masse saline varie également en fonction inverse de l'humidité initiale.

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce travail se rapporte à l'étude de l'absorption d'eau dans des colonnes constituées d'un ou de deux sels superposés, traversées par un courant gazeux saturé de vapeur d'eau. Le phénomène inverse, le séchage, est étudié par léchage des colonnes de sels humidifiées, par un gaz sec.

Lors du passage d'un gaz humide à travers une colonne saline constituée par la phase stable d'un sel (soit anhydre, soit hydraté) l'absorption d'eau s'accompagne de la formation, puis du déplacement d'une phase liquide en équilibre avec cette phase solide. Simultanément, la tension de vapeur de ce gaz tombe à celle, f_S , de cette solution saturée, si bien que la relation:

$$M = m V \frac{f_O - f_S}{f_O}$$

permet de déterminer la masse d'eau qui sert à la former.

De plus, la phase liquide formée se répartit sur une longueur d'autant plus importante que le rapport de la surface réelle à la surface géométrique est plus faible, et que les ions qui entrent dans la structure de ce sel sont plus volumineux. Par contre, si la masse saline est constituée par la phase anhydre d'un sel dont la phase stable est l'hydrate, la formation d'une solution saturée en équilibre avec le sel hydraté ne peut pas avoir lieu tant que l'hydratation du sel anhydre n'est pas totale. Pendant la formation de cet hydrate, sa tension de vapeur d'équilibre régit l'absorption et la masse d'eau fixée est:

$$M = m V \frac{f_O - f_E}{f_E} \quad (f_E: \text{tension de vapeur d'équilibre})$$

Pour une masse saline constituée de deux sels superposés, l'absorption d'eau s'effectue en deux stades. Sur le premier sel atteint par le gaz, l'absorption est régie par la tension de vapeur d'eau de la solution saturée de ce sel.

Le courant gazeux entraîne cette solution sur l'autre sel et, à la surface de contact des deux masses salines, abandonne une nouvelle quantité d'eau. La phase liquide, qui se déplace alors sur la couche saline supérieure, est saturée par rapport aux phases solides que déterminent les diagrammes d'équilibre solution - solide. Ainsi, pour des colonnes formées par deux sels ayant un ion commun, les phases liquides sont saturées par rapport à ces deux sels. S'il s'agit de paires de sels réciproques, la solution entraînée par le gaz est toujours en équilibre avec la paire stable de sels réciproques en présence ou non de l'un des deux sels de la paire instable.

Finalement, lors du passage d'un gaz saturé de vapeur d'eau sur une colonne de deux sels, l'absorption d'eau est régie par la tension de vapeur d'eau f_S , de la solution saturée en évolution sur la couche saline supérieure et la relation précédente permet toujours de déterminer la masse totale d'humidité abandonnée par le courant gazeux.

Lors du léchage, par un gaz sec, de l'une des extrémités d'une masse saline humide et de forme cylindrique, l'évaporation de la phase liquide s'effectue en deux stades.

Au cours du premier, l'évaporation n'a lieu que dans la mince couche saline en contact avec le gaz, où la solution abandonne les sels dissous. En conséquence, il se crée un gradient de concentration qui provoque une arrivée continue de la phase liquide par diffusion. La vitesse de séchage est alors déterminée par la vitesse de diffusion de cette solution saturée. L'eau évaporée suit, en fonction du temps, la relation:

$$\log. \frac{m_0 - m}{m_0} = a t$$

Les sels déposés lors de ce stade diminuent le volume des interstices entre les cristaux et limitent de plus en plus la diffusion de la phase liquide. A partir de ce moment commence le deuxième stade, pendant lequel l'eau évaporée ne provient que de la diffusion de la vapeur d'eau à travers la masse saline. La solution saline s'évapore donc sur place avec dépôt des sels solubles et la

vitesse de séchage devenue constante suit une loi de la forme:

$$m_0 - m = b t$$

De plus, la constante de diffusion de la phase liquide pendant la première période de séchage et la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans la masse saline au cours de la deuxième période varient en fonction inverse du taux d'humidité initial et dépendent du débit du gaz sec.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.ORDONNEAU: Ann. Mines 1950, 139, 35
- 2 - J.R.ADAMS et A.R.MERZ : Ind. Eng. Chem. 1929, 21, 305
- 3 - GANE : J; Soc. Chem. Ind. 1941, 60, 44
- 4 - D.C.LINDSAY : International Critical Tables, Vol. 2, 231
- 5 - J.Y.YEE et R.O.E.DAVIS : Ind. Eng. Chem. 1944, 16, 487
- 6 - GARLET : Compt. Rend. 78^{ème} Congr. Socs. Savantes Paris et Dépts
Sect. Sci. 1953, 355
- 7 - W.A.WINK : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946, 18, 251
- 8 - A.R.MERZ et W.H.FRY : Ind. Eng. Chem. 1933, 25, 136
- 9 - J.Y.YEE et J.M.BRABBAM : Chem. Metal Eng. 1925, 32, 241
- 10 - SMITH et MENZIES : J. Am. Chem. Soc. 1910, 32, 1412
- 11 - ILYINSKY et AKHUMOV : J. Appl. Chem. U.S.S.R. 1953, 26, 503
- 12 - J.SILVERBERG et J.R.LEHR : J; Agr. Food Chem. 1958, 6, 442
- 13 - D.M.NEWITT et A.L.PAPADOPOULOS : Proc. fert; Soc. 1959, N°55
- 14 - CLARK : Discuss. Faraday Soc. 1949, 7, 243
- 15 - AUMERAS : C.R. 1931, 192, 230
- 16 - EDGAR et SWAN : J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 574
- 17 - Handbook of Chemistry and Physics : 38th Edition, P. 2315
- 18 - PASCAL : Traité de Chimie Générale, Masson 1951, Tome III
- 19 - WUITE : Z. Physik Chem. 1914, 86, 364
- 20 - FROWEIN et MUHLEDALH : Z; Ang. Chem. 1926, 39, 1448
- 21 - A.CHRETIEN : Ann. Chim. 1929, 12, 40

S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté:

EQUILIBRES IONIQUES DANS LES NITRATES ET NITRITES FONDUS

Vu et approuvé

Lille, le 8 Juin 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille

M. PARREAU

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 12 Juin 1963

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE