

50376  
1993  
177

50376  
1993  
177

N° d'ordre : 798

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE  
LILLE

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

*Henri René LANGELIN*

Docteur Ingénieur



**OPTIMISATION DE LA TEXTURE POREUSE D'UNE CHAUX  
ETEINTE, A L'USAGE DU PROCEDE DE DESULFURATION  
PAR VOIE SECHE DE GAZ INDUSTRIELS**

Soutenue le 21 Juin 1993, devant la Commission d'Examen

Messieurs	J. M. LEROY	-	Président et Rapporteur
	J. L. GINOUX	-	Rapporteur
	J. TUDO	-	Rapporteur
	P. DUPONT	-	Membre
	H. HURWITZ	-	Membre
	J. PAQUET	-	Membre

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L. et de l'Unité de Recherches Appliquées du groupe LHOIST FRANCE. Je prie donc Monsieur le Professeur J. M. LEROY et Monsieur Pierre DUPONT Directeur Général Europe du groupe LHOIST d'accepter mes sincères remerciements pour m'avoir permis de conjuguer une activité professionnelle liée au monde industriel et une démarche de chercheur sur le plan universitaire.

Je remercie également la Société SCORA Watrigant et en particulier Mademoiselle CHOQUET, Messieurs JULLIEN et WATRIGANT qui, il y a quelques années déjà, n'ont fait aucun obstacle à la prolongation d'un cursus universitaire qui venait de déboucher sur un titre de Docteur Ingénieur.

Je voudrais ici avoir une pensée pour Monsieur Noël DREULE qui, dans les années 60 à l'Asturienne des mines à AUBY, m'a accueilli dans son laboratoire et qui par sa culture scientifique et sa pédagogie m'a montré que la recherche plus qu'un métier, était une vocation.

Il me plaît en outre d'associer ici l'ensemble de mon équipe de l'U.R.A. de Caffiers sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs J. PAQUET, J. TUDO, H. HURWITZ et Monsieur J. L. GINOUX Maître de Conférences, qui ont accepté d'examiner ce travail, que Monsieur Pierre DUPONT, qui a bien voulu participer au jury, trouve ici l'expression de ma gratitude.

Enfin que Monsieur le Professeur Jean-Marie LEROY, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et qui n'a cessé d'être disponible toutes ces dernières années, soit assuré de ma profonde reconnaissance.

# SOMMAIRE

Pages

## CHAPITRE I : La pollution atmosphérique par les oxydes de soufre et d'azote

INTRODUCTION	1
I.1. LES SOURCES ET LES QUANTITES [1]	5
I.1.1 Les principaux secteurs d'émission de NO <sub>x</sub> et de SO <sub>2</sub>	5
I.1.2 Les quantités	9
I.2 LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE DE L'OXYDATION DE SO <sub>2</sub> ET DE NO	13
I.2.1 Les sources de radicaux •OH	14
I.2.2 Système particulier du dioxyde de soufre	16
I.3 LES TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE DESULFURATION	19
I.3.1 Les procédés par voies humides	19
I.3.2 Les procédés semi humides	26
I.3.3 Les procédés à sec	32

## BIBLIOGRAPHIE

# CHAPITRE II : Etude de l'influence des paramètres opératoires de la synthèse sur les textures poreuses des chaux éteintes

II.1 PREPARATION DE L'HYDROXYDE DE CALCIUM PAR EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE	39
II.1.1 Généralités	39
II.1.2 Préparation industrielle des hydroxydes de calcium	40
II.1.3 Définition des variables dans la réaction d'extinction de la chaux	41
II.2 ANALYSE DES VARIABLES D'ORDRE 1	42
II.2.1 La nature géologique du calcaire ( $X_1$ )	42
II.2.2 La température de calcination ( $X_3$ )	50
II.2.3 Evolution des textures poreuses des calcaires compacts et crayeux en fonction des conditions de calcination	53
II.2.4 Variables liées à l'hydratation ( $X_6, X_8, X_9$ )	62
II.3 INFLUENCE DES VARIABLES D'ORDRE 1 SUR LA TEXTURE DES HYDROXYDES DE CALCIUM	62
II.3.1 Mise en place du plan d'expérimentation principal (P.E.P.)	63
II.3.2 Techniques de caractérisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	66
II.3.3 Résultats du P.E.P.	66
II.3.4 Conclusion après le plan d'expérimentation principal	80
II.3.5 Le plan d'expérimentation complémentaire (P.E.C.)	81

## BIBLIOGRAPHIE

# CHAPITRE III : Etude de la corrélation entre la structure poreuse des chaux éteintes et leurs réactivités

III.1 LE SYSTEME MODELE $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$	87
III.1.1 Choix du réacteur et montage expérimental	87
III.1.2 Détermination du régime d'écoulement gazeux dans les conditions expérimentales	94
III.1.3 Définition du phénomène réactionnel global dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$	97
III.1.4 Mesure du taux de réduction de $\text{SO}_2$ : Méthode graphique	100
III.1.5 Corrélation entre le taux de réduction de $\text{SO}_2$ et la texture des chaux éteintes	104
III.1.6 Caractérisation des résidus de désulfuration	110
III.2 INTERPRETATION DES PHENOMENES REACTIONNELS	114
III.2.1 Les modèles poreux	116
III.2.2 Modèle de transport et de colmatage de pores	121
III.2.3 Détermination de $U_{\text{max}}$ : taux de conversion maximum de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	125
III.2.4 Validation expérimentale du modèle de colmatage	126
III.2.5 Influence de la surface spécifique de chaux éteintes de volumes poreux similaires sur le taux de conversion maximum $U_{\text{max}}$ . Notion de porosité accessible	131

## BIBLIOGRAPHIE

## CHAPITRE IV : Extrapolation sur un gaz industriel des résultats obtenus sur le système modèle

IV.1 ETUDE DU SYSTEME $\text{Ca(OH)}_2\text{-SO}_2\text{-CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$	136
IV.2 APPLICATION DE LA METHODE DE MESURE DU TAUX DE REDUCTION DE $\text{SO}_2$ A UN GAZ INDUSTRIEL TYPE	137
IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX	139
IV.4 ANALYSE QUALITATIVE DES RESIDUS DE DESULFURATION	142
IV.5 DISCUSSION DES RESULTATS	144

### **BIBLIOGRAPHIE**

# CHAPITRE V : Etude sur pilote d'un procédé de fabrication d'une chaux éteinte "haute réactivité"

V.1 PRINCIPE DU PROCEDE	146
V.1.1 Calcination du calcaire	148
V.1.2 Hydratation de la chaux vive	150
V.1.3 Affinage du lait de chaux	153
V.1.4 Filtration du lait de chaux	153
V.2 ETUDE DU SECHAGE	155
V.2.1 Généralités sur le séchage des solides [1]	156
V.2.2 Influence du mode de séchage dans le modèle pilote sur les paramètres de texture poreuse des chaux éteintes	159
V.2.3 Description du sécheur type Spin Flash [2]	160
V.2.4 Résultats	163
V.3 BILAN MATIERE D'UNE OPERATION PILOTE ET CARACTERISTIQUES DU PRODUIT FINI	164
V.4 ENSEIGNEMENTS DU PILOTE	166

## BIBLIOGRAPHIE

# ANNEXE : ETAT SOLIDE

SOLIDES POREUX ET DIVISES : DEFINITIONS	172
I. LES SOLIDES DIVISES	173
I.1. Granulométrie et surface spécifique	173
I.2. Mesure des granulométries par diffraction LASER	174
II. LES SOLIDES POREUX	175
II.1. Le phénomène d'adsorption gazeuse	176
II.2. Divers types d'isothermes d'adsorption gazeuse	180
II.3. Interprétation des données de l'adsorption et de la désorption	181
III. CONDENSATION CAPILLAIRE, DESORPTION GAZEUSE, ANALYSE DE LA POROSITE	183
III.1. Mesure des porosités par intrusion mercure	185
III.2. Expression des résultats en porosité mercure	187
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	



# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

En vue de préserver l'environnement, le traitement des rejets liquides et gazeux et, le stockage ou la transformation des déchets solides qui en résultent sont devenus l'un des soucis majeurs de nos sociétés industrielles. Le niveau actuel de la pollution atmosphérique et l'apparition de normes de plus en plus contraignantes, mais variables selon les pays ou les régions (Tab. I-1), vont nécessiter la mise en place de procédés de plus en plus performants et sophistiqués.

La pollution due au dioxyde de soufre provenant des combustibles solides ou liquides est de première importance et les procédés de désulfuration, par neutralisation à la chaux éteinte notamment, sont utilisés depuis longtemps. Le traitement s'effectue suivant trois types de procédés selon la nature du milieu réactionnel (**humide, semi-humide ou sec**).

**Les procédés de lavage des gaz** par une suspension d'hydroxyde de calcium permettent d'obtenir les meilleurs rendements, environ 95 % de taux de réduction du  $\text{SO}_2$  pour un rapport  $\text{Ca/S} = 1,1$ , grâce à la qualité de l'échange gaz-liquide. Ces procédés sont cependant très coûteux aux niveaux de l'investissement et de l'exploitation, car ils génèrent des boues et des déchets liquides qu'il faut traiter en vue de leur valorisation ou de leur stockage.

**Les procédés semi-humides** sont basés sur la pulvérisation d'une suspension concentrée d'hydroxyde de calcium dans le circuit des fumées à traiter. Les quantités de chaleur disponibles, associées à des températures élevées, permettent une vaporisation instantanée de l'eau et le résidu est essentiellement constitué par des particules solides à faible taux d'humidité, qui sont récupérables dans un dépoussiéreur classique. Les rendements sont ici très dépendants du rapport  $\text{Ca/S}$ , qui doit se situer entre 1,5 et 2, pour atteindre des taux de désulfuration de l'ordre de 95 %.

Les procédés à sec mettent en oeuvre une réaction solide-gaz, soit par injection directe d'hydroxyde de calcium dans les fumées à traiter, soit en utilisant un média poreux, qui sert de support à l'absorbant. Pour obtenir un taux de désulfuration de l'ordre de 90 %, le rapport Ca/S doit être compris entre 2 et 2,2. Les rendements sont donc moindres que dans les procédés précédents, mais les techniques de mise en oeuvre sont beaucoup plus simples et surtout moins coûteuses.

Dans ce travail, nous nous bornerons essentiellement au procédé par voie sèche, en étudiant le système hétérogène  $\text{Ca(OH)}_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  et plus particulièrement l'influence de la texture du solide au cours de l'étape de neutralisation du dioxyde de soufre.

Dans un premier temps, pour la préparation des divers hydroxydes de calcium, nous ferons intervenir des variables liées à la nature du précurseur (calcaire) et aux conditions de préparation (température de l'eau, influence d'agents de conditionnement...).

Les différents échantillons seront ensuite testés sur banc réactionnel, en premier lieu dans le système modèle  $\text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$ , ensuite dans des conditions proches de celles du site industriel pour ce qui concerne la composition des gaz ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

L'objectif de cette première partie du travail est de préciser les paramètres de la texture du solide, qui sont prépondérants sur le pouvoir désulfurant des hydroxydes de calcium.

Dans un second temps, notre démarche consistera à définir sur modèle pilote les conditions de fabrication d'un produit à "capacité de désulfuration" optimale et à cerner les éventuelles dérives qualitatives (granulométrie, surface, porosité) dues aux diverses opérations élémentaires de génie des procédés. Une attention toute particulière sera portée sur l'importance des modes de séchage pour la conservation des propriétés texturales et de l'efficacité du produit commercial.

Centrale VEBA Kraftwerke (Ruhr) puissance: 740 MW	Incinérateur OM (Wuppertal) capacité 40 t. h <sup>-1</sup>	Limites admissibles pour l'Allemagne (en mg. Nm <sup>-3</sup> )	
Composition des fumées (en mg. Nm <sup>-3</sup> )		Wuppertal	Essen
SO <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub> ) 1800-2000	200-250	< 100	< 100
HCl 150-200	1200-1300	< 50	< 30
HF 5-8	3-7	< 2	< 2
NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> ) 700-850	300-400	< 350	< 300

**Tab. II-1: EXEMPLES DE REJETS GAZEUX DANS L'ATMOSPHERE PAR UNE CENTRALE ELECTRIQUE ET UN INCINERATEUR D'ORDURES MENAGERES**

# CHAPITRE I

La pollution atmosphérique par les oxydes de soufre et d'azote

La pollution atmosphérique par le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  est principalement due aux rejets gazeux des centrales électriques non nucléaires et des incinérateurs d'ordures ménagères.

Le niveau de cette pollution est variable selon les pays et les régions, mais il demeure très élevé dans certains pays de l'Europe de l'Est.

Par réaction avec les radicaux libres et plus particulièrement le radical  $\cdot\text{OH}$ , le  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$  dans la troposphère. Au contact de l'humidité de l'air le trioxyde de soufre forme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , qui se dépose au niveau du sol et provoque les phénomènes des pluies acides et d'acidification des lacs.

Parmi les très diverses techniques de désulfuration des gaz industriels, le traitement à la chaux éteinte occupe une place prépondérante avec trois types de procédés par voies humide, semi-humide ou sèche.

## I.1 LES SOURCES ET LES QUANTITES (d'après B. HEINEN [1])

### I.1.1 Les principaux secteurs d'émissions de NO<sub>x</sub> et de SO<sub>2</sub>

Lors des dernières décennies, deux aspects de l'activité humaine ont connu un essor considérable, l'industrialisation et le trafic urbain. Ces deux secteurs ont provoqué l'utilisation intensive de combustibles fossiles en l'état ou raffinés, à l'origine d'une pollution atmosphérique importante due principalement aux oxydes d'azote ( $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$ ) et au dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ . Les estimations actuelles montrent que 50 % de la pollution est de nature anthropogénique, le reste étant dû à des phénomènes naturels (émissions volcaniques, dégradations biologiques).

Une fois dispersés, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote causent de graves dommages à l'écosystème. Le transport par le vent des polluants loin de leurs sources d'émissions est à l'origine par exemple de l'acidification des lacs de Scandinavie. On considère actuellement que pour 92 % en Norvège et 82 % en Suède, ce phénomène trouve sa source dans les pays de l'Est (ex- U.R.S.S., Pologne, ex- R.D.A.).

L'activité humaine à l'origine des émissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  concerne plus particulièrement quatre grands secteurs (Fig. I-1 et I-2):

- **l'industrie,**
- **le trafic urbain,**
- **les centrales électriques non nucléaires,**
- **le chauffage domestique.**

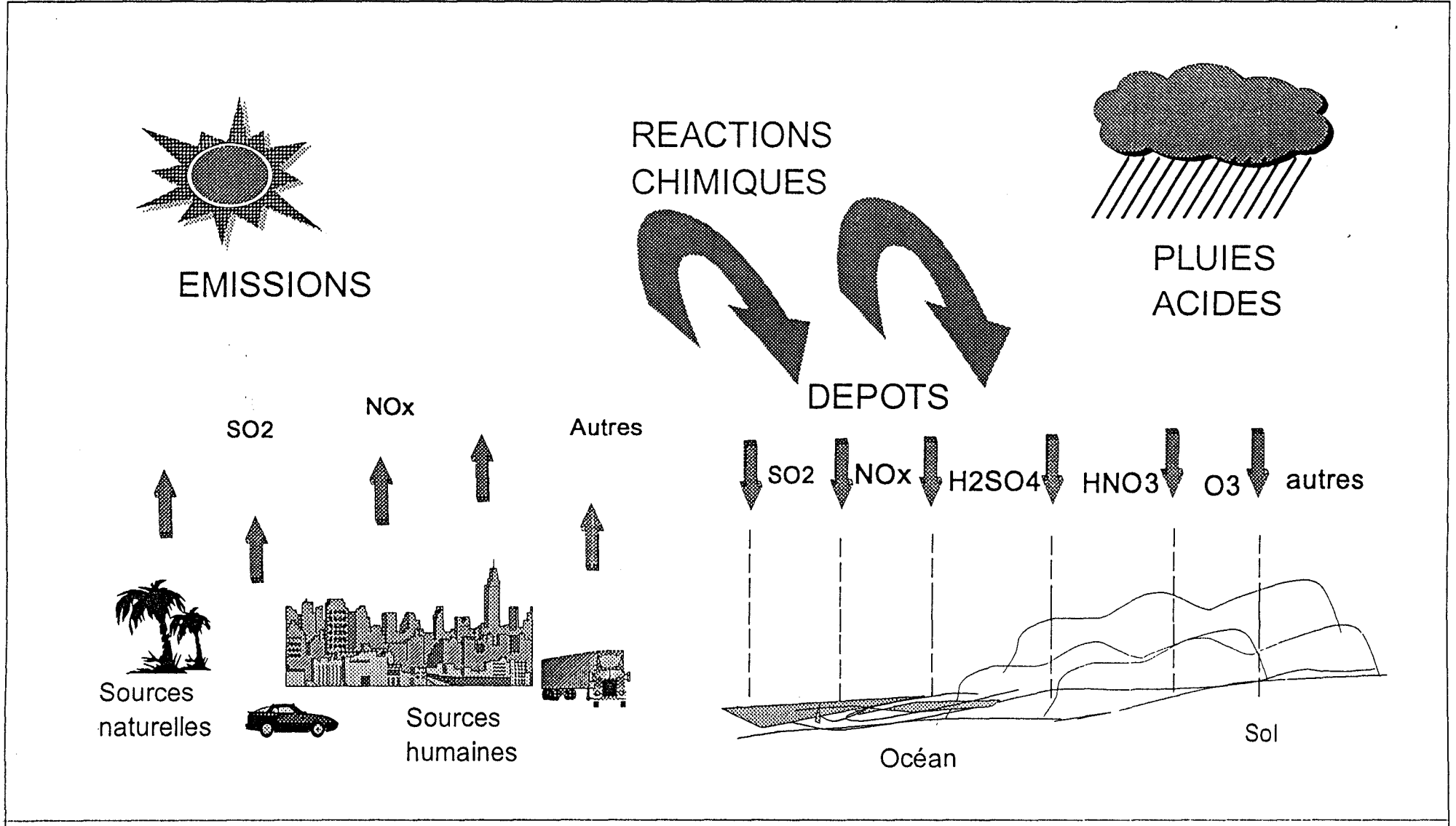
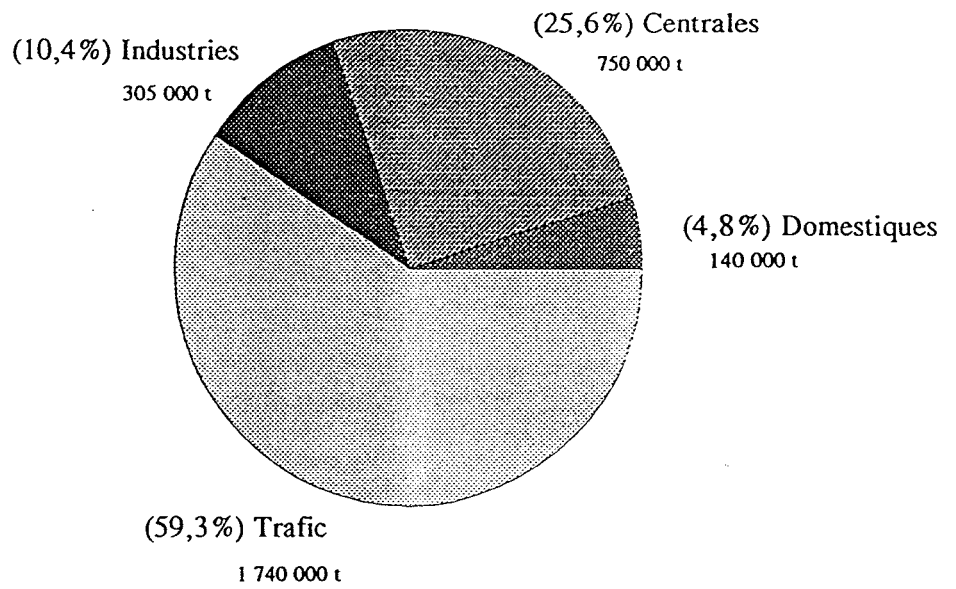


Fig. I-1: CIRCULATION DES POLLUANTS



# NO<sub>x</sub>



# SO<sub>2</sub>

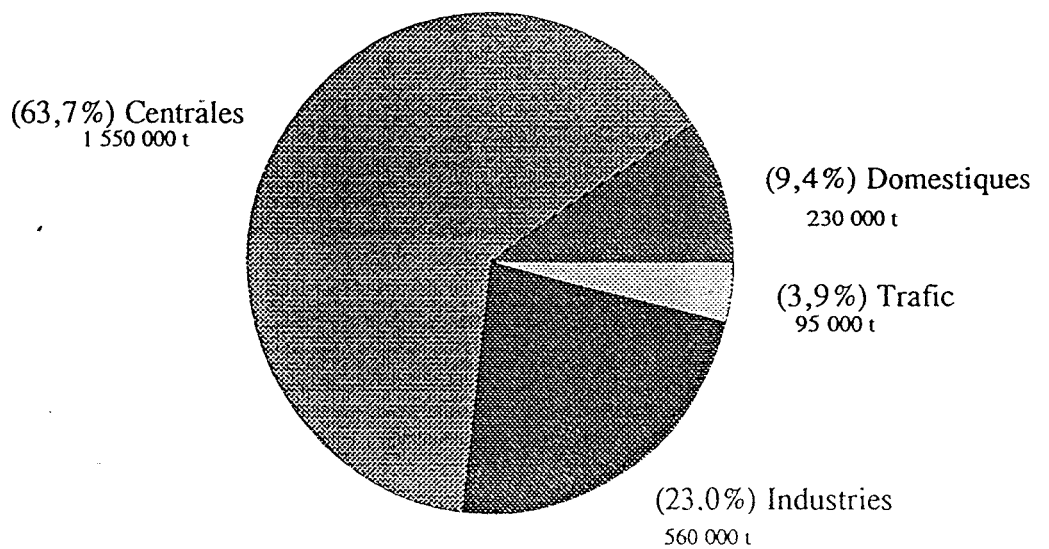


Fig. I-2: EMISSIONS DE SO<sub>2</sub> ET DE NO<sub>x</sub> EN ALLEMAGNE (1985)

**Les émissions dues au secteur industriel** sont très variables en composition et en volume et dépendent très largement du type d'industrie; citons comme sources majeures :

- le raffinage des pétroles bruts, (il faut rappeler qu'une raffinerie type, consomme 5 à 8 % du combustible pour son énergie "PROCESS"),
- l'industrie chimique, à partir notamment des fabrications d'acide sulfurique et nitrique,
- l'industrie métallurgique qui peut être très polluante lors du traitement des minerais, ainsi dans le procédé de sintérisation, où le minerai mélangé à du coke est porté à haute température avec un excès d'air, les gaz d'exhaure contiennent du SO<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub>, des composés chlorés et fluorés et des cendres volantes,
- l'industrie du ciment, où les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> constituent de loin le polluant majeur.

**Le trafic urbain** est la principale source de NO<sub>x</sub>, mais il faut noter que dans ce domaine la nature des rejets peut être multiforme (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Pb) et avoir des taux de concentration très variables selon les villes et même les quartiers.

**Les centrales électriques non nucléaires**, qui génèrent des quantités énormes de flux gazeux, constituent la principale source de pollution atmosphérique. L'utilisation de combustibles fossiles provoque surtout la formation de SO<sub>2</sub> mais aussi de NO<sub>x</sub>, les autres polluants étant des poussières (cendres volantes), des oxydes de carbone, du chlore et du fluor, la plupart du temps sous leur forme acide pour ces deux derniers. En règle générale, la teneur en soufre des fuels

utilisés en Europe ne dépasse pas 0,3 %, elle peut atteindre 1 % dans les charbons et elle présente un taux maximum d'environ 2 % dans les lignites.

Enfin, le **chauffage domestique** (charbon, fuel, gaz naturel) est une source de pollution non négligeable.

### I.1.2 Les quantités

Une étude de 1987 indique pour l'Europe des rejets de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub> (exprimé en NO<sub>2</sub>) respectivement de 45,6 et 18,7 millions de tonnes par an (Tab. I-2 et I-3). En comparaison, les évaluations annuelles au niveau mondial sont de 400 et 175 millions de tonnes par an. Les pays de l'Est, compte tenu du faible rendement des centrales thermiques non nucléaires, des combustibles utilisés et de l'absence d'une politique de l'environnement, sont parmi les plus gros pollueurs. Si le cas de l'ex- U.R.S.S. (11 millions de tonnes de SO<sub>2</sub> par an, soit 24 % de l'ensemble européen), est évident vue l'importance de son activité industrielle, les cas de l'ex- R.D.A. (5 millions de tonnes de SO<sub>2</sub> par an) et de la Pologne (4,3 millions de tonnes de SO<sub>2</sub> par an) soulignent, si besoin est, les énormes efforts à réaliser dans certains pays.

Des études menées depuis 1970 au niveau de la C.E.E. (Tab. I-4 et I-5) montrent qu'il faut distinguer le cas du SO<sub>2</sub> lié à la production industrielle, où les techniques de dépollution sont de plus en plus efficaces, de celui des oxydes d'azote dont le niveau d'émission est fortement dépendant du trafic urbain. Il faut mettre en exergue que, hormis au Portugal et en Espagne, les quantités de SO<sub>2</sub> ont largement diminué au cours des vingt dernières années dans les pays d'Europe. Cela n'est malheureusement pas le cas pour certains pays de l'Est, où les dommages occasionnés aux forêts notamment (ex- R.D.A., Tchécoslovaquie, Pologne) sont déjà irréversibles.

Pays	Population (en millions)	Emissions de SO <sub>2</sub>		
		10 <sup>3</sup> t/an	t/an/km <sup>2</sup>	kg/an/habitant
Albanie	3	50	1,7	17
Allemagne de l'Est	10,6	5000	46,2	301
Allemagne de l'Ouest	61	2440	9,8	40
Autriche	7,6	170	2	22
Belgique	9,9	468	15,3	47
Bulgarie	9	1140	10,3	127
Danemark	5,1	326	7,6	64
Espagne	39	3250	6,4	83
Finlande	4,9	370	1,1	75
France	55,3	1846	3,4	33
Grande Bretagne	56,1	3540	14,5	63
Grèce	9,9	360	2,7	36
Hongrie	16,6	1420	15,3	133
Irlande	3,5	138	2	39
Islande	0,24	6	0,1	25
Italie	57,1	3150	10,5	55
Luxembourg	0,37	14	5,4	38
Netherlands	14,5	316	7,7	22
Norvège	4,2	100	0,5	24
Pologne	37,2	4300	13,8	116
Portugal	10,2	306	3,4	30
Roumanie	23	200	0,8	9
Suède	8,4	272	0,6	33
Suisse	6,4	96	2,3	15
Tchécoslovaquie	15,5	3150	24,6	203
Turquie	49,3	322	0,4	7
U.R.S.S.	195,3	11100	3,3	57
Yougoslavie	23,1	1800	7	78
Europe	736,31	45650		

Tab. I-2: EMISSIONS DE SO<sub>2</sub> EN EUROPE (1985)

Pays	Population (en millions)	Emissions de NO <sub>x</sub>		
		10 <sup>3</sup> t/an	t/an/km <sup>2</sup>	kg/an/habitant
Albanie	3			
Allemagne de l'Est	16,6	955	8,8	58
Allemagne de l'Ouest	61	2930	11,8	48
Autriche	7,6	216	2,6	29
Belgique	9,9	385	12,6	39
Bulgarie	9	200	1,8	22
Danemark	5,1	290	6,7	57
Espagne	39	950	1,9	24
Finlande	4,9	250	0,7	51
France	55,3	1693	3,1	31
Grande Bretagne	56,1	1690	6,9	30
Grèce	9,9	150	1,1	15
Hongrie	10,6	300	3,2	28
Irlande	3,5	75	1,1	21
Islande	0,24	10	0,1	41
Italie	57,1	1462	4,9	26
Luxembourg	0,37	22	8,5	60
Netherlands	14,5	480	11,8	33
Norvège	4,2	138	0,7	33
Pologne	37,2	840	2,7	23
Portugal	10,2	330	3,7	32
Roumanie	23	390	1,6	17
Suède	8,4	289	0,6	35
Suisse	6,4	214	5,2	24
Tchécoslovaquie	15,5	1120	8,8	72
Turquie	49,3	175	0,2	4
U.R.S.S.	195,3	2930	0,9	15
Yougoslavie	23,1	190	0,7	8
Europe	736,31	18674		

Tab. I-3: EMISSIONS DE NO<sub>x</sub> EN EUROPE (1985)

Pays	Années								Variations	
	1970	1971	1972	1975	1980	1983	1984	1985	De - à	%
Allemag.	3600				3200			2400	1970-1985	-33
Belgique	1033				799		467		1970-1984	-54
Danemark	523				438			326	1970-1985	-37
Espagne				3004	3250	3250			1975-1983	+8
France		2966			3558			1845	1971-1985	-37
Grande Bretagne	6120				4670			3580	1970-1985	-41
Grèce					800	720			1980-1983	-10
Irlande			186		219			138	1972-1985	-25
Italie			3200		3800			2503	1972-1985	-22
Luxemb.	35				23			13	1970-1985	-62
Pays Bas	685				485			275	1970-1985	-60
Portugal	116				266	305			1970-1983	+160

Tab. I-4: QUANTITES DE SO<sub>2</sub> EMISES EN MILLIERS DE TONNES PAR AN DANS LA C.E.E.

Pays	Années								Variations	
	1970	1972	1973	1975	1980	1983	1984	1985	De - à	%
Allemag.	2400				3100			2900	1970-1985	+21
Belgique					442		385		1980-1984	-16
Danemark	192				251			238	1970-1985	-24
Espagne				624	950	950			1975-1983	+52
France			1699		1867			1600	1973-1985	-6
Grande Bretagne	2033				1916			1837	1970-1985	-10
Grèce					127	150			1980-1983	+18
Irlande		55			67			68	1972-1985	+23
Italie					1480			1595	1980-1985	+7
Luxemb.					23			23	1980-1985	0
Pays Bas	398				535			537	1970-1985	+34
Portugal	72				166	192			1970-1983	+166

Tab. I-5: QUANTITES DE NO<sub>x</sub> EMISES EN MILLIERS DE TONNES PAR AN DANS LA C.E.E.

## I.2 LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE DE L'OXYDATION DE SO<sub>2</sub> ET DE NO

Si le gaz polluant n'est pas chimiquement inerte, il se trouve à terme sous une forme oxydée généralement soluble dans les couches atmosphériques humides (nuages) et sera transféré au niveau du sol lors des précipitations. L'acidité des pluies provient essentiellement de l'oxydation de SO<sub>2</sub> et de NO, à l'origine de la formation des acides sulfurique et nitrique.

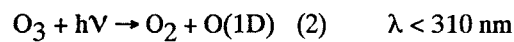
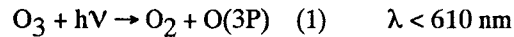
Dans le processus d'oxydation, l'oxygène ne joue pratiquement aucun rôle. La cinétique du phénomène est essentiellement le fait des radicaux libres générés dans la troposphère par la combinaison de deux phénomènes:

- l'existence dans le spectre solaire de radiations UV de faible longueur d'onde ( $\lambda < 300 \text{ nm}$ ),
- la présence d'espèces chimiques susceptibles d'être dissociées: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HONO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCHO...

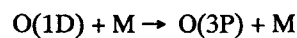
Parmi les espèces actives les plus importantes dans le processus d'oxydation, on distingue en premier lieu le radical hydroxyle •OH qui se trouve à une concentration de l'ordre de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-7</sup> radicaux par cm<sup>3</sup>, soit environ à une concentration 10<sup>-13</sup> fois plus faible que celle de l'oxygène. Le radical nitrate •NO<sub>3</sub> a un comportement semblable, la nuit, et se trouve à l'origine de sérieuses perturbations dans la chimie troposphérique. Parmi les radicaux d'importance moindre mais qui jouent cependant un rôle non négligeable, il faut citer HO<sub>2</sub>•, RO•, RO<sub>2</sub>•.

### I.2.1 Les sources de radicaux •OH

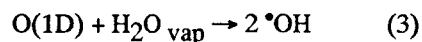
Le spectre de l'OZONE, qui est la source principale du radical •OH, présente une large bande d'absorption (bande de HARTLEY [2]) entre 200 et 300 nm. On distingue deux étapes d'absorption :



O(3P) correspond à l'atome d'oxygène dans son état fondamental et O(1D) représente l'atome électroniquement excité, qui peut se désactiver par collision avec N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (notés M) pour restituer l'atome d'oxygène dans son état stable O(3P) selon:



Le bilan réactionnel est nul, mais le temps de vie de l'atome excité O(1D) est suffisant (110 secondes) pour lui permettre de réagir avec des molécules d'eau et produire des radicaux hydroxyles [3]:



La constante de vitesse de cette réaction est supérieure à celle de la désactivation de O(1D) par collision et on estime que environ 1% des atomes excités peuvent être transformés en radicaux libres.



Les autres sources de radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont :

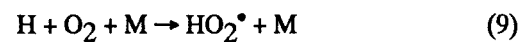
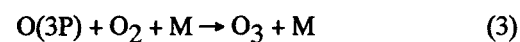
- en premier lieu, l'acide nitreux et l'eau oxygénée qui est facilement soluble en phase humide:



- le dioxyde d'azote et le formaldéhyde jouent de même un rôle non négligeable, en accord avec les réactions suivantes :



Ces réactions sont suivies de (8), (9) et (10) selon :



L'oxyde d'azote produit dans la réaction (6) peut réagir avec le radical  $\text{HO}_2\cdot$  dans une réaction très importante :



Dans la chimie atmosphérique, ces réactions liées à la dégradation des traces organiques, a une importance de tout premier ordre pour la régénération des radicaux libres  $\bullet\text{OH}$  et la propagation du processus d'oxydation.

### I.2.2 Cas particulier du dioxyde de soufre

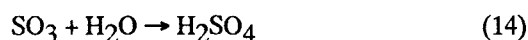
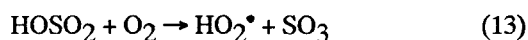
La chimie atmosphérique du dioxyde de soufre est nettement moins complexe que celle des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ . En dépit d'une absorption considérable dans le proche UV, ce composé est peu sensible aux radiations solaires, l'énergie absorbée étant insuffisante pour rompre les liaisons (seuil de rupture  $\lambda < 218 \text{ nm}$ ). La transformation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  peut se faire selon deux voies, en phase homogène ou hétérogène.

#### **– Réactions homogènes en phase gazeuse**

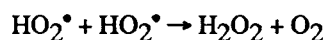
En absence de catalyseur, la vitesse de transformation du  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  est négligeable, de même que la photooxydation. Seul le radical  $\bullet\text{OH}$  joue un rôle prépondérant selon:



Selon CALVERT ET STOCKWELL [4] la constante de vitesse de (12) serait (à 1 atm, et 298 K) de  $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'évolution de l'espèce identifiée  $\text{HOSO}_2$  est encore incertaine, des réactions avec des radicaux tels que  $\text{HO}_2\bullet$  et  $\text{RO}_2\bullet$  sont avancées, mais la voie la plus classique est :



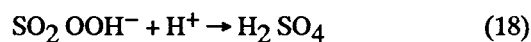
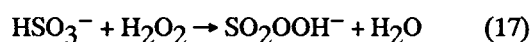
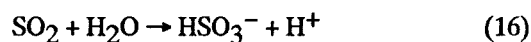
La constante de vitesse de (13) estimée par MARGITAN [5] est de l'ordre de  $(4 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la réaction (13) est donc l'étape limitante importante, car en réagissant avec NO,  $\text{HO}_2^\bullet$  peut régénérer le radical  $^\bullet\text{OH}$  (11) ou former  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est le premier agent d'oxydation du  $\text{SO}_2$  en phase liquide:



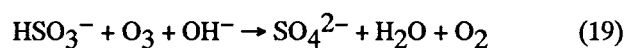
#### – Réactions en phase hétérogène

L'oxydation du  $\text{SO}_2$  se fait en phase absorbée (aérosols, nuages, brouillards) par l'intermédiaire de l'ion sulfate acide  $\text{HSO}_3^-$ , qui provient de la dissociation de l'acide sulfureux en phase aqueuse. Les espèces oxydantes majeures sont l'eau oxygénée et l'ozone, et les mécanismes habituellement acceptés sont les suivants :

– dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



– dans le cas de  $\text{O}_3$ :



La vitesse de réaction de  $\text{HSO}_3^-$  avec l'ozone augmente de manière importante avec le pH. Pour des valeurs de pH supérieures à 5,5, cette réaction (19) devient prépondérante par rapport à celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [6]. Selon certains auteurs, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  contenus dans les cendres volantes pourraient catalyser l'action de l'oxygène atmosphérique dans l'oxydation du  $\text{SO}_2$ . Cependant selon HOFMANN [7], la vitesse de réaction ne serait appréciable qu'à des pH relativement élevés (>6) et pour des pH inférieurs à 4,5, la vitesse du phénomène serait de cent fois inférieure à celle de l'oxydation par l'eau oxygénée en phase aqueuse.

En résumé, dans l'oxydation du dioxyde de soufre en phases homogène et hétérogène, il faut mettre en exergue l'importance des radicaux libres  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\cdot$  (ou  $\text{HOO}\cdot$ ) générés par des réactions photolytiques en phase gazeuse (Fig. I-3). Ceci explique la plus faible concentration en sulfate dans les précipitations hivernales, ce qui n'est pas le cas des nitrates dont la concentration présente peu de variation saisonnière, car le phénomène est dû à la transformation, la nuit, des  $\text{NO}$  en  $\text{HNO}_3$  par l'intermédiaire du radical nitrate  $\cdot\text{NO}_3$ .

Le produit final de l'oxydation du  $\text{SO}_2$  est un aérosol acide sous forme de grosses particules qui peut prendre la forme d'un brouillard assez dense par temps humide.

Enfin l'acide sulfurique libre présent dans la troposphère est estimé à 20 % des ions sulfates provenant de l'oxydation du  $\text{SO}_2$  par les radicaux libres, en raison de la présence d'espèces neutralisantes et principalement d'ammoniaque.

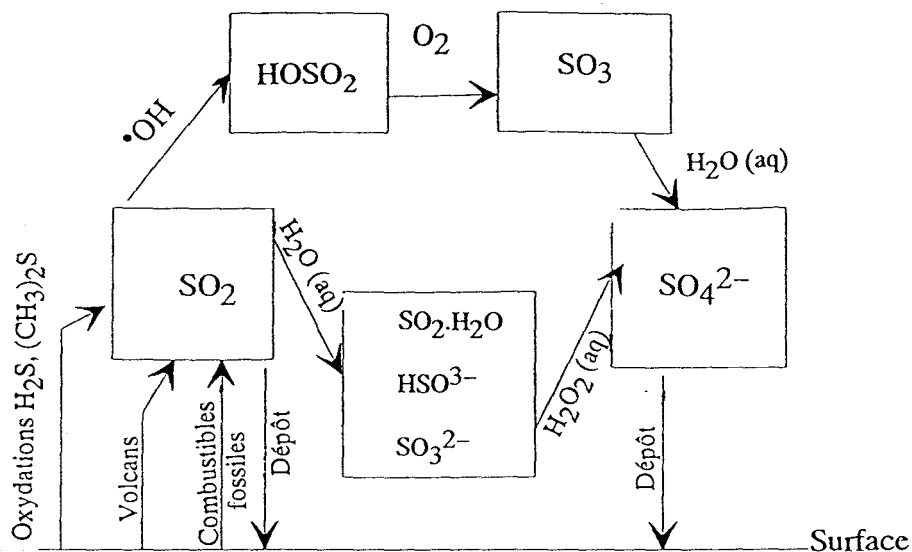


Fig. I-3: CYCLE DE TRANSFORMATION DU SO<sub>2</sub>

### I.3 LES TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE DESULFURATION

Il existe trois types de procédés qui mettent en oeuvre une voie, soit humide, soit semi-humide soit sèche. Certains procédés sont régénératifs, d'autres engendrent des produits valorisables ou non (mise en décharge). Enfin, certaines installations sont dites mixtes et permettent le traitement et l'élimination simultanée des polluants majeurs SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF. Les procédés actuellement en fonctionnement sur sites industriels sont multiples et très divers, aussi nous nous bornerons à évoquer les plus représentatifs.

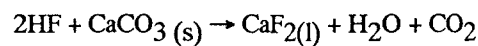
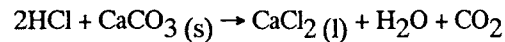
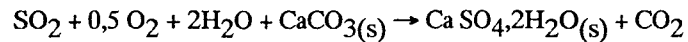
#### I.3.1 Les procédés par voie humide

##### - Traitement à la chaux ou au calcaire

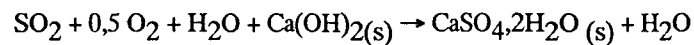
Ce procédé est non régénératif, le sous-produit est le gypse CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.

Les réactions de bases sont les suivantes :

#### Traitement au calcaire micronisé

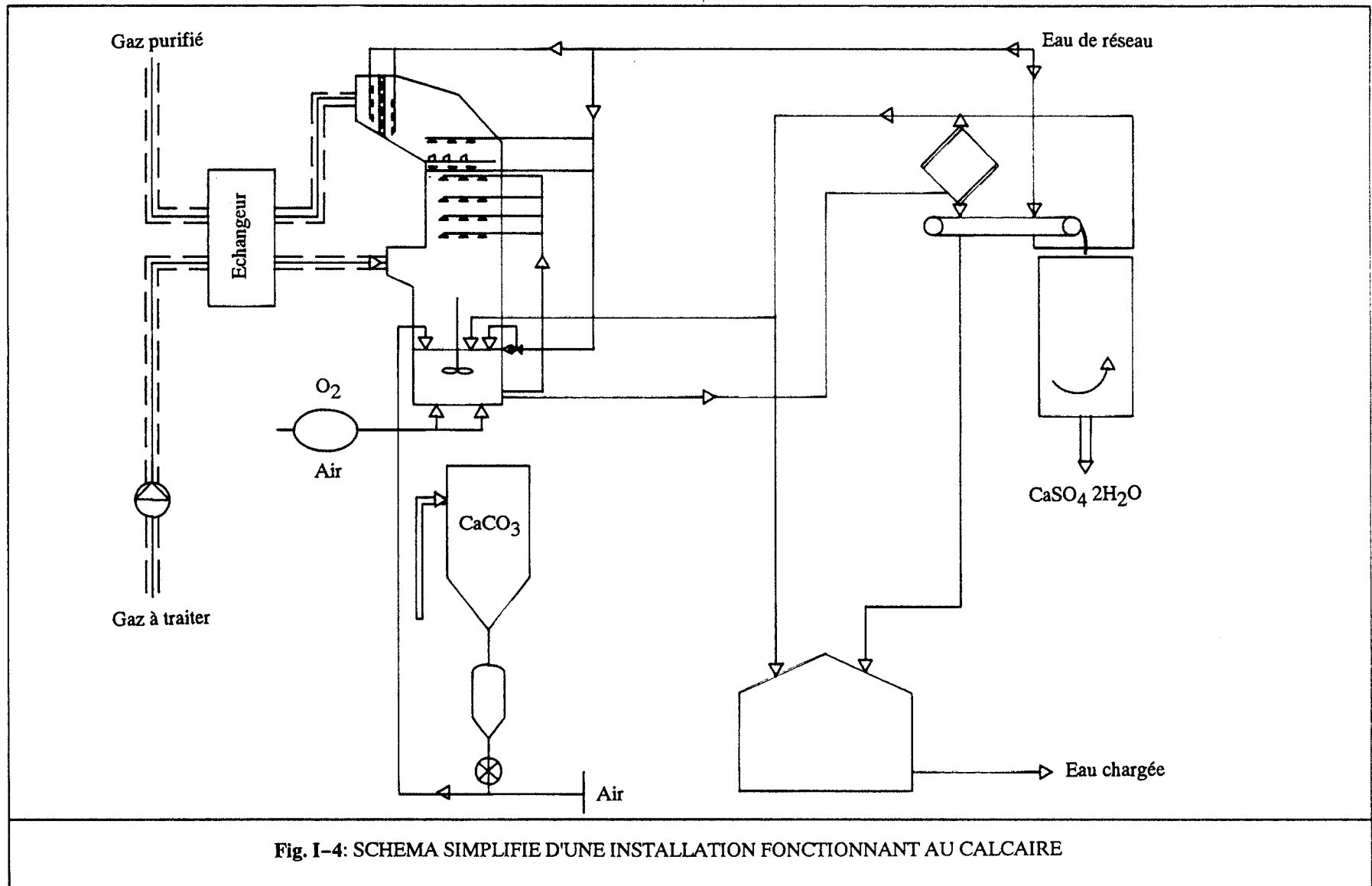


#### Traitement à la chaux éteinte



#### Principe du procédé (Fig. I-4)

Après refroidissement, le gaz à traiter entre dans une tour de pulvérisation, où le dioxyde de soufre se neutralise en réagissant avec la chaux éteinte ou le calcaire micronisé. Lors de la neutralisation apparaissent les produits intermédiaires,  $\text{CaSO}_3$  (sulfite de calcium) et  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  (sulfite acide de calcium). L'injection d'une petite quantité d'oxygène dans le réacteur permet l'oxydation des produits intermédiaires en sulfate de calcium, l'opération étant terminée par un barbotage d'air en excès. Le sulfate de calcium cristallise sous forme de  $\text{CaSO}_4,2\text{H}_2\text{O}$  (gypse) qui est un produit valorisable dans l'industrie du plâtre notamment, s'il répond à certains critères de pureté (Tab. I-6), (surtout en ce qui concerne la blancheur).



Humidité	≤ 10 %
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	≥ 95 %
MgO soluble	≤ 0,1 %
Chlorure soluble	≤ 0,01 %
Na <sub>2</sub> O soluble	≤ 0,06 %
SO <sub>2</sub>	≤ 0,25
pH	5-9
Blancheur	≥ 80
Odeur	Neutre
Toxique	Nul

Tab. I-6: SPECIFICATIONS DE PURETE POUR CASO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O (USAGE INDUSTRIEL)

Le bilan matière de l'épuration pour une centrale électrique non nucléaire de 600 MW est rassemblé sur la figure I-5.

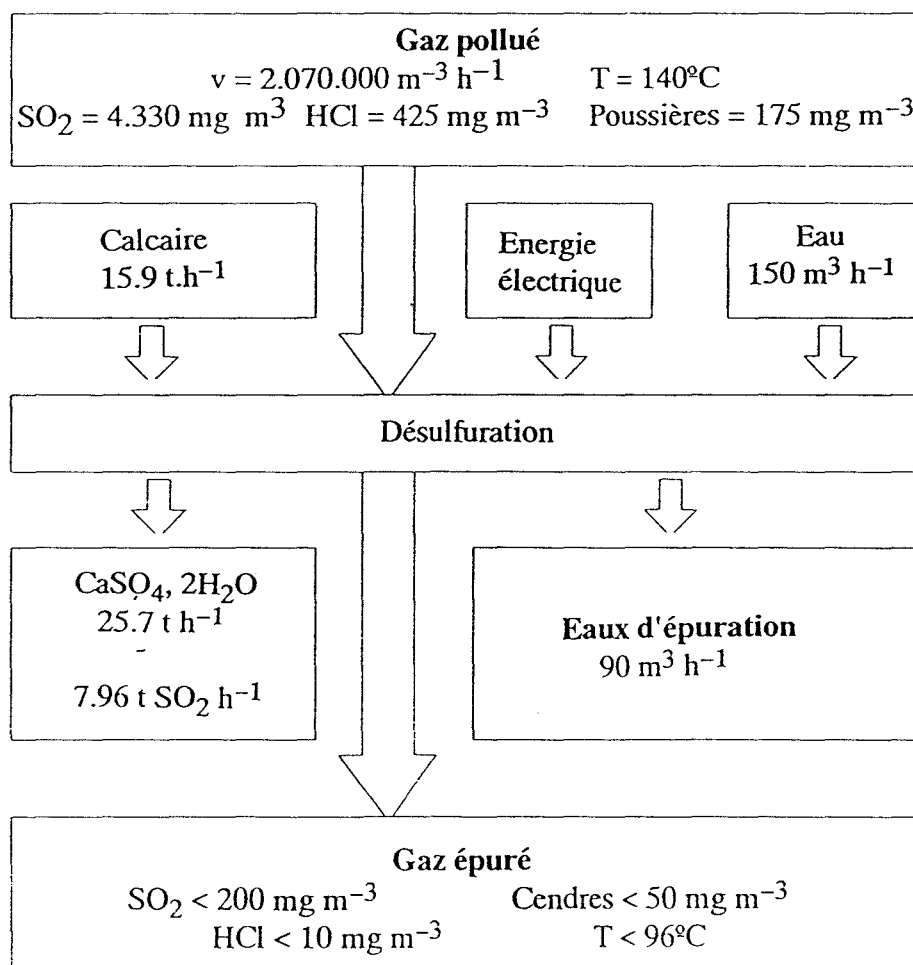


Fig. I-5: BILAN-MATIERE DE L'EPURATION POUR UNE CENTRALE ELECTRIQUE DE 600 MW

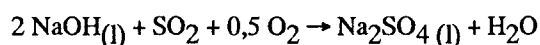


### Coût de la désulfuration

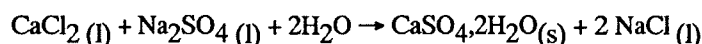
Des études menées depuis 1983 en Allemagne indiquent que le coût du procédé ramené au kW installé (coût de l'investissement de l'installation de désulfuration), équivaut à 1250 F (année 1991).

### Amélioration du procédé au calcaire

En utilisant une solution de soude en complément (second réacteur), la quantité de soude est faible car la neutralisation concerne les gaz préalablement traités avec la suspension de calcaire. La réaction est la suivante :



La solution de sulfate de soude est ensuite transférée à la base du réacteur principal où l'on reforme du gypse selon :



### **- Le procédé WELLMAN-LORD**

C'est un procédé régénératif qui a été développé aux U.S.A. dans les années 60, au moment où l'industrie des engrais avait de fortes demandes en soufre. En Europe, il existe plusieurs installations qui fonctionnent sur ce principe et utilisent des combustibles très différents et parfois très riches en soufre comme l'indique le tableau suivant (Tab. I-7):

Sociétés	Localisation	Combustible	Débit gaz m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> g .Nm <sup>-3</sup>	Produits
OMV	SCHWECHAT / AUTRICHE	Résidus Fuels lourds	2 x 300.000	4,6 – 6,3	Soufre
BASF	LUDWIGSHAFEN / ALLEMAGNE	Résidus Solvants	2 x 570.000	1,6 – 2,8	SO <sub>2(l)</sub>
BKG	MARL / ALLEMAGNE	Charbon % S élevé	2 x 600.000	4,5	SO <sub>2(l)</sub>
BKB	HEIMSTEDT / ALLEMAGNE	Lignite	2 x 800.000	10 – 19	Soufre
	BUCH HAUS	Lignite	2 x 800.000	6 – 12	Soufre
KAB	OFFLEBEK RUMMELSBURG (ex- R.D.A.)	Lignite	1.050.000	4,0 – 6,2	SO <sub>2(l)</sub>

**Tab. I-7: INSTALLATIONS EUROPEENNES FONCTIONNANT SELON LE PROCEDE WELLMAN-LORD**

#### Principe du procédé

Il consiste à utiliser une solution de sulfite de sodium comme absorbant du SO<sub>2</sub> (voir schéma de principe, Fig.I-6) pour former une solution de sulfite acide de sodium, ce sel est nettement plus soluble que le sulfite neutre. La solution est ensuite traitée dans un évaporateur cristalliseur et se sépare en deux phases :

a) une phase vapeur très riche en SO<sub>2</sub>, qui selon le traitement donnera comme produits valorisables, du soufre, du SO<sub>2</sub> liquide ou de l'acide sulfurique,

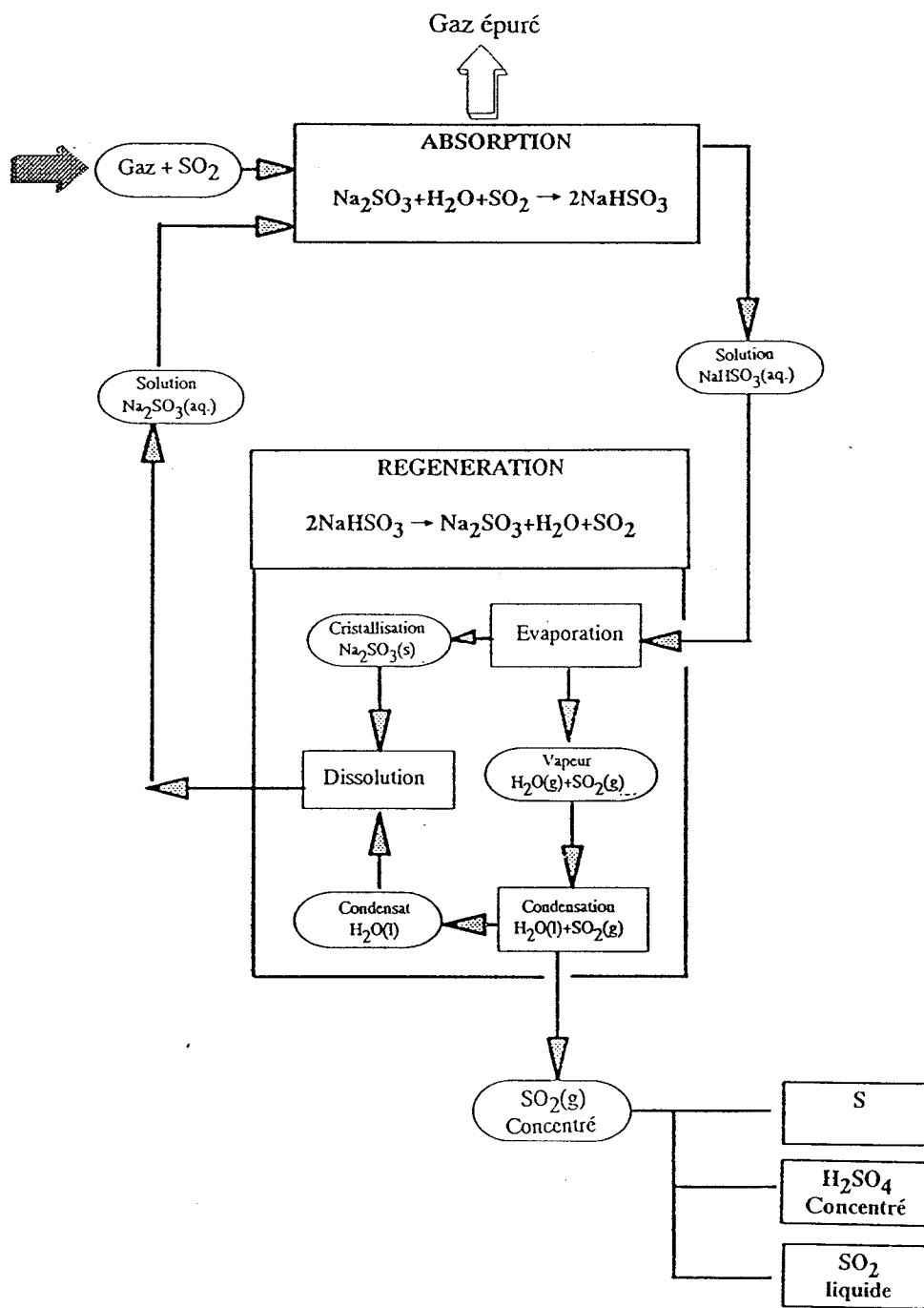


Fig. I-6: LES DIFFERENTES ETAPES DU PROCEDE WELLMAN-LORD

b) une phase liquide contenant le sulfite de sodium cristallisé qui sera diluée par l'eau provenant de la phase vapeur condensée, (récupérée dans la fabrication de SO<sub>2</sub> gazeux concentré). Cette phase après refroidissement sera recyclée en tête de process pour la phase absorption du SO<sub>2</sub>.

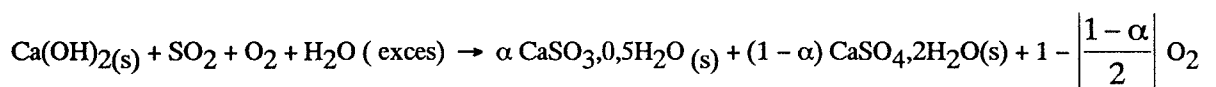
### I.3.2 Les procédés semi-humides

#### **– Les procédés par pulvérisation**

Ces procédés [8] visent à la récupération d'un produit de désulfuration suffisamment sec pour être manipulable. La suspension de l'absorbant ou désulfurant (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>) doit satisfaire à deux conditions :

- être suffisamment fluide pour être pulvérisée,
- contenir la quantité d'eau minimale pour assurer au résidu un taux d'humidité de l'ordre 8 à 10 %.

Dans le cas de l'hydroxyde de calcium, dont le schéma de principe du procédé est repris dans la figure I-7, la réaction de base du système est la suivante :



Le résidu est un mélange en proportions variables de sulfite et de sulfate de calcium, qui est de ce fait peu valorisable. Les coûts de mise en dépôt affectent grandement la rentabilité du procédé par ailleurs intéressant par ses faibles frais d'exploitation.

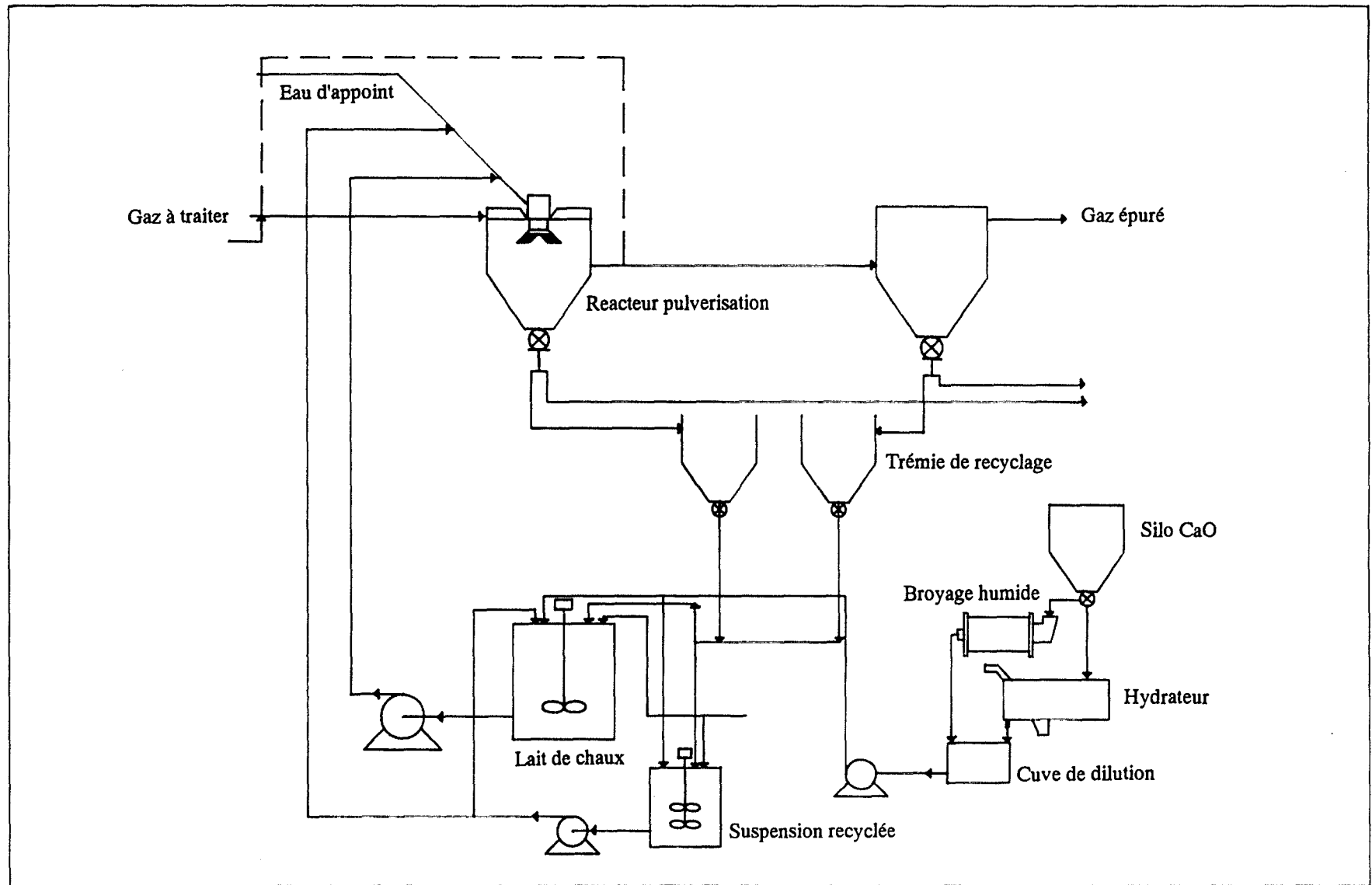


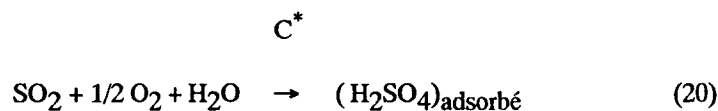
Fig. I-7: PROCEDE SEMI-HUMIDE PAR PULVERISATION DE LAIT DE CHAUX

## - Le procédé au charbon actif "BF, UHDE, MITSUI"

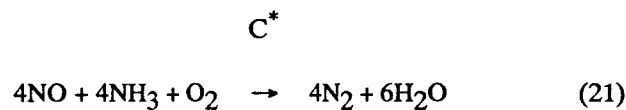
Ce procédé a été développé par les sociétés allemandes BERGBAU-FORSCHUNG GmbH (Essen) et UHDE GmbH (Dortmund) et la société japonaise MITSUI MINING Company (Tokyo) [9]. C'est un procédé mixte pour l'élimination du SO<sub>2</sub> et des NO<sub>x</sub> dont les grandes lignes peuvent se résumer comme suit:

### Adsorption du SO<sub>2</sub> et réduction des NO<sub>x</sub>

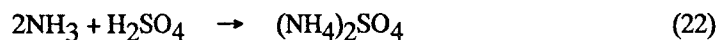
Le dioxyde de soufre peut être adsorbé facilement jusque 150 °C sur le charbon actif et réagit avec l'oxygène et la vapeur d'eau:



La tension de vapeur de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant particulièrement faible pour des températures inférieures à 150°C, l'adsorption de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut correspondre à environ 20 % du poids du charbon actif. La réduction des NO<sub>x</sub> (90 % NO, 10 % NO<sub>2</sub>) se fait, à des températures supérieures à 80°C, par injection de NH<sub>3</sub> dans le gaz sortant du premier réacteur (élimination du SO<sub>2</sub>). C'est une réaction catalysée par le charbon actif selon (21) :



Si le gaz à traiter contient des traces de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (efficacité du premier étage < 100 %), ce composé réagit avec NH<sub>3</sub>:



### Désorption des polluants

Cette opération se fait à des températures supérieures à 400°C par injection d'air.

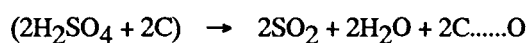
### Description du procédé

L'installation (Fig. I-8) comporte un filtre électrostatique suivi d'un laveur refroidisseur qui précède deux réacteurs en série (ou un réacteur à deux étages) contenant le charbon actif.

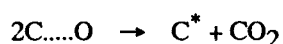
Dans le second réacteur, NH<sub>3</sub> est injecté pour réduire les oxydes d'azote. Lorsque le charbon actif est saturé (les rendements de désulfuration ou dénitrification deviennent insuffisants), il est envoyé en désorption dans un réacteur, où il est traité par un courant d'air à la température de 400 à 450°C. Le SO<sub>2</sub> sortant à une concentration de l'ordre de 25 à 30 % en volume et après filtration, va servir à la production de trois dérivés valorisables : soufre, solutions concentrées de SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le charbon actif régénéré et refroidi à des températures inférieures à 100°C, retourne dans les réacteurs d'adsorption. Il faut noter que ce procédé permet en outre la captation des métaux lourds (mercure, arsenic, sélénium), des furanes et des dioxines.

### Régénération du charbon actif

Dans la phase d'adsorption, le procédé utilise des températures de l'ordre de 400 à 450°C (air chaud). Dès 300°C, le charbon actif se régénère lors des étapes suivantes :



"C.....O" est un produit d'oxydation intermédiaire qui est instable et se décompose suivant:



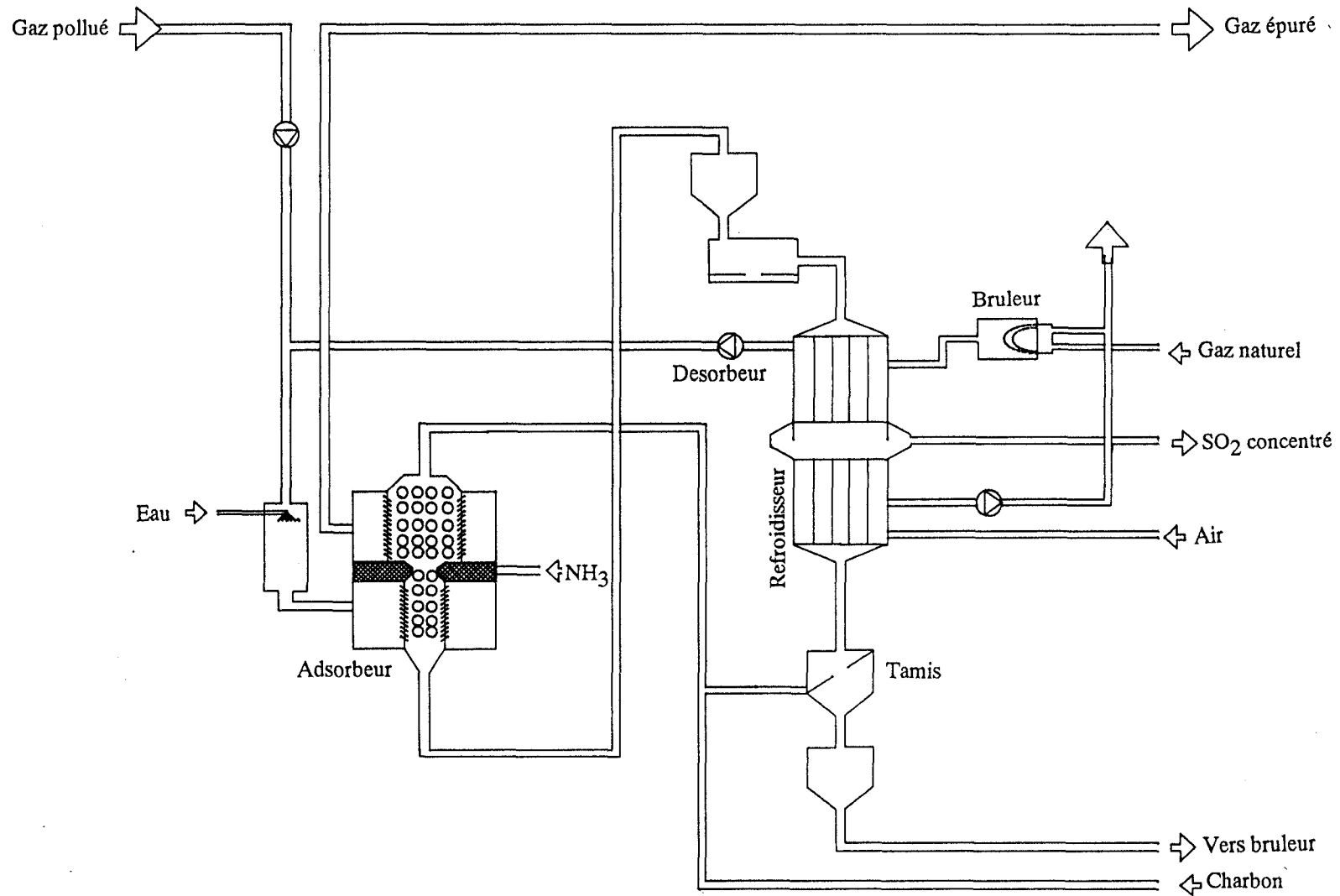


Fig. I-8: SCHEMA SIMPLIFIE DU PROCEDURE BF / UHDE / MITSUI  
DESULFURATION DE SO<sub>2</sub> ET NO<sub>x</sub> PAR ADSORPTION ET REGENERATION



Les traces de sulfate d'ammonium se décomposent en  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'ammoniac réagit avec une partie du composé oxycarboné pour régénérer le charbon actif:



Ces deux réactions expliquent le fait que dans le procédé "BF, UHDE, MISUI", les pertes en éléments actifs  $\text{C}^*$  sont très limitées.

### Coût du procédé – Conclusions

D'après une étude de 1987 [10], l'investissement serait de 1100 F par kW installé et les coûts directs de production pour un fonctionnement annuel de 5000 h ne dépasseraient pas 8 centimes par kWh et se répartiraient comme suit :  $\text{SO}_2$  (73 %) et  $\text{NO}_x$  (27 %).

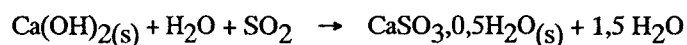
Ces chiffres sont tout à fait comparables et même parfois inférieurs à ceux des procédés par voie humide (production de gypse). Ce procédé "BF, UHDE, MITSUI" est vraisemblablement à l'heure actuelle l'un des plus performants, car il permet, outre la captation du  $\text{SO}_2$  et des  $\text{NO}_x$ , l'élimination de HCl, de HF, des métaux lourds, mais aussi des composés dangereux comme les dioxines et les furanes. Il présente d'autres avantages :

- une grande efficacité de réduction des taux de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ ,
- il génère des sous produits valorisables: soufre,  $\text{SO}_2$  liquide,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- il ne déplace pas le problème d'une pollution atmosphérique vers celui d'une pollution des eaux comme dans les procédés par lavages (évacuation dans l'environnement d'eaux chargées en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et provenant de la filtration du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  notamment).

### I.3.3 Les procédés à sec

#### - Le procédé classique à la chaux

Dans ce procédé, l'agent désulfurant, qui peut être du calcaire, mais plus couramment de l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte), est injecté directement dans le flux gazeux. L'installation est très simple (Fig. I-9) et l'investissement faible en regard des autres procédés. Le produit de désulfuration contient surtout du sulfite de calcium, la réaction à la base du procédé s'écrit :



Un des inconvénients majeurs du procédé réside dans le fait que le résidu n'est pas valorisable en l'état et doit être stocké. En outre, pour obtenir les mêmes résultats que dans les procédés précédents (humide et semi-humide), soit des taux de désulfuration supérieurs à 90 %, les quantités d'hydroxyde de calcium nécessaires sont plus importantes, occasionnant par la même une augmentation non négligeable de la quantité de déchets solides ( $\text{CaSO}_3,0,5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$ ) à mettre en dépôt. L'efficacité du traitement, soit le rapport  $\text{Ca(OH)}_2/\text{S}$  pour un taux de désulfuration > 90 % va dépendre essentiellement de la texture de l'hydroxyde de calcium (granulométrie, porosité, répartition poreuse, surface spécifique).

#### Remarque :

Tout le travail qui va suivre aura pour objet de définir pour ce type de procédé (voie sèche, injection de  $\text{Ca(OH)}_2$ ) les qualités optimales d'un hydroxyde de calcium et les conditions de fabrication industrielle de ce produit.

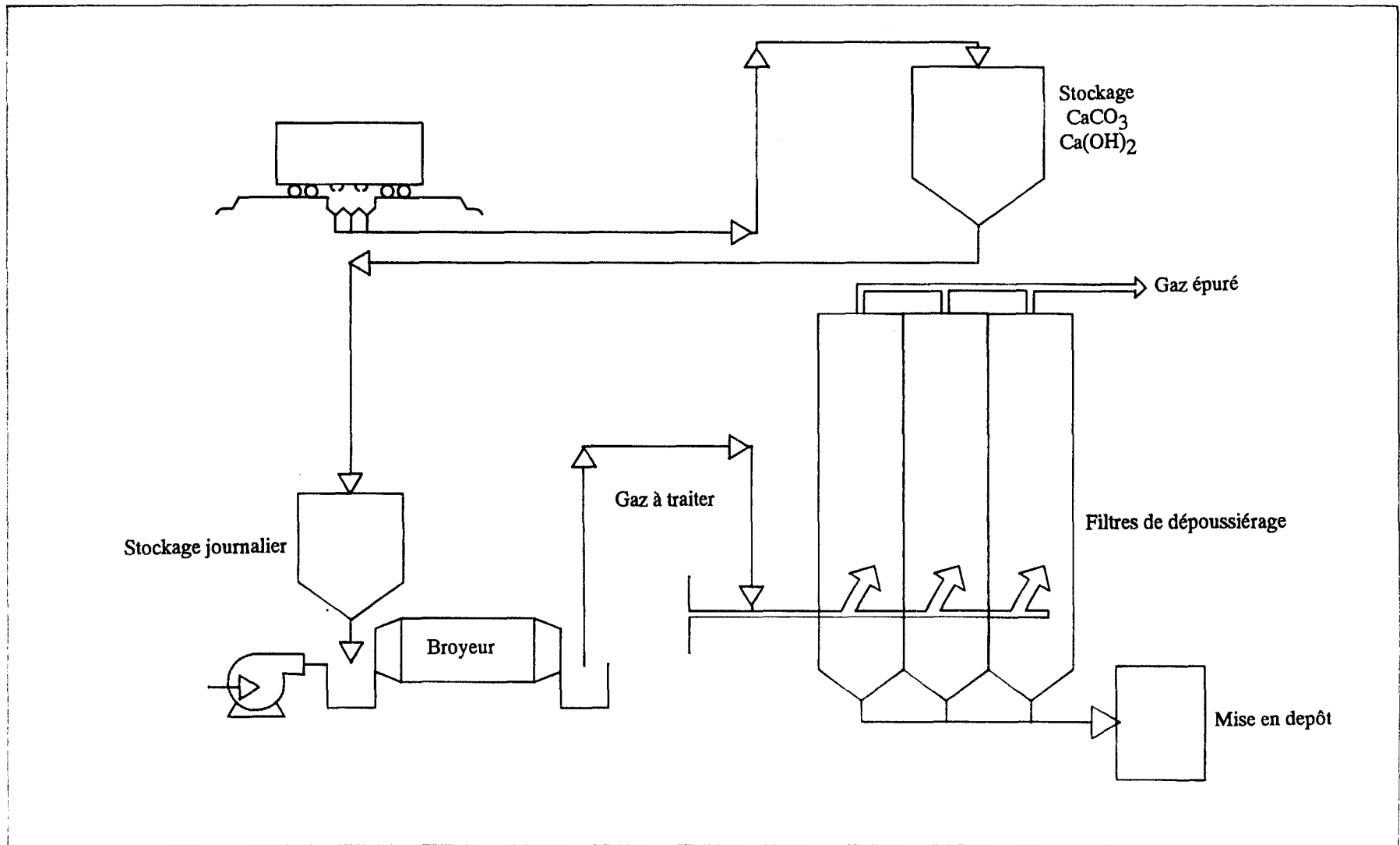


Fig. I-9: PROCEDE DE TRAITEMENT A SEC PAR LE CALCAIRE OU L'HYDROXYDE DE CALCIUM

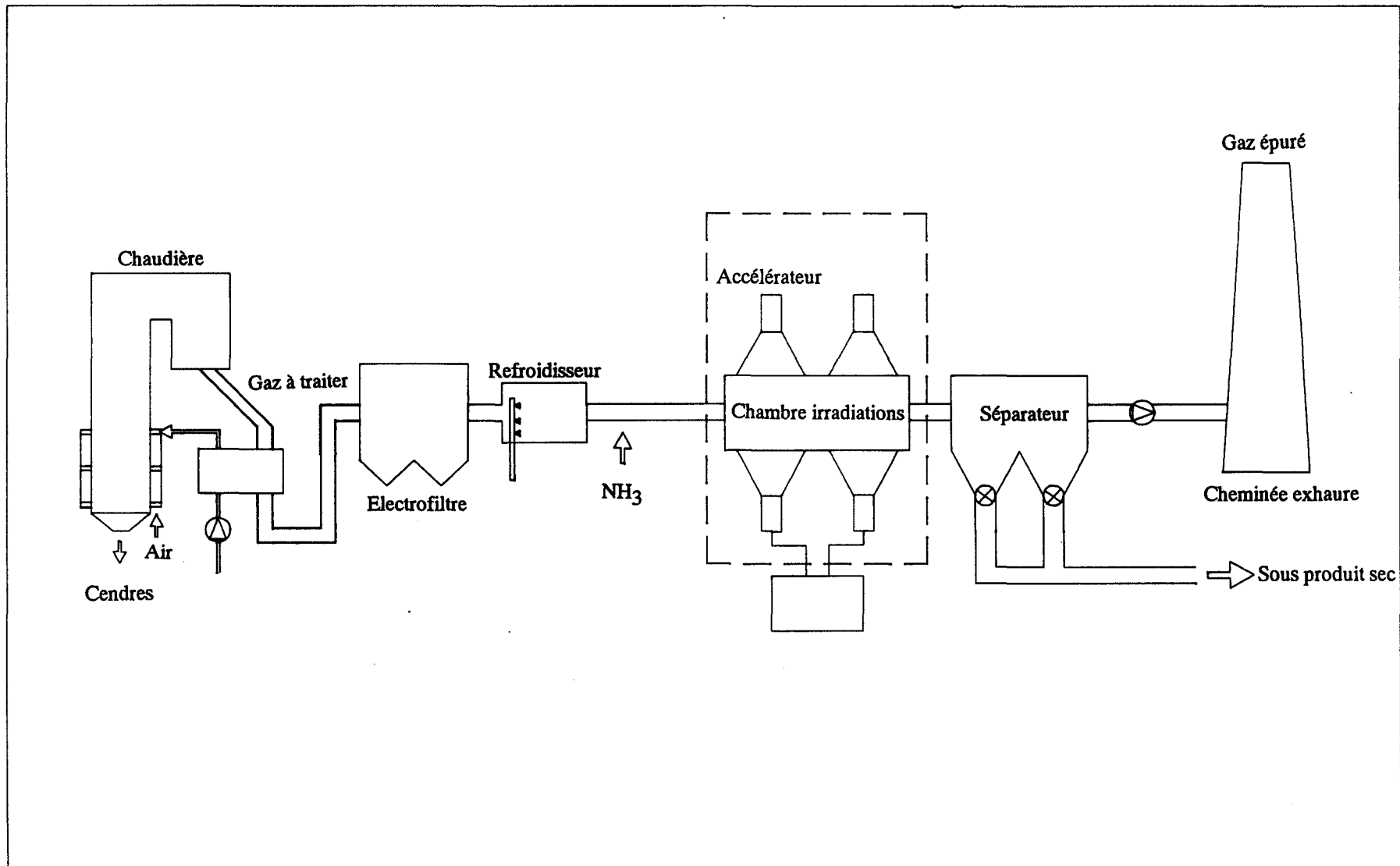


Fig. I-10: SCHEMA SIMPLIFIE DU PROCEDE EBDS

## - Le Procédé mixte (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) EBDS

Les grandes lignes de ce procédé sont reprises dans la figure I-10. Il consiste en l'utilisation d'un générateur de radicaux libres  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\bullet$  pour oxyder SO<sub>2</sub> et NO respectivement en HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le procédé EBDS présente de multiples avantages: il s'agit d'un procédé à sec, et les produits de la réaction (mélange de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) sont des agents fertilisants valorisables sous cette forme. L'efficacité de l'accélérateur d'électrons (production de radicaux libres en phase gazeuse) permet une grande flexibilité dans l'installation, ce qui est surtout important pour NO<sub>x</sub> dont le taux de transformation est très dépendant de la quantité de radiations comme le montre la figure I-11 suivante:

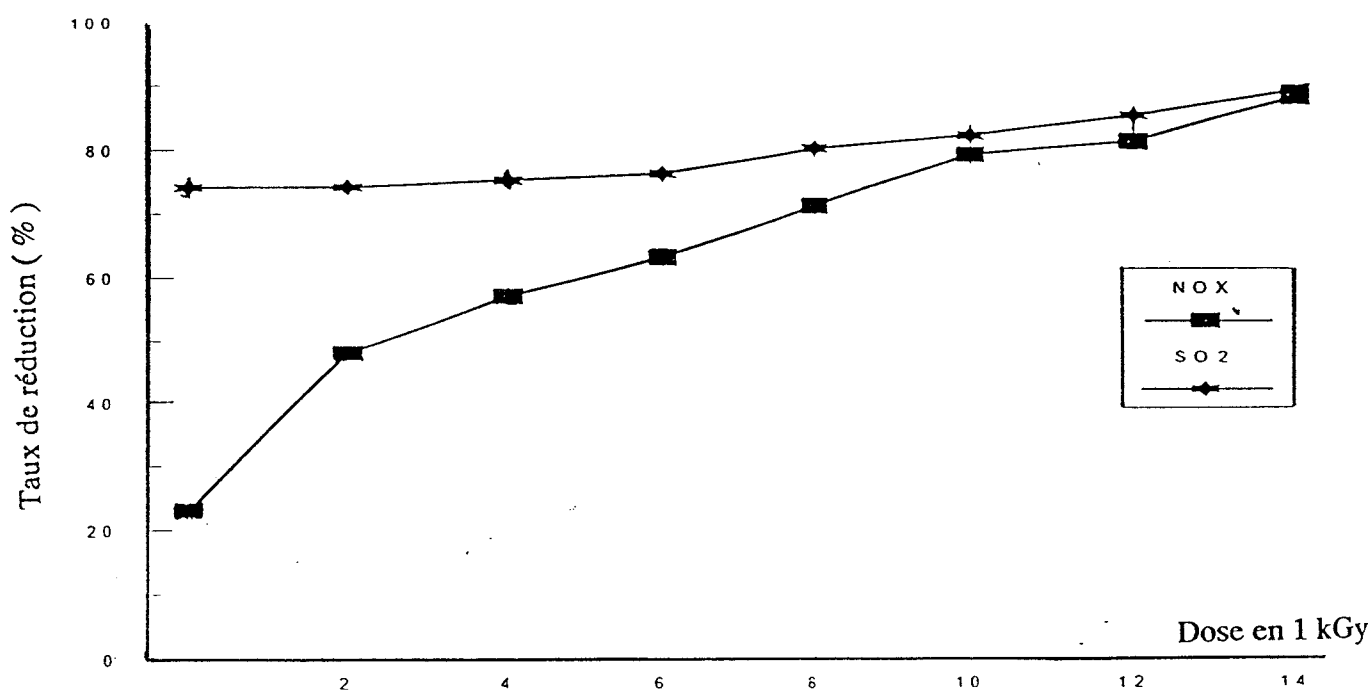


Fig. I-11: TAUX DE REDUCTION DE SO<sub>2</sub> ET NO<sub>x</sub> EN FONCTION DE LA DOSE DE RADIATION

(NH<sub>3</sub> = Stoechiométrie; % H<sub>2</sub>O = 60; [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> = 205 ppmv; [SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 350 ppmv)

### Principe du procédé

L'irradiation des gaz pollués par des électrons accélérés permet une ionisation, une fission et une excitation des molécules gazeuses [11] [12]. L'action sur  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  est cependant négligeable, et l'énergie est principalement transmise à  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  avec formation soit d'ions ( $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ) soit de molécules excitées ( $\text{N}_2^*$ ,  $\text{O}_2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{CO}_2^*$ ). Les espèces réagissent très rapidement (ordre de la microseconde) avec l'eau et l'oxygène (phase gazeuse) pour former des radicaux libres tels que  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ . Ces radicaux réagissent selon les réactions évoquées dans la partie traitant de la chimie atmosphérique, avec  $\text{NO}$  pour donner  $\text{NO}_2$  et avec  $\text{SO}_2$  (uniquement oxydé par  $\cdot\text{OH}$ ) qui en phase vapeur va conduire à  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les deux acides formés sont ensuite neutralisés par injection d'ammoniac dans le flux gazeux (formation d'un composé mixte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Cependant, il faut mettre en évidence que les variations de composition chimique du composé mixte (Tab. I-8) sont pour l'instant un obstacle de premier ordre à la valorisation de ce procédé, dont le sous-produit est confiné à l'état de matière première pour l'industrie des engrais azotés. La production mondiale d'engrais azotés en 1985 était de 70 millions de tonnes, et le marché des nitrates et sulfate d'ammonium se situait aux environs de 5 à 6 millions de tonnes. Dans le cas de l'Allemagne, où plusieurs installations-pilotes ou de petites dimensions fonctionnent selon le procédé EBDS, on estime que 50 % de la capacité de ce type d'installation pourraient satisfaire à la demande globale.

<b>Composition en % ( masse)</b>			
<b>Eléments principaux</b>	<b>Echantillon 1</b>	<b>Echantillon 2</b>	<b>Echantillon 3</b>
N	21	6,3	17,8
CaO	< 0,05	3,6	6,3
MgO	< 0,05	1,7	4,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	non décelé	0,5	0,34
K <sub>2</sub> O	non décelé	1,3	1,1
Cl <sup>-</sup>	non décelé	< 0,1	0,79
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	62	14,8	9,6
<b>Métaux lourds (traces)</b>	<b>Composition en ppm</b>		
Cu	1,3	45	37
Zn	1,4	65	195
Pb	< 1	4,8	3,2
Ca	< 0,5	1,4	0,15
Cr	12	52	48
Ni	13	39	38
Hg	< 0,01	< 0,005	0,09
Fe	non décelé	4,1	3,6
Mn	non décelé	0,1	0,09

**Tab. I-8: EVOLUTION DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DU COMPOSE ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) PRODUIT DANS LE PROCÉDE EBDS**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **BERND HEINEN**; "Sulphur dioxide and oxydes in industrial waste gases emission"; Legislation and Abatement; ED. Daniel Vanveizen C.E.E. Bruxelles; 1991; 9–22.
- [2] **FLEURY P. et MATHIEU J.P.**; "Lumière"; Physique générale et expérimentale; ED. Eyrolles; 2<sup>ème</sup> édition; 1965.
- [3] **RESTELLI G. et STANGL H.**; Atmospheric chemistry of sulphur dioxide and nitrogene oxyde; Conf. ISPRA Italy; sept. 3–7; 1990; 23–46.
- [4] **CALVERT J.G. et STOCKWEIL W.R.**; "SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> oxidation mechanisms: atmospheric considerations"; ED. Calvert J.G.; Butterwords, Boston; 1984; 1.
- [5] **MARGITAN J.J.**; J. Phys. Chem.; **88**; 1984; 3314.
- [6] **MARTIN**; "SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> oxidation mechanisms: atmospheric considerations"; ED. Calvert J.G.; Butterwords, Boston; 1984; 63.
- [7] **HOFFMANN**; Atmos. Environ.; **19**; 1985; 388.
- [8] **HUEGE F.**; "Introduction to flue gas desulfurisation in the electric industry, chemical lime group U.S.A."; Limestone FGD Systeme Data Book; 1983.
- [9] **RICHTER E.**; "Sulphur dioxide and oxydes in industrial waste gases emission"; Legislation and Abatement; ED. Daniel Vanveizen C.E.E. Bruxelles; 1991; 157–166.
- [10] **RICHER E. et HENKEL J.**; Workshop on emission control costs; Executive body for the convention on long range transboundary air pollution Esslingen; 28.9–1.10; 1987.
- [11] **PAUR H.R. et JORDAN S.**; Radiat. Phys. Chem.; **31**; 1988; 9–13.
- [12] **MACHIS S., NAMBA H. et SUZUKI N.**; "IAEA–TECDOC–428"; Electron. Beam Processing of Combustion Flue Gas IAEA; Vienne; 1987.

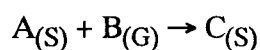


## CHAPITRE II

Etude de l'influence des paramètres opératoires de la  
synthèse sur la texture poreuse des chaux éteintes



Le procédé de désulfuration par voie sèche à la chaux éteinte correspond à une réaction hétérogène solide – gaz non catalytique schématisée :



Dans ce type de réaction la texture poreuse du réactif A, soit dans le cas présent  $\text{Ca(OH)}_2$ , est de première importance sur la cinétique. Ces paramètres de texture poreuse, soit la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre équivalent et la répartition des pores sont déterminés par les conditions de préparation de la chaux.

Les variables opératoires dans la chaîne réactionnelle  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  sont très nombreuses et il est nécessaire d'étudier leur poids respectif à l'aide d'un plan d'expérience.

Trente deux chaux éteintes, de caractéristiques poreuses différentes, seront finalement synthétisées et identifiées.

## II.1 PREPARATION DE L'HYDROXYDE DE CALCIUM PAR EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE

### II.1.1 Généralités

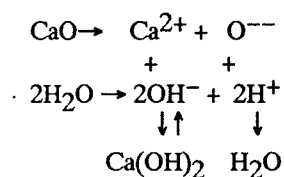
L'action de l'eau sur l'oxyde de calcium, plus communément désigné par le terme chaux vive, est dite réaction d'extinction:



avec:  $\Delta H_r (15^\circ\text{C}) = - 15,175 \text{ kcal.mol}^{-1}$  d'après DRAGERT [1]

$\Delta H_r (50^\circ\text{C}) = - 15,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$  d'après ROTH [2]

Le mécanisme de l'hydratation implique selon STEOPOE [3] le schéma suivant, avec dans un premier stade, l'ionisation de CaO:



L'hydroxyde de calcium est une base forte avec les équilibres suivants, en phase aqueuse [4]:



La structure de l'hydroxyde de calcium est hexagonale, du type brucite avec, d'après REJNA [5],  $a=35,2$  nm,  $c/a = 1,40$ . La densité des cristaux [6] est de 2,239. C'est un composé peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité est une fonction inverse de la température ( $1,3 \text{ g.l}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $0,73 \text{ g.l}^{-1}$  à  $95^\circ\text{C}$ ) [7].

### II.1.2 Préparation industrielle des hydroxydes de calcium

La production industrielle des hydroxydes de calcium ou chaux éteintes repose actuellement sur la mise en oeuvre de la réaction (1) selon les procédés par voie sèche et par voie humide. Selon les conditions d'extinction, la réaction peut être plus ou moins violente. La cinétique est très dépendante d'une part du mode de préparation de l'oxyde qui va conditionner sa texture poreuse et d'autre part des conditions d'extinction. Le procédé par voie sèche est un procédé continu où le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$  est calculé de manière à obtenir un hydroxyde sec et pulvérulent à la sortie du réacteur. L'excès d'eau introduit par rapport à la stoechiométrie de la réaction (1) sert à compenser les pertes par vaporisation dues à l'exothermicité du phénomène. Le procédé par voie sèche est le seul utilisé actuellement dans la fabrication des chaux éteintes classiques dont les surfaces spécifiques ne dépassent pas  $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Un des avantages majeurs de ce procédé, c'est qu'il ne nécessite ni séchage, ni broyage ultérieur. Les procédés par voie humide, sont des procédés généralement discontinus, où la chaux éteinte se présente sous la forme d'une suspension aqueuse plus ou moins concentrée, où sous la forme d'une pâte dont l'humidité peut varier de 25 à 50% (en masse par rapport au produit humide). Ces procédés sont nettement plus coûteux que le procédé par voie sèche (énergies de séchage et de broyage) mais ils sont les seuls à conférer au produit à l'état solide un maximum de surface spécifique et de volume poreux, essentiels dans la captation des polluants gazeux ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HF}$  etc..), comme il sera vu plus loin (chapitre III). Nous nous intéresserons donc uniquement aux procédés par voie humide qui mettent en oeuvre des rapports pondéraux  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} \geq 1$ .

### II.1.3 Définition des variables importantes dans la réaction d'extinction de la chaux

Les paramètres ou variables réactionnelles gouvernant la réaction de base (1) sont multiples et vont servir à définir un plan d'expérience visant à quantifier leur importance respective dans l'évolution des caractéristiques du solide  $\text{Ca(OH)}_2$ . Le tableau II-1 reprend l'ensemble des paramètres qui, dans la suite réactionnelle  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ , ont à priori un rôle. Chaque paramètre est affecté d'un ordre qui souligne, soit son intérêt sur le plan expérimental, soit une réalité industrielle (ex: la granularité du calcaire broyé, selon le mode de calcination choisi, four droit ou four rotatif, peut être différente). Le plan d'expérience utilisera lors de l'extinction une chaux vive broyée à  $\leq 200 \mu\text{m}$ . L'influence du calibre du granulat calcaire initial sera étudié dans un plan d'expérience complémentaire. Le choix de l'ordre des variables repose uniquement sur une approche technico-économique des réalités industrielles. L'agent de conditionnement de l'eau et sa concentration (diéthyléneglycol) est choisi en fonction de son efficacité mais aussi d'un coût compatible avec les prix "marché" de l'hydroxyde de calcium en dépollution des gaz industriels. La vitesse de calcination qui est essentielle, a été cependant affectée d'un ordre 2, car compte tenu des nécessités de rendement d'un four de calcination industriel, cette donnée connaît peu d'évolution dans la réalité.

$X_n$	Nature de la variable expérimentale	Ordre
	<b>Calcination du calcaire</b>	
$X_1$	nature géologique du calcaire	1
$X_2$	calibre du granulat	2
$X_3$	température de calcination	1
$X_4$	vitesse de calcination	2
$X_5$	rendement de calcination	2
	<b>Extinction de la chaux vive</b>	
$X_6$	rapport pondéral $H_2O/CaO$	1
$X_7$	température $CaO$	2
$X_8$	température $H_2O$	1
$X_9$	conditionnement $H_2O$	1
$X_{10}$	nature de l'agent de conditionnement (surfactant)	2
$X_{11}$	concentration en surfactant	2
	<b>Opérations de génie chimique</b>	
$X_{12}$	mode de séchage	2
$X_{13}$	mode de broyage	2

**Tab. II-1: DEFINITION DES NIVEAUX DES VARIABLES DU PLAN D'EXPERIENCE PRINCIPAL  
(SUITE REACTIONNELLE  $CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2$ )**

Les variables d'ordre 1 conduisent à la mise en place du plan d'expérience principal (P.E.P.). La technique du pas à pas va, à l'intérieur d'un plan d'expérience complémentaire (P.E.C.), servir à mesurer l'importance de certaines variables  $X_n$  d'ordre 2 dans les conditions optimales (surface spécifique, volume poreux) définies dans le plan d'expérience principal.

## II.2 ANALYSE DES VARIABLES D'ORDRE 1

### II.2.1 La nature géologique du calcaire ( $X_1$ )

La source de toute chaux est un calcaire broyé, formé essentiellement de carbonate de calcium, la calcite  $CaCO_3$ . Les calcaires, dans le contexte géologique, sont des matériaux

sédimentaires très variables bien que leur composition chimique soit simple. On peut définir un calcaire comme une roche sédimentaire formée de grains et d'un ciment en proportions variables avec une certaine porosité faite de vides communiquants et de vides clos. Grains et ciment sont calcitiques et sont associés à des impuretés insolubles telles les argiles, minéraux aluminosilicatés de taille micrométrique et tels des grains d'origines diverses plus grossiers.

Un calcaire est donc formé, pour la partie carbonatée, d'un ciment soit microgranulaire (taille des grains cristallins élémentaires de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ): le ciment est dit micritique, soit macrogranulaire (taille des grains élémentaires  $> 20 \mu\text{m}$ ): le ciment est dit sparitique (du préfixe spa.. de l'allemand spath = calcite). Les éléments qu'on qualifie d'éléments figurés sont très diversifiés en nature et reflètent les conditions de formation du calcaire lui-même. Il s'agit soit de débris de roches calcaires ou clastes, soit des sphérules ou ooïdes sans organisation interne ou oolites d'ordre millimétrique montrant une structure interne de croissance concentrique, soit de débris d'organismes (tests carbonatés) ou bioclastes, soit de petites pelotes de déjection fécale ou pellets. La dénomination d'un calcaire reflète les proportions relatives du ciment et des éléments figurés: un calcaire uniquement formé d'un fond continu de grains micrométriques de calcite est qualifié de micrite; s'il est formé d'un fond continu de grains plus grands de calcite, il s'agit d'une sparite. Une oomicrite est formée de ooïdes (oolites le cas échéant) noyés dans un ciment micritique non dominant etc...

La classification triangulaire de FOLK [8] (Fig. II-1) permet une identification rapide: les trois pôles sont {ciment micritique}–{ciment sparitique}–{éléments figurés}. Sans que cela rajoute quoique ce soit à cette classification, notons qu'on appelle orthochem un constituant issu d'un processus de précipitation chimique de la calcite dans le milieu de sédimentation et allochem un constituant étranger à ce milieu et donc souvent transporté. Un allochem reste néanmoins un élément issu en quelque lieu que ce soit d'une précipitation de  $\text{CaCO}_3$ .



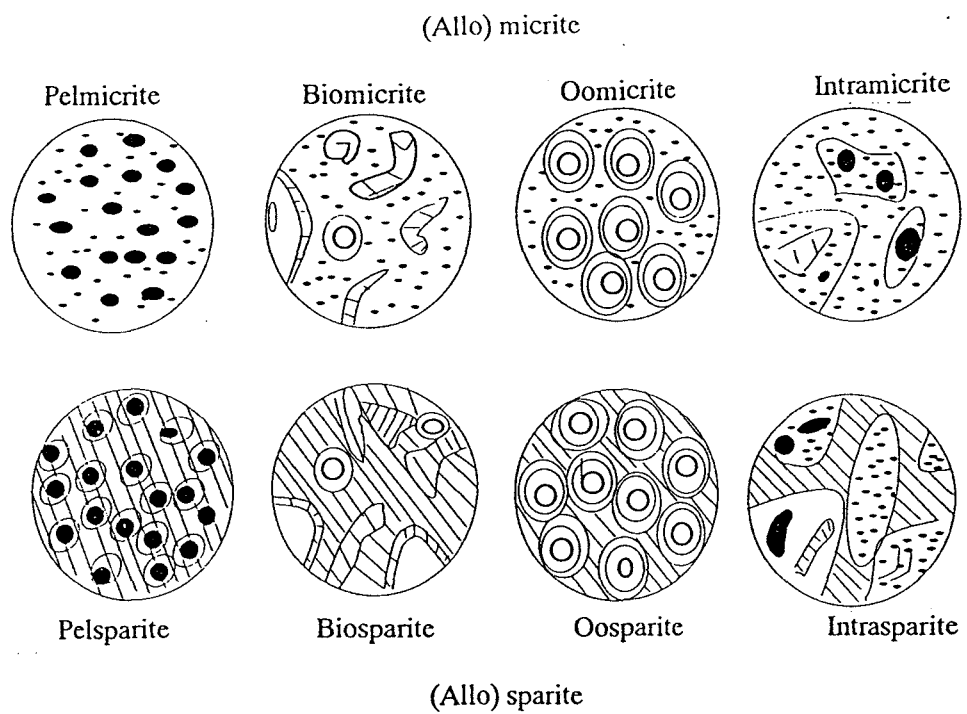
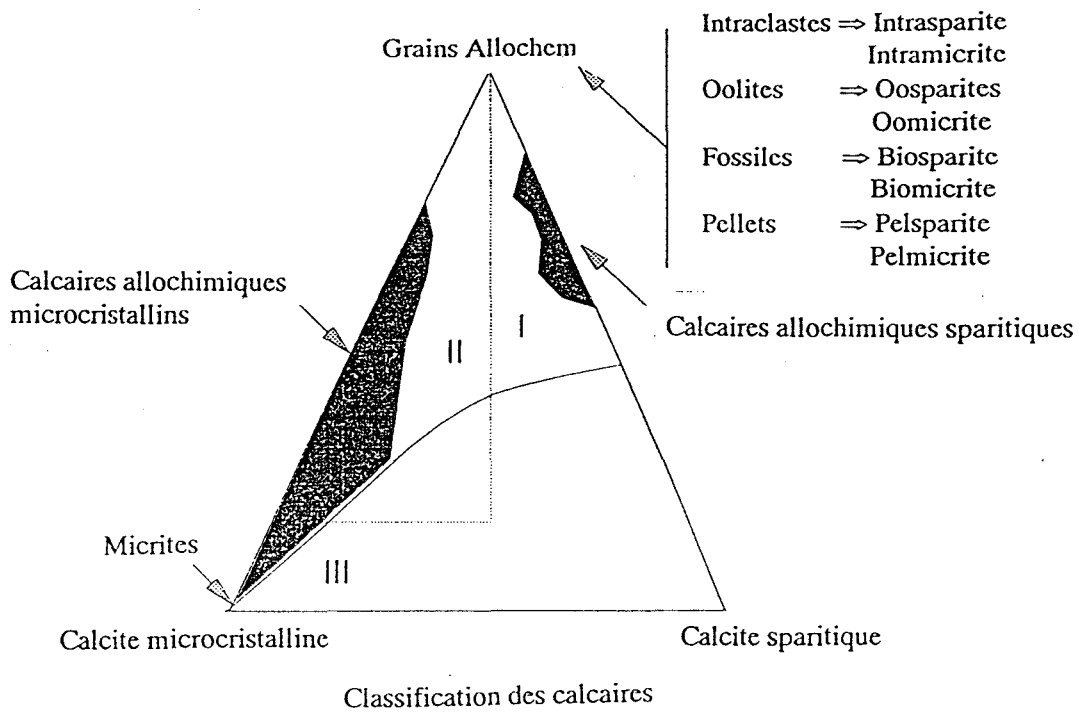


Fig.II-1 ; CLASSIFICATION DES CALCAIRES D'APRES FOLK [8]

On conçoit aisément que l'aptitude au broyage des calcaires dépend :

- des pourcentages de ciment et d'éléments figurés,
- de la nature du ciment (la résistance à la rupture est inversement proportionnelle à la taille des grains du ciment),
- de la porosité totale, de la taille et la distribution des pores.

La nature d'un calcaire est donc infiniment variable et reste le paramètre qui va gouverner les réactions de calcination de  $\text{CaCO}_3$ . Les calcaires utilisés dans le plan d'expérience principal, sont volontairement choisis très différents, et correspondent à des matières premières traditionnellement rencontrées dans l'industrie de la chaux vive. L'un provient d'un gisement situé à BORAN (région de Chantilly), il s'agit d'une craie crétacée classique, avec la présence visible de coccolithes (Ph. 2). L'autre calcaire provient des carrières du BOULONNAIS et présente un aspect beaucoup plus compact, il s'agit vraisemblablement d'une biosparite. La photo 1 montre une surface de charge d'un grain de calcite recouvert de débris après rupture, avec apparition d'une porosité intragranulaire. Pour des raisons de commodité de langage, la craie de BORAN (craie crétacée) sera dans la suite du travail dénommée "type Crayeux" et le calcaire du BOULONNAIS "type Compact".

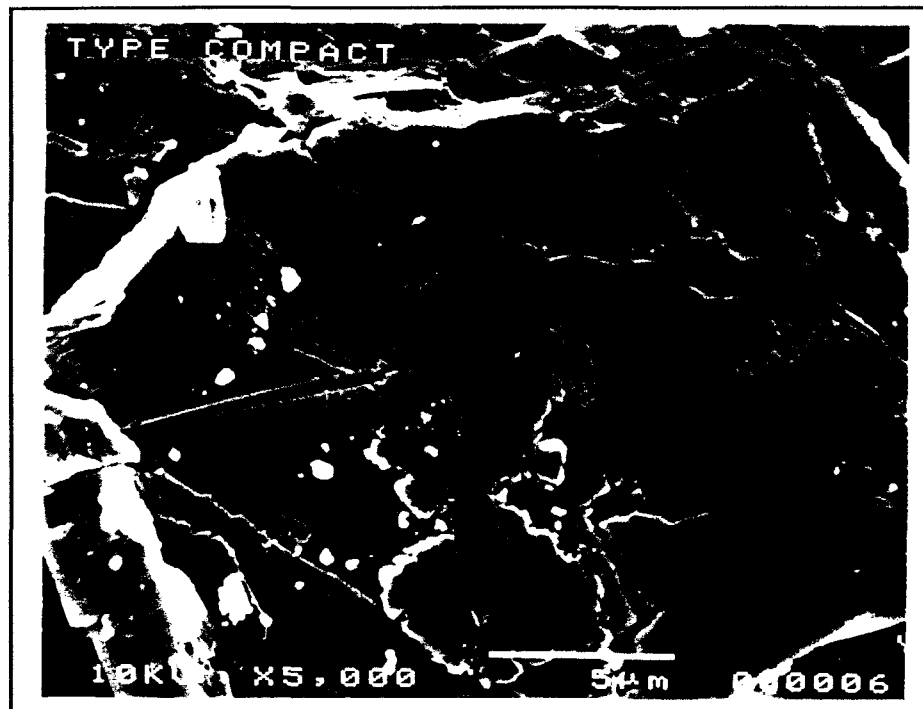


Photo 1 : CALCAIRE COMPACT (BIOSPARITE, CARRIERES DU BOULONNAIS)

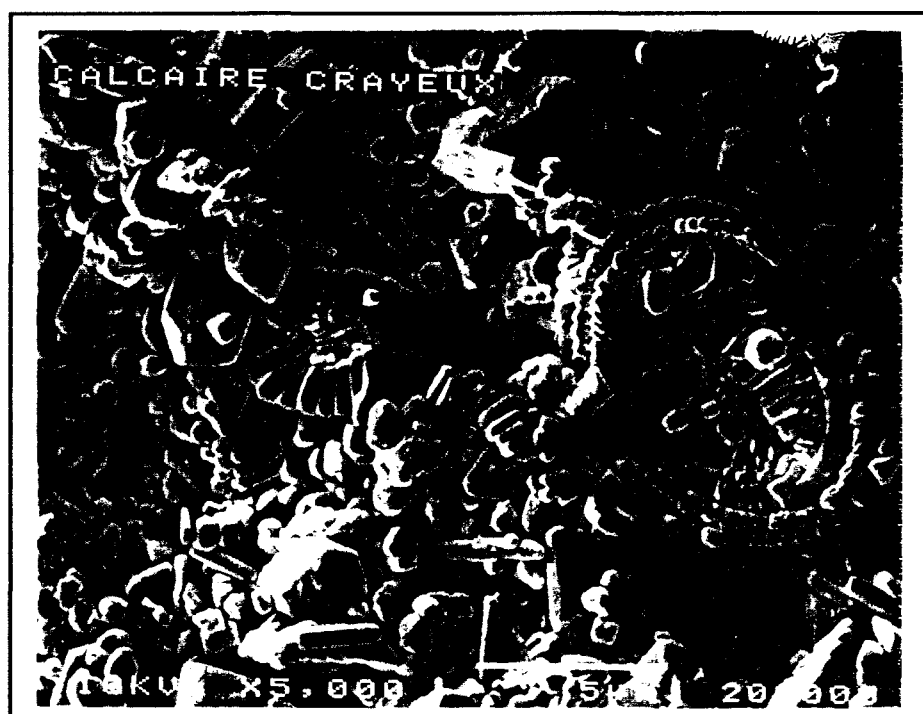


Photo 2 : CRAIE (CARRIERE de BORAN à PRECY/OISE)

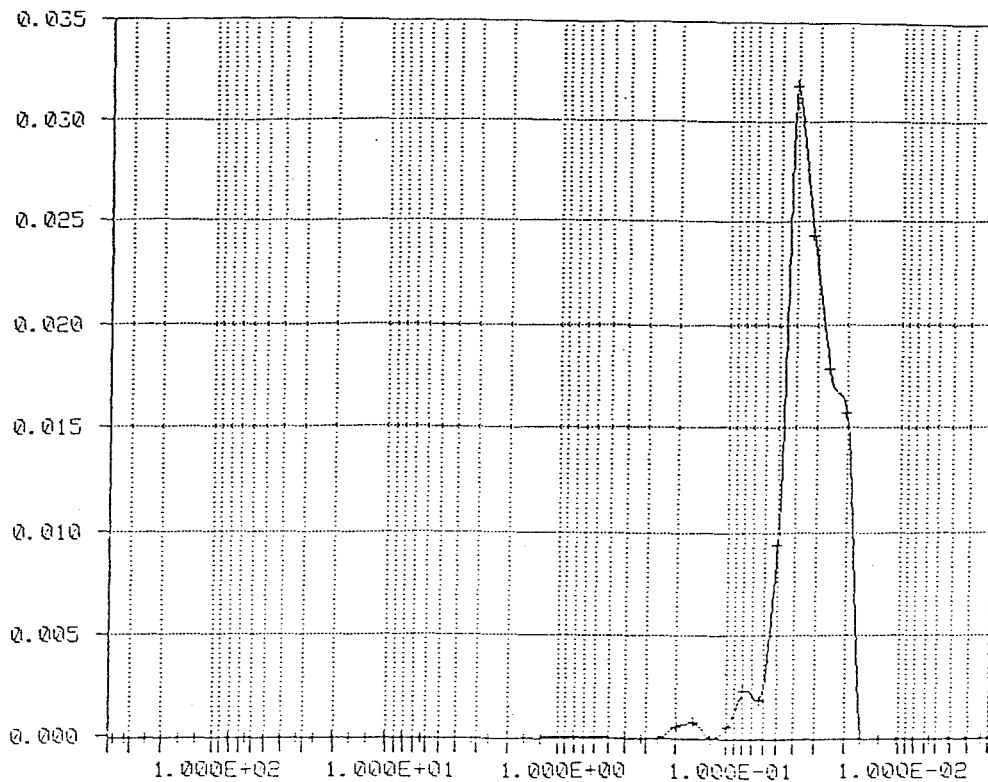
## **– Porosités et surfaces spécifiques des calcaires utilisés**

Porosité et surface spécifique sont évaluées par intrusion de mercure sous pression dans le volume poreux libre à l'aide du porosimètre "Hg AUTOPORE II 9215 de MICROMERITIC". Cette technique permet d'évaluer le volume poreux accessible par Hg et d'évaluer une répartition des diamètres de pores équivalents ainsi qu'une surface spécifique apparente. Alors que la porosimétrie N<sub>2</sub> ne permet pas d'accéder aux pores > 100 nm, la porosimétrie Hg analyse elle, le domaine macroporeux > 50 nm (voir classification de DUBININ, chapitre V). Ce domaine se révèle essentiel à l'étude des matériaux calcaires et même à celle des chaux vives. La théorie concernant l'intrusion Hg ainsi que celles ayant trait à toutes les techniques reprises dans ce travail (BET, porosité, granulométrie) sera reprise et explicitée dans l'Annexe.

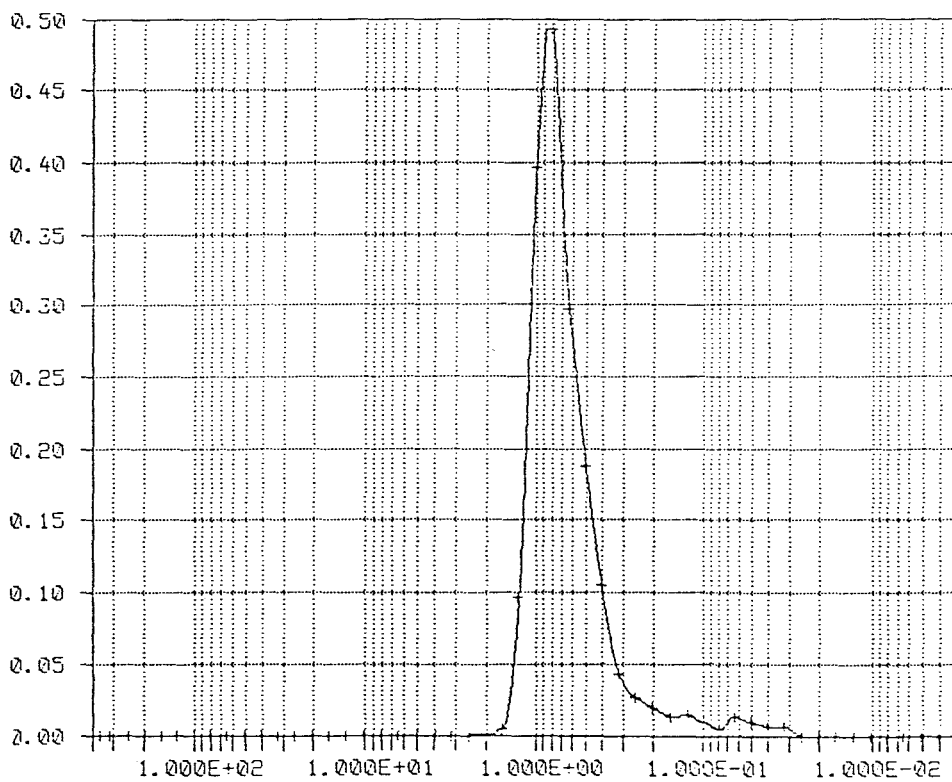
## **– Résultats–analyse et commentaires**

L'ensemble des résultats de la porosité Hg est repris dans le tableau II-2. Le volume d'intrusion Hg correspond au volume poreux apparent ou accessible de la roche. Il faut noter les différences très importantes à ce niveau entre les deux calcaires ; différences matérialisées par les deux porosités (type crayeux = 40,23 %, type compact = 0,22 %).

Les surfaces spécifiques sont faibles et les valeurs obtenues sont à considérer comme de bonnes approximations dans le domaine de sensibilité du porosimètre Hg utilisé (valeurs < 2 m<sup>2</sup>). Les courbes dV/dD en fonction de D reprises dans la figure II-2 indiquent pour chacun des calcaires des distributions poreuses étroites, mais centrées sur des pores de dimensions très différentes.

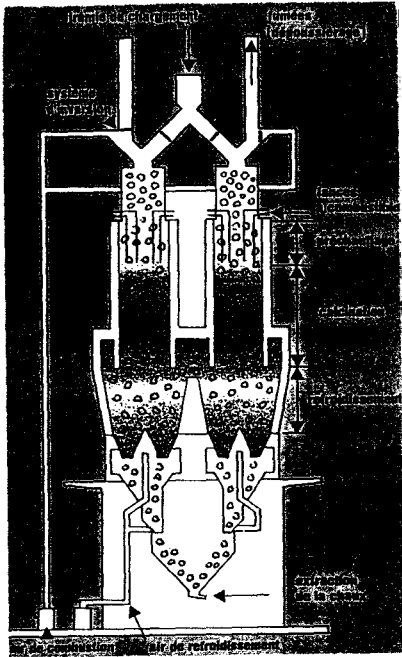


a: Calcaire compact

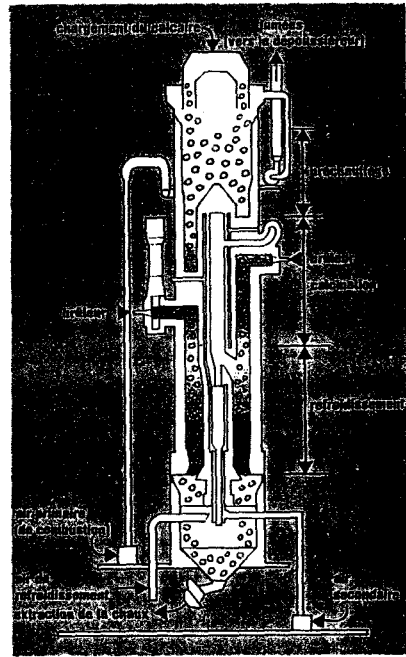


b: Calcaire craie

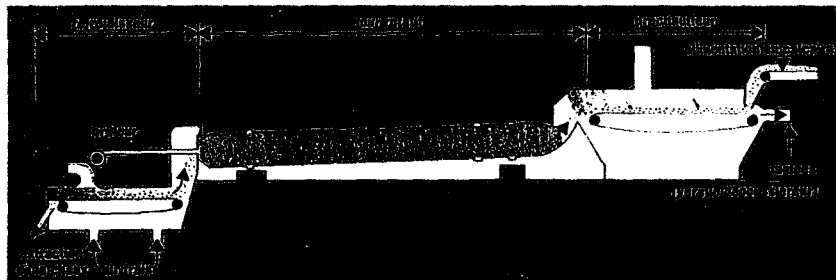
**Fig.II-2 : COURBES POROSIMETRIQUES (POROSIMETRE Hg)**  
 $[dV/dD] (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}) - D (\mu\text{m})$  des deux précurseurs



Four droit à cycles alternés (type MAERZ)



Four annulaire chauffé au fuel ou au gaz



Four rotatif avec préchauffage et refroidisseur à grilles

Fig.II-3 : TYPES DE FOURS POUR LA CALCINATION DU CALCAIRE

Données analytiques	Calcaire compact	Calcaire crayeux
Volume intrusion Hg (volume poreux)	0,0008 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0,26 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Surface spécifique	0,096 m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup>	1,61 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Diamètre poreux moyen 4V/A	0,033 μm	0,661 μm
Densité apparente	2,703	1,511
Densité (solide)	2,709	2,531
Porosité = (Vporeux / (Vporeux + Vsolide)) x 100	0,22 %	40,30 %

Tab. II-2: POROSITES COMPAREES D'UN CALCAIRE COMPACT ET D'UN CALCAIRE CRAYEUX.

### II.2.2 La température de calcination ( $X_3$ )

L'élaboration de la chaux vive, puis de la chaux éteinte, débute par la calcination du calcaire. Cette opération a lieu actuellement dans les deux types de fours, droits et rotatifs (Fig. II-3). Ces derniers donnent des chaux vives à surfaces spécifiques plus élevées mais consomment beaucoup plus d'énergie (7530 MJ.t<sup>-1</sup> pour 4200 MJ.t<sup>-1</sup> dans les fours droits). Parmi d'autres techniques mises en oeuvre, uniquement actuellement au stade expérimental, il faut citer le lit fluidisé (Fig. II-4) et la calcination Flash, c'est à dire l'injection directe dans un brûleur de calcaire micronisé, technique qui permet d'obtenir des chaux vives avec des surfaces spécifiques supérieures à 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

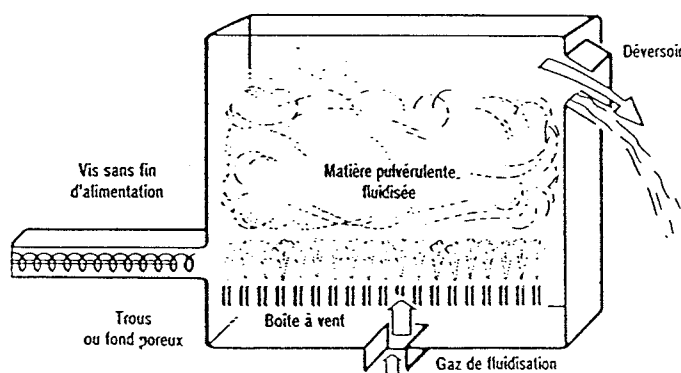


Fig. II-4: LIT FLUIDISE

du matériau [12]. Le caractère réversible de la réaction (2) peut par ailleurs entraîner des phénomènes de recarbonatation. Le déplacement du  $\text{CO}_2$  à travers la porosité ouverte de la roche en cours de transformation ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ ) est un paramètre essentiel de la calcination des calcaires. Les conditions de dissociation du  $\text{CaCO}_3$  des calcaires sont très variables tant en température maximale à atteindre qu'au plan cinétique. MURRAY [13] qui a étudié le comportement thermique de 43 types de calcaire, conclut qu'il existe pour chaque type une température et une vitesse de calcination maximale qui ne peuvent être évaluées que par l'expérimentation. La figure II-6 présente les résultats d'une étude de HEDIN [14] menée sur sept variétés de calcaires. Elle montre des différences très importantes dans les vitesses de dissociation de  $\text{CaCO}_3$ . Les plus lentes (échantillons 2, 3, 4) correspondent à des calcaires compacts microcristallins, de type micritique. Les calcaires (échantillons 6, 7) qui ont des vitesses de dissociation très rapides sont de type oolitique.

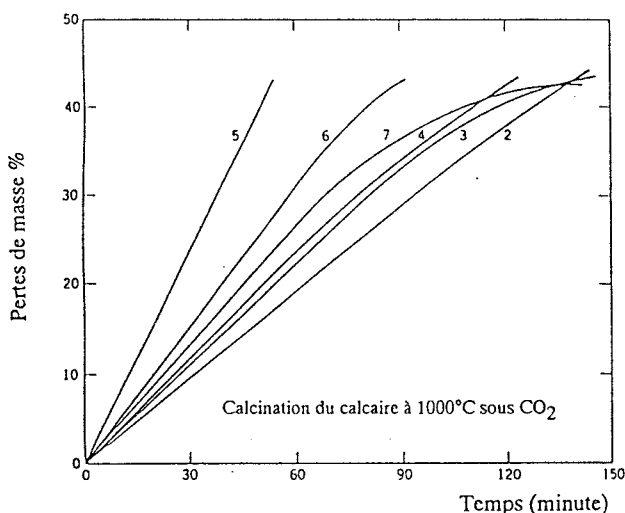
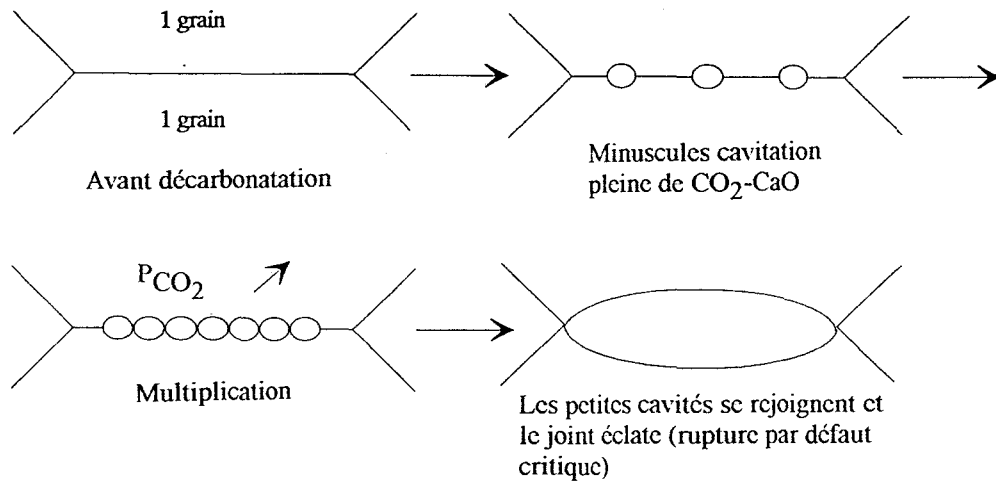


Fig. II-6: CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE CALCAIRES DE DIVERSES ORIGINES, d'après HEDIN [14]

Le cas du calcaire (échantillon 5) est très particulier, car il a une structure dense avec des inclusions organiques dont la décomposition à basse température va transformer la matrice dense initiale en un composé nettement plus poreux. Cette particularité de certains calcaires serait à l'origine d'un phénomène dit de décrépitation qui a été étudié par PAQUET J. [com. pers.], lors du traitement à chaud des micrites (1% de porosité, taille de grains de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Il a montré que



la décarbonation commence vers 680°C–700°C au niveau des joints de grains. A l'échelle micrométrique la décrépitation peut être ainsi schématisée:



Ce phénomène est très gênant, car il confère aux produits calcinés ou en cours de calcination une forme poudreuse incompatible avec la bonne marche d'une calcination industrielle.

### II.2.3 Evolution des textures poreuses des calcaires compact et crayeux en fonction des conditions de calcination

#### – Données expérimentales

Comme nous l'avons précisé précédemment dans la partie "Nature géologique du calcaire", l'expérimentation a porté sur 2 types de calcaires :

- type compact des carrières du BOULONNAIS,
- type crayeux des carrières de BORAN (proche de chantilly).

L'étude de l'influence des conditions de calcination des calcaires sur l'évolution de la texture poreuse des oxydes de calcium a été effectuée sur des produits calcinés dans un four électrique à vitesse de chauffe programmable. Une étude préalable réalisée à 1000°C et 1250°C avec une grande vitesse de chauffe (échantillon de calcaire introduit directement à la température du four) montre des différences notoires de caractéristiques physiques des oxydes obtenus (Tab.II-3).

Analyse	Echantillons			
	Type Compact 1000°C-2h	Type Crayeux 1000°C-2h	Type Compact 1250°C -2h	Type Crayeux 1250°C - 2h
Volume poreux (roche) Vp initial en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0,0008	0,1660	0,0008	0,1660
Vp CaO en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0,274	0,662	0,210	0,416
Surface spécifique (Sp) en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	4,98	2,82	0,41	1,10
dp en μm	0,22	0,93	2,03	1,51
ε% Vp/(Vs + Vp)	47,53	69,70	41,73	59,90
Poids spécifique en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	1,73	1,05	1,98	1,43

Tab. II-3: INFLUENCE DES CONDITIONS DE CALCINATION DES CALCAIRES COMPACT ET CRAYEUX SUR LA TEXTURE POREUSE DES OXYDES DE CALCIUM.

L'étude systématique, impliquant à partir d'une température initiale de 800°C, une vitesse de chauffe plus faible et programmée (100°C.h<sup>-1</sup>) et deux temps de calcination différents (1h et 4h) à la température d'étude, montre que mis à part ces deux paramètres de chauffe, la structure du matériau initial (calcaire compact ou crayeux) influe directement sur la texture de l'oxyde produit qui, dans le cas du type crayeux, se caractérise par un volume poreux plus important.

## - Etude par microscopie électronique à balayage

Les caractéristiques texturales de CaO issu des deux types de calcaires, à la suite d'une calcination pendant 1h et 4h aux températures de 1000°C et 1250°C, sont données dans le tableau II-4. Les observations de microscopie électronique à balayage (Ph. 1 à 4, CaO issu du calcaire compact et Ph. 5 à 8, CaO issu de la craie) sont corrélés avec les données de porosimétrie (Fig. II-7 et Tab. II-5).

### -Effets de recuit sur la croissance cristalline de CaO:

Les effets d'activation thermique sur la diffusion cristalline gouvernant la croissance des grains sont homogènes pour les deux catégories de CaO ("craie" et "calcaire compact"). L'effet diffusionnel se traduit par la même croissance cristalline entre un recuit à 1000°C-1h et un recuit à 1250°C-4h : la taille des grains est multipliée par un facteur 5, soit une multiplication en volume par 125. Plus spectaculaire encore est la différence de taille des grains de CaO entre un "calcaire compact" traité à 1000°C-1h et une craie traitée à 1250°C-4h : les grains passent respectivement de 0,25  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ , soit une multiplication du volume par 1000.

La multiplication avec le recuit des joints triples à 1250°C implique l'équilibre des grains et donc une minimisation maximale de la surface des joints. Les plus belles géométries sont acquises à 1250°C-4h, dans les deux cas. La conséquence est lisible sur les photos : plus le recuit est prononcé, plus la géométrie des grains, et donc des pores, est caractérisée par des surfaces planes (Ph. 4 et 8).

Calcaire compact					
	25°C	Photo 1 1000°C-1h	Photo 2 1000°C-4h	Photo 3 1250°C-1h	Photo 4 1250°C-4h
porosité en %	#0	51,6	47,94	6,48	30,51
Vp en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	#0	0,332	0,284	0,179	0,134
Sp en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	0,096	8,095	4,70	1,45	0,55
dp <sub>50</sub> en μm	0,033	0,164	0,241	0,493	0,980
Craie					
	25°C	Photo 5 1000°C-1h	Photo 6 1000°C-4h	Photo 7 1250°C-1h	Photo 8 1250°C-4h
porosité en %	40,3	70,54	66,86	60,73	55,98
Vp en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0,266	0,740	0,666	0,472	0,385
Sp en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	1,61	2,02	1,95	1,032	0,781
dp <sub>50</sub> en μm	0,762	1,46	1,54	1,82	1,97

Tab. II-4: ETUDE PAR MEB DES CHAUX OBTENUES PAR CALCINATION A DIFFERENTES TEMPERATURES DES CALCAIRES COMPACTS ET CALCAIRES CRAYEUX (G = 7500; 1 μm = 7,5 mm)

Conditions de calcination	Vp en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Surface sp. en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	dp <sub>50</sub> μm (*)	ε %	Densité app.
Caractéristiques du précurseur "compact" 20°C	0,0008	0,096	0,033	0,22	2,703
Compact 1000°C-1h	0,332	8,095	0,164	51,6	1,55
Compact 1000°C-4h	0,284	4,70	0,241	47,94	1,68
Compact 1250°C-1h	0,179	1,45	0,493	36,46	2,03
Compact 1250°C-4h	0,134	0,55	0,98	30,51	2,26
Caractéristiques du précurseur "crayeux" 20°C	0,266	1,61	0,661	40,3	1,51
Crayeux 1000°C-1h	0,740	2,02	1,46	70,54	0,952
Crayeux 1000°C-4h	0,666	1,95	1,54	66,86	1,003
Crayeux 1250°C-1h	0,472	1,032	1,82	60,73	1,28
Crayeux 1250°C-4h	0,385	0,781	1,97	55,98	1,45

Tab.II-5: ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS DE CALCINATION DES CALCAIRES CRAYEUX ET COMPACT SUR LES CARACTERISTIQUES DES CHAUX VIVES

\*d<sub>p50</sub> = diamètre de pore équivalent évalué à 50% du volume poreux

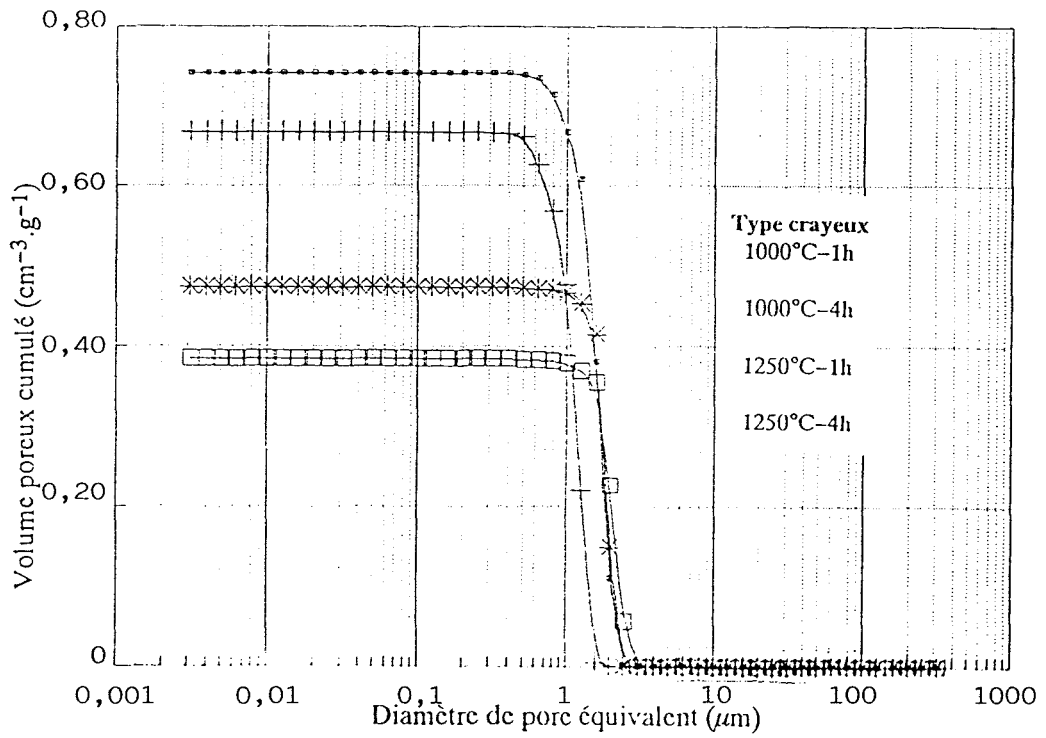
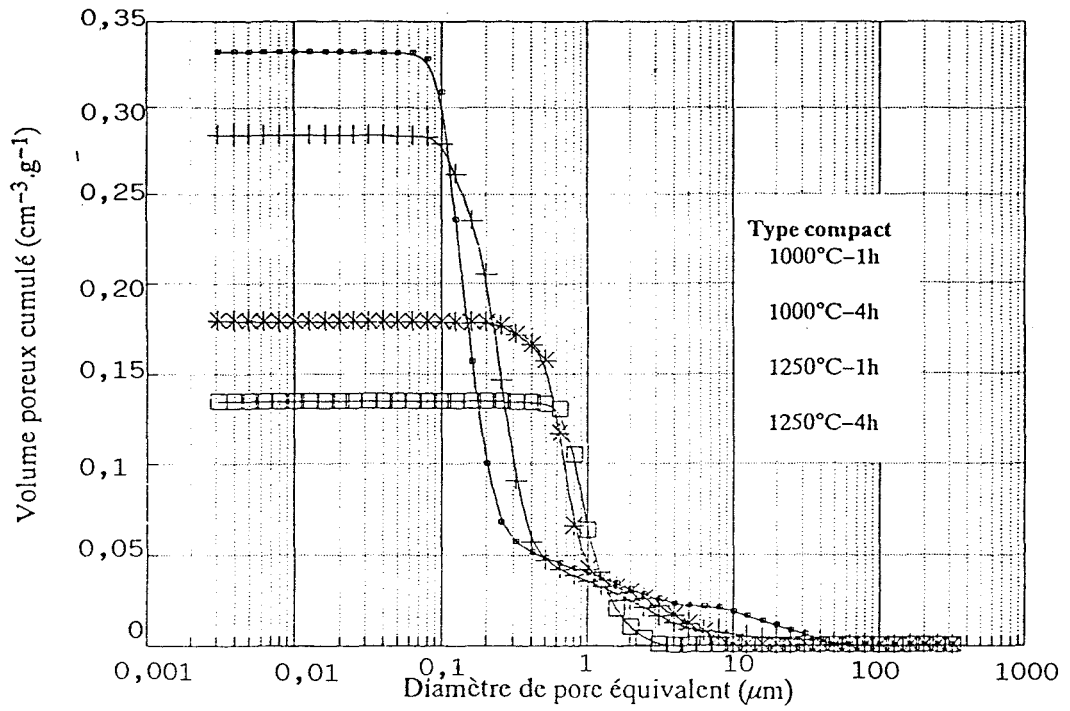


Fig.II-7 : EVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DE CALCINATION

### -Effets de recuit sur la géométrie des pores:

Dans les deux cas, le réseau poreux est très diverticulé à basse température (Ph. 1 et 5, 1000°C-1 h) et se présente comme un milieu type éponge. Les contacts entre grains sont réduits, le système poreux est tortueux. Le volume poreux des échantillons traités à 1000°C-1h est d'évidence plus important dans CaO "craie". Les données porosimétriques le confirment : le volume poreux est de 0,740 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le type "craie" et de 0,332 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le type "compact". La densification du matériau, dans les deux cas étudiés, apparaît être fonction du recuit (Ph. 1: 1000°C-1h, d = 1,55 → Ph. 4: 1250°C-4h, d = 2,26 pour le cas "calcaire compact" et Ph. 5: 1000°C-1h, d = 0,953 → Ph. 8: 1250°C-4h, d = 1,45 pour le type "craie"). Le taux de densification de CaO est à peu près le même pour les deux cas étudiés, pour la même intensité de recuit, le gain de densité est de l'ordre de 50 % en passant de 1000°C-1h à 1250°C-4h. Cette observation prouve bien que les effets de recuit, activés thermiquement, sont les mêmes, quelle que soit la granulométrie de départ du précurseur. Si une différence est observable dans la taille de grains des produits issus de précurseurs différents, mais soumis aux mêmes conditions de calcination, elle ne peut être due qu'à la nature texturale de ces mêmes précurseurs.

La géométrie des pores, liée d'évidence à celle des grains, varie avec le recuit. Elle est très semblable dans les deux cas, en particulier lors du recuit maximum à 1250°C-4h (Ph. 4 et 8) : il s'agit de gros pores que l'on pourrait qualifier de cristaux négatifs. Ces pores sont géométriquement à l'équilibre. Malgré cette homologie géométrique, le volume poreux (Tab.II-4) des craies calcinées à 1250 °C-4h (Ph. 8) est plus important que celui des calcaires compacts calcinés dans les mêmes conditions (0,385 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le type "craie" et 0,134 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le type "compact"). Pour les mêmes conditions de calcination, on note aussi sur les photographies MEB que les diamètres apparents sont deux fois plus forts dans le cas "craie" que dans le cas "compact" et qu'ils ont à peu près de la même dimension que celle donnée par la porosimétrie (d<sub>50</sub> pour le type "craie" = 1,97 μm contre 0,98 μm pour le type "compact").

-Effets de la calcination sur les caractéristiques de porosité – Confrontation avec l'observation directe des textures en MEB:

Les dimensions de pores que l'on ne peut qu'estimer sur les photographies 2D sont parfaitement cohérentes avec les diamètres poreux moyens  $d_{50}$  évalués sur les courbes de porosimétrie Hg (Tab.II-5). Cette cohérence entre deux méthodes différentes d'appréciation (microscopie et porosimétrie) est remarquable. Elle souligne empiriquement l'isotropie vraisemblable des produits et confère une forte crédibilité aux résultats.

La diverticulation ou tortuosité curviforme de la porosité acquise à basse température (1000°C-1h) est très importante dans CaO "compact" (Ph. 1). Elle est encore plus lâche dans CaO "craie" dans les mêmes conditions de calcination (Ph. 5), car s'y surimpose une porosité initiale du précurseur. Bien que les craies donnent toujours des porosités de CaO beaucoup plus élevées que les calcaires compacts, ce sont ces derniers qui conduisent à des surfaces spécifiques très élevées : à 1000°C-1h, la craie donne une chaux à 70,54% de porosité pour une surface spécifique de  $2,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , le calcaire compact donne une chaux à 51,6% de porosité pour une surface spécifique de  $8,095 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le volume poreux pour le type "craie" est de  $0,740 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et de  $0,332 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour le type "compact". Ramenée à un pourcentage unitaire de porosité, la surface spécifique de CaO "craie" est de  $0,029 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , alors qu'elle est de  $0,157 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le type "compact" soit 5,41 fois plus.

-Conclusion sur les données texturales (morphologies MEB et porosimétrie) :

La géométrie des grains et des pores des deux types de CaO évoluent de la même manière en fonction de la température et du temps de recuit.

Les valeurs des volumes poreux, surfaces spécifiques et diamètres moyens de pores sont, par contre, fortement dépendant du matériau précurseur.

Pour un même taux de densification lors d'un même recuit, le diamètre poreux moyen passe dans le cas "craie" de  $1,46 \mu\text{m}$  à  $1,97 \mu\text{m}$  (soit un grandissement de + 35%) alors qu'il augmente de  $0,16 \mu\text{m}$  à  $0,98 \mu\text{m}$  dans le cas "compact" (soit un grandissement de +512 %) lors du changement de recuit  $1000^\circ\text{C}-1\text{h}$  à  $1250^\circ\text{C}-4\text{h}$ .

Bien que le volume poreux ( $0,740 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) dans le cas "craie" à  $1000\text{C}-1\text{h}$  soit environ deux fois plus élevé que celui dans le cas "compact", dans les mêmes conditions de calcination, la surface spécifique de CaO "craie" ( $2,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est beaucoup plus faible que celle de CaO "compact" ( $8,095 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

La géométrie propre des pores n'est pas quantifiable à ce niveau de l'étude. Elle ne peut être qu'appréciée sur les photographies comme nous l'avons mentionné ci-dessus. La définition des formes de pores sera faite ultérieurement (Fig. II-11 à II-16).

A ce stade de l'étude, nous pouvons avancer qu'une chaux vive obtenue à faible recuit est optimale: densification minimale donc volume poreux important, paramètre favorisé dans le cas "craie" et surface spécifique importante, paramètre beaucoup plus favorisé dans le cas "compact".



Ph. 1: Compact 1000°C-1h



Ph. 2: Compact 1000°C-4h



Ph. 3: Compact 1250°C-1h



Ph. 4: Compact 1250°C-4h

Ph. 5: Crayeux 1000°C-1h



Ph. 6: Crayeux 1000°C-4h



Ph. 7: Crayeux 1250°C-1h



Ph. 8: Crayeux 1250°C-4h

## II.2.4 Variables liées à l'hydratation ( $X_6, X_8, X_9$ )

Ces variables sont le rapport pondéral  $H_2O/CaO$  utilisé pour l'extinction de la chaux vive, la température de l'eau et son conditionnement. L'action des agents de conditionnement ou surfactants est très complexe et leur rôle dans l'hydratation de la chaux vive n'est pas explicité à ce jour au niveau des mécanismes réels. D'après SHAPOREV et KHITROVA [15], les composés ayant pour effet d'abaisser la constante diélectrique de l'eau comme le phosphate de soude, permettent en améliorant la mouillabilité du grain de chaux vive, l'obtention de chaux éteinte ayant des surfaces spécifiques plus élevées. Paradoxalement certains auteurs [16] préconisent dans le même but, l'utilisation d'agents hydrophobants comme le diéthylèneglycol (DEG) et la triéthanolamine (TEA). Le conditionnement de l'eau par 2% (par rapport à CaO) de diéthylèneglycol modifie totalement la vitesse d'hydratation. La figure II-8 montre très nettement le phénomène avec une cinétique beaucoup plus lente dans le cas du DEG.

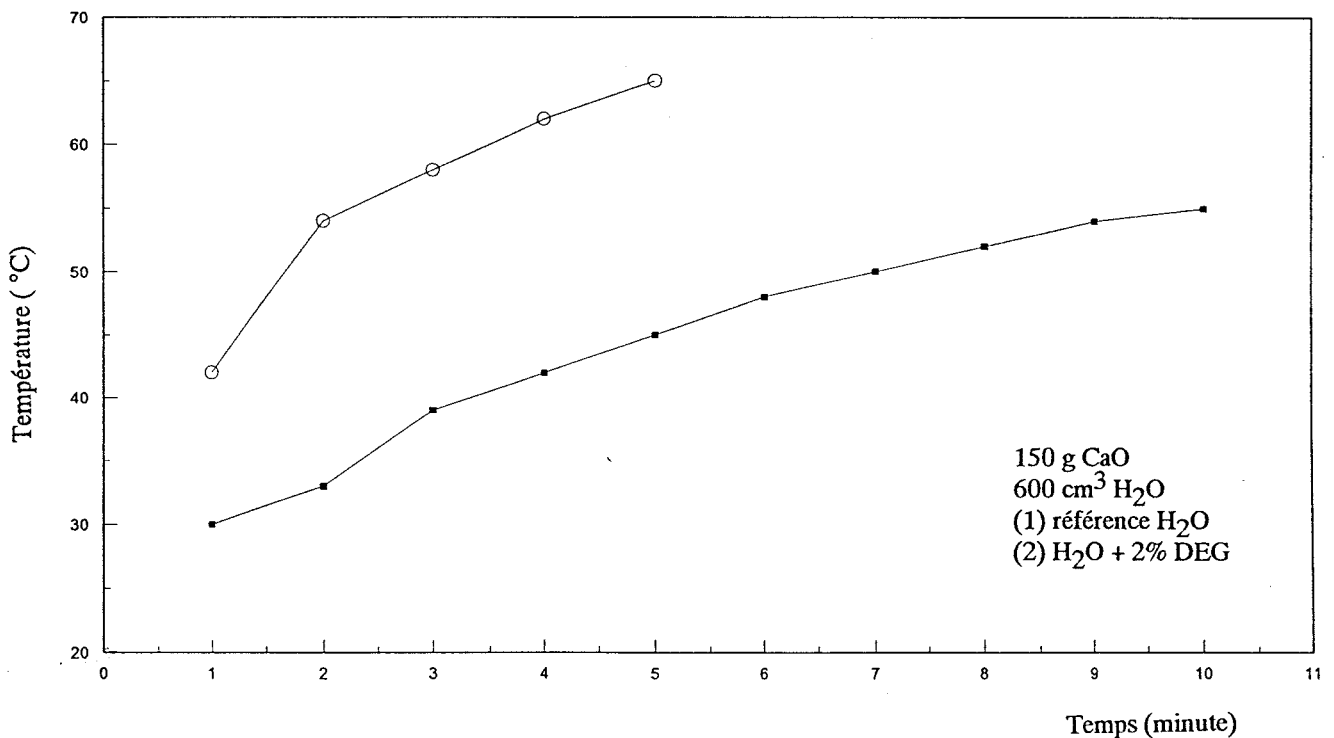


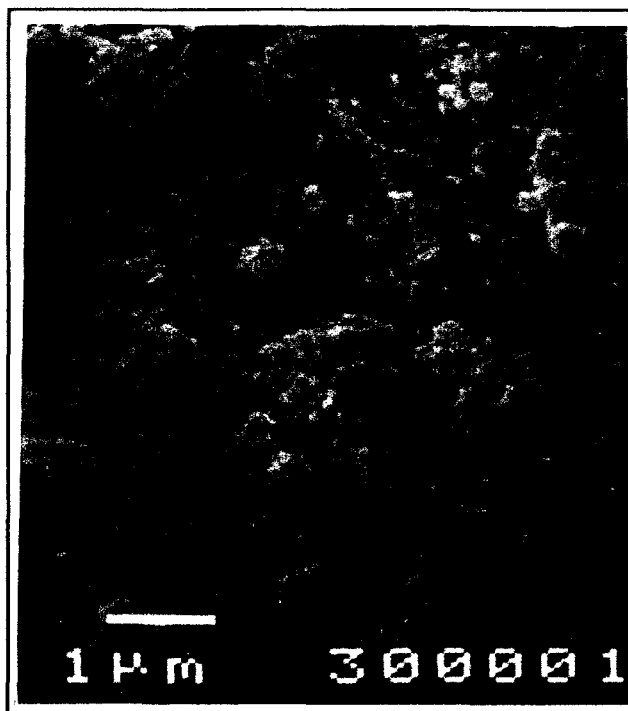
Fig. II-8: INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT DE L'EAU SUR L'ELEVATION DE TEMPERATURE DU MILIEU EN FONCTION DU DEVELOPPEMENT DE L'HYDRATATION.

Le procédé WULFRASORB [17] met en oeuvre un mélange eau + méthanol ( $\approx 50/50$ ) dans des conditions de concentration et de volume telles que la chaleur de la réaction suffit à vaporiser la totalité du méthanol qui est condensé et recyclé en tête du procédé, l'hydroxyde de calcium étant obtenu à l'état sec et pulvérulent. Il est à noter enfin que certains composés comme les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ont un effet diamétralement opposé (surface spécifique de l'hydroxyde plus faible que dans le cas d'une eau non conditionnée) avec dans le cas des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  des modifications importantes de la morphologie et de la granulométrie. La figure II-9 compare les chaux éteintes obtenues avec de l'eau déminéralisée (1), avec de l'eau conditionnée avec 2% de DEG (2) et avec 1% de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complètement soluble dans les conditions de l'étude, (les pourcentages sont exprimés par rapport à CaO et le rapport massique  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$  est  $\approx 4$ ).

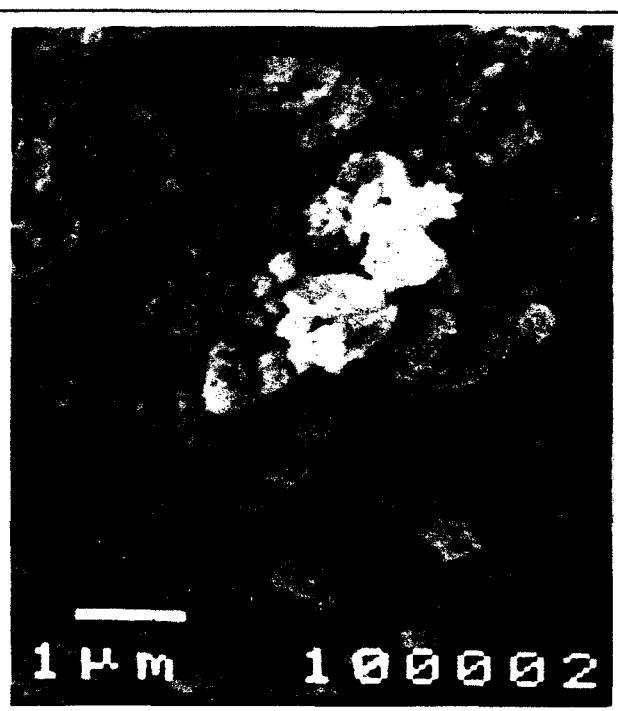
## II.3 INFLUENCE DES VARIABLES D'ORDRE 1 SUR LA TEXTURE DES HYDROXYDES DE CALCIUM

### II.3.1 Mise en place du plan d'expérimentation principal (P.E.P.)

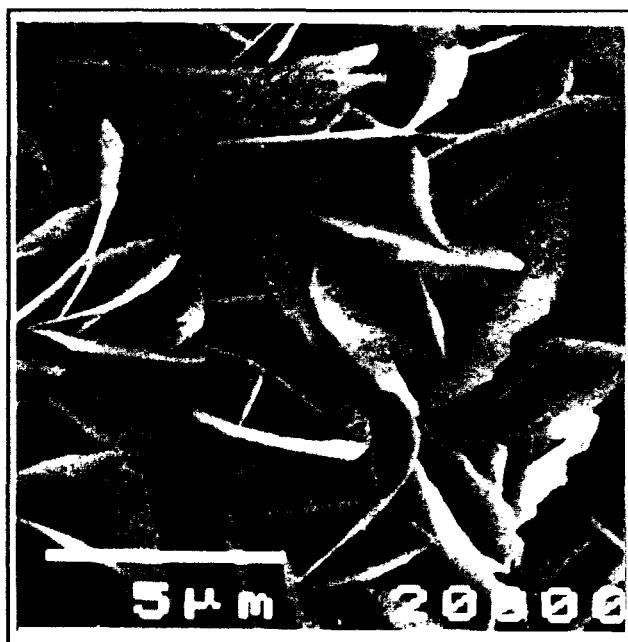
Le P.E.P. conduit à la surface spécifique, au volume poreux et à la distribution des diamètres des pores. Ces réponses ne sont pas uniquement quantitatives notamment en ce qui concerne la répartition poreuse. Dans ce cas, la mise en place d'un plan factoriel complet est nécessaire et le nombre de variables  $k$  implique  $2^k$  expériences [18], soit 32 dans cette étude. Ces expériences sont organisées selon un algorithme de YATES (Fig. II-10) où chaque variable est pondérée par deux niveaux (+, -) qui tiennent compte des réalités technico - économiques de l'industrie de la chaux (températures de calcination, coût et quantité de surfactant etc...). L'ensemble des données est repris dans le tableau II-6.



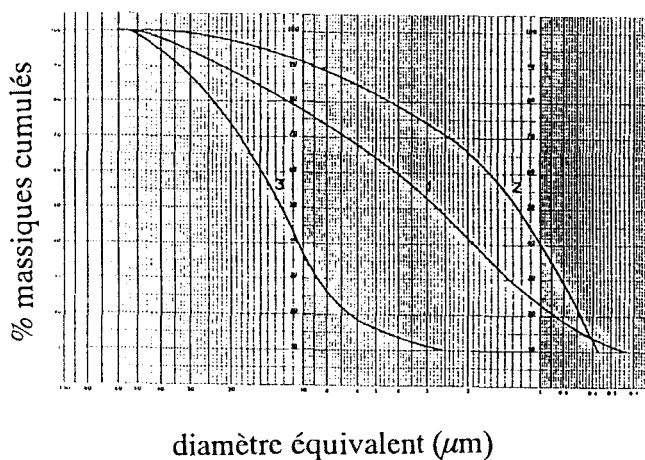
1: Cas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à  $18\text{m}^2.\text{g}^{-1}(\text{Sp})$ , obtenue par extinction de CaO dans  $\text{H}_2\text{O}$  pure



2: Cas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à  $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}(\text{Sp})$ , obtenue par extinction de CaO dans  $\text{H}_2\text{O}$  conditionnée (2% DEG)



3: Cas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à  $8\text{m}^2.\text{g}^{-1}(\text{Sp})$ , obtenue par extinction de CaO dans  $\text{H}_2\text{O}$  conditionnée (1%  $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ )



4: Distribution granulométrique

Fig. II-9 : INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT DE L'EAU SUR LA MORPHOLOGIE ET LA GRANULOMETRIE DES  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

**CONFIDENTIEL**

### II.3.2 Techniques de caractérisation de Ca(OH)<sub>2</sub>

#### **- Granulométrie**

La granulométrie se fait au granulomètre à diffraction laser "CILAS Type HR 850" qui permet l'analyse de 0,1  $\mu\text{m}$  à 600  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe cumulative qui représente les % (masse) cumulés inférieurs à une dimension donnée, et sous la forme d'un diagramme de fréquences de chaque classe granulométrique.

#### **- Mesure des surfaces spécifiques et volume poreux BET**

La surface spécifique et le volume poreux sont mesurés à l'aide de l' "ASAP 2000 ET de MICROMERITICS" qui utilise l'adsorption de N<sub>2</sub> pour mesurer la surface spécifique et le volume poreux selon la méthode du BET et la désorption de N<sub>2</sub> pour déterminer la distribution des diamètres des pores selon la méthode BJH.

### II.3.3 Résultats du P.E.P.

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II-7 qui donne, pour chaque expérimentation, la surface spécifique (méthode BET), le volume poreux et la forme de l'hystérésis d'adsorption – désorption de l'hydroxyde de calcium. Il est évident que dans un cadre aussi restreint (Tab. II-7), on ne peut évaluer tous les éléments de la texture du solide et notamment la distribution granulométrique et la répartition des diamètres des pores.

Numéro expérience	Variables					Réponses			Forme hystérésis
	X <sub>1</sub> nature	X <sub>3</sub> T°C calc.	X <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O/CaO	X <sub>8</sub> T°C hyd.	X <sub>9</sub> DEG	Sp m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Vp cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	$\bar{dp}$ nm 4V/S	
1	-	-	-	-	-	23,50	0,140	23,8	1
2	+	-	-	-	-	33,31	0,181	21,8	1
3	-	+	-	-	-	23,47	0,177	30,1	1
4	+	+	-	-	-	32,40	0,181	22,3	1
5	-	-	+	-	-	23,92	0,139	23,2	2
6	+	-	+	-	-	24,23	0,147	24,2	2
7	-	+	+	-	-	18,48	0,128	27,7	1
8	+	+	+	-	-	23,80	0,146	24,5	1
9	-	-	-	+	-	26,50	0,165	24,9	1
10	+	-	-	+	-	33,16	0,159	19,1	2
11	-	+	-	+	-	34,78	0,228	26,0	1
12	+	+	-	+	-	33,64	0,186	22,1	2
13	-	-	+	+	-	25,90	0,191	29,4	1
14	+	-	+	+	-	35,62	0,215	24,1	2
15	-	+	+	+	-	20,33	0,149	29,3	1
16	+	+	+	+	-	36,76	0,225	24,5	1
17	-	-	-	-	+	32,27	0,147	18,2	3
18	+	-	-	-	+	28,54	0,144	20,2	3
19	-	+	-	-	+	39,42	0,212	21,5	1
20	+	+	-	-	+	37,58	0,160	17,0	2
21	-	-	+	-	+	25,80	0,128	19,8	1
22	+	-	+	-	+	32,82	0,179	21,8	2
23	-	+	+	-	+	33,61	0,214	25,4	1
24	+	+	+	-	+	31,04	0,164	21,1	2
25	-	-	-	+	+	36,97	0,125	13,5	3
26	+	-	-	+	+	30,35	0,112	14,7	3
27	-	+	-	+	+	42,13	0,211	20,0	1
28	+	+	-	+	+	35,65	0,149	16,7	3
29	-	-	+	+	+	40,37	0,187	18,5	3
30	+	-	+	+	+	37,46	0,135	14,4	3
31	-	+	+	+	+	39,57	0,234	23,6	1
32	+	+	+	+	+	42,35	0,176	16,6	2

**Tab. II-7: NATURE DES VARIABLES ET RESULTATS DES 32 EXPERIENCES**  
(plan complet d'expérimentation)

Il est donc intéressant de comparer d'une part les distributions granulométriques des chaux éteintes obtenues à partir des 2 calcaires dans les mêmes conditions d'extinction (avec et sans conditionnement) (Fig II-11 et II-12) et d'autre part la distribution de pores (courbes  $dV/dD = f(D)$ ) et la contribution de chaque famille à la surface spécifique (courbes  $dA/dD = f(D)$ ). Pour les hydroxydes n° 29, 30, 31 et 32 qui présentent les meilleurs résultats en termes de surfaces spécifiques associées à des volumes poreux très différents et ce pour des conditions de préparations homogènes en ce qui concerne l'extinction (température H<sub>2</sub>O, rapport H<sub>2</sub>O/CaO, conditionnement, Fig. II-13 à II-16).

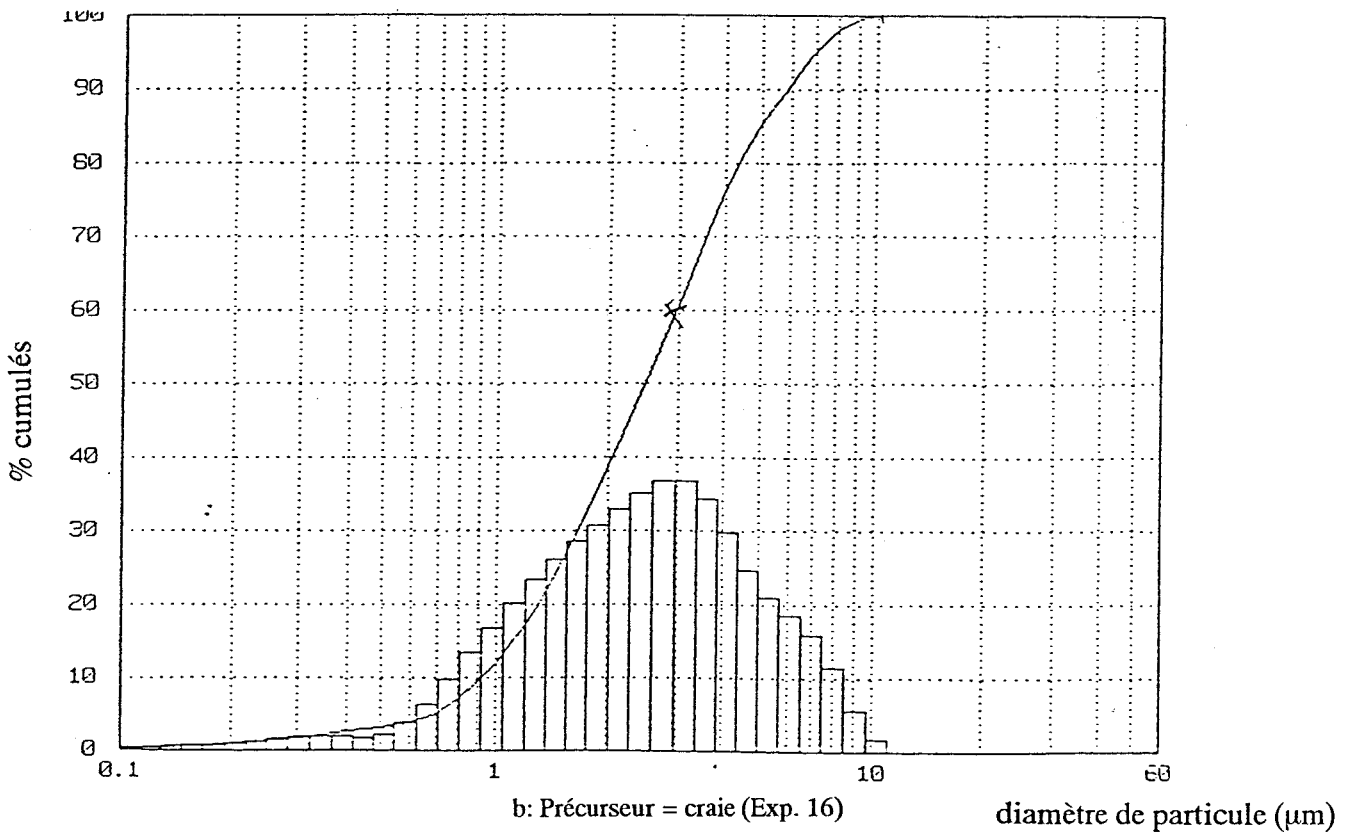
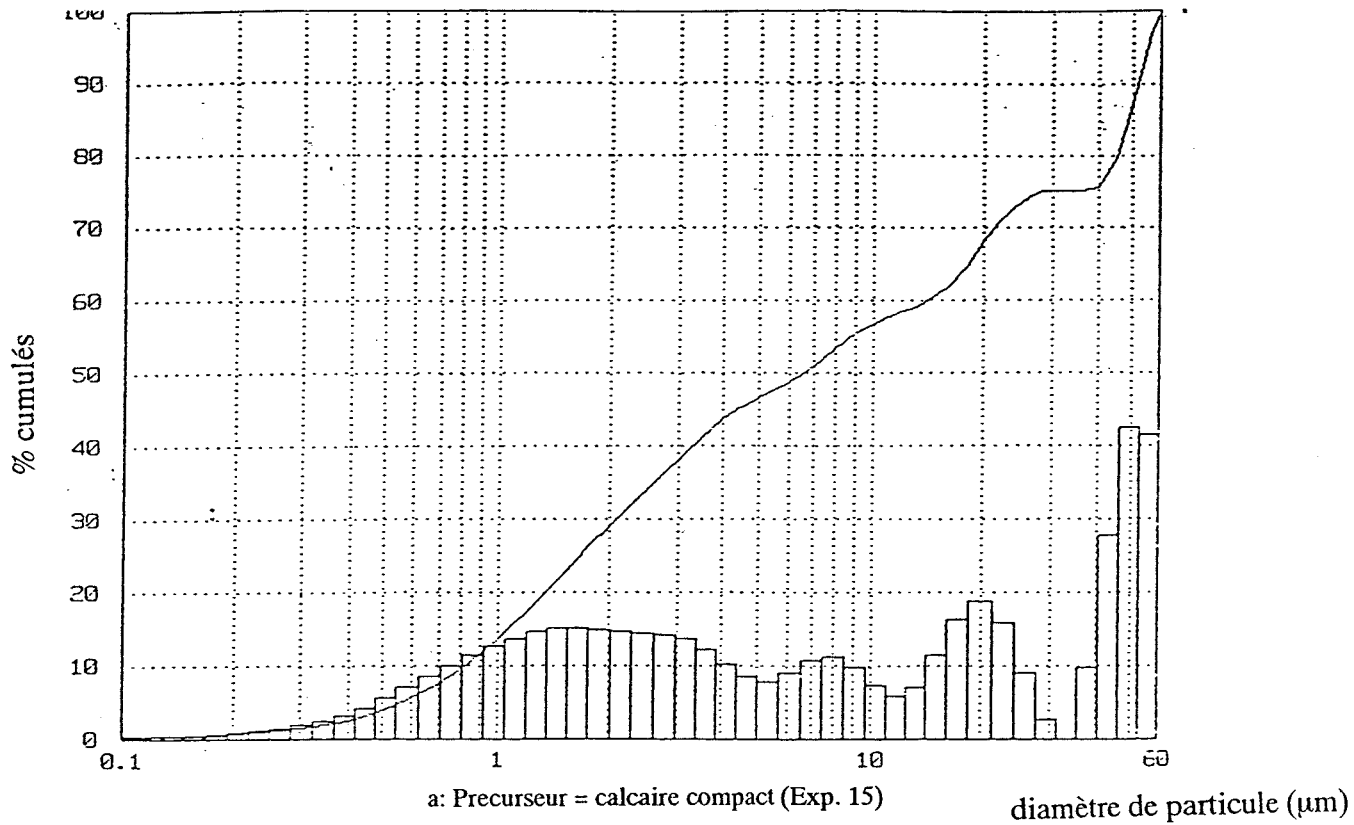
### **- Interprétation des résultats**

Les données du tableau II-7, reprises par ordre décroissant de surfaces spécifiques et de volumes poreux dans les tableaux II-8 et II-9, permettent de dégager les enseignements suivants :

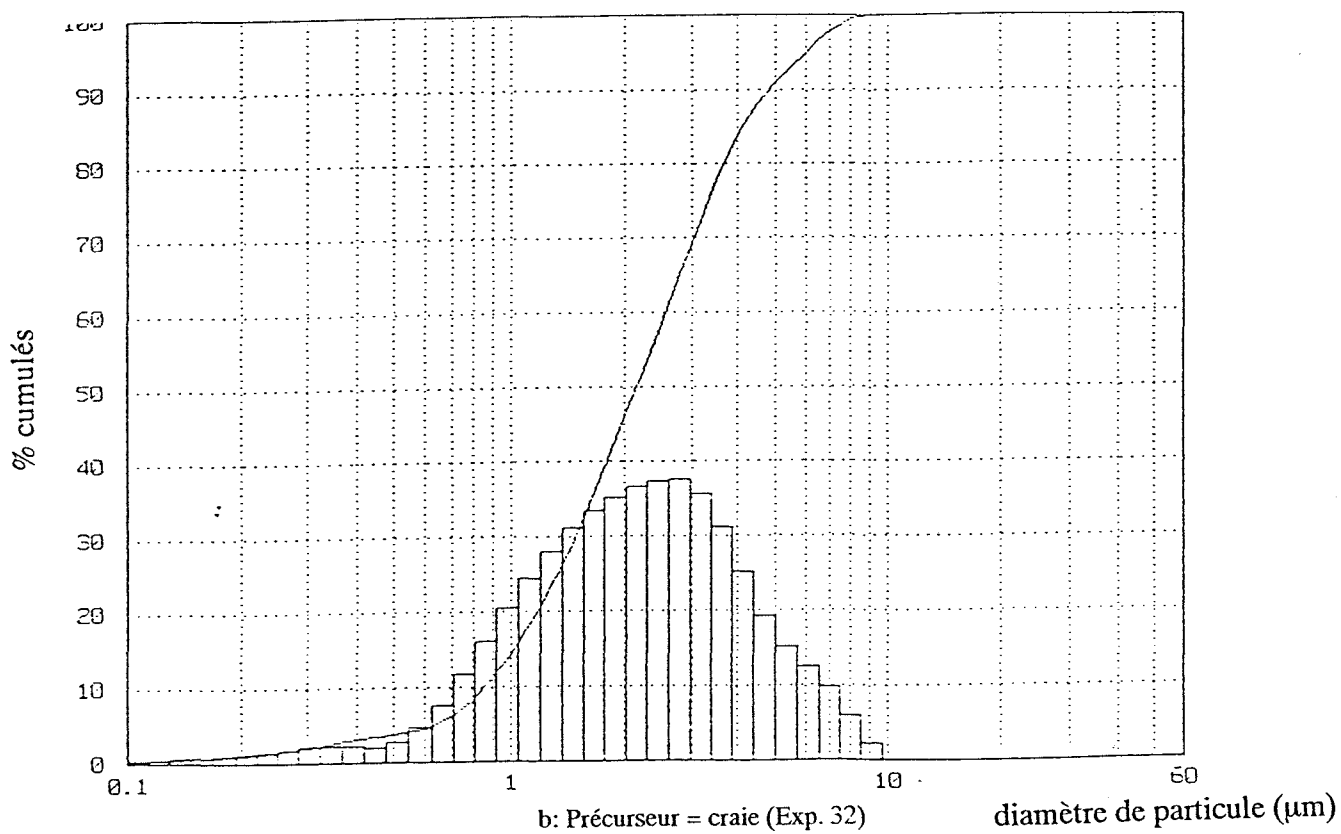
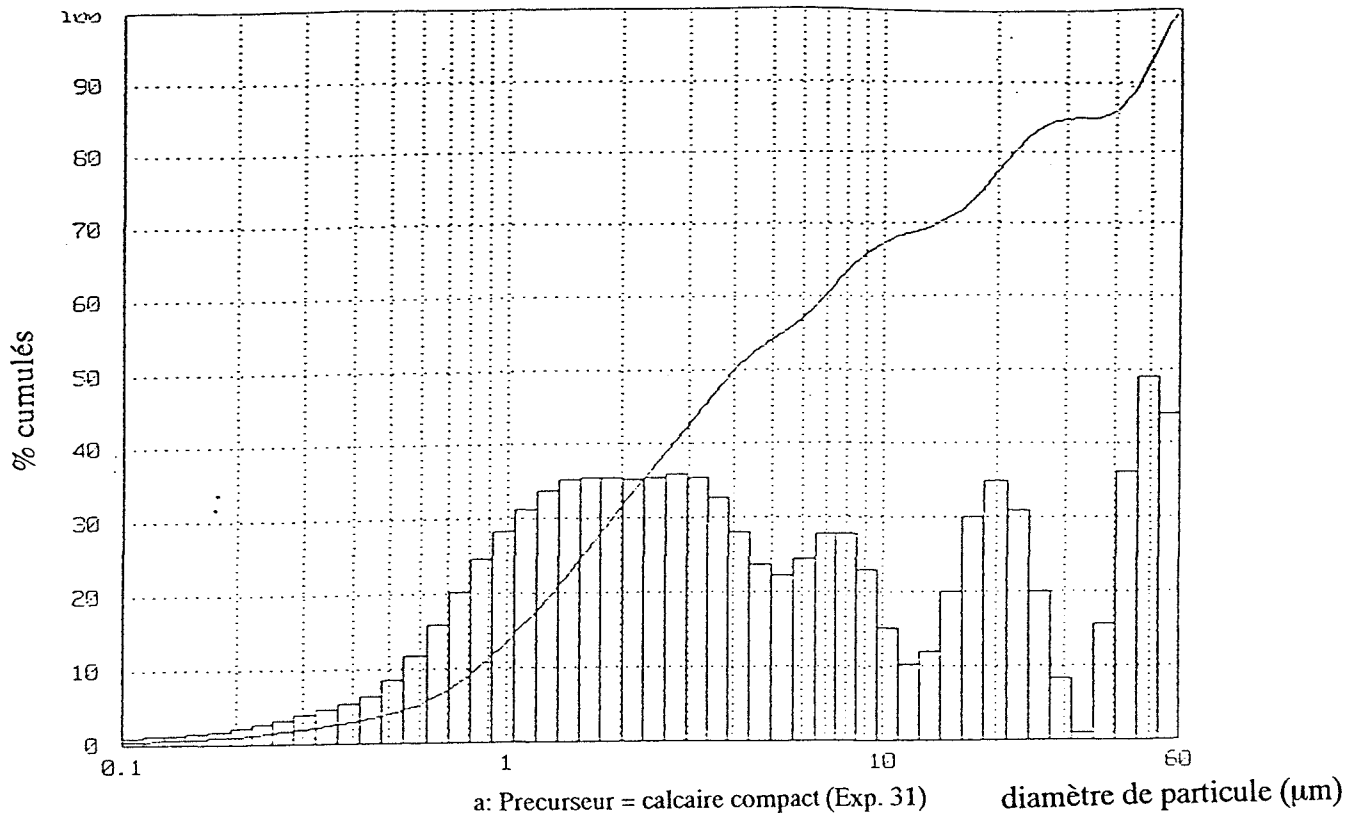
#### **-Granulométrie:**

En règle générale, comme indiqué dans les figures II-11 et II-12, les hydroxydes obtenus à partir des calcaires crayeux présentent une répartition quasi-gaussienne avec des diamètres équivalents moyens ( $d_{50}$ ) très faibles, alors que les hydroxydes dérivant des calcaires compacts présentent une distribution beaucoup plus hétérogène avec un niveau de finesse nettement moins élevé. Il est important de souligner que le broyage des calcaires de type crayeux est nettement plus aisé que celui des calcaires compacts et que les grandes finesses (100 % des particules < 10  $\mu\text{m}$  et  $d_{50} = 2$  à 3  $\mu\text{m}$ ) sont toujours obtenues à partir des types crayeux. Il est donc possible à première analyse d'affirmer que, dans la transition: calcaire  $\rightarrow$  chaux vive  $\rightarrow$  chaux éteinte, le produit final conserve l'aptitude au broyage très fin du précurseur.





**Fig.II-11 : COURBES GRANULOMETRIQUES CUMULATIVES DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**   
 T °C calc. du précurseur = 1000 °C;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = 4$ ; T °C hyd. = 80 °C; pas de surfactant



**Fig.II-12 : COURBES GRANULOMETRIQUES CUMULATIVES DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**   
 T °C calc. du précurseur = 1000 °C;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = 4$ ; T °C hyd. = 80 °C; 2% de surfactant DEG

**CONFIDENTIEL**

**CONFIDENTIEL**

**CONFIDENTIEL**

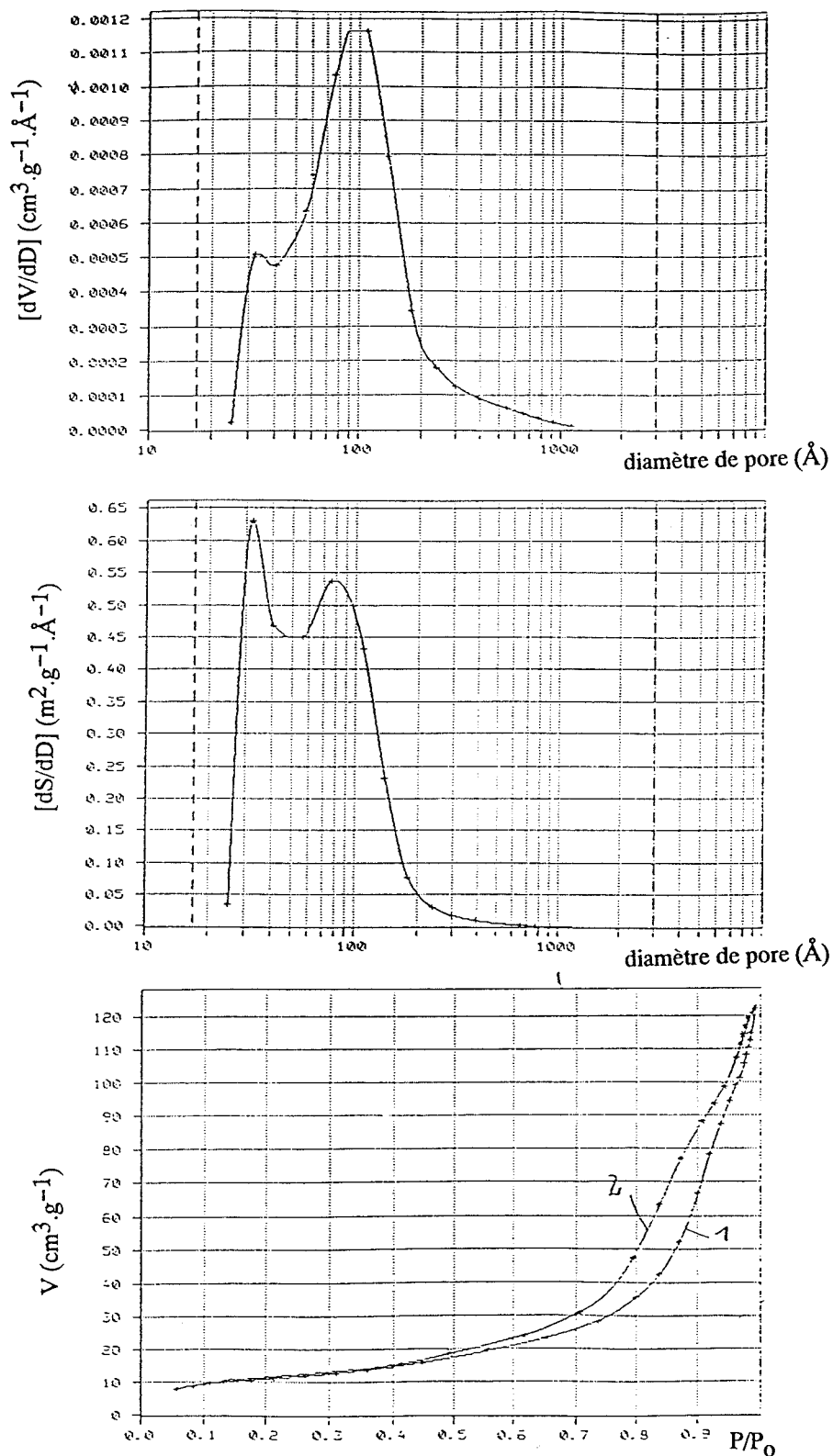


Fig.II-13 : CARACTERISTIQUES POROSIMETRIQUES (ADSORPTION-DESORPTION  $\text{N}_2$ ) DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  POUR UN PRECURSEUR "CALCAIRE COMPACT"

$T$  °C calc. du précurseur = 1250 °C;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = 4$ ;  $T$  °C hyd. = 80 °C; 2% de surfactant DEG (Exp. 29)

a: Courbe de désorption  $[dV/dD]$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ) -  $D$  ( $\text{\AA}$ )

b: Courbe de désorption  $[dS/dD]$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ) -  $D$  ( $\text{\AA}$ )

c: Courbe isotherme d'adsorption (1) - désorption (2):  $V$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) -  $P/P_0$  avec  $P$  pression mesurée et  $P_0$  pression de saturation totale

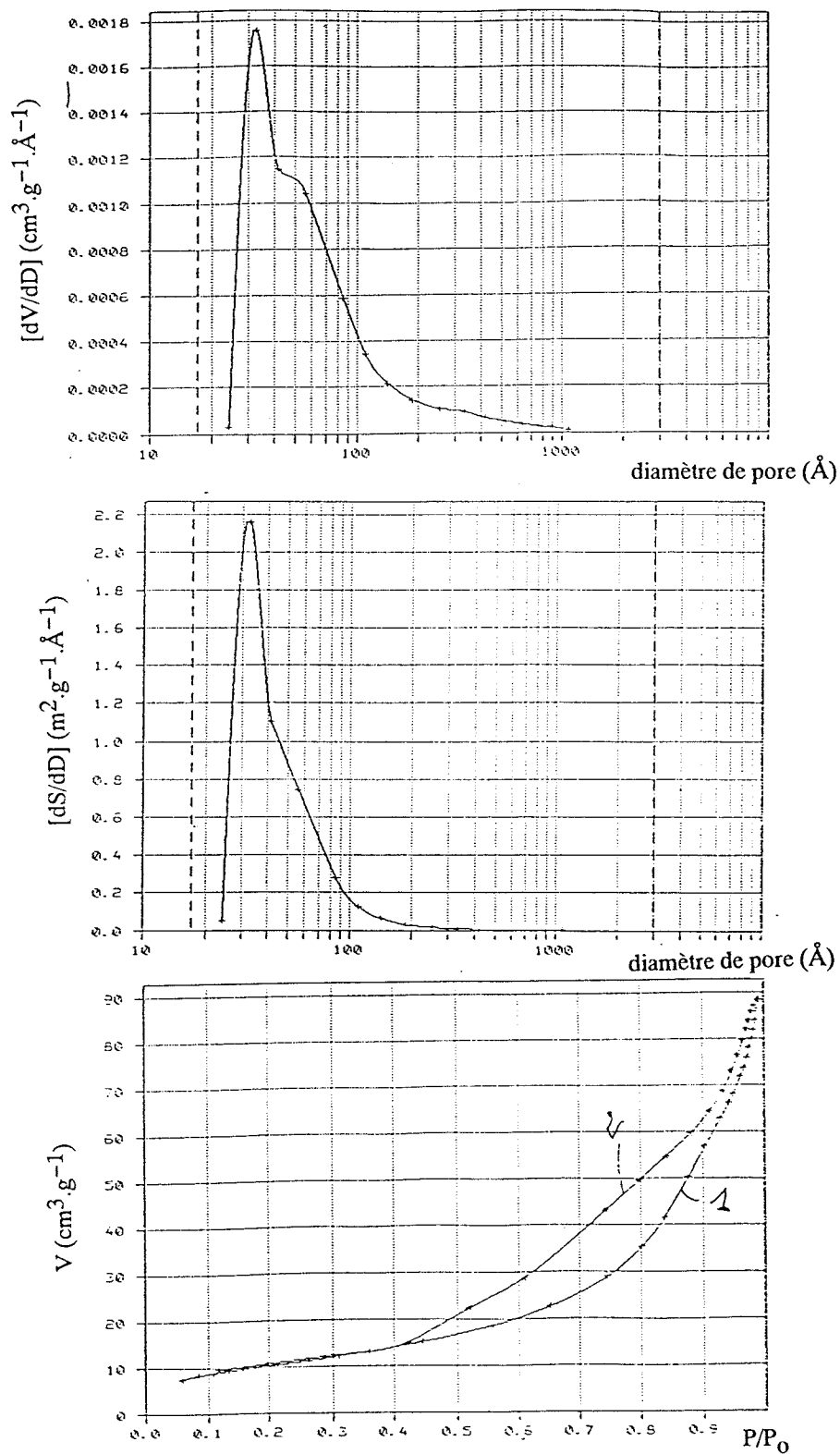
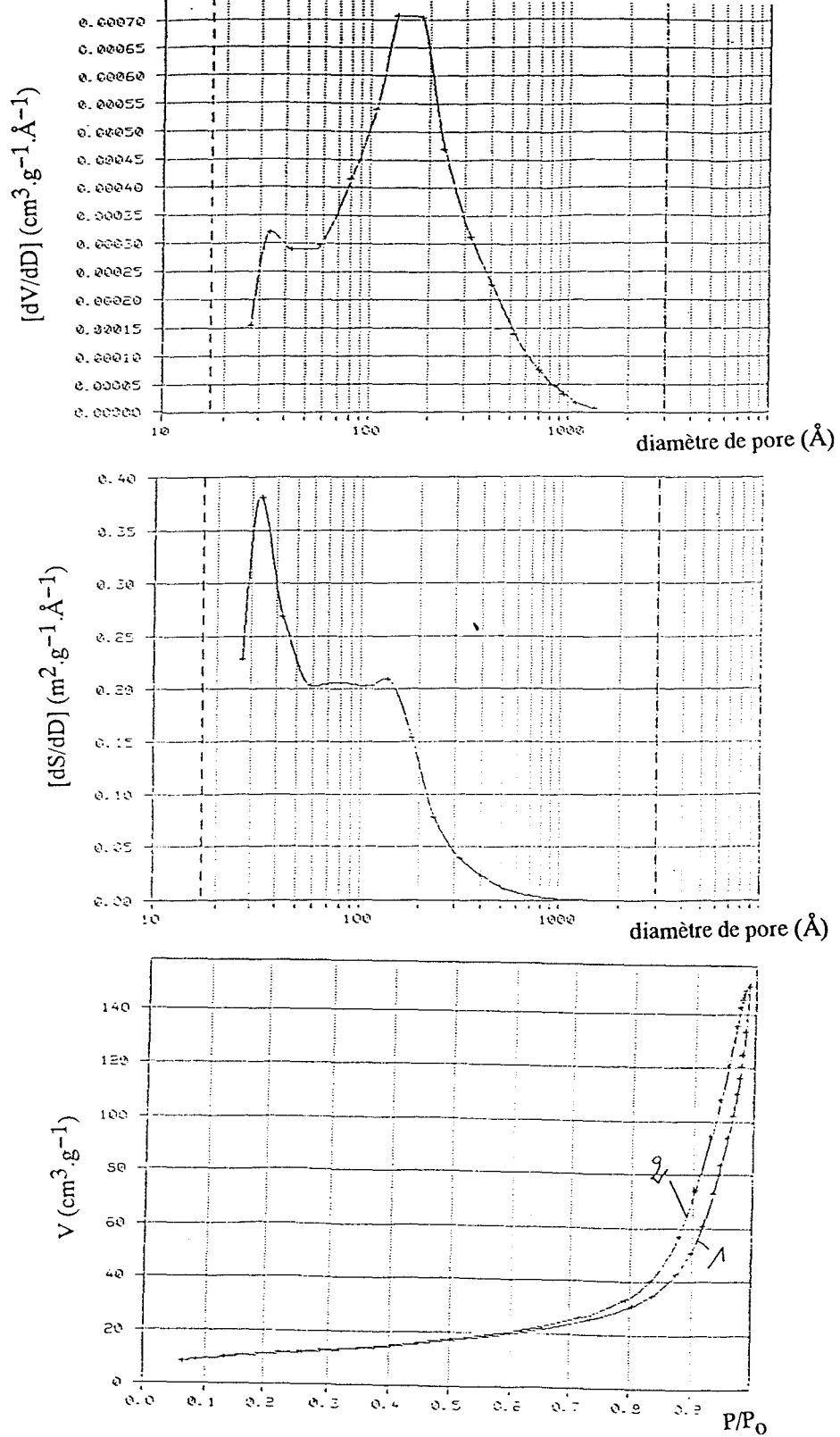


Fig.II-14 : CARACTERISTIQUES POROSIMETRIQUES (ADSORPTION-DESORPTION  $\text{N}_2$ ) DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  POUR UN PRECURSEUR "CRAIE"  
 $T$  °C calc. du précurseur = 1250 °C;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = 4$ ;  $T$  °C hyd. = 80 °C; 2% de surfactant DEG (Exp. 30)

a: Courbe de désorption  $[dV/dD] (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}) - D (\text{\AA})$

b: Courbe de désorption  $[dS/dD] (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}) - D (\text{\AA})$

c: Courbe isotherme d'adsorption (1) - désorption (2):  $V (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) - P/P_0$  avec  $P$  pression mesurée et  $P_0$  pression de saturation totale



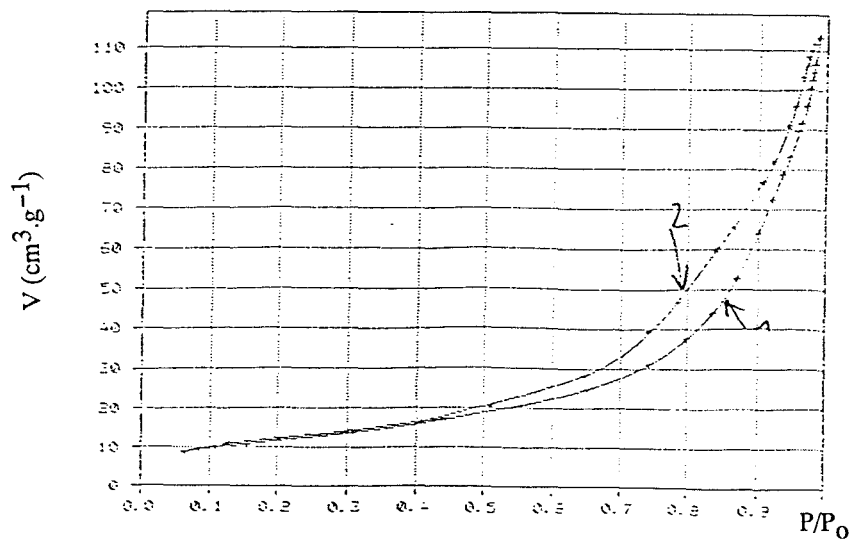
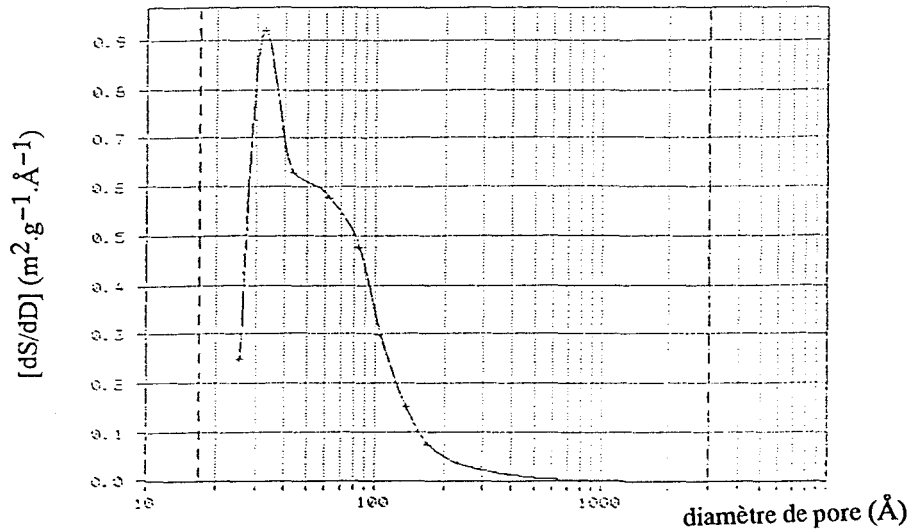
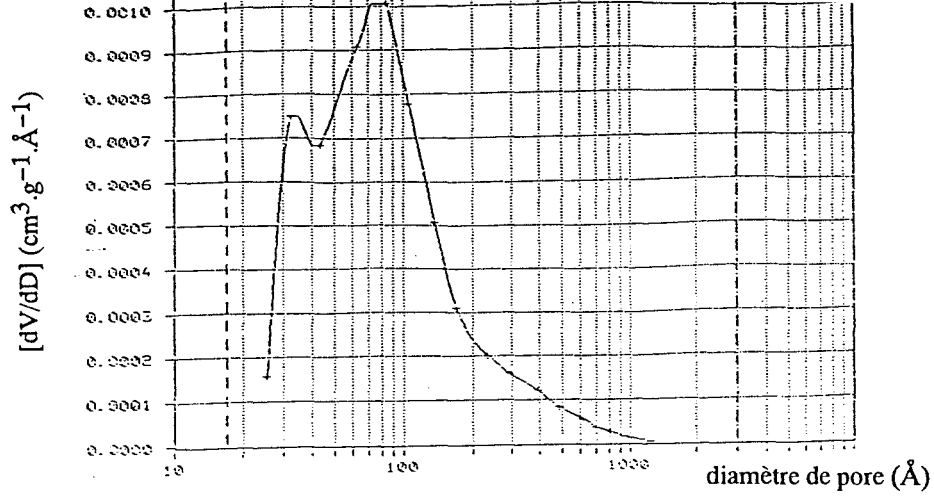
**Fig.II-15** : CARACTERISTIQUES POROSIMETRIQUES (ADSORPTION-DESORPTION  $\text{N}_2$ ) DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  POUR UN PRECURSEUR "CALCAIRE COMPACT"  
 T °C calc. du précurseur = 1000 °C;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO} = 4$ ; T °C hyd. = 80 °C; 2% de surfactant DEG (Exp. 31)

a: Courbe de désorption  $[dV/dD]$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ) - D ( $\text{\AA}$ )

b: Courbe de désorption  $[dS/dD]$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ) - D ( $\text{\AA}$ )

c: Courbe isotherme d'adsorption (1) - désorption (2): V ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) -  $P/P_0$  avec P pression mesurée et  $P_0$  pression de saturation totale





**Fig.II-16** : CARACTERISTIQUES POROSIMETRIQUES (ADSORPTION-DESORPTION  $N_2$ ) DE  $Ca(OH)_2$  POUR UN PRECURSEUR "CRAIE"

$T$  °C calc. du précurseur = 1000 °C;  $H_2O/CaO$  = 4;  $T$  °C hyd. = 80 °C; 2% de surfactant DEG (Exp. 32)

a: Courbe de désorption  $[dV/dD]$  ( $cm^3.g^{-1}.Å^{-1}$ ) -  $D$  (Å)

b: Courbe de désorption  $[dS/dD]$  ( $m^2.g^{-1}.Å^{-1}$ ) -  $D$  (Å)

c: Courbe isotherme d'adsorption (1) - désorption (2):  $V$  ( $cm^3.g^{-1}$ ) -  $P/P_0$  avec  $P$  pression mesurée et  $P_0$  pression de saturation totale

Les chaux éteintes dérivant d'un calcaire compact indiquent (30 et 31) une dispersion des pores plus faible avec une famille majeure centrée sur des pores de dimensions supérieures à celles rencontrées dans le type "calcaire crayeux" où une grande partie de la surface est due à des pores très inférieurs à 10 nm.

-Courbes d'hystérésis – Forme des pores:

Les chaux éteintes ici étudiées correspondent à des composés de type mésoporeux (domaine des mésopores 2 nm à 50 nm) dont les isothermes d'adsorption – désorption présentent une boucle d'hystérésis caractéristique d'un phénomène de condensation capillaire. Ces hystérésis qui correspondent à des isothermes de type IV [19] peuvent avoir plusieurs formes. La classification aujourd'hui admise se réduit à 3 cas (Fig. II-17). Il s'agit d'une simplification de celle de DE BOER [20] qui indiquait 5 formes différentes possibles.

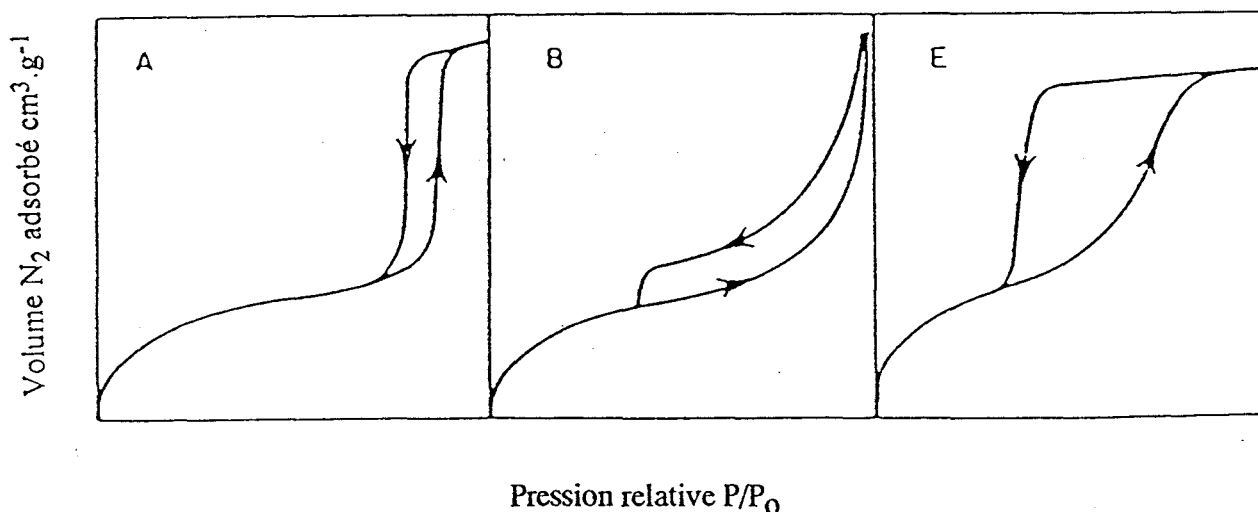
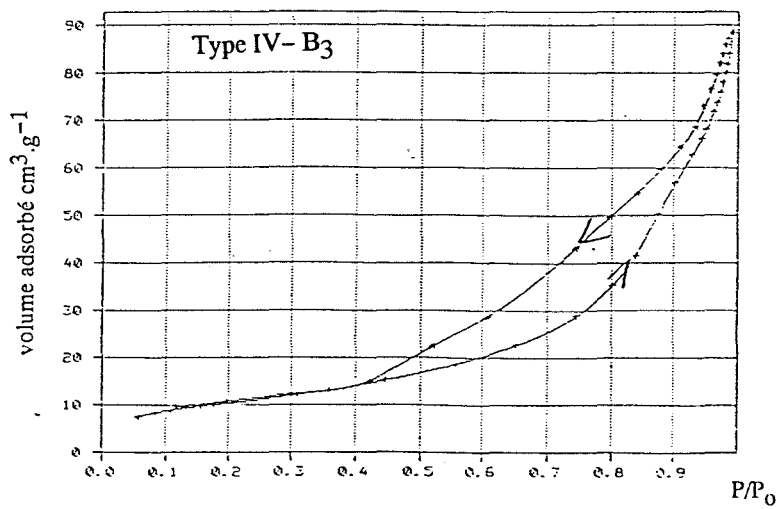
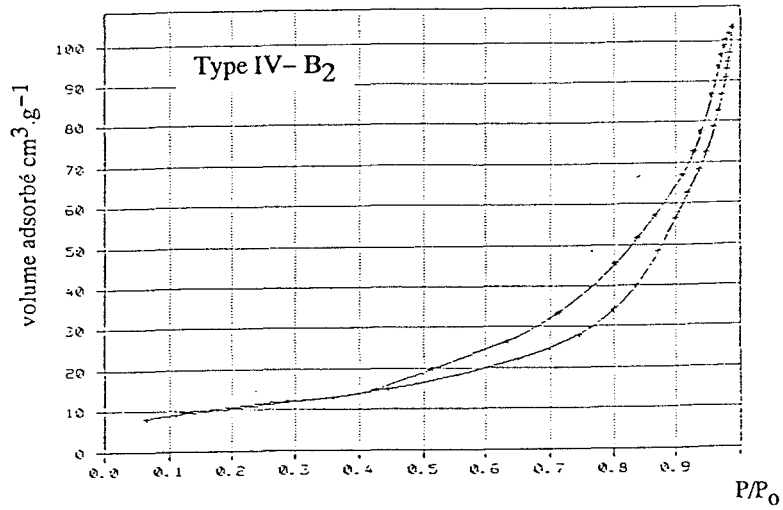
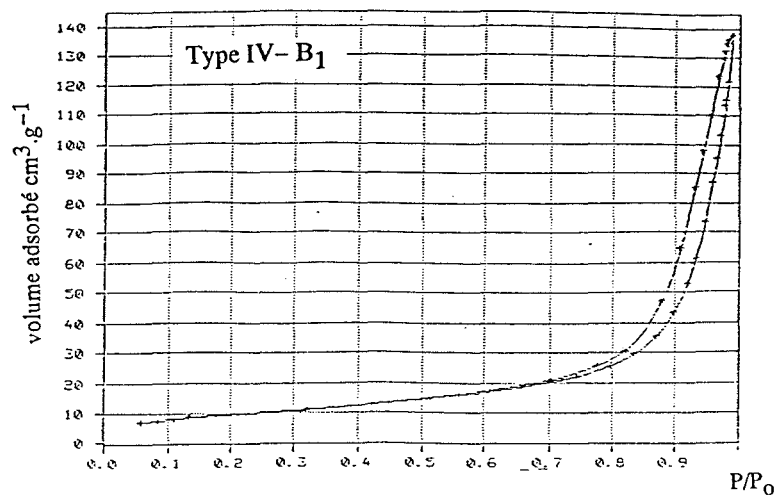


Fig. II-17 : FORMES D'HYSTERESIS DES ISOTHERMES DE TYPE IV, d'après DE BOER [20]

Les 32 échantillons étudiés montrent essentiellement des courbes d'hystérésis très voisines de la forme B, avec cependant 3 cas de figures différents que nous avons classés en sous-groupes (Fig. II-18). Selon DE BOER [20], l'hystérésis de type B est caractéristique des pores ouverts en forme de fentes à parois parallèles (Fig. II-19).



**Fig.II-18** : LES 3 SOUS-GROUPES OBSERVES D'HYSTERESIS DES ISOTHERMES TYPE IV-CAS B (Fig. 17) POUR  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Type IV- B<sub>1</sub>: 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 13, 15, 16;

Type IV- B<sub>2</sub>: 5, 6, 10, 12;

Type IV- B<sub>3</sub>: 17, 18, 25, 26, 29, 30.

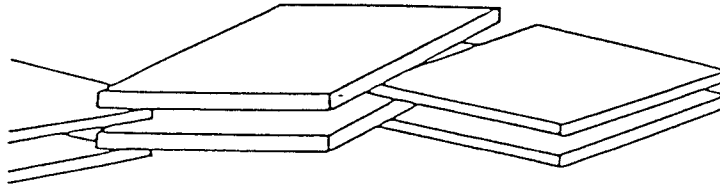


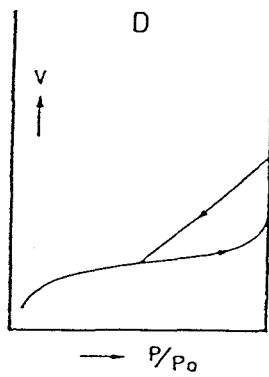
Fig. II-19: PORES EN FORME DE FENTES PARALLELES, d'après DE BOER [20]

### - Cas particulier du type B<sub>3</sub>

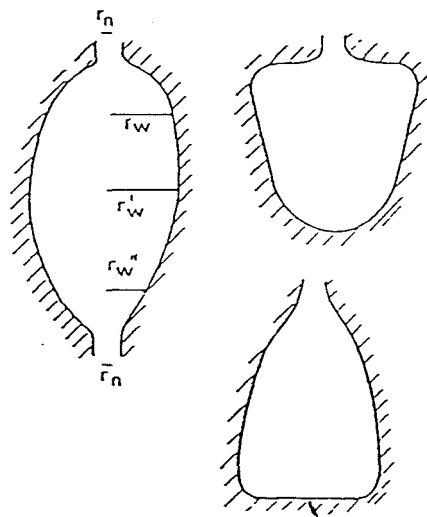
Le décalage à la désorption et la forme de la courbe rencontrés dans le type B<sub>3</sub> indique vraisemblablement une forme de pores différente avec un rétrécissement au niveau de l'ouverture. Dans l'ancienne classification de DE BOER [20] qui, rappelons-le, fait intervenir 5 types d'hystérésis, le type D (Fig II-20 (1)) caractériserait la présence de pores en forme de bouteille à encre (Fig II-20 (2)) et de fentes non parallèles (Fig II-20 (3)) qui se répartissent de manière très hétérogène dans des composés comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu par déshydratation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. Nous pouvons donc penser que la forme B<sub>3</sub> indique dans le cas étudié la présence de tels pores, associés à d'autres de formes plus classiques (fentes parallèles). L'examen du tableau II-7 qui reprend l'ensemble des expériences du plan factoriel montre que le phénomène est observé essentiellement pour des chaux préparées à 1250°C et hydratée en présence de DEG.

#### II.3.4 Conclusions après le plan d'expérimentation principal

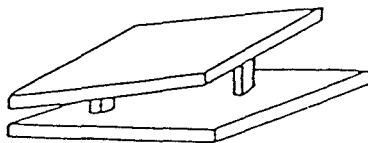
Si l'on prend comme hypothèse que la réactivité d'une chaux éteinte vis à vis du SO<sub>2</sub> est liée à sa surface spécifique et à son volume poreux; si par ailleurs on élimine les formes de pores qui correspondent au type B<sub>3</sub> synonyme vraisemblablement d'obstacle à la diffusion du gaz réactant, les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de la chaux éteinte (P.E.P. 31)(\*).



(1)



(2)



(3)

Fig. II-20 : ANCIENNE CLASSIFICATION DE DE BOER, HYSTERESIS DE TYPE D ET FORMES DE PORES

**CONFIDENTIEL**

**CONFIDENTIEL**

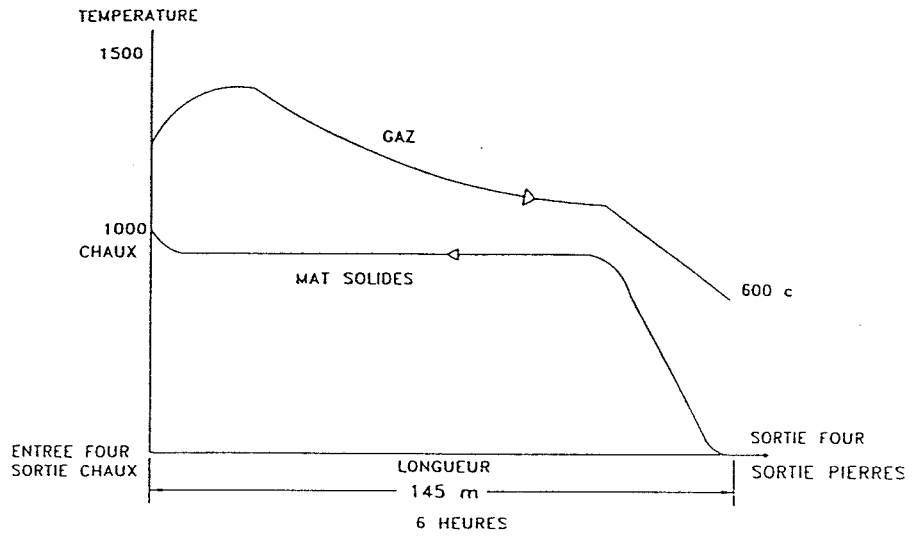
	Surface sp. en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$V_p$ en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	$\bar{d}_p$ en $\text{\AA}$
Calcination 1000°C	39,57	0,234	236
Calcination 900°C	51,72	0,307	237

**Tab. II-11 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION DU CALCAIRE SUR LA SURFACE SPECIFIQUE ET LE VOLUME POREUX**

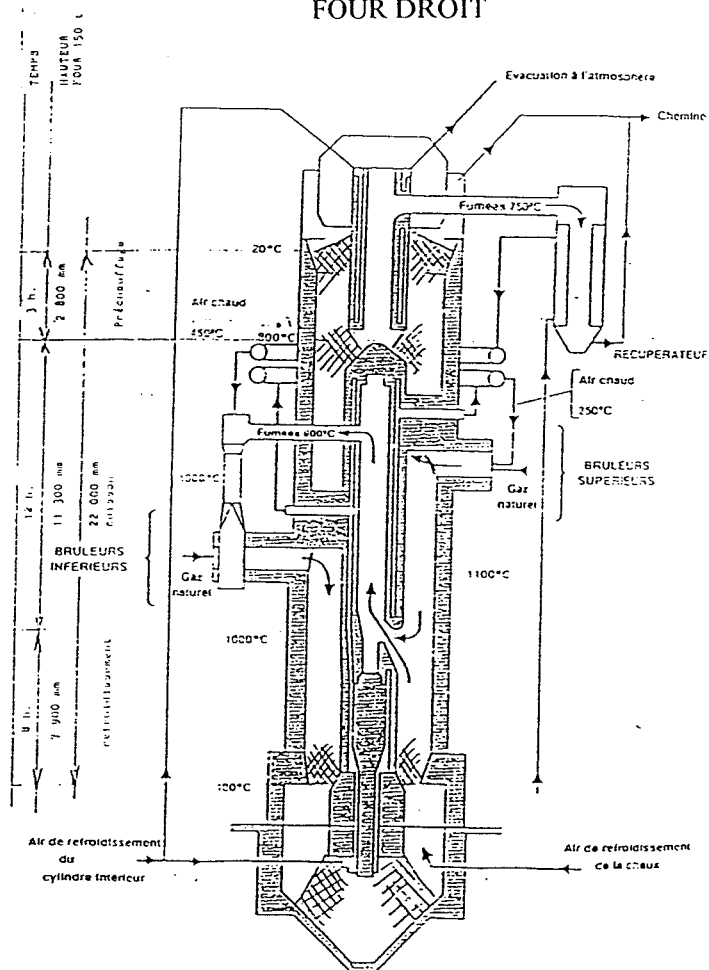
L'industrie comme vu précédemment (Fig. II-3) utilise essentiellement deux types de four: les fours droits à cycles alternés (type MAERZ) ou de type annulaire et les fours rotatifs avec préchauffage et refroidisseurs à grille. La figure II-21 qui reprend des données observées sur site industriel (document interne Société LHOIST) indique les profils de températures à l'intérieur du four et les temps de calcination d'un calcaire de type "compact". Il apparaît nettement que seuls les fours rotatifs seraient à même d'assurer une calcination à basse température (900°C) mais cependant à des vitesses de calcination peu compatibles avec une production industrielle. En conclusion, l'obtention dans les conditions définies plus haut (Exp. 31 + X<sub>3</sub> = 900°C) d'une chaux éteinte à surface spécifique et volume poreux élevé est très dépendante de la température de préparation de la chaux vive. La calcination à basse température ne peut être réalisée selon le mode de traitement actuel (four droit, four rotatif). Elle doit mettre en oeuvre des techniques du type lit fluidisé où la qualité des échanges thermiques permet une cinétique de décomposition élevée du calcaire même à des températures de l'ordre de 900°C.



## FOUR ROTATIF



## FOUR DROIT



**Fig.II-21 : PROFILS DE TEMPERATURE DES FOURS DROIT ET ROTATIF**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **DRAGERT**; Dissert Berlin; 1924.
- [2] **ROTH**; Z. Elektrochimie; **34**; 1928; 185.
- [3] **STEOPOE A.**; Zement Kalk Gips; **19**; 2; 1966; 5. 77–81.
- [4] **WERNER B. et SCHIEGEL E.**; Fortschun H.; A563; 37; 1976.
- [5] **REJNA**; Atti. Acad. Lincei.; 6; 5; 1927; 1008.
- [6] **JOYE et DEMONT**; J. Chim. Phys.; **26**; 1929; 317.
- [7] **MOODY et LEVSON**; J. Chem. Soc.; **93**; 1908; 1767.
- [8] **FOLK**; "Practical petrographic classification of limestones"; Bull. Am. Assoc. of Petroleum Geologist; **43**; 1959; 1–38.
- [9] **BARES J. et CERNY C.**; Recueil de problèmes chimie physique, ED. Genthier Villars; Paris; 1966.
- [10] **JOHNSTON et MITCHELL**; J. Am. Soc.; **123**; 1923; 1055.
- [11] **AZBE V. J.**; Symposium on lime; 1939;15.
- [12] **AZBE V. J.**; Rok prod.; sept.; 1944; 68.
- [13] **MURRAY J. A. et All**; J. Am. Ceram. Soc.; **37**; 7; 1954; 323–328.
- [14] **HEDIN R.**; "Investigation of the lime burning processes"; Swed. Cem. Cone. Res. Inst. Bull.; 1960; 32.
- [15] **SHAPOREV V. P. et KHITROVA N.**; Zhurnal Prikladnoi Khimi; **62**; 6; 1989; 1269–1273.
- [16] **DUMONT Ph. et GOFFIN R.**; Lhoist rech. developpement SA (Belgique); Brevet US 90616 784; 21 Novembre 1990.
- [17] **HENNEKE H. P. et KOENIG W.**; Zement Kalk Gips; ED. B; **39**; 5; 1988; 215–218.

- [18] **GOUPY J.**; "La méthode des plans d'expériences"; DUNOD; 1988.
- [19] **GREGG S. J. et SING K.W.**; "Adsorption, surface area and porosity"; 2<sup>ème</sup> édition; ED. Acad. Press; Paris; 1982; 11.
- [20] **DE BOER J. H.**; "The structure and properties of porous materials"; ED. Everett et Stone; Butterworth, London; 1958; 195.

## CHAPITRE III

Etude de la corrélation entre la structure poreuse des chaux  
éteintes et leurs réactivités

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer la réactivité vis-à-vis du  $\text{SO}_2$  des trente deux chaux éteintes de caractéristiques poreuses différentes. Ceci implique la définition d'un réacteur de laboratoire et de son régime d'écoulement, afin de mesurer de manière significative et reproductible le taux de conversion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

L'étude est effectuée sur le système modèle  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$  et une méthode graphique de mesure de la réactivité des chaux éteintes, exprimée sous la forme de la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur, est proposée.

Nous avons ensuite tenté une corrélation entre un modèle de structure poreuse et le taux de conversion des chaux éteintes, c'est-à-dire leur pouvoir de désulfuration. Le modèle de colmatage des pores a été validé et nous avons pu mettre en évidence le rôle fondamental du volume poreux lié à un diamètre de pore important sur la performance de la chaux éteinte.

### III.1 LE SYSTEME MODELE Ca(OH)<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – N<sub>2</sub>

La réactivité des chaux éteintes vis à vis du SO<sub>2</sub> a été mesurée dans le système modèle Ca(OH)<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – N<sub>2</sub>.

#### III.1.1 Choix du réacteur et montage expérimental

En dehors d'une bonne reproductibilité des valeurs du taux de conversion de Ca(OH)<sub>2</sub> en fonction du temps le réacteur laboratoire doit répondre à deux exigences industrielles :

- un taux de conversion de Ca(OH)<sub>2</sub> supérieur à 30%,
- un domaine de température compris entre 300 et 350°C.

Les types de réacteurs examinés sont dans l'ordre : un réacteur à panier tournant, un réacteur agité à lit non poreux et un réacteur à lit fixe poreux.

Pour cette étude comparative, le débit gazeux a été fixé arbitrairement à 470 cm<sup>3</sup>.mn<sup>-1</sup> et la chaux éteinte choisie [P.E.P.7] à une surface spécifique S<sub>p</sub> = 18,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poreux V<sub>p</sub> = 0,128 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les autres conditions opératoires sont les suivantes :

- concentration volumique de SO<sub>2</sub>, en mole SO<sub>2</sub>/mole gaz : C<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1500.10<sup>-6</sup>
- masse de Ca(OH)<sub>2</sub> : m = 285.10<sup>-3</sup>g
- température : T = 300°C

Le temps de réaction théorique (rendement 100 %) est de 120 mn, les performances des divers modèles de réacteurs sont évaluées à 60 mn et elles sont exprimées sous la forme du taux de conversion de Ca(OH)<sub>2</sub> : τ<sub>60</sub>.

### **– Le réacteur à panier tournant**

Ce type de réacteur est très utilisé pour mesurer l'activité des catalyseurs. Il consiste en un cylindre tournant dont les parois sont constituées par un mince treillis en acier réfractaire, le gaz réactif est amené à la base du réacteur.

La vitesse de rotation variable de la charge permet de s'affranchir du phénomène de diffusion gazeuse, qui peut-être prépondérant dans les réacteurs à lit fixe, où la charge absorbante est en contact avec le gaz réactif. Le taux de conversion dépend dans ce cas de la vitesse de passage du gaz, qui varie constamment à cause des fissures et des chemins préférentiels de tous ordres dans la charge, de ce fait les mesures ne sont pas reproductibles.

Les performances ont été mesurées à 500, 1000 et 1500 tours.mn<sup>-1</sup>. Les résultats, rassemblés dans les tableaux III-1 et III-2, montrent que les réponses (en taux de conversion  $\tau_{60}$ ) ne sont pas reproductibles quelle que soit la vitesse de rotation.

Ces mauvais résultats sont vraisemblablement dus à l'influence de la plasticité de la chaux éteinte. Plus la vitesse de rotation est élevée, plus la chaux éteinte provoque le colmatage des parois du panier et introduit une perte de charge importante qui perturbe la diffusion du gaz. Le gaz réactif finit par emprunter préférentiellement le circuit extérieur du corps du réacteur et n'est plus pratiquement en contact avec la charge active.

Expérimentation	Taux de conversion de $\text{Ca(OH)}_2$ à 60 mn $\tau_{60}$
1	7,2
2	3,4
3	8,7
4	9,1

**Tab.III-1: REACTEUR A PANIER TOURNANT (500 tours.mn<sup>-1</sup>)**

Vitesse de rotation (en tours.mn <sup>-1</sup> )	Taux de conversion de $\text{Ca(OH)}_2$ à 60 mn $\tau_{60}$
500	7,1*
1000	5,2*
1500	3,1*

**Tab.III-2: REACTEUR A PANIER TOURNANT : INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION**

\*: valeur moyenne sur quatre expérimentations

### - Le réacteur agité à lit non poreux

Le réacteur est fixe, la mise en mouvement de la charge est assurée pour un agitateur à pales inversées de vitesse variable. En raison de contraintes mécaniques, les vitesses d'agitation étudiées sont plus lentes (100, 300 et 700 tours.mn<sup>-1</sup>).

Ce type de réacteur apporte de meilleures réponses (Tab. III-3 et III-4), mais le problème de la plasticité de la chaux éteinte demeure. On observe en fin d'expérimentation, une masse importante de solide collé sur les parois.



Expérimentation	Taux de conversion de $\text{Ca(OH)}_2$ à 60 mn $\tau_{60}$
1	10,2
2	8,8
3	8,4
4	11,4

**Tab.III-3: REACTEUR AGITE A LIT POREUX (300 tours.mn<sup>-1</sup>)**

Vitesse d'agitation (en tours.mn <sup>-1</sup> )	Taux de conversion de $\text{Ca(OH)}_2$ à 60 mn $\tau_{60}$
100	7,6*
300	9,2*
700	5,8*

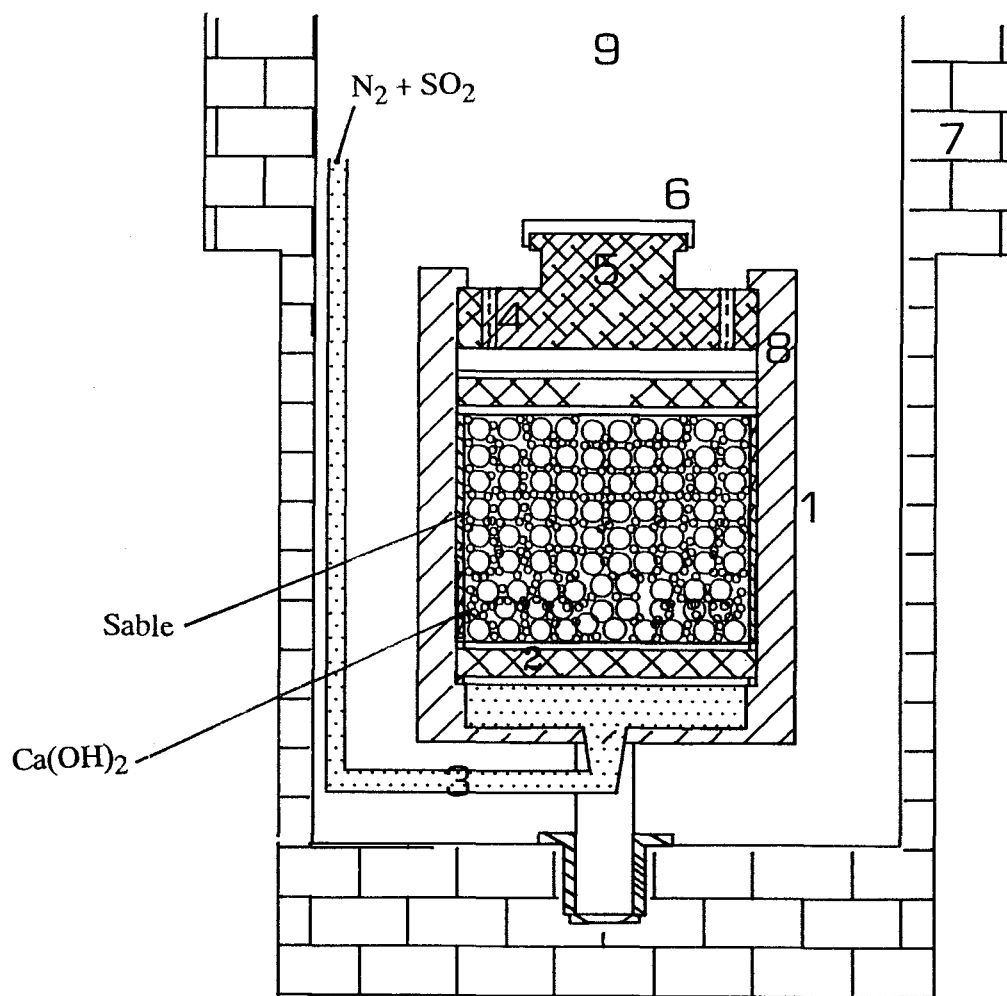
**Tab.III-4: REACTEUR AGITE A LIT POREUX : INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION**

\*: valeur moyenne sur quatre expérimentations

### **- Le réacteur à lit fixe poreux**

Ce réacteur de forme cylindrique est représenté sur la figure III-1.

Le média poreux est constitué par du sable calibré et préalablement traité par une solution diluée de HCl afin d'éliminer les traces de composés susceptibles de réagir avec  $\text{SO}_2$  (calcaire, argiles ...). La masse de sable utilisée est de 30 g pour 285 mg de  $\text{Ca(OH)}_2$ .



- 1: Bague d'entretoise
- 2: Tamis métallique
- 3: Arrivée des gaz
- 4: Sortie des gaz
- 5: Laine de verre
- 6: Presse étoupe
- 7: Four
- 8: Corps reacteur

Fig.III-1: REACTEUR A LIT FIXE POREUX

Les réponses (Tab. III-5) sont ici suffisamment élevées (en taux de conversion  $\tau_{60}$ ) et reproductibles pour que ce type de réacteur soit adopté.

Expérimentation	Taux de conversion de $\text{Ca(OH)}_2$ à 60 mn $\tau_{60}$
1	31,2
2	29,5
3	32,7
4	30,8
5	32,3

**Tab.III-5: REACTEUR A LIT FIXE POREUX**

Le montage expérimental pour l'étude du système modèle  $\text{Ca(OH)}_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  est représenté sur la figure III-2. Il est comparable à celui utilisé par JORGENSEN, CHANG et BRNA [1] pour l'évaluation, dans la désulfuration par voie sèche, des absorbants ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) dopés par divers additifs. Il se compose d'un circuit gazeux comportant des dispositifs de réglage et de mélange des divers gaz et d'un système d'humidification, uniquement sur le circuit de gaz inerte. Le réacteur à lit fixe poreux est placé à l'intérieur d'un four électrique programmable en température et en vitesse de chauffe.

Un système de mesure en continu par absorption I.R. permet le suivi de la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur. Un circuit extérieur permet le calibrage de l'appareil de mesure avec un gaz  $\text{N}_2 - \text{SO}_2$  étalon (concentration volumique de  $\text{SO}_2$  dans  $\text{N}_2 = 2300.10^{-6}$ ).

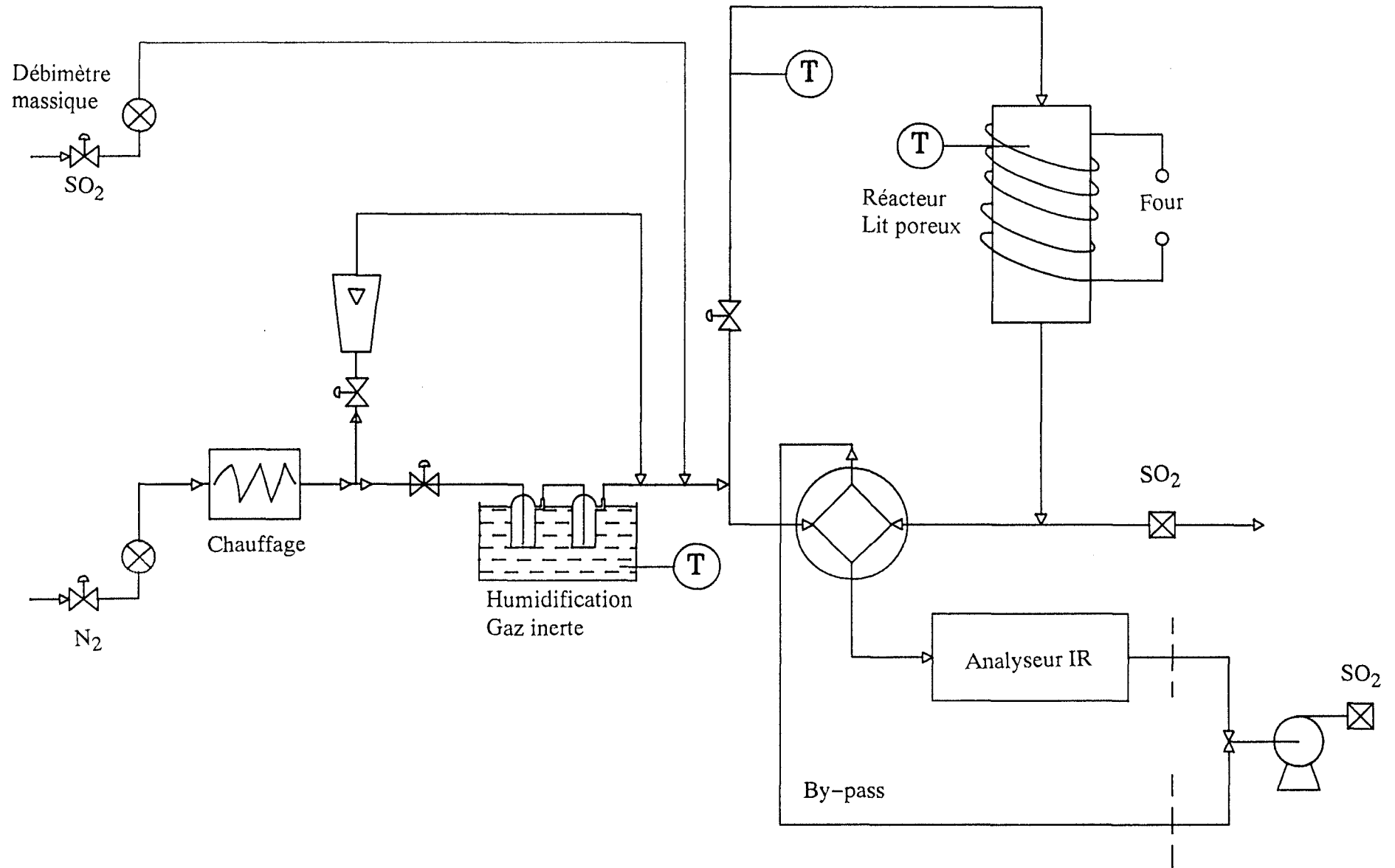


Fig.III-2: MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LETUDE DU SYSTEME  $\text{Ca(OH)}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$

Les conditions expérimentales ont été définies en fonction des contraintes industrielles : concentrations volumiques en  $\text{SO}_2$  de  $1500 \cdot 10^{-6}$  et en  $\text{H}_2\text{O}$  de  $5 \cdot 10^{-2}$ , similaires à celles rencontrées sur site. En raison notamment des capacités maximales des débitmètres massiques, le débit gazeux est fixé à  $2,352 \text{ l.mn}^{-1}$ , soit une vitesse du gaz de l'ordre de  $8,1 \text{ cm.s}^{-1}$ .

Le temps de réaction théorique (rendement 100 %) étant de 30 mn, nous avons opté pour une durée d'étude de 60 mn.

### III.1.2 Détermination du régime d'écoulement gazeux dans les conditions expérimentales

Le nombre de PECLET  $U.L/D$ , caractéristique de l'écoulement gazeux dans le réacteur, est calculé suivant la méthode de LEVENSPIEL [2] à partir des nombres de Reynolds ( $Re$ ) et de Schmidt ( $Sc$ ).

Rappel des données :

- porosité du lit de sable:  $\varepsilon = 0,40$
- diamètre équivalent du grain de sable:  $d_p = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$
- vitesse de gaz:  $U = 8,1 \text{ cm. s}^{-1}$
- température:  $T = 573 \text{ K}$
- densité  $\text{N}_2$  à 573 K:  $\rho = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$

La viscosité  $\mu_T$  de  $N_2$  à 573 K est calculée par l'équation de SUTHERLAND [3] :

$$\mu_T = \mu_{T_0} \sqrt{T/T_0 \times (1 + (C_s/T_0)) / (1 + (C_s/T))} \quad (1)$$

avec:  $C_s = \text{constante} = 110,6$  à 573 K

$$T_0 = 273K \quad \mu_{T_0} = 16,7 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}, \text{ d'où } \mu_{573} = 29 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$Re = (dp.U\rho) / \mu_T = (2 \cdot 10^{-2} \times 8,1 \times 0,6 \cdot 10^{-3}) / 29 \cdot 10^{-5} = 0,35 \quad (2)$$

$$Sc = \mu_T / \rho \cdot D_{SO_2/N_2} = 29 \cdot 10^{-5} / (0,6 \cdot 10^{-3} \times 0,45) = 1,1 \quad (3)$$

$D_{SO_2/N_2}$  le coefficient de diffusion moléculaire de  $SO_2$  dans  $N_2$  est calculé par la loi de GILLILAND [4].

$$D_{A/B} = 0,0043 \times (T^{3/2}) / (P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2) \times \sqrt{(1/M_A) + (1/M_B)} \quad (4)$$

avec:  $T$  = température absolue en K,  
 $P$  = pression totale en atmosphère  
 $V_A, V_B$  = volume molaire de A et B,  
 $M_A, M_B$  = masses molaires de A et B

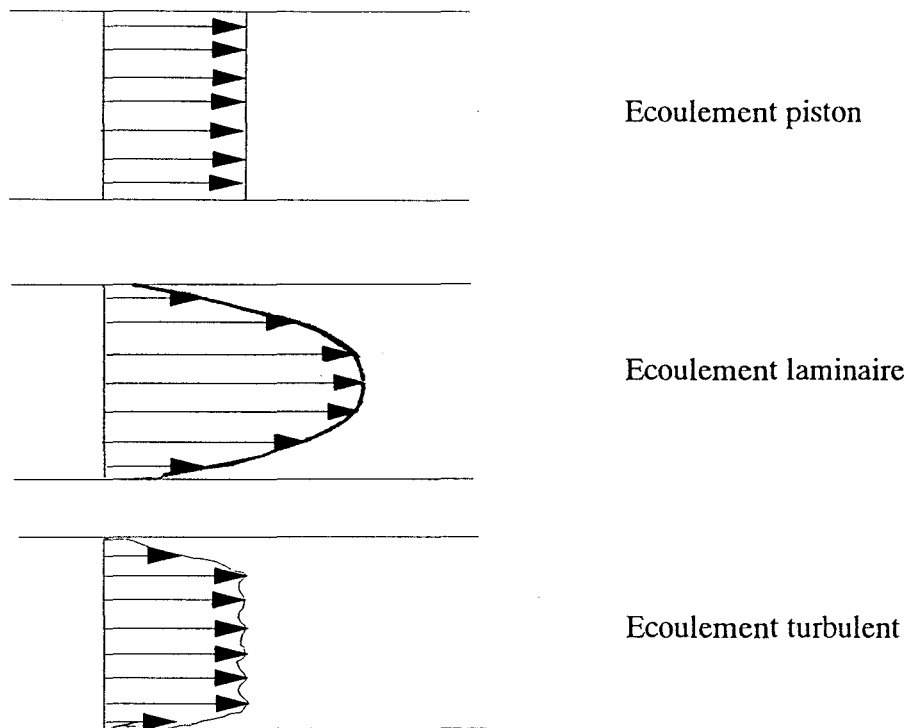
La valeur de  $D_{SO_2/N_2} = 0,45 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

A partir des abaques de LEVENSPIEL, pour un réacteur à lit fixe de porosité  $\varepsilon = 0,40$  et avec les valeurs calculées précédemment on obtient un coefficient de dispersion  $D$  de l'ordre de 0,132. Le nombre de dispersion peut donc être calculé :

$$D/U.L = 0,132 / (8,1 \times 2,5) = 0,0065 \quad (5)$$

avec  $L$  = hauteur du lit en cm.

Cette très faible valeur du nombre de dispersion implique que le régime peut être considéré comme en écoulement piston (Fig. III- 3) et le profil radial des vitesses linéaires du fluide gazeux uniforme.



**Fig.III-3: PROFILS DE VITESSE POUR DIVERS REGIMES D'ECOULEMENT DANS UN TUBE**

### III.1.3 Définition du phénomène réactionnel global dans le système Ca(OH)<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - N<sub>2</sub>

Pour réagir avec un grain de Ca(OH)<sub>2</sub>, une molécule de SO<sub>2</sub> doit (Fig.III-4):

- diffuser à travers la couche limite externe jusqu'à la surface du solide (étape de transfert externe),
- diffuser dans la couche de sulfite en formation (1<sup>ère</sup> étape de transfert interne),
- diffuser dans les pores du solide (2<sup>ème</sup> étape de transfert interne),
- réagir avec Ca(OH)<sub>2</sub> suivant la réaction  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , avec  $k_s$  = constante de vitesse intrinsèque.

Dans certaines réactions solide-gaz, l'étape de transfert externe peut s'avérer le phénomène limitant. Le calcul du coefficient de transfert gazeux fait appel au nombre de Reynolds modifié:

$$\overline{\text{Re}} = (dp \cdot U \cdot \rho) / (\mu (1 - \epsilon)) = (2 \cdot 10^{-2} \times 8,1 \times 0,6 \cdot 10^{-3}) / (29 \cdot 10^{-5} \times (1 - 0,40)) = 0,55 \quad (6)$$

Le facteur de COLBURN pour le transfert de masse est alors égal à :

$$J_D = 5,7 \times (\overline{\text{Re}})^{-0,78} = 5,7 \times (0,55)^{-0,78} = 9,1 \quad (7)$$

Le coefficient de transfert gazeux  $K_g$  se calcul à partir de  $J_D$  et du nombre de Schmidt:

$$K_g = J_D \cdot (G / M) \cdot \text{Sc}^{-2/3} = 9,1 \times (0,0046 / 28) \times (1,1)^{-2/3} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (8)$$

avec:  $G$  = débit massique en  $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$M$  = masse molaire du gaz inerte (N<sub>2</sub>) = 28



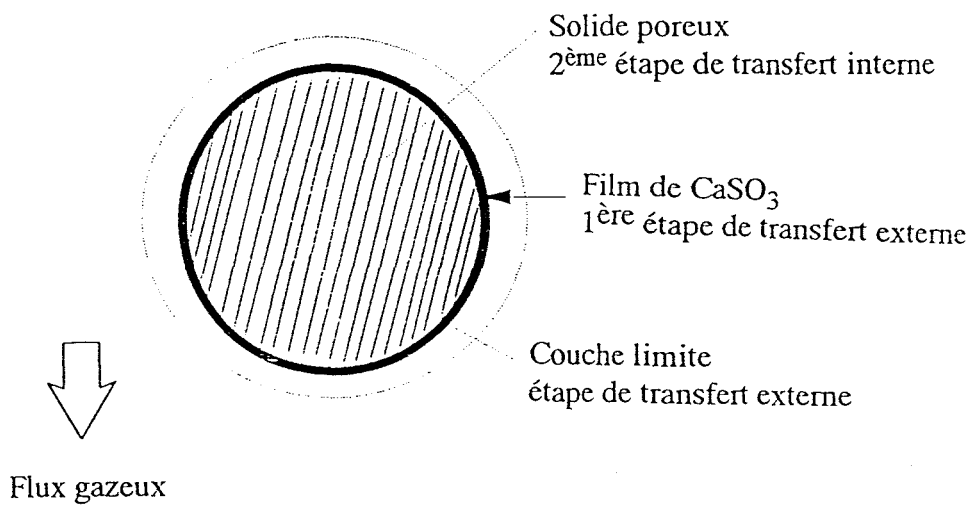
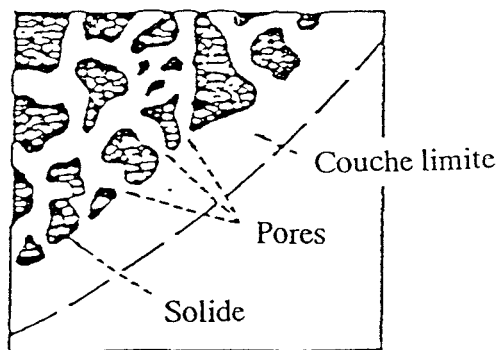
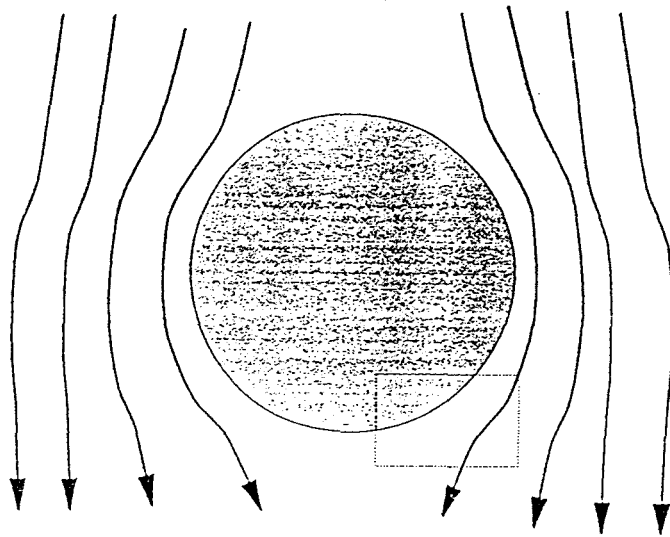


Fig. III-4: TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE REACTION NON CATALYTIQUE GAZ-SOLIDE

Un coefficient de transfert externe de  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  indique une vitesse de transfert de masse du gaz vers le solide très élevée. L'équation de LEVENSPIEL permet de calculer le temps de réaction complète  $t_c$  d'une particule solide avec le gaz réactif, si l'étape de transfert externe contrôle la vitesse de réaction.



Dans nos conditions expérimentales :

$$t_c = (\rho_B \cdot R) / (3 \cdot b \cdot K_g \cdot C_{A g}) = (0,03 \times 2 \cdot 10^{-4}) / (3 \times 1 \times 1,4 \cdot 10^{-3} \times 15 \cdot 10^{-4}) = 0,95 \text{ s} \quad (9)$$

avec  $t_c$  = temps de réaction complète en s

$\rho_B$  = densité molaire = (1 / Volume molaire) de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$

$R$  = rayon de la particule  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en cm

$b$  = stoechiométrie de la réaction chimique

$C_{A g}$  = concentration volumique de A ( $\text{SO}_2$ ) dans B ( $\text{N}_2$ )

Dans les conditions de l'étude, une particule de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pourrait donc réagir en 0,95 s, si la diffusion gazeuse (étape de transfert externe) contrôlait la vitesse effective de la réaction globale.

Les résultats ultérieurs montreront que des temps de réaction de l'ordre de 30 mn sont nécessaires pour assurer un taux de conversion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  compris entre 38 et 72% dans nos conditions expérimentales. Cela indique que pour la vitesse choisie de  $8,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , le phénomène de diffusion gazeuse à travers la couche limite est négligeable.

### – Etude de la diffusion externe

Si la résistance dans la couche n'a pas d'influence sur la vitesse effective de la réaction, le taux de conversion de  $\text{Ca(OH)}_2$  doit être similaire quelque soit le débit du réactif gazeux. Pour cela on mesure la conversion de  $\text{Ca(OH)}_2$  à  $t_R$  pour des rapports débit gazeux sur masse de réactif constant. L'étude a été menée pour  $t_R = 150$  mn pour les débits gazeux de  $2,352 \text{ l.mn}^{-1}$ ,  $0,470 \text{ l.mn}^{-1}$  et  $1,190 \text{ l.mn}^{-1}$ . La valeur de 150 mn est choisie pour pouvoir disposer d'une quantité de  $\text{Ca(OH)}_2$  suffisamment importante (360 mg) pour la vitesse inférieure.

L'étude est menée sur la chaux éteinte (P.E.P. 31). Les taux de transformation de  $\text{Ca(OH)}_2$  sont respectivement de 74%, 75% et 71%. Cela confirme l'étude théorique précédente, à savoir que le phénomène de diffusion externe peut être négligé.

#### III.1.4: Mesure du taux de réduction de $\text{SO}_2$ : Méthode graphique

Pour la réaction stoechiométrique étudiée le taux de réduction de  $\text{SO}_2$  en fonction du temps est égal au taux de conversion de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

$$\tau_{t_i} \times 100 = \left( \tau_i \right)_{\frac{t_i}{t_0}} = \left( \left[ (n\text{SO}_{2_e})_{\frac{t_i}{t_0}} - (n\text{SO}_{2_s})_{\frac{t_i}{t_0}} \right] / (n\text{SO}_2)_{\frac{t_i}{t_0}} \right) \times 100 \quad (10)$$

$n\text{SO}_{2_e}$  = nombre de moles de  $\text{SO}_2$  entrant dans le réacteur

$n\text{SO}_{2_s}$  = nombre de moles de  $\text{SO}_2$  sortant du réacteur

$\tau_{t_i}$  = taux global de réduction de  $\text{SO}_2$  à  $t_i$  (en %)

$\tau_i$  = taux global de réduction instantané du  $\text{SO}_2$  (en %)

La valeur de  $\tau_{t_i}$  peut être obtenue par l'intégration de la courbe  $C_{SO_2_s} = f(\text{temps})$ , où  $C_{SO_2_s}$  est la concentration volumique de  $SO_2$  à la sortie du réacteur, entre 0 et 60 mn (durée fixée de l'étude) (Fig. III-5).

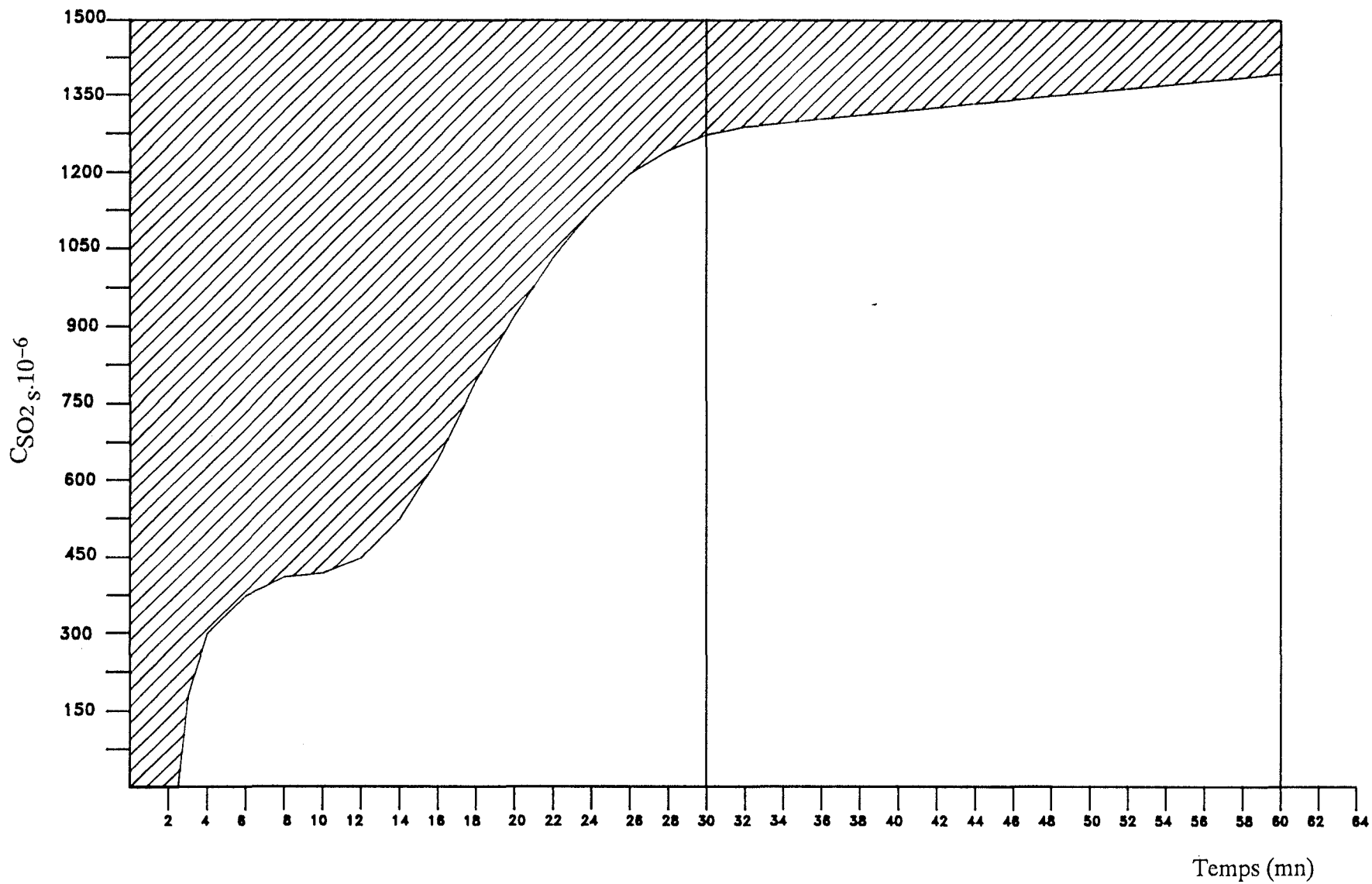
La surface  $S_{Rt}$ , qui correspond à une réaction totale, est délimitée par le rectangle de paramètres  $t$  compris entre 0 et 30 mn (temps théorique pour un rendement de 100 %) et  $C_{SO_2_s}$  entre 0 et  $1500 \cdot 10^{-6}$ .

La surface  $S_{t_i}$  correspond à l'intégrale de la courbe  $C_{SO_2_s}$  entre 0 et un temps  $t_i$ . La valeur de  $\tau_{t_i}$  est alors donnée par la formule simple:

$$\tau_{t_i} \text{ (en \%)} = (S_{t_i} / S_{Rt}) \times 100 \quad (11)$$

#### - Résultats

Dans les conditions expérimentales préalablement définies, les taux de réduction de  $SO_2$  sont mesurés à  $t_i = 30$  mn, soit au temps théorique de réaction complète pour les 32 chaux éteintes obtenues dans le plan d'expérience principal. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III- 6.

Fig.III-5: TAUX DE REDUCTION DE  $SO_2$  EN FONCTION DU TEMPS: METHODE GRAPHIQUE

**CONFIDENTIEL**

### III.1.5 Corrélation entre le taux de réduction de SO<sub>2</sub> et la texture des chaux éteintes

#### - Notations utilisées pour les éléments de statistiques

- Moyenne arithmétique  $\bar{X}$  d'une variable aléatoire X associée à une distribution de taille N :

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{i=n} X_i / N = \sum (n_i X_i) / N$$

- Variance Var(X) :

$$\text{Var}(X) = (\sum n_i (X_i - \bar{X})^2) / N$$

- Ecart type  $\sigma_X$  :

$$\sigma_X = \sqrt{(\sum n_i (X_i - \bar{X})^2) / N}$$

- Covariance Cov (X, Y) de deux variables aléatoires X, Y (la dispersion des points X<sub>i</sub>, Y<sub>i</sub> par rapport à X, Y) :

$$\text{Cov}(X, Y) = (\sum n_i (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})) / N$$

- Coefficient de corrélation entre deux variables aléatoires X, Y :

$$r(X, Y) = (\text{Cov}(X, Y)) / (\sigma_X \cdot \sigma_Y)$$

$r(X, Y)$  exprime la dépendance de X par rapport à Y. Une relation linéaire entre X et Y correspond à  $r(X, Y) \rightarrow 1$ , les deux variables sont totalement indépendantes quand  $r(X, Y) \rightarrow 0$ .

#### **- Influence des conditions de préparation des chaux éteintes**

La dépendance du taux de réduction de  $\text{SO}_2$  à 30 mn ( $\tau_{30}$ ) (équivalent au taux de conversion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) est nettement plus marquée avec le volume poreux (coefficient  $r = 0,91$  pour la droite de la figure III-6), qu'avec la surface spécifique (coefficient  $r = 0,55$  pour la relation de la figure III-7).

En première analyse le volume poreux des chaux éteintes est un paramètre extrêmement important dans la désulfuration par voie sèche et la recherche de plus grand volume poreux est un objectif majeur.

La figure III-8 qui montre l'évolution des courbes donnant la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur  $C_{\text{SO}_2_s}$  en fonction du temps pour quatre chaux éteintes de surfaces spécifiques similaires, mais de volume poreux très différents, confirme le rôle prépondérant du volume poreux sur le taux de réduction de  $\text{SO}_2$ . Le tableau III-7 rassemble les valeurs du taux de réduction de  $\text{SO}_2$  à 10, 20, 30 et 60 mn obtenues pour les quatre chaux éteintes.



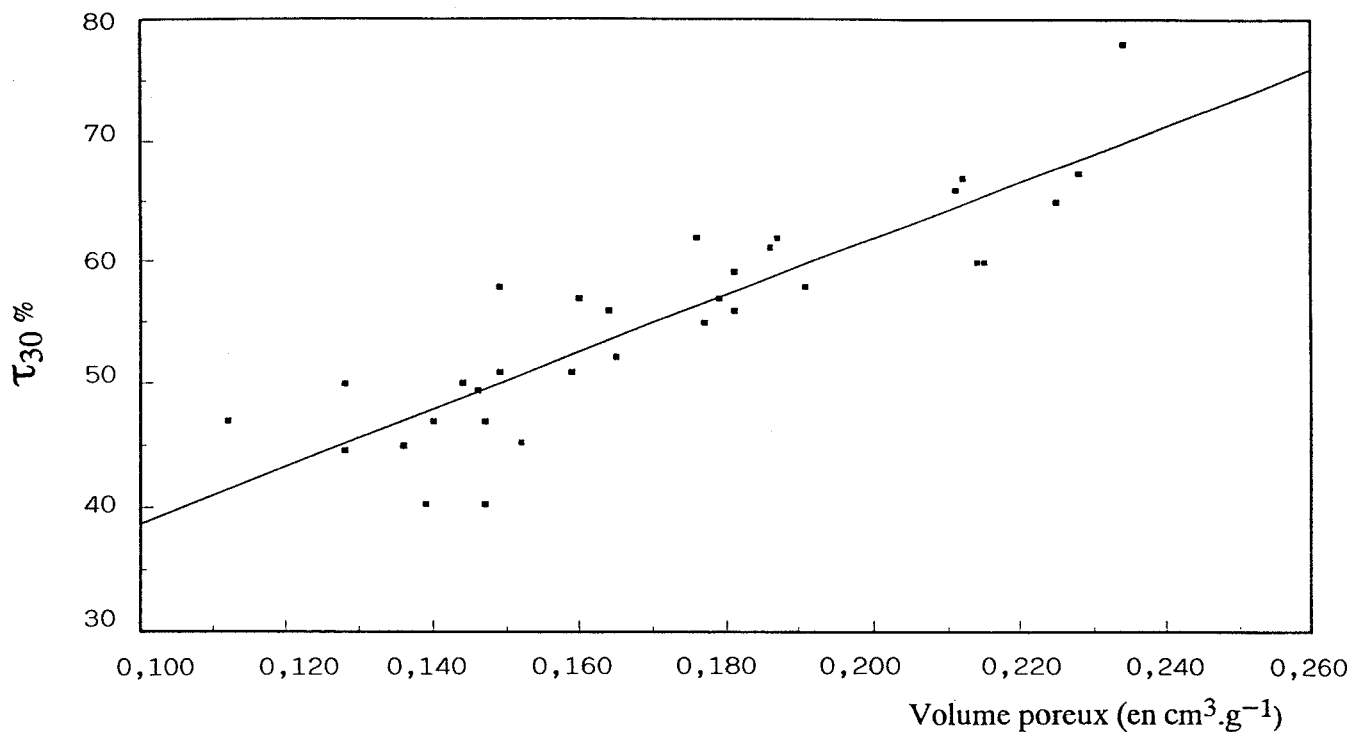


Fig. III-6: EVOLUTION DU TAUX DE REDUCTION DE  $\text{SO}_2$  EN FONCTION DU VOLUME POREUX DES DIFFERENTES CHAUX ETEINTES

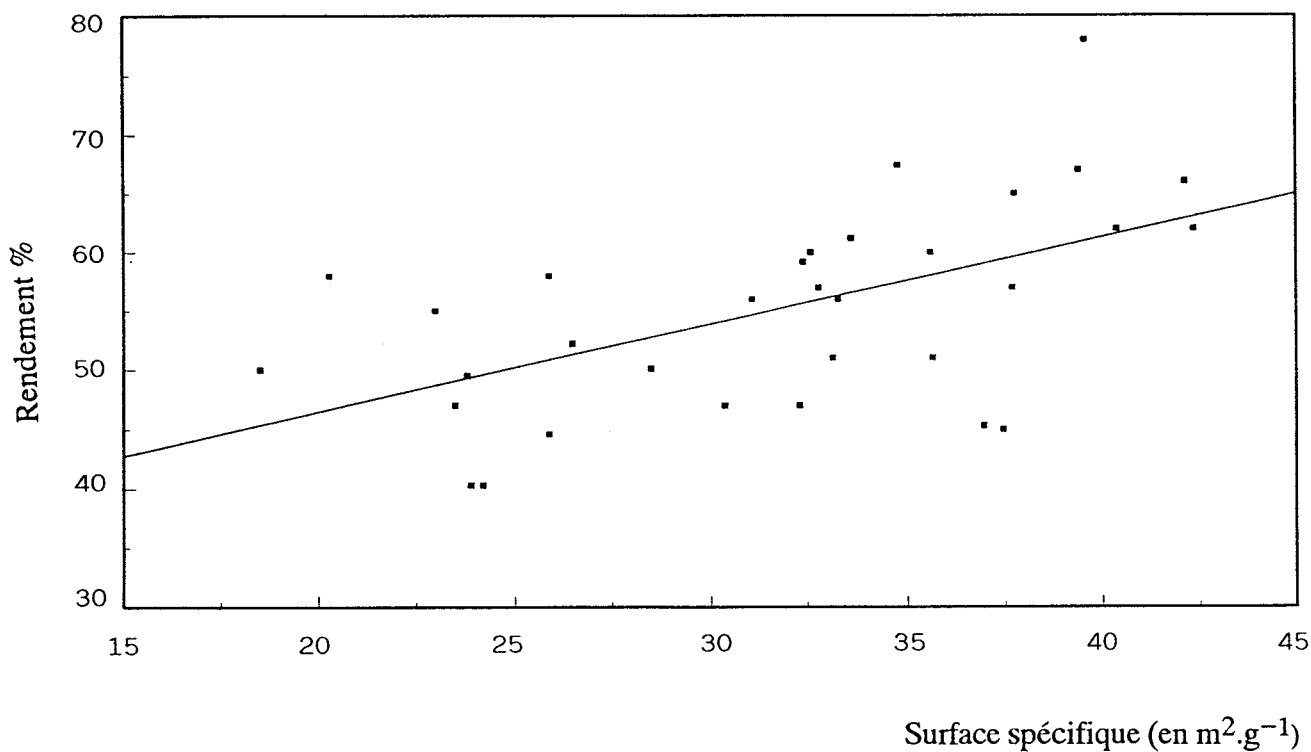


Fig. III-7: EVOLUTION DU TAUX DE REDUCTION DE  $\text{SO}_2$  EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES DIFFERENTES CHAUX ETEINTES

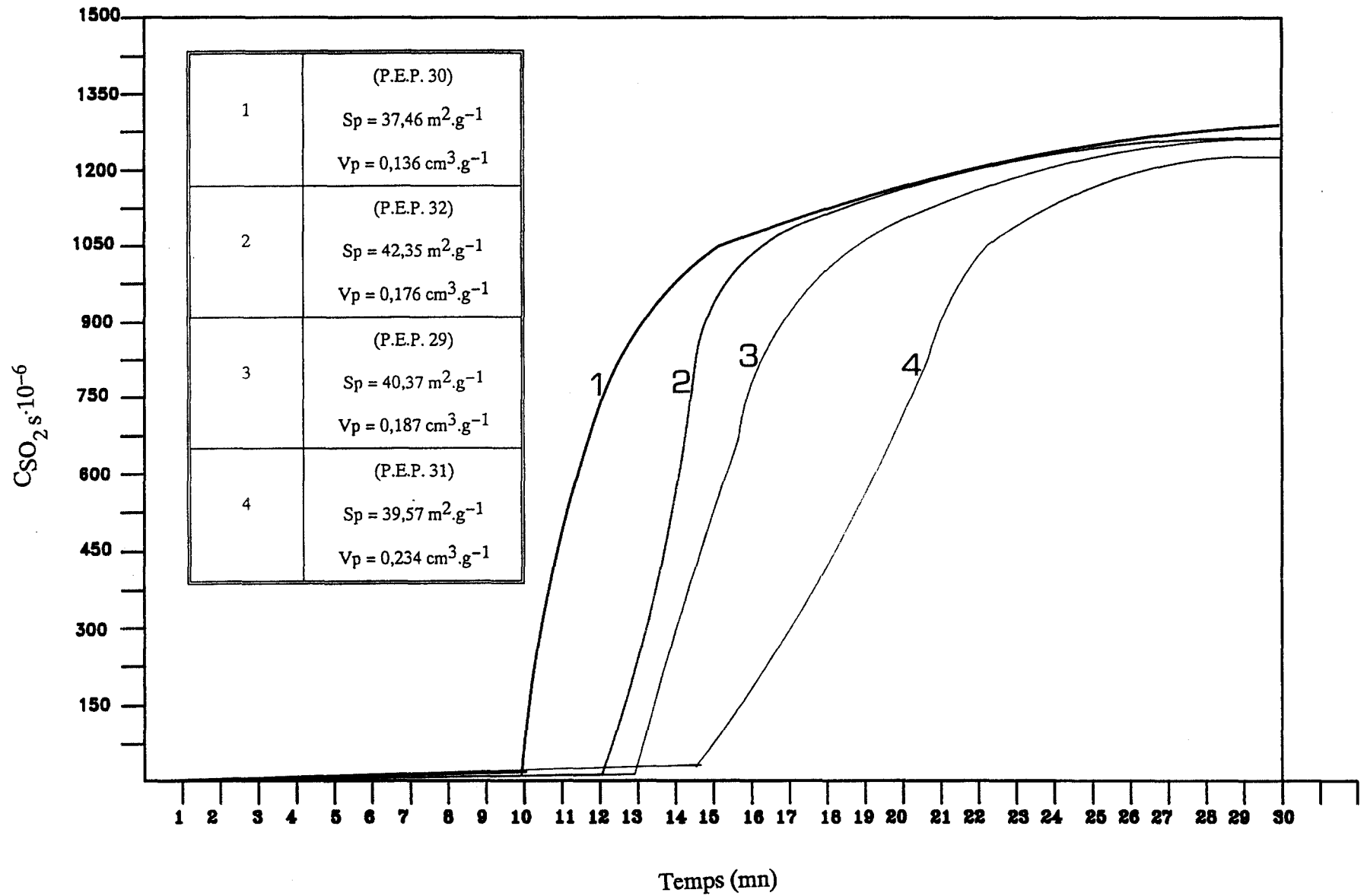


Fig.III-8: EVOLUTION DE  $C_{\text{SO}_2}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR QUATRE CHAUX ETEINTES. INFLUENCE DE LA DIMENSION DES PORES

Expérimentation	Taux de réduction de SO <sub>2</sub> (τ en %)			
	Temps (en mn)			
	10	20	30	60
(P.E.P. 30) Sp = 37,46 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ; Vp = 0,136 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	30	42	48	60
(P.E.P. 32) Sp = 42,35 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ; Vp = 0,176 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	33	53	59	70
(P.E.P. 29) Sp = 40,37 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ; Vp = 0,187 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	33	53,5	60	70
(P.E.P. 31) Sp = 39,57 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ; Vp = 0,234 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	33	61,1	72	83,5

**Tab.III-7: SYSTEME Ca(OH)<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - N<sub>2</sub>. TAUX DE REDUCTION DU SO<sub>2</sub> A DIFFERENTS TEMPS DE REACTION POUR QUATRE CHAUX ETEINTES DE SURFACES SPECIFIQUES SIMILAIRES ET DE VOLUMES POREUX DIFFERENTS**

L'examen du tableau III-6 indique que ce sont les chaux éteintes, calcinées à 1000°C à partir d'un calcaire compact, qui donnent les meilleurs résultats. La température moyenne d'hydratation est aussi un paramètre essentiel. En effet pour toutes les chaux éteintes classées dans le premier quart, la température d'hydratation moyenne est de 80°C, à l'exception de la chaux éteinte P.E.P.19. Ce résultat peut cependant s'expliquer, la température d'hydratation initialement de 15°C doit s'élever notablement en raison du faible rapport H<sub>2</sub>O/CaO = 1.

**CONFIDENTIEL**

### III.1.6 Caractérisation des résidus de désulfuration

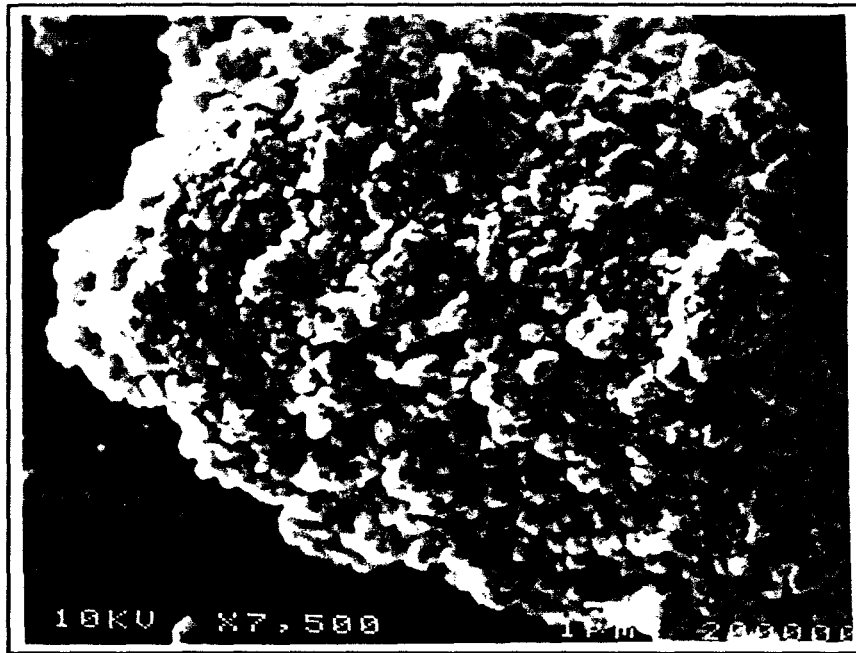
Les résidus de désulfuration étudiés correspondent aux chaux éteintes P.E.P. 30 et P.E.P. 31, qui ont fait l'objet précédemment d'une étude comparative au niveau de leur taux de réduction de  $\text{SO}_2$ .

Les résidus sont en principe formés de  $\text{CaSO}_3$  (la forme hydratée est instable à la température de  $300^\circ\text{C}$ ) et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  non transformée.

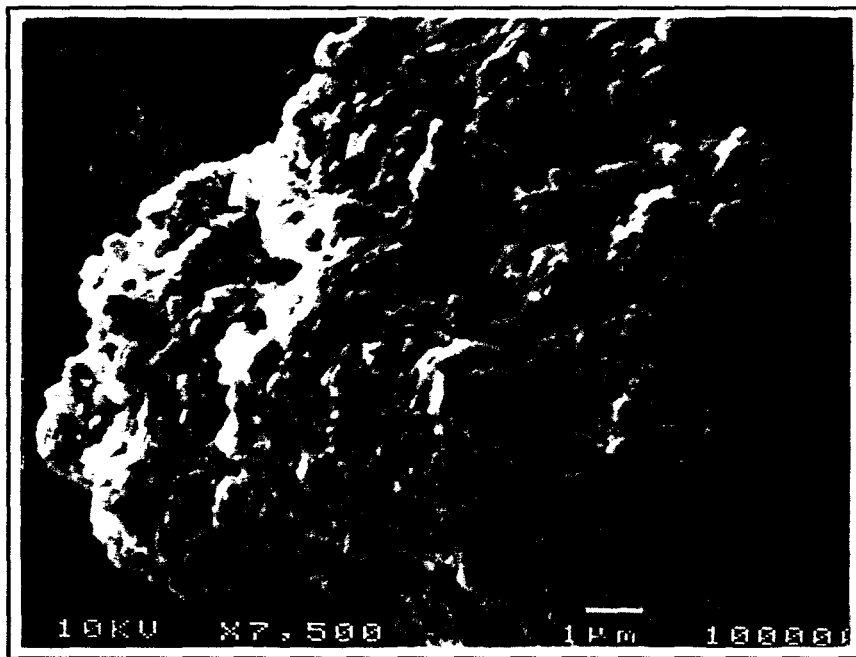
Une observation par microscopie à balayage n'apporte que peu d'enseignements (Ph. 1 et 2, Fig. III-9). On peut cependant mettre en évidence une taille de grain inférieure pour le résidu correspondant à la chaux éteinte initiale de volume poreux le plus important.

Le taux de réduction de  $\text{SO}_2$  à 30 mn, équivalent au taux de conversion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nettement plus élevé pour l'échantillon P.E.P. 31 est confirmé par l'étude I.R. (Fig. III-10 et Fig. III-11):

- plus faible intensité de la bande OH, située vers  $3640\text{ cm}^{-1}$  et caractéristique de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pour la chaux éteinte initiale donnant le meilleur taux de réduction de  $\text{SO}_2$ ,
- plus grande intensité de la bande étroite à environ  $650\text{ cm}^{-1}$  et caractéristique de  $\text{CaSO}_3$ , pour la même chaux éteinte. La bande beaucoup plus large centrée vers  $960\text{ cm}^{-1}$  présente un décalage par rapport à celle du spectre de référence de  $\text{CaSO}_3$  qui peut s'expliquer par l'interaction des groupement OH de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et des groupements SO de  $\text{CaSO}_3$ . La bande d'absorption de  $\text{CaSO}_3$  vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  est très atténuée dans les spectres des deux résidus, aucune hypothèse ne peut être avancée pour interpréter ce phénomène.

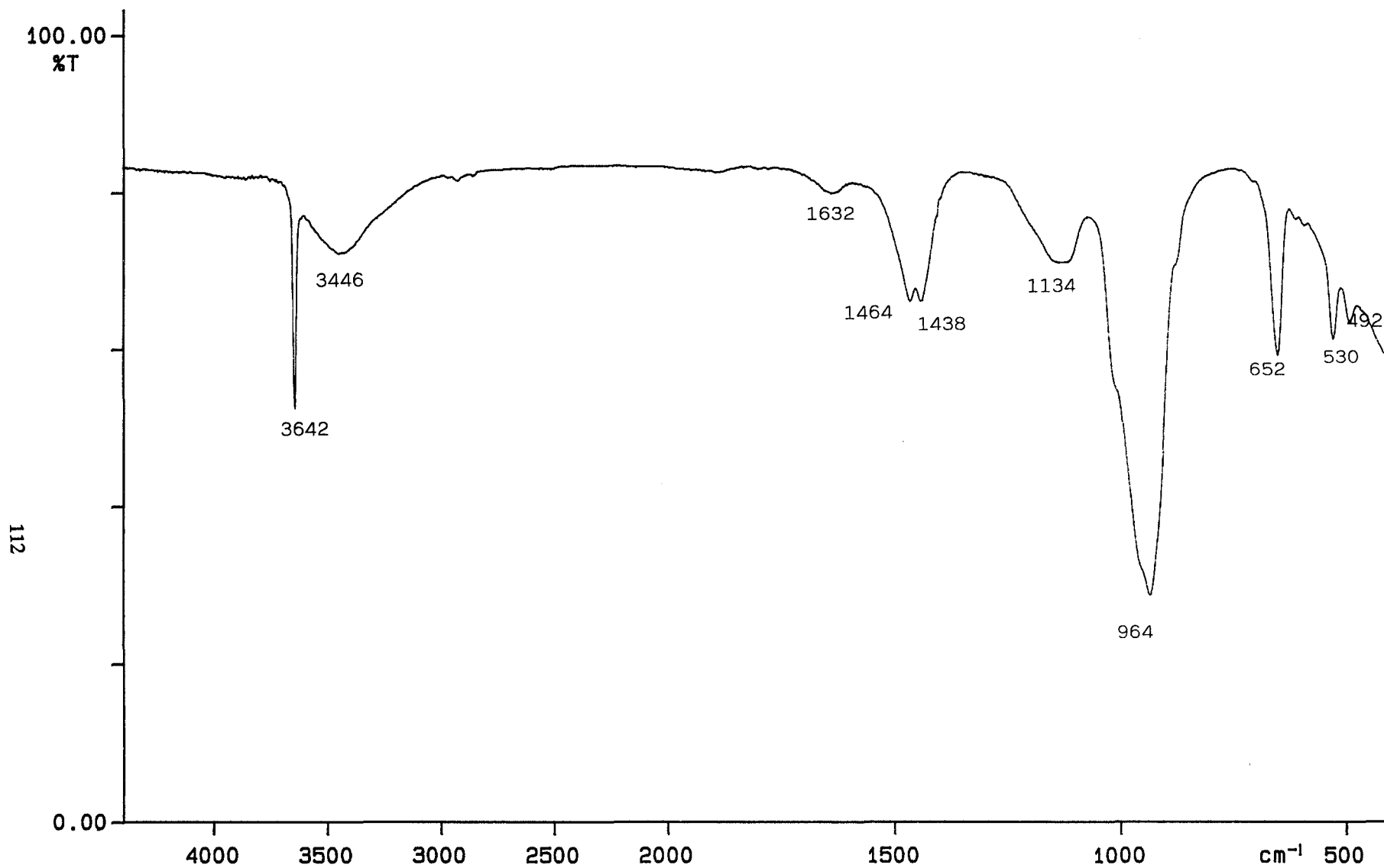


P.E.P. 31



P.E.P. 30

Fig. III-9: RESIDUS DE DESULFURATION: OBSERVATIONS AU MEB



112

Fig.III-10: RESIDU DE DESULFURATION Ca(OH)<sub>2</sub> INITIALE P.E.P. 30

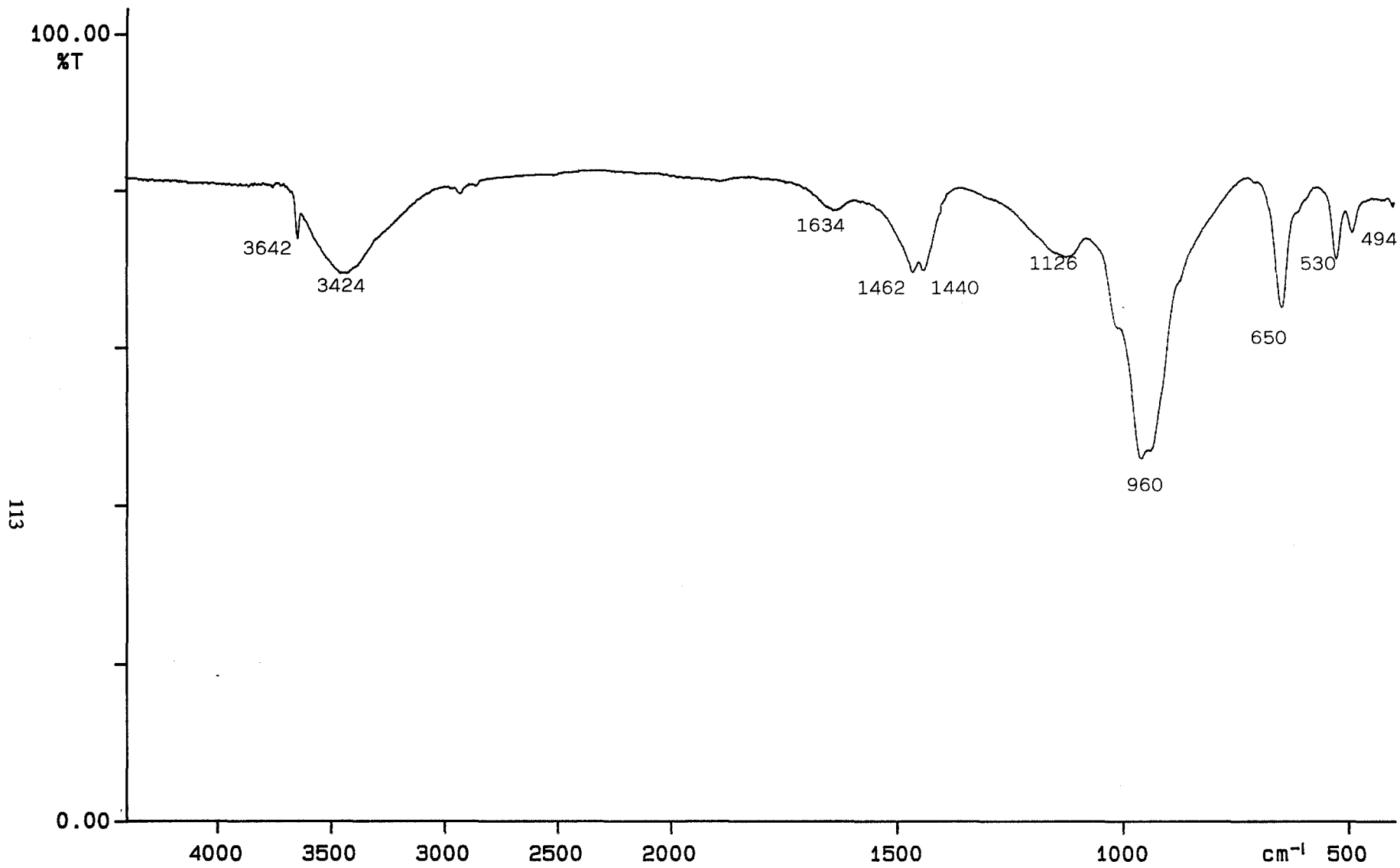


Fig.III-11: RESIDU DE DESULFURATION Ca(OH)<sub>2</sub> INITIALE P.E.P. 31



### III.2 INTERPRETATION DES PHENOMENES REACTIONNELS

Nous rappelons le schéma réactionnel entre le dioxyde de soufre et l'hydroxyde de calcium :

- 0: une étape de transfert externe, qui est la diffusion du  $\text{SO}_2$  à travers la couche limite jusqu'à la surface du solide. Il a été montré précédemment que cette étape est négligeable dans les conditions de l'étude,
- 1: une première étape de transfert interne, qui est la diffusion du  $\text{SO}_2$  à travers la couche de sulfite d'épaisseur croissante,
- 2: une seconde étape de transfert interne, qui est la diffusion du  $\text{SO}_2$  dans les pores du solide réactif,
- 3: la réaction chimique  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , qui a lieu avec une vitesse intrinsèque de constante  $k_s$  au niveau du solide réactant.

Nous avons représenté sur la figure III-12 les courbes  $C_{\text{SO}_2 s}$  en fonction du temps pour deux chaux éteintes (P.E.P. 30 et 31) de surfaces spécifiques comparables, mais de volumes poreux très différents. Sur les deux courbes on observe trois domaines bien distincts dans l'évolution de la réaction.

La zone ab correspond à un phénomène très rapide, où le  $\text{SO}_2$  est consommé en totalité par la charge pendant un temps variable selon le type de chaux éteinte. Le taux de réduction de  $\text{SO}_2$  le plus élevé est obtenu avec le produit de volume poreux le plus important.

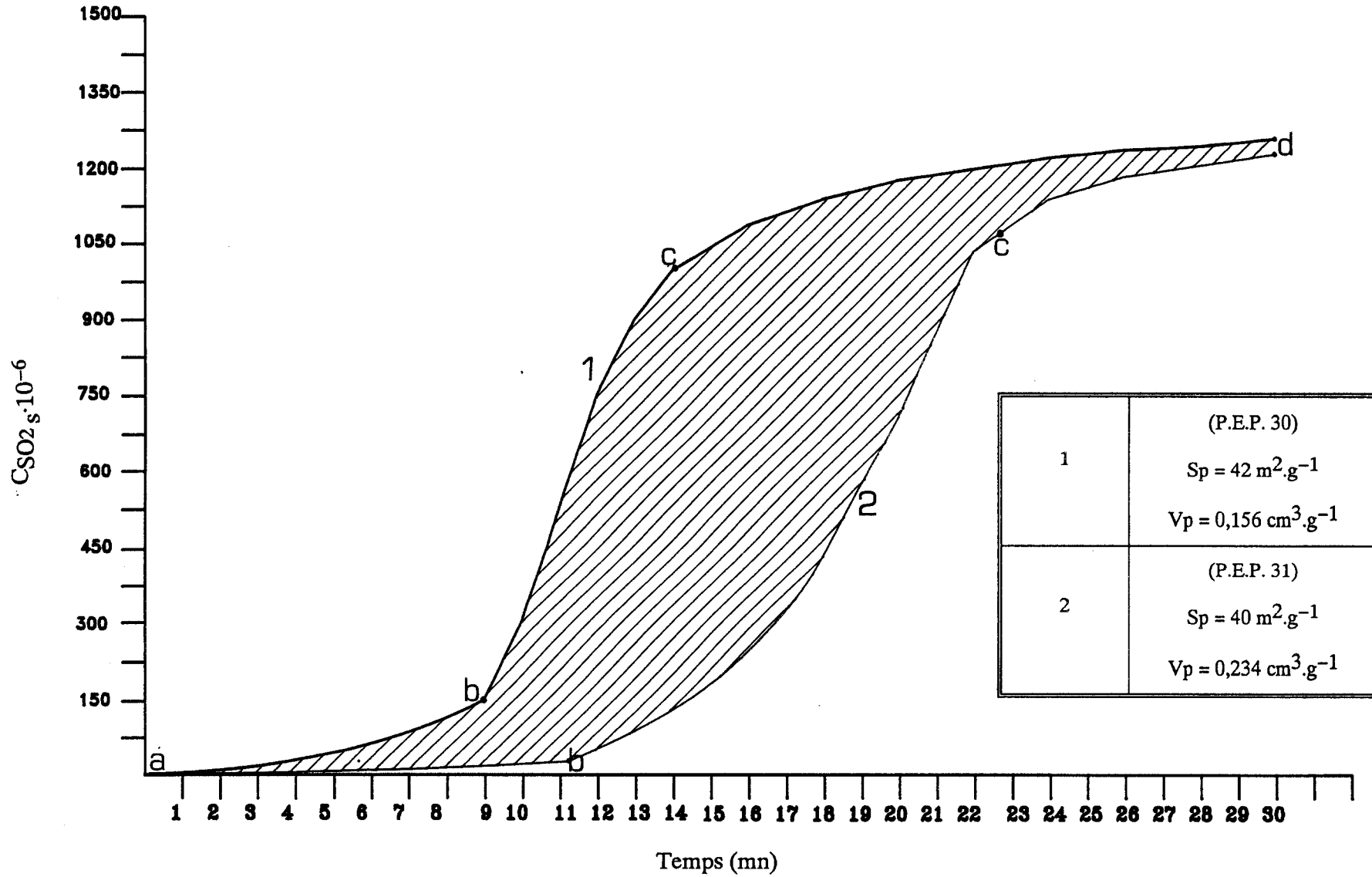


Fig.III-12: TAUX DE REDUCTION DE SO<sub>2</sub> EN FONCTION DU TEMPS. INFLUENCE DU VOLUME POREUX DES CHAUX ETEINTES

La seconde partie bc des courbes, où les pentes sont très accentuées, correspond à une rapide évolution du taux de réduction de SO<sub>2</sub>. La valeur de la pente de la courbe 2 étant inférieure à celle de la courbe 1 relative à la chaux éteinte de faible volume poreux.

Enfin la dernière partie cd des courbes tend vers une asymptote horizontale et correspond à une très lente évolution du système.

L'interprétation des phénomènes réactionnels mis en évidence sur les courbes expérimentales nécessite l'introduction de deux concepts : le modèle poreux relatif au solide et le modèle de transport et de colmatage des pores pour le système Ca(OH)<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>.

### III.2.1 Les modèles poreux

Certains solides se caractérisent par une structure poreuse dont les rayons de pores ne dépassent pas un nanomètre (domaine microporeux), c'est le cas notamment des charbons actifs. Les chaux éteintes ont une porosité qui les situe dans le domaine mésoporeux avec des rayons de pores moyens de l'ordre de 5 à 15 nm.

La surface interne totale et le volume poreux d'un solide donné sont calculés en faisant la somme des contributions poreuses en surface et en volume. La porosité est relativement uniforme à l'intérieur du grain mais la surface est concentrée dans les pores de petites dimensions. Pour des calculs simples, on assimile les pores à des cylindres de rayon  $r_p$  et de longueur  $l_p$  d'où les relations pour les surfaces ( $S_p$ ) et le volume poreux ( $V_p$ ) :

$$S_p = \sum 2 \pi r_p l_p \quad , \quad V_p = \sum \pi r_p^2 l_p$$

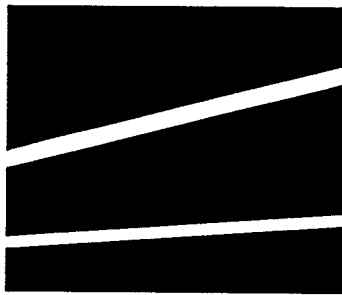
La porosité  $\epsilon$  d'un solide est un nombre sans dimension égal à :

$$V_p / (V_p + V_s)$$

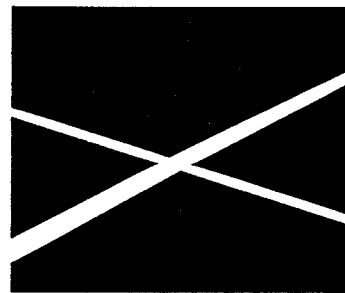
$V_p$  = volume poreux

$V_s$  = volume de solide

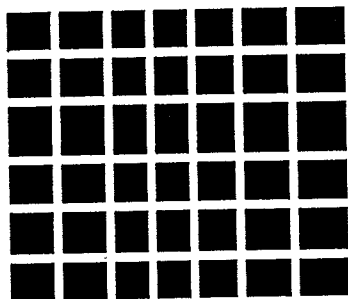
Les divers modèles poreux proposés à ce jour peuvent se classer en quatre catégories (Fig.III-13) :



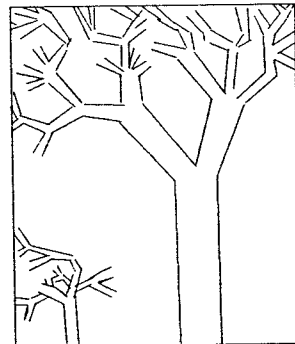
Modèle pore isolé



Modèle pore aléatoire



Modèle treillis



Modèle arborescent

Fig.III-13: LES DIFFERENTS MODELES DE SOLIDE POREUX

- **le modèle pore isolé**, qui a été introduit en premier par THIELE [5] et WHEELER [6]. Tous les pores sont considérés cylindriques, identiques et distribués au hasard sans intersection. Ce modèle, qui ne peut notamment expliquer l'évolution des surfaces spécifiques en cours de réaction a été abandonné depuis longtemps,
- **le modèle pore aléatoire**, (pore random model) est une amélioration du précédent et introduit les notions d'intersections de pores et de distribution poreuse. Il a été défini notamment par GAVALAS [7] et HASHIMOTO [8], mais il trouve ses limites dans l'explication de la diffusion d'un pore à un autre,
- **le modèle treillis ou réseau** (lattice model), qui permet la diffusion dans l'ensemble de la porosité du grain, introduit par HARTMAN [9] et COUGHLIN [10] pour pallier à l'inconvénient du modèle précédent. Ce modèle, a été appliqué notamment à la sulfatation de l'oxyde de calcium, qui possède une distribution poreuse assez étroite. Ce modèle se trouve très rapidement limité dans le cas d'un solide réactif présentant un large spectre de distribution,
- **le modèle arborescent** (pore tree model), qui tente de s'affranchir des imperfections précédentes, a été développé par SIMON et FINSONS [12]. La distribution poreuse se fait au hasard, mais avec comme règle fondamentale qu'un pore de rayon inférieur ne peut avoir d'intersection avec un autre pore qu'à son extrémité.

#### -Définition de la structure arborescente

SIMONS et FINSONS, ont montré que pour une particule sphérique de rayon  $a$  et contenant des pores de rayon  $r_p$  et longueur  $l_p$  variables, le domaine des dimensions poreuses peut s'étendre de quelques nanomètre à des valeurs correspondantes à une fraction de la particule.

Le rayon des pores les plus larges, noté  $r_{\max}$ , est donné par la relation :

$$r_{\max} = 2.a.\varepsilon^{1/3}/3.K_0$$

$\varepsilon$  représente la porosité totale du grain et  $K_0$  est une constante d'intégration approximativement égale à 5, qui relie la longueur du pore à son rayon selon :

$$l_p = K_0.r_p/\varepsilon^{1/3}$$

Le rayon des plus petites pores  $r_{\min}$  est calculé par l'équation :

$$r_{\min} = 2.\varepsilon/\beta.\rho_s.S_p$$

avec  $\beta = \ln (r_{\max}/r_{\min})$ ,  $\rho_s$  la masse volumique du solide et  $S_p$  la surface spécifique.

Le grain de chaux éteinte possède une distribution continue de pores de dimensions comprises entre 2 et 100 nm, sa texture peut être assimilée à ce modèle arborescent.

Le nombre de pores dans une section arbitraire  $A$  et de rayons compris entre  $r_p$  et  $r_p + dr_p$  s'obtient par la relation :

$$g(r_p).A.dr_p$$

où  $g(r_p)$  est une fonction de distribution poreuse, qui tient compte de l'orientation aléatoire des pores, elle est définie par la relation :

$$g(r_p) = \varepsilon/2.\pi.\beta.r_p^3$$

Chaque pore en contact avec la surface externe du grain correspond au "tronc" du modèle arborescent. La distribution des dimensions de tous les "troncs" à la surface externe de la particule solide est donnée par la relation :

$$g(r_t) \cdot 4 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot dr_t$$

avec:  $r_t$  = rayon du tronc

La fonction  $g(r_t)$  est identique à  $g(r_p)$ . Chaque tronc de rayon  $r_t$  est associé à une structure arborescente spécifique (Fig. III-14), composée de "branches" continues dont le rayon équivalent décroît constamment.

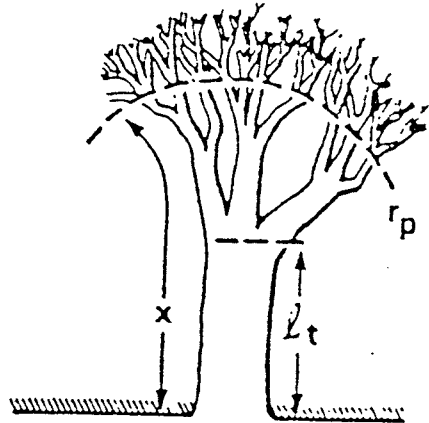


Fig. III-14: STRUCTURE CONTINUE DU MODELE POREUX ARBORESCENT

Le rayon et le nombre des pores est une fonction uniquement de la distance  $x$  dans le modèle. Cette distance concerne le chemin tortueux représenté sur le figure III-13. SIMONS [12] a établi la relation entre  $\eta(x)$  le nombre de pores de rayon variable  $r_p$  situés à une distance  $x$  dans un modèle et le rayon du tronc  $r_t$  :

$$\eta(x) = r_t^2 / r_p^2 \cdot (x) \quad (12)$$

La valeur de  $x$  est obtenue en fonction de la dimension  $r_p$  suivant :

$$dr_p/dx = - r_p / l_t$$

### III.2.2 Modèle de transport et de colmatage de pores

L'action du dioxyde de soufre sur les dérivés calciques utilisés industriellement à surtout été étudiée dans le cas de  $\text{CaCO}_3$  et plus particulièrement de  $\text{CaO}$  formé "in situ" à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  dans un lit fluidisé. Entre  $\text{CaO}$  et  $\text{Ca(OH)}_2$ , la similitude des phénomènes réactionnels avec  $\text{SO}_2$  est vraisemblable, car ils procèdent les mêmes étapes caractéristiques de réactions solide-gaz non catalytiques.

Au niveau du solide réactif  $\text{Ca(OH)}_2$ , le  $\text{SO}_2$  diffuse dans les pores et réagit avec  $\text{Ca(OH)}_2$  qui constitue les parois des pores. L'équilibre entre la diffusion du  $\text{SO}_2$  à travers  $\eta$  pores de rayon  $r_p$  et la réaction du  $\text{SO}_2$  sur les parois des pores est mis sous la forme de l'équation :

$$d/dx (\eta \cdot \rho_G \cdot D \cdot \pi \cdot r_p^2 \cdot (dc/dx)) = \eta \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot K \cdot P_G \cdot \xi \cdot C$$

avec:  $K$  = constante de vitesse effective

$C$  = fraction massique de  $\text{SO}_2$  dans les pores

$\rho_G$  = densité de  $\text{SO}_2$

$P_G$  = pression de  $\text{SO}_2$

$D$  = coefficient de diffusion de  $\text{SO}_2$

$\xi$  = fraction molaire  $\text{SO}_2$  / fraction massique



Lorsque la diffusion de SO<sub>2</sub> dans les pores est contrariée par les collisions des molécules gazeuses sur les parois on fait intervenir le coefficient de diffusion de KNUDSEN donné par la formule :

$$D = 2/3 \cdot (\bar{V} r_p)$$

avec: V = vitesse de la molécule de SO<sub>2</sub> à la température de réaction.

D'après SIMONS et GARMAN [13], qui ont étudié le système similaire CaO + SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → CaSO<sub>4</sub>, la vitesse de sulfatation M<sub>t</sub> pour un modèle arborescent est obtenue par la relation :

$$M_t = \pi \cdot r_t^2 \cdot C_O \cdot (4 \cdot \xi \cdot K \cdot P_G \cdot \rho_G \cdot V)^{1/2} \cdot (e^{2k} - 1 / e^{2k} + 1) \quad (13)$$

$$\text{avec pour valeur de } k : k = (3 \cdot \xi \cdot K \cdot P_G / \rho_G \cdot V)^{1/2} \cdot (S_t / 2 \cdot \pi \cdot r_t^2) \quad (14)$$

$$\text{où } S_t \text{ la surface totale du modèle arborescent} = 2 \cdot \pi \cdot r_t \cdot l_t \cdot (r_t / r_{\min}) \cdot (1 - \varepsilon) \quad (15)$$

La dimension d'un modèle arborescent dépend de la valeur r<sub>t</sub> du rayon du tronc du modèle, qui détermine le nombre de pores de rayon r<sub>p</sub> à une distance x suivant la relation déjà établie:  $\eta(x) = r_t^2 / r_p^2 \cdot (x)$  (12). Nous appellerons dorénavant un modèle arborescent de grande dimension: le modèle de type I et un modèle de petite dimension: le modèle de type II. Pour les valeurs de k > 1, qui correspondent aux modèles de type I, le régime diffusionnel est établi et tout le SO<sub>2</sub> est consommé dans le tronc du modèle . Pour les valeurs de k < 1, modèles de type II, la vitesse de sulfatation dépend uniquement de la vitesse de la réaction chimique et la réaction à lieu sur toute la surface du modèle. Il n'y a pas de mode intermédiaire, donc les modèles de type I sont limités

par la diffusion du SO<sub>2</sub> et les modèles de type II sont régis par la cinétique de la réaction chimique.

La vitesse de sulfatation totale d'un grain Ca(OH)<sub>2</sub> s'obtient par intégration entre r<sub>max</sub> et r<sub>min</sub> de l'équation (13) à l'ensemble des modèles arborescents :

$$M_T = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} M_t \cdot 4 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot g(r_t) \cdot dr_t \quad (16)$$

avec g(r<sub>t</sub>) la fonction de distribution des rayons des troncs des modèles de types I ou II répartis à la surface du grain de rayon a.

Il faut remarquer que la vitesse de sulfatation totale M<sub>T</sub> dépend de manière critique de la valeur r<sub>min</sub>, qui impose la limite inférieure de l'intégration, mais aussi la surface spécifique du grain de Ca(OH)<sub>2</sub>.

Ce modèle "dit de transport" ne tient aucun compte du dépôt croissant de CaSO<sub>3</sub>. Dans le système CaO – SO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> → CaSO<sub>4</sub>, le rôle de la transformation CaO – CaSO<sub>4</sub> a été étudié notamment par BORGWARDT et HARVEY [14], HARTMAN et COUGHLIN [15], et BATHIA et PERMUITER [16]. La valeur du coefficient de diffusion de SO<sub>2</sub> à travers la couche de sulfate à été déterminée entre 923 et 1250 K :

$$D = 5 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-14000/T} \text{ (en m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Dans le même intervalle de température la constante de vitesse effective K<sub>S</sub> est égale à A.e<sup>-6750/T</sup> avec une valeur de A, selon les auteurs, comprises entre 3 et 7 kg SO<sub>2</sub>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.MP<sub>a</sub><sup>-1</sup> SO<sub>2</sub>. SIMONS et GARMAN ont expliqué le rôle de CaSO<sub>4</sub> dans le phénomène de désactivation de CaO en développant un modèle de colmatage des pores appliqué à la structure poreuse arborescente. Ce modèle de colmatage peut s'extrapoler à notre système Ca(OH)<sub>2</sub> – CaSO<sub>3</sub>.

### - Modèle de colmatage

Lors de la formation de la couche de sulfite les plus petits pores vont se boucher de manière progressive et les limites inférieures des rayons de pores ( $r_{\min}$ ) vont évoluer dans le même sens que l'épaisseur de la couche formée suivant la relation :

$$r_{\min}(t) = r_{\min}(0) + f \Delta(t) \quad (17)$$

$\Delta(t)$  est l'épaisseur de la couche de sulfite au temps  $t$  et  $f$  un facteur de forme spécifique au sulfite de calcium.

La valeur de  $\Delta(t)$  est obtenue par intégration en fonction du temps de l'équation :

$$d\Delta/dt = K.P_G.Co.\xi.V_p/M_J \quad (18)$$

avec:  $V_p$  = volume molaire de  $\text{CaSO}_3 = 55 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

$M_J$  = masse molaire de  $\text{SO}_2 = 120$

$Co$  = concentration de  $\text{SO}_2$  à la surface de  $\text{Ca(OH)}_2$

La constante de vitesse effective  $K$  correspond à la concentration  $C$  de  $\text{SO}_2$  à l'intérieur du pore.  $K_S$  la constante de vitesse intrinsèque de la réaction chimique correspond à  $C_W$ , qui est la concentration de  $\text{SO}_2$  au niveau de  $\text{Ca(OH)}_2$  recouvert par la couche de  $\text{CaSO}_3$ . La diffusion du  $\text{SO}_2$  à travers la couche de  $\text{CaSO}_3$  s'équilibre avec la réaction suivant la relation :

$$\rho_G.D_p.(C-C_W)/\Delta = K_S.P_G.C_W.\xi \quad (19)$$

$D_p$  = coefficient de diffusion du  $\text{SO}_2$  à travers  $\text{CaSO}_3$

La constante de vitesse effective  $K$  s'exprime en fonction de  $K_S$  :

$$K = K_S \cdot (C_w/C) = K_S \cdot \left( (1 + \xi \cdot K_S \cdot P_G \cdot \Delta) / (\rho_G \cdot D) \right)^{-1} \quad (20)$$

SIMMONS et GARMAN ont montré que le report des équations (17) et (19) dans les équations (13) et (16) du modèle poreux arborescent permet d'obtenir la vitesse de conversion de  $\text{Ca(OH)}_2$  :

$$dU/dt = \left( M_T \cdot (M_{CS}/M_J) \right) / (4/3 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \rho_{CS} \cdot (1-\epsilon)) \quad (21)$$

où :  $M_T$  est la vitesse de formation de  $\text{CaSO}_3$  dans le grain de  $\text{Ca(OH)}_2$  "dans le modèle de colmatage".

$U$  = conversion de  $\text{Ca(OH)}_2$

$M_{CS}$  = masse molaire de  $\text{Ca(OH)}_2$

$M_J$  = masse molaire de  $\text{SO}_2$

$\rho_{CS}$  = densité réelle de  $\text{Ca(OH)}_2$

Dans le membre de droite de cette équation le numérateur représente la masse de  $\text{Ca(OH)}_2$  convertie en  $\text{CaSO}_3$  par seconde et le dénominateur la masse initiale de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

### III.2.3 Détermination de $U_{\max}$ : taux de conversion maximum de $\text{Ca(OH)}_2$

Lorsque  $r_{\min}(t)$  tend vers  $r_{\max}$ , l'ensemble du modèle de type I ou II est colmaté et  $U(t)$  tend vers  $U_{\max}$  le taux de conversion maximum de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Le volume molaire de  $\text{CaSO}_3$  est suffisamment important pour remplir la totalité du volume poreux de  $\text{Ca(OH)}_2$  avant  $U(t) = 1$ ,  $U_{\max}$  est donc une caractéristique très importante du solide réactif.

Si l'on considère une mole de  $\text{Ca(OH)}_2$  de volume molaire  $V_{\text{CS}}$  et de volume apparente  $V_{\beta}$ , la porosité initiale  $\varepsilon$  peut s'écrire :

$$\varepsilon = (V_{\beta} - V_{\text{CS}}) / V_{\beta} \quad (22)$$

Lors de la transformation de  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $\text{CaSO}_3$  de volume molaire  $V_p$ , le numérateur de (22) est égal à  $V_{\beta}$  diminué du volume de  $\text{Ca(OH)}_2$  non réactif et du volume de  $\text{CaSO}_3$  formé, soit:

$$\varepsilon_{(U)} = (V_{\beta} - V_{\text{CS}} \cdot (1 - U) - U \cdot V_p) / V_{\beta} \quad (23)$$

La valeur de  $U_{\text{max}}$ , qui correspond à  $\varepsilon_{(U)} = 0$  est donnée par la relation:

$$U_{\text{max}} = (\varepsilon / (1 - \varepsilon)) \cdot (V_{\text{CS}} / (V_p - V_{\text{CS}})) \quad (24)$$

### III.2.4 Validation expérimentale du modèle de colmatage

Cette validation se fait en comparant les valeurs théoriques et expérimentales des taux de conversion maximum  $U_{\text{max}}$ .

Dans cette étude nous avons considéré, vu le spectre de distribution des diamètres des pores, que les volumes poreux mesurés sont très voisins du volume poreux total des chaux éteintes.

Les valeurs expérimentales de  $U_{\text{max}}$  sont déterminées au temps  $t = 60$  mn, nous rappelons que le temps théorique de réaction totale est de 30 mn.

Les volumes molaires de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CaSO}_3$  sont calculés par les relations :

$$V_{\text{CS}} = 74/2,24 = 33 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{p}} = 120/2,17^* = 55 \text{ cm}^3$$

\*: la valeur 2,17, densité de  $\text{CaSO}_3$ , a été déterminée expérimentalement car elle ne figure dans aucune table.

Dans ces conditions nous obtenons la relation entre  $U_{\text{max}}$  et la porosité  $\varepsilon$  :

$$U_{\text{max}} = (\varepsilon/(1-\varepsilon)).(33/(55-33)) = 1,5.\varepsilon/(1-\varepsilon)$$

La figure III-15, qui représente l'évolution des valeurs théoriques et expérimentales de  $U_{\text{max}}$  en fonction de la porosité, montre que le modèle de colmatage est validé de manière très satisfaisante.

Le coefficient de corrélation entre  $U_{\text{max}}$  théorique et  $U_{\text{max}}$  expérimentale est proche de 0,9 (Fig. III-16).

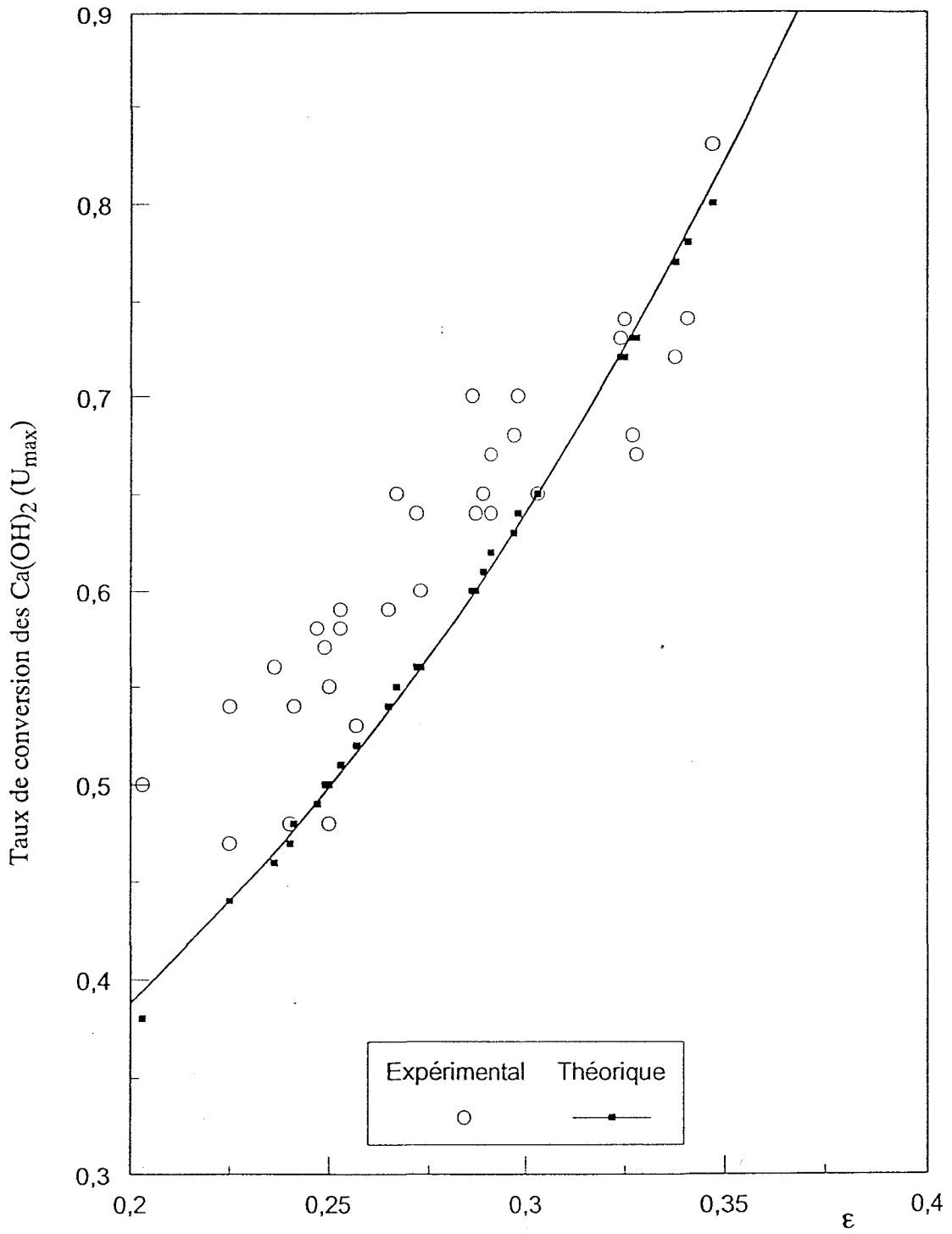


Fig. III-15: EVOLUTION DE  $U_{\text{max}}$  EN FONCTION DE LA POROSITE ( $\epsilon$ )

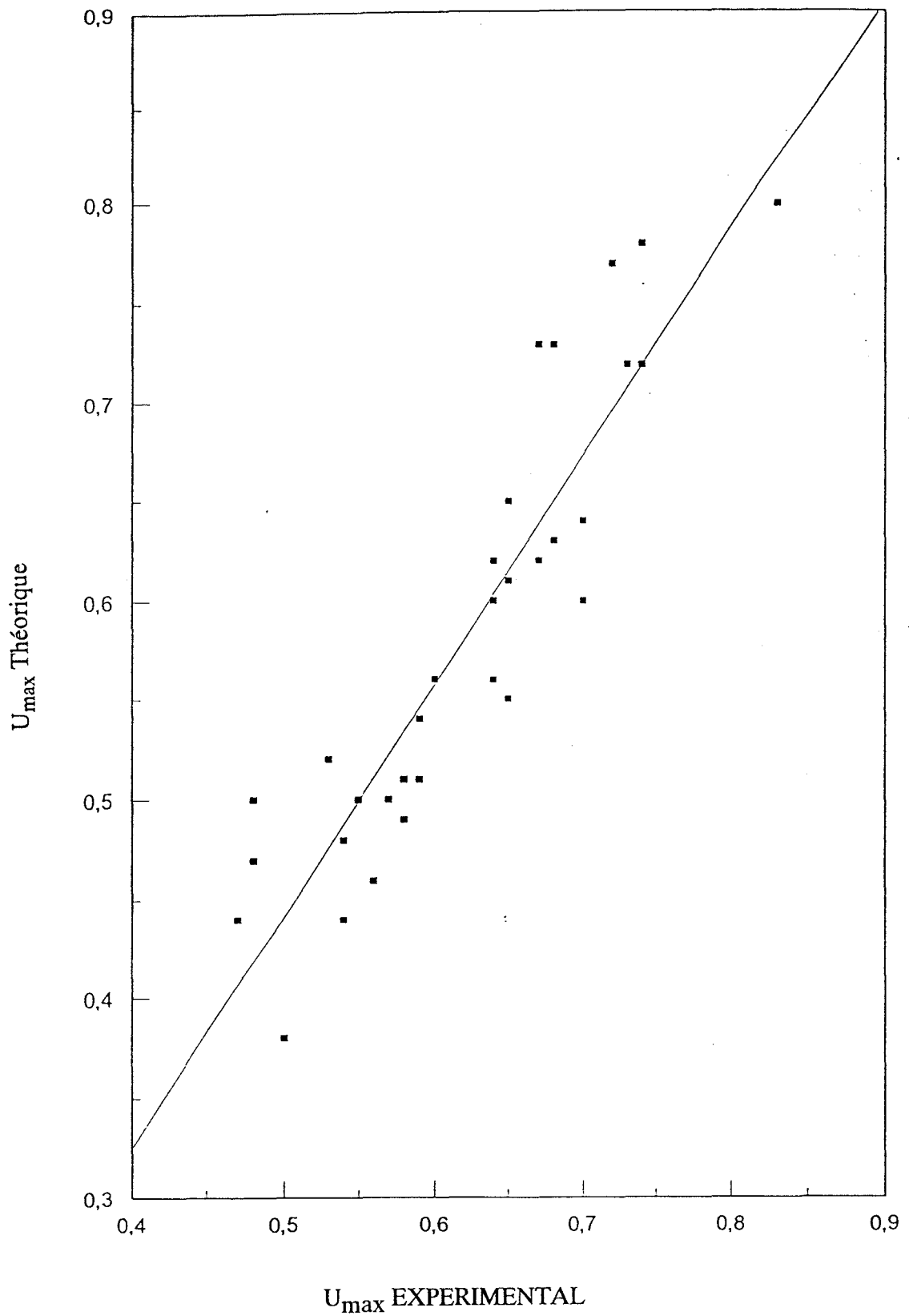


Fig. III-16: CORRELATION ENTRE  $U_{\max}$  EXPERIMENTAL ET  $U_{\max}$  THEORIQUE POUR LES TRENTE DEUX CHAUX ETEINTES ETUDIEES



Nous avons conforté ce modèle de colmatage des pores en étudiant deux chaux éteintes de diamètres de pores très différents, mais de surfaces spécifiques similaires.

Les courbes d'évolution en fonction du temps, de la concentration volumique de  $\text{CO}_2$  à la sortie du réacteur  $C_{\text{SO}_2}$  et de la surface spécifique, sont représentées sur la figure III-17. Les courbes 1 sont relatives à la chaux éteinte P.E.P. 30 ( $V_p = 0,136 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\overline{d_p} = 14,4 \text{ nm}$ ,  $S_p = 37,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et les courbes 2 sont relatives à la chaux éteinte P.E.P. 31 ( $V_p = 0,234 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\overline{d_p} = 23,6 \text{ nm}$ ,  $S_p = 39,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Au temps  $t = 10 \text{ mn}$  pour la chaux éteinte P.E.P. 30, on observe déjà un phénomène de colmatage important des pores de petites dimensions avec  $r_{\min}(0) \rightarrow r_{\min}(10)$ , qui se traduit sur les courbes 1 par une diminution conséquente de la surface spécifique ( $S_{p(0)} = 37,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \rightarrow S_{p(10)} = 22,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et une augmentation de la concentration volumique de  $\text{CO}_2$  à la sortie du réacteur. Par contre, dans le cas de la chaux éteinte P.E.P.31 la transformation  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_3$  a lieu dans les troncs du modèle de type I et  $r_{\min}(10)$  est très peu différent de  $r_{\min}(0)$ . La perte de surface spécifique est faible ( $S_{p(0)} = 39,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \rightarrow S_{p(10)} = 36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et la concentration volumique de  $\text{CO}_2$  à la sortie du réacteur est quasi nulle.

Le phénomène de perte de surface spécifique par colmatage des pores est très accentué au temps  $t=15 \text{ mn}$  pour la chaux atteinte P.E.P. 30 ( $S_{p(15)} = 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et correspond à une brusque augmentation de la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur. Pour la chaux P.E.P. 31 le colmatage des pores commence à s'effectuer ( $S_{p(15)} = 26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et par voie de conséquence la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur n'est plus nulle.

Pour un temps  $t = 20 \text{ mn}$  le colmatage des pores de la "chaux éteinte P.E.P. 30" est pratiquement total, la surface spécifique tombe à son minimum ( $S_{p(20)} = 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Le produit est complètement inactif "phénomène de blinding", la concentration en  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur a encore augmenté et elle est proche du palier à  $1500 \cdot 10^{-6}$ . Pour la chaux éteinte P.E.P. 31 un

ralentissement très net du taux de désulfuration est observé, qui correspond à un important colmatage des pores ( $S_{p(30)} = 11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Enfin à un temps  $t = 30 \text{ mn}$  on retrouve "le phénomène de blinding" pour la chaux P.E.P. 31, le produit est inactif, le taux de désulfuration est quasi nul.

### III.2.5 Influence de la surface spécifique de chaux éteintes de volumes poreux similaires sur le taux de conversion maximum $U_{\text{max}}$ . Notion de porosité accessible

Pour un même volume poreux, la valeur de la surface spécifique  $S_p$ , qui dépend de  $r_{\text{min}}$ , est une fonction inverse du diamètre équivalent ( $\overline{d_p}$ ) des pores. Toute augmentation de surface spécifique à l'intérieur du même volume va s'accompagner d'une diminution de plus en plus importante du diamètre des pores. L'incidence du taux de conversion  $U_{\text{max}}$  de ces deux paramètres ( $S_p, \overline{d_p}$ ) a été étudiée pour trois produits préparés avec des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$  différents et une concentration en DEG égale à 4 % en masse par rapport à CaO, les autres conditions opératoires restant identiques à celles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  P.E.P. 31, qui constitue la chaux éteinte de référence.

Les résultats rassemblés dans le tableau III-8 montrent très nettement que les valeurs de  $U_{\text{max}}$  sont très dépendantes, pour des  $V_p$  similaires, de la dimension des pores. Par conséquent l'augmentation de la surface spécifique peut dans certains cas être un élément défavorable et conduire à une réduction importante du taux de conversion maximum.

Il nous est apparu opportun d'introduire la notion de porosité accessible  $\epsilon_a$ , liée à la dimension des pores.

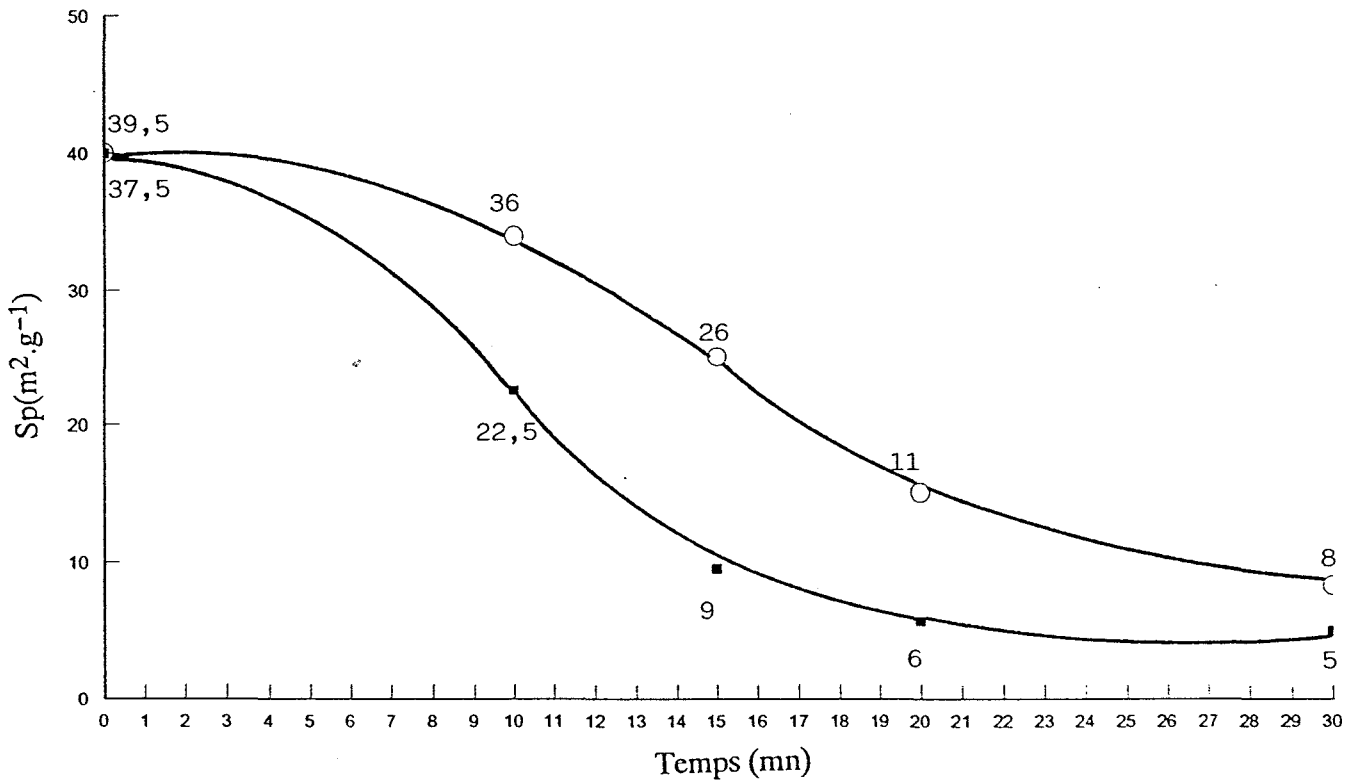
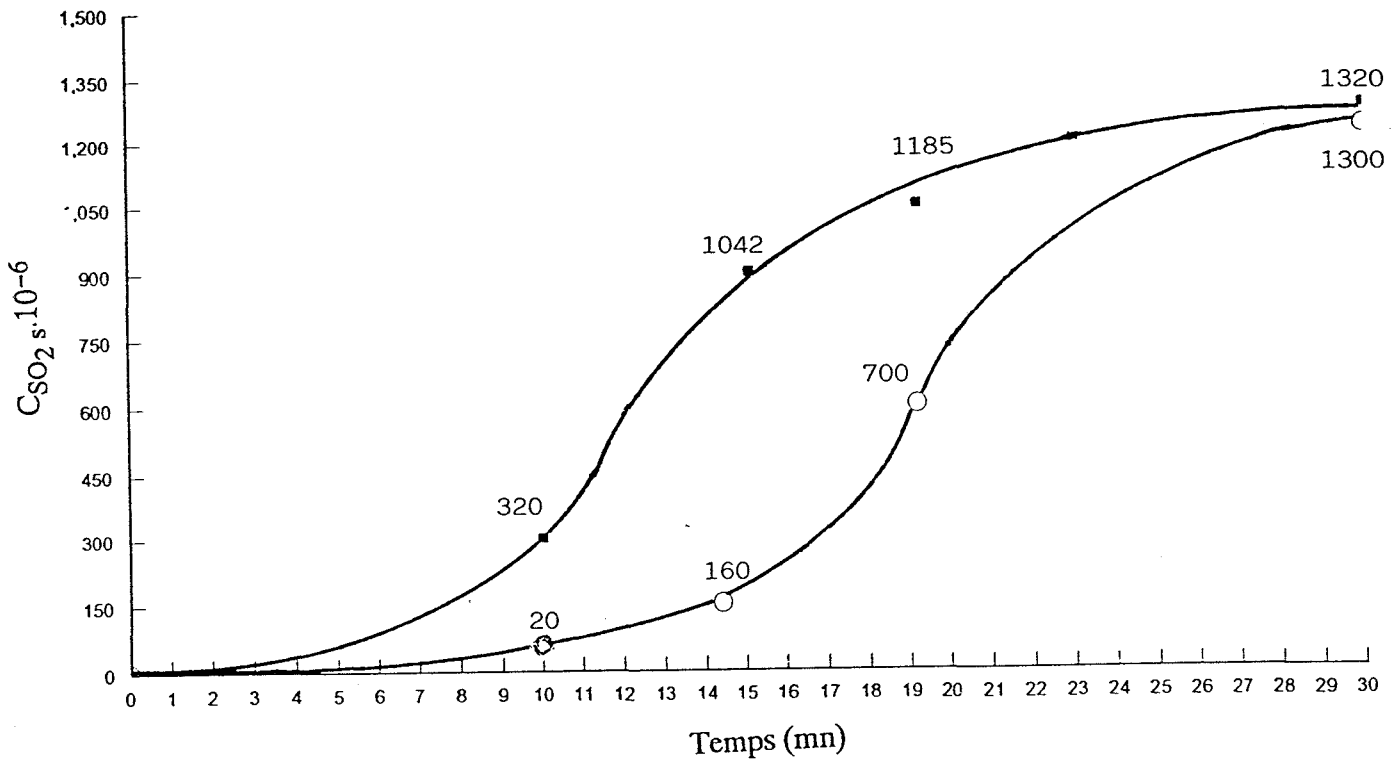


Fig. III-17: EVOLUTION DES SURFACES SPECIFIQUES EN FONCTION DU TEMPS POUR DEUX  $Ca(OH)_2$  DE  $Sp$  IDENTIQUES ET  $V_p$  DIFFERENTS

Ca(OH) <sub>2</sub>	V <sub>p</sub> (en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>p</sub> (en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$\overline{d_p}$ (en nm)	Taux de conversion maximum U <sub>max</sub> (en %)
1	0,234	39,56	23,6	82
2	0,215	54,37	15,8	70
3	0,203	62,5	12,9	67
4	0,190	65,2	11,6	63

**Tab. III-8:** VALEURS DE U<sub>max</sub> (TAUX DE CONVERSION MAXIMUM) POUR DES Ca(OH)<sub>2</sub> DE V<sub>p</sub> SIMILAIRES ET DE S<sub>p</sub> ET d<sub>p</sub> DIFFERENTS

Cette porosité accessible est dans le cas de pores de diamètre équivalent élevé, voisine de  $\epsilon$ , la porosité totale. Dans le cas de pores de faibles diamètres  $\epsilon_a$  peut être très différente de  $\epsilon$ , car le phénomène de colmatage se produit à un temps  $t_F$  et la porosité liée à une surface spécifique importante n'est plus accessible (Fig. III-18).

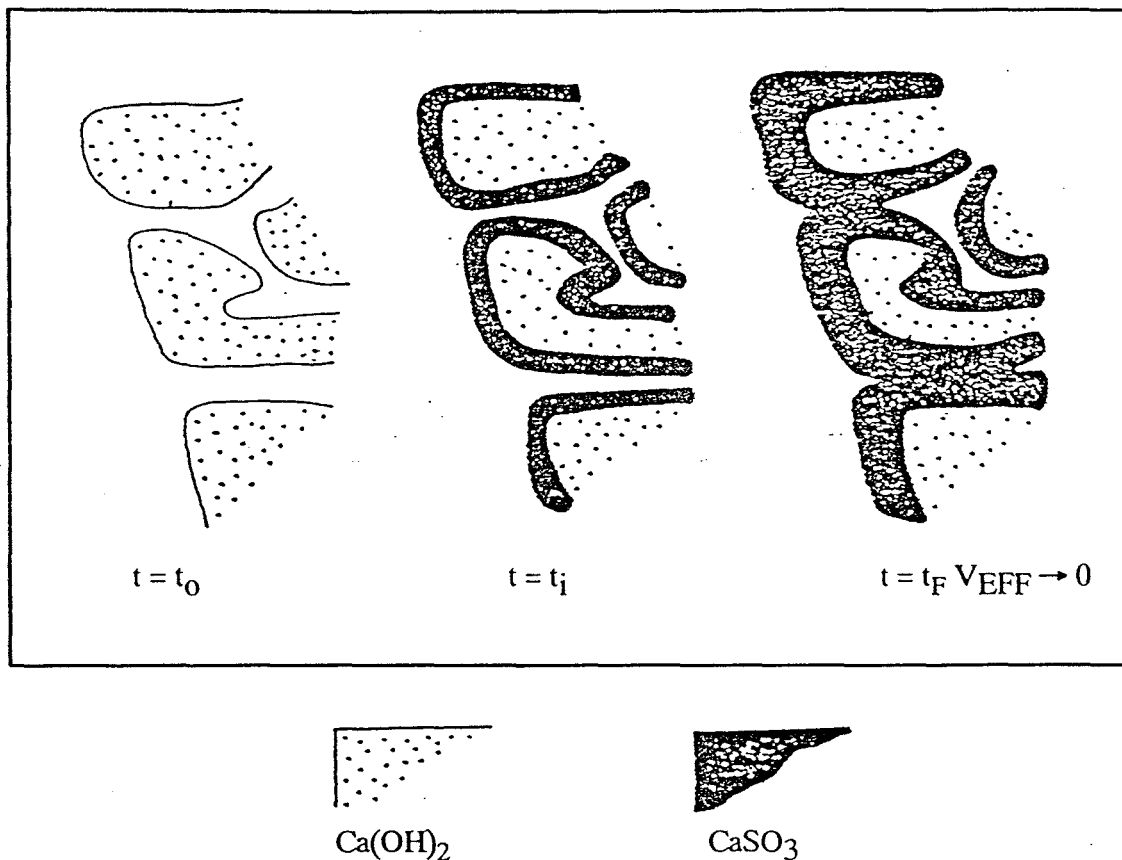


Fig. III-18: SCHEMA DU BOUCHAGE PROGRESIF DES PORES AU COURS DE L'AVANCEMENT DE LA REACTION

En résumé, l'étude du système modèle  $\text{Ca(OH)}_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  nous a permis de définir les divers mécanismes responsables de la corrélation entre la structure poreuse des chaux éteintes et leur réactivité vis-à-vis de  $\text{SO}_2$ . Nous avons en particulier montré le phénomène de colmatage des pores et la corrélation entre le volume poreux et le taux de conversion maximal des chaux éteintes. Ce dernier résultat nous permet de connaître, nous dirons "de garantir le pouvoir de désulfuration" d'une chaux éteinte en fonction de son volume poreux et des diamètres de pores. Nous allons vérifier que cette relation reste valable dans le cas d'un système industriel.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **JORGENSEN C., CHANG J.C. et BRNA T.G.**; Environmental progress; **6**; 2; 1987; 26-31.
- [2] **LEVENSPIEL**; Chemical reaction engineering; second edition, WILEY; 1972.
- [3] Techniques de l'Ingénieur; **K2**; 480-481.
- [4] Techniques de l'Ingénieur; **J2**; 1770-1775.
- [5] **THIELE E.W.**; "Relation between catalytic activity and size of particule"; Ind. Eng. Chem.; **31**; 1939; 916.
- [6] **WHEELER A.**; "Reaction rate and selectivity in catalyst pores"; Advances in Catalysts; Academic Press, New-York; **3**; 1951; 249.
- [7] **GAVALAS G.R.**; "A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rate"; AIChE J.; **26**; 1980; 577.
- [8] **HASHIMOTO K.**; "Gasification I : Kinetic control model for a solide with a pore size distribution"; AIChE J.; **19**; 1973; 259.
- [9] **HARTMAN M. et COUGHLIN R. W.**; "Reaction of sulfur dioxide with lime stone influence of the pore structure"; Ind. Eng. Chem. Process. Des. Devel.; **13**, 1974, 248.
- [10] **COUGHLIN R. W.** ; "Influence of the porosity of calcium carbonate and their reactivity with SO<sub>2</sub>"; Ind. Eng. Chem. Process. Des. Devel.; **17**; 1978; 411.
- [11] **SIMON G.A. et FINSONS M.L.**; "The structure of coal char"; Parti I: Pore branching; Combust. Sci. Tech.; **19**, 1979, 217.
- [12] **SIMON G.A.**; Combustion Institute; 19<sup>ème</sup> Symposium on Combustions; HAIFA, ISRAEL; Août 1982.
- [13] **SIMONS G.A. et GARMAN A.R.**; "Intra particle mass transfert during sulfation by calcined limestone"; 23rd. AIChE/ASME; Nat. Heat Trans. Conf.; DENVER; 1985.
- [14] **BORGWARDT R.W. et HARVEY R. D.**; "Properties of carbonate rocks related to SO<sub>2</sub> reactivity"; Env. Sci. Tech.; **6**, 1972, 350.

- [15] **HARTMAN M. et COUGHLIN R. W.;** "Reaction of sulfure dioxyde with lime stone and the grain model"; AICHE J.; **22**;1976;490.
- [16] **BATHIA S.K. et PERMUTER D.D.;** "The effect of pore structure on fluid solid reactions: I. application to SO<sub>2</sub> lime reaction"; AICHE J.; **27**;1981; 226.

## CHAPITRE IV

Extrapolation sur un gaz industriel des résultats obtenus sur  
le système modèle



La composition type des gaz industriels s'écarte très nettement de celle du système modèle, avec notamment des teneurs en  $\text{CO}_2$  très importantes de l'ordre de 15%.

Il est fondamental de vérifier, si les résultats obtenus sur le système modèle, sont extrapolables en milieu industriel.

Nous allons démontrer que le pouvoir de désulfuration d'une chaux éteinte, forcément diminué en raison du phénomène de carbonatation, est toujours régi par les mêmes mécanismes.

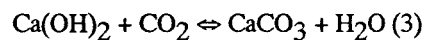
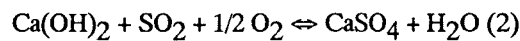
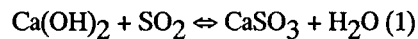
Les corrélations établies au chapitre III seront alors validées sur le plan industriel.

#### IV.1 ETUDE DU SYSTEME Ca(OH)<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – N<sub>2</sub>

La composition type des rejets gazeux à l'atmosphère d'une centrale électrique non nucléaire ou d'un incinérateur d'ordures ménagères, fait apparaître des concentrations importantes de CO<sub>2</sub>, qui se situent généralement entre 12 et 15 % en concentration volumique (Chapitre I, Tab. I-1).

Les procédés de désulfuration à sec mettent en oeuvre des températures de traitement des fumées qui ne dépassent pas 300°C. Ceci pour protéger le média filtrant des manches de dépoussiérage du transport pneumatique destiné à la récupération du résidu pulvérulent sec.

Dans ces conditions, la chaux éteinte peut réagir selon trois modes :



La figure IV-1 représente les courbes d'équilibres thermodynamiques pCO<sub>2</sub>, pH<sub>2</sub>O et pSO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les trois réactions. Le diagramme indique qu'aux températures précitées (± 300°C) la carbonatation de la chaux éteinte (3) débute pour des pCO<sub>2</sub> très faibles, qui correspondent à des concentrations extrêmement basses de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-5</sup> de CO<sub>2</sub> en concentration volumique pour des teneurs en eau comprises entre 5 et 20%.

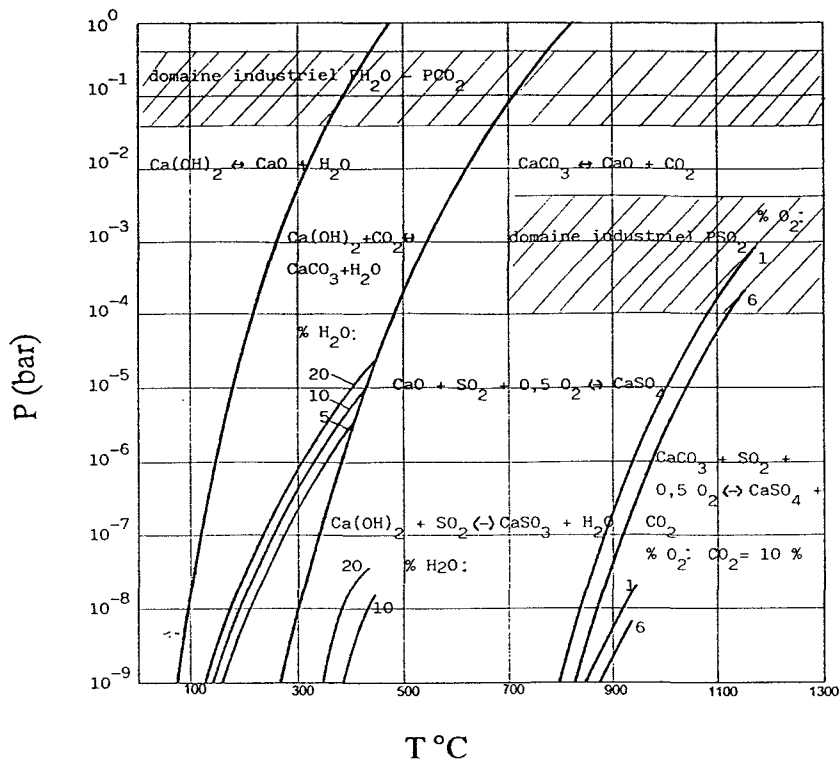


Fig. IV-1: COURBES D'EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES D'APRES [1]

La courbe d'équilibre de la réaction (1) n'est tracée que dans un faible domaine de température 350°C à 450°C. Elle montre que la réaction débute à 350°C pour des  $p_{\text{SO}_2}$  de l'ordre de  $10^{-9}$  Pa. En ce qui concerne l'équilibre (2), les auteurs ne fournissent aucune donnée.

Aux températures de l'ordre de 300°C, les réactions (1), (2) et (3) doivent coexister. Il faut cependant noter que les résidus de désulfuration des gaz industriels par voie sèche contiennent surtout du sulfite de calcium et du carbonate de calcium.

#### IV.2 APPLICATION DE LA METHODE DE MESURE DU TAUX DE REDUCTION DE $\text{SO}_2$ A UN GAZ INDUSTRIEL TYPE

Les conditions opératoires adoptées dans l'étude du système modèle  $\text{Ca(OH)}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O} - \text{N}_2$ , sont conservées, à l'exception bien évidemment de la composition gazeuse.

**- Composition gazeuse (concentration volumique en %)**

CO <sub>2</sub>	15
O <sub>2</sub>	5
SO <sub>2</sub>	0,15
H <sub>2</sub> O	5
N <sub>2</sub>	74,85

Les cinétiques des réactions (1) et (3) sont fortement dépendantes respectivement des concentrations en SO<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub>. Ces gaz sont dans la composition étudiée dans un rapport de concentration volumique de 1 à 100. D'après HUNLICH, JESCHAR et SCHOLZ [1], le phénomène de carbonatation n'est prépondérant qu'à des concentrations volumiques de CO<sub>2</sub> supérieures à 20 %. Il faut souligner que cette étude a été réalisée, à la température de 150°C, dans un réacteur agité (réacteur type cuve dans lequel Ca(OH)<sub>2</sub> est mis en suspension à l'aide d'un ventilateur).

Par ailleurs, les auteurs ont adopté une concentration volumique en SO<sub>2</sub> de 4000.10<sup>-6</sup> et choisi un rapport Ca(OH)<sub>2</sub> / SO<sub>2</sub> égal à 3. En outre, la réponse expérimentale est uniquement le taux de réduction du SO<sub>2</sub> pour des temps de réaction parfois très faibles, sans tenir compte du taux de conversion de Ca(OH)<sub>2</sub>. Dans ces conditions, il est difficile d'apprécier les étapes fondamentales de la réaction globale et plus particulièrement le colmatage progressif des pores.

### IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### - Influence du volume poreux

L'étude porte sur quatre chaux éteintes P.E.P. 29 à 32, qui possèdent des volumes poreux très différents pour des surfaces spécifiques similaire

Système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$				
	Taux de désulfuration $\tau$ %			
	10 mn	20 mn	30 mn	60 mn
Echantillon				
P.E.P. 31 $V_p = 0,234 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	33	61,1	72	83,5
P.E.P. 29 $V_p = 0,187 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	33	53,5	60	70
P.E.P. 32 $V_p = 0,176 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	33	53	59	70
P.E.P. 30 $V_p = 0,136 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	30	42	48	60
Système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$				
P.E.P. 31 $V_p = 0,234 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	27,7	48	57	68
P.E.P. 29 $V_p = 0,187 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	25,5	39	48	58
P.E.P. 32 $V_p = 0,176 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	25	42,7	50	59,3
P.E.P. 30 $V_p = 0,136 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	25	32,6	38	47

Tab. IV-1: COMPARAISON DES TAUX DE DESULFURATION A DIVERS TEMPS DE REACTION POUR LES 2 COMPOSITIONS GAZEUSES

Les résultats rassemblés dans le tableau IV-1 montrent que l'influence du volume poreux de la chaux éteinte sur "son pouvoir de désulfuration", mis en évidence dans le système modèle  $\text{Ca(OH)}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ , reste valable dans le cas d'un gaz industriel.

Les valeurs des taux de désulfuration à un temps  $t = 30$  mn (temps théorique de réaction complète) ou à un temps  $t = 60$  mn (temps maximum d'expérience) sont optimales pour la chaux éteinte P.E.P. 31 ( $V_p = 0,234 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) et minimales pour la chaux éteinte P.E.P. 30 ( $V_p = 0,136 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), tant dans le système modèle que dans le cas d'un gaz industriel.

Les deux autres chaux éteintes P.E.P. 29 ( $V_p = 0,187 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) et P.E.P. 32 ( $V_p = 0,176 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) ont les valeurs des taux de désulfuration pratiquement identiques et intermédiaires avec celles obtenues pour les chaux éteintes P.E.P. 30 et 31.

#### **- Influence du $\text{CO}_2$**

Les courbes d'évolution de la concentration volumique de  $\text{SO}_2$  à la sortie du réacteur en fonction du temps sont représentées sur la figure IV-2 pour les quatre chaux éteintes. Elles permettent de visualiser l'influence du volume poreux des chaux éteintes sur "leur pouvoir de désulfuration".

Si nous comparons ces courbes de la figure IV-2 avec celles relatives au système modèle (Fig. III-8 du chapitre III), nous observons que le temps ( $t_{iC}$ ) durant lequel le taux de désulfuration est de 100 %, diminue fortement en présence du gaz industriel:  $t_{iC}$  inférieur à 3 mn, alors que les valeurs de  $t_{iC}$  sont supérieures à 10 mn dans le système modèle. Le phénomène s'explique par un colmatage complémentaire des pores dû à la transformation d'une partie de  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $\text{CaCO}_3$ .

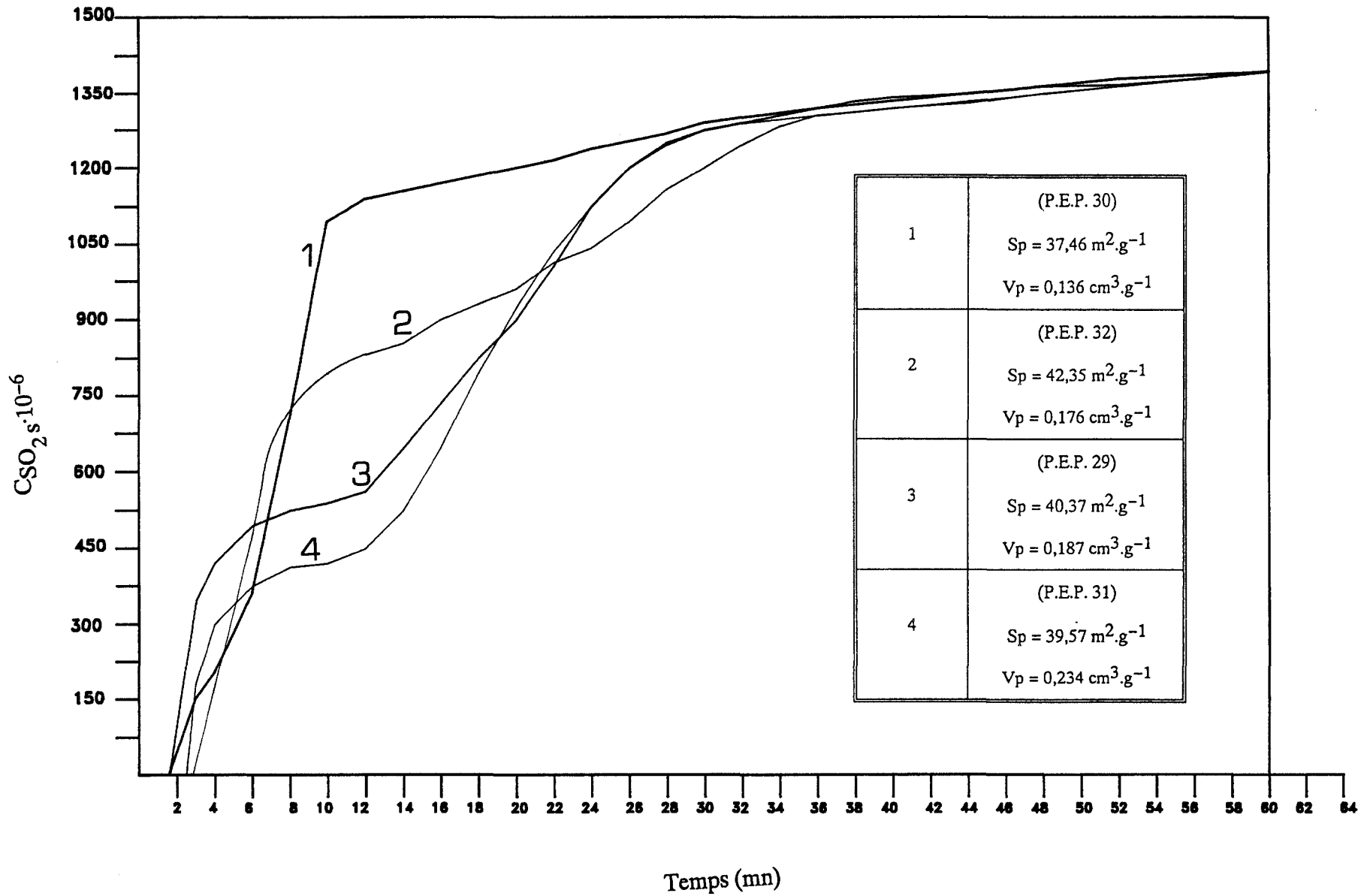


Fig.IV-2: EVOLUTION DE  $C_{SO_2}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR QUATRE CHAUX ETEINTES. INFLUENCE DU  $CO_2$

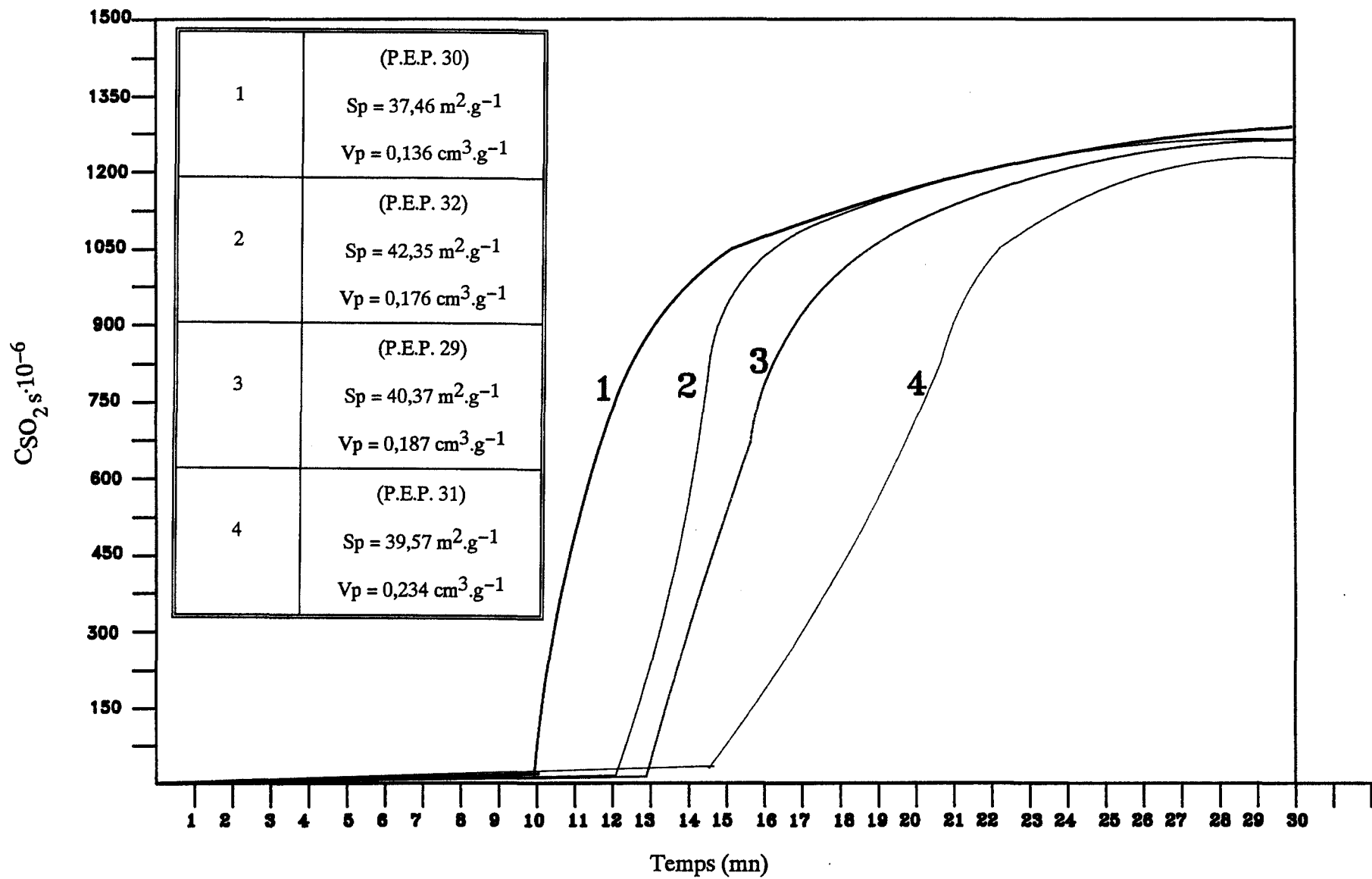


Fig.III-8: EVOLUTION DE  $C_{SO_2s}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR QUATRE CHAUX ETEINTES. INFLUENCE DE LA DIMENSION DES PORES



L'influence du volume poreux de la chaux éteinte sur leur réactivité reste néanmoins similaire à celle observée sur le système modèle. La corrélation établie sur le système modèle est donc extrapolable au gaz industriel.

#### IV.4 ANALYSE QUALITATIVE DES RESIDUS DE DESULFURATION

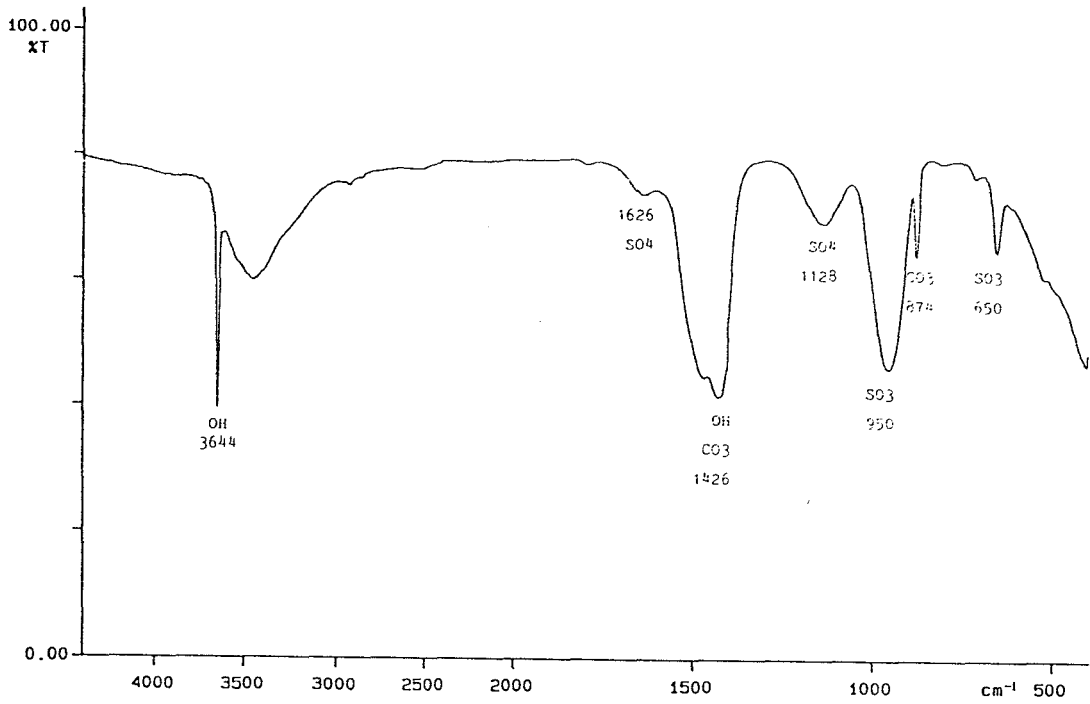
Les résidus de désulfuration analysés par spectrométrie infrarouge correspondent aux deux chaux éteintes de performances extrêmes :

- P.E.P. 31: taux de désulfuration optimum.
- P.E.P. 30: taux de désulfuration minimum.

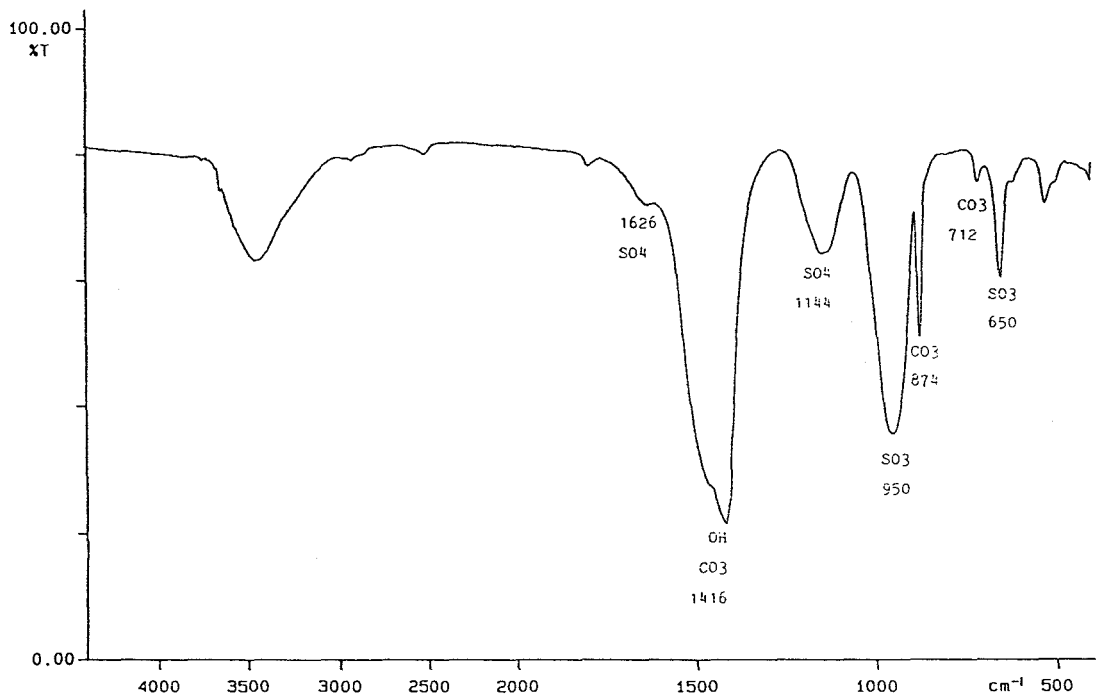
La bande caractéristique du groupement OH dans  $\text{Ca(OH)}_2$  à  $3640\text{ cm}^{-1}$  est nettement plus importante dans le résidu correspondant à la chaux éteinte P.E.P. 30 (Fig. IV-3) ce qui est en accord avec sa mauvaise réactivité.

La présence de composés soufrés dans les résidus est indiquée par les pics à 650 et  $950\text{ cm}^{-1}$  (groupement  $\text{SO}_3$  du sulfite de calcium) et par les pics d'intensités beaucoup plus faibles à 950 et  $1625\text{ cm}^{-1}$  (groupement  $\text{SO}_4$  du sulfate de calcium). La comparaison des deux spectres met en évidence la meilleure réactivité vis-à-vis du  $\text{SO}_2$  de la chaux éteinte P.E.P. 31.

Le carbonate de calcium, sous forme de calcite, se manifeste dans les deux résidus par les bandes caractéristiques à 712 et  $814\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de ces bandes est plus importante dans le résidu correspondant à la chaux éteinte P.E.P. 31, qui se révèle donc également plus réactive vis-à-vis du  $\text{CO}_2$ .



P.E.P. 30



P.E.P. 31

Fig. IV-3: RESIDU DE DESULFURATION Ca(OH)<sub>2</sub> INITIALE P.E.P. 30 ET P.E.P. 31

#### IV.5 DISCUSSION DES RESULTATS

Les écarts de réactivités de chaux éteintes de textures poreuses très différentes, mis en évidence sur le gaz modèle  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ , se retrouvent parfaitement dans le cas d'un gaz industriel  $\text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2 - \text{N}_2$ . L'élément essentiel agissant sur "le pouvoir de désulfuration" d'une chaux éteinte est le volume poreux, à condition qu'il s'accompagne d'un diamètre équivalent de pores important. La recherche d'une plus grande surface spécifique, à l'intérieur d'un même volume poreux, n'est donc pas à recommander, car elle s'accompagne fatalement d'une diminution conséquente du diamètre des pores, qui favorise le phénomène de colmatage, donc de désactivation rapide de la chaux éteinte.

Par ailleurs ces résultats permettent de proposer un test de qualité d'une chaux éteinte commerciale "son pouvoir de désulfuration", dans un gaz modèle  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] HUNLICH Th., JESCHAR R. et SCHOLZ R.; Zement Kalk Gips; 5; 1991; 228–237.

## CHAPITRE V

Etude sur pilote d'un procédé de fabrication d'une chaux  
éteinte "haute réactivité"

La corrélation entre la structure poreuse et le pouvoir de désulfuration de la chaux éteinte étant établie, la qualité du produit "sa haute réactivité vis-à-vis de SO<sub>2</sub>" devra être assurée au niveau de la fabrication industrielle.

La passage de la synthèse laboratoire au stade pilote a pour finalité de mieux définir les conditions de préparation d'une chaux éteinte "haute réactivité".

L'étude du mode de séchage sera particulièrement importante pour choisir la méthode la mieux adaptée à la conservation des caractéristiques de texture poreuse du produit fini.

Les études précédentes ont montré que les meilleurs taux de réduction du SO<sub>2</sub> sont obtenus avec la chaux éteinte P.E.P. 31. Ses conditions de préparation, déterminées au chapitre II, sont donc retenues pour la définition sur pilote des grandes lignes du procédé de fabrication industrielle.

La passage à l'échelle pilote, outre l'affinage des résultats obtenus en laboratoire sur les caractéristiques de la structure poreuse de la chaux éteinte, permet de préciser le type de matériel le mieux adapté pour les différentes opérations unitaires classiques en génie d'élaboration minérale.

L'étude de l'influence des techniques choisies, dans le domaine du séchage notamment, sur la conservation de la texture poreuse du produit initial est de première importance.

La transposition du modèle laboratoire au modèle pilote est effectuée dans un rapport de 1 à 100 pour les réactifs.

## V.1 PRINCIPE DU PROCEDE

Nous rappelons que la préparation d'une chaux éteinte "à haute réactivité vis-à-vis du SO<sub>2</sub>" s'effectue à partir d'une chaux vive, obtenue par calcination d'un calcaire compact et hydratée dans un excès d'eau conditionnée par le diéthylène glycol à une température initiale de l'ordre de 70°C.

Les différentes étapes du procédé sont reprises sous la forme d'un schéma de blocs (Fig. V-1), qui mentionne les caractéristiques du matériel utilisé.

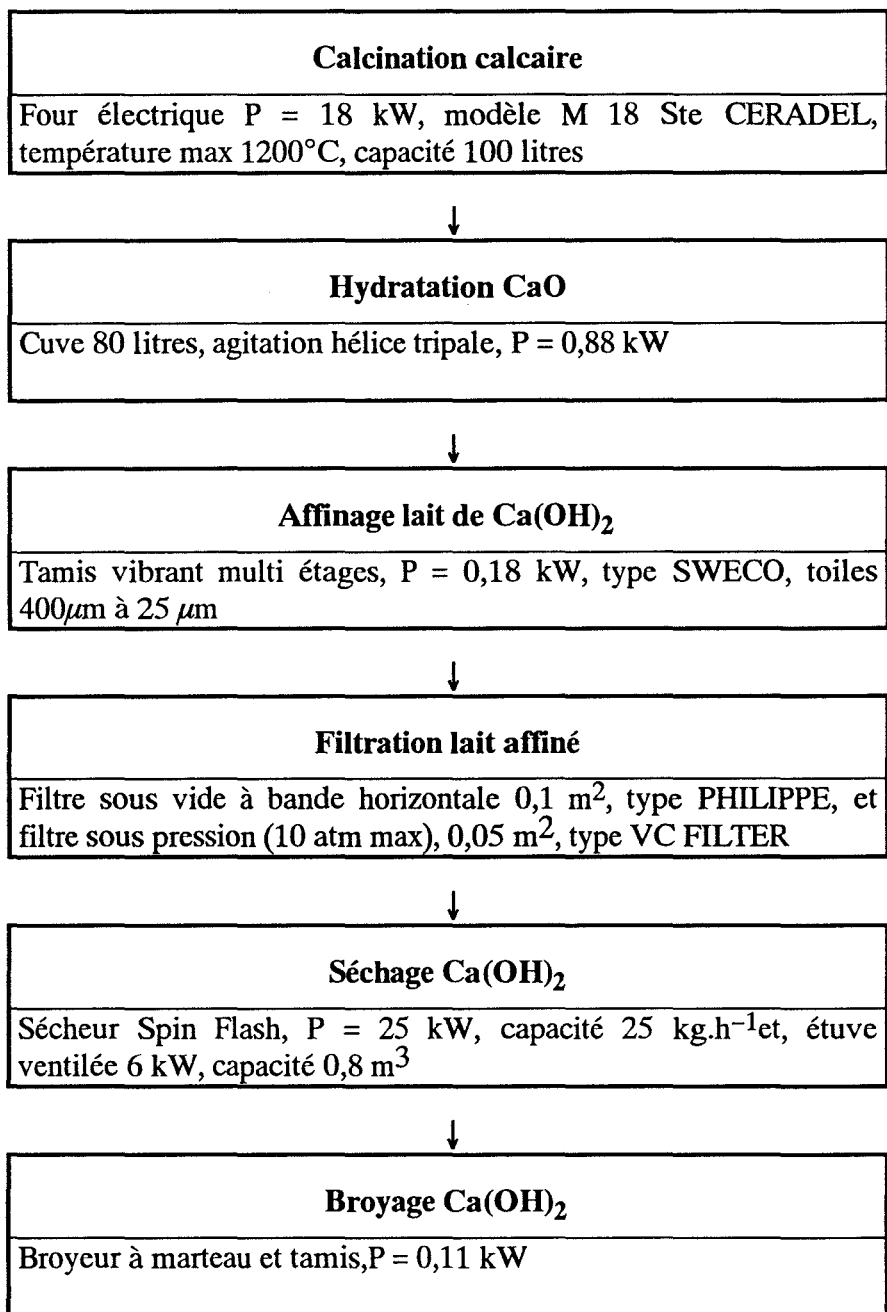


Fig. V-1: SCHEMA DE BLOCS ET CARACTERISTIQUES DU MATERIEL DE L'INSTALLATION PILOTE



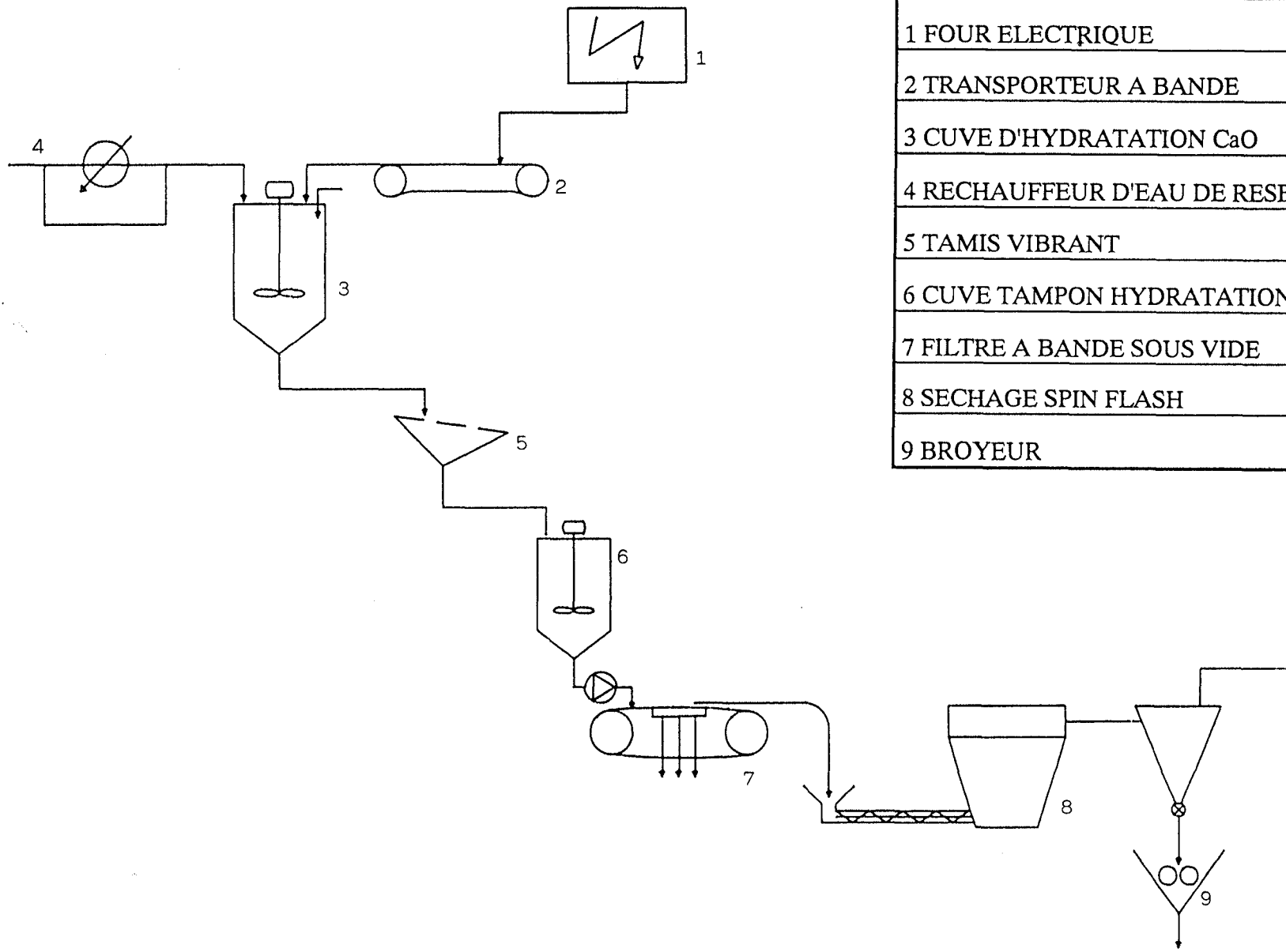
Chaque opération unitaire du schéma de blocs à fait l'objet d'une étude particulière pour mieux définir les conditions opératoires des différentes phases du procédé, ce qui n'était pas l'objectif du modèle laboratoire.

Par ailleurs, nous avons mis au point une installation (Fig. V-2) qui permet deux types de séchage, l'un discontinu dans une étuve ventilée de grande capacité, l'autre continu sur un sécheur aérolique de type "Spin Flash", dont le principe sera donné dans la partie traitant plus particulièrement du séchage et de son incidence sur la qualité du produit fini.

### V.1.1 Calcination du calcaire

L'opération a lieu dans un four électrique de 18 kW de puissance et 100 litres de capacité.

Le respect des conditions de synthèse laboratoire, soit une montée en température à la vitesse de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  de 800 à  $1000^{\circ}\text{C}$  et un maintien d'une heure à cette température, n'est possible que pour des masses de calcaire ne dépassant pas 2 kg. En effet, le rendement de calcination dans les conditions citées précédemment, chute très rapidement pour des quantités de calcaire supérieures (Fig. V-3).



1 FOUR ELECTRIQUE
2 TRANSPORTEUR A BANDE
3 CUVE D'HYDRATATION CaO
4 RECHAUFFEUR D'EAU DE RESEAU
5 TAMIS VIBRANT
6 CUVE TAMPON HYDRATATION
7 FILTRE A BANDE SOUS VIDE
8 SECHAGE SPIN FLASH
9 BROYEUR

Fig.V-2 : SCHEMA DE PRINCIPE DU PROCEDE ET CARACTERISTIQUES DU MATERIEL

**CONFIDENTIEL**

La réaction étant fortement exothermique, une quantité dosée d'eau froide est introduite en continu pour maintenir la température de réaction à environ 90°C. Cette opération a pour but principal d'éviter la montée en viscosité du lait de chaux due à une vaporisation intense. La viscosité est maintenue entre 1000 et 1200 centipoise, valeur limite pour un bon affinage du lait par tamisage.

Après la fin d'introduction de la chaux vive, le réacteur est maintenu en agitation pendant 15 mn, temps amplement suffisant pour terminer l'hydratation d'un produit très réactif.

Les paramètres influençant le rendement de l'extinction sont, la température initiale d'hydratation et la vitesse d'agitation. Les figures V-4 et V-5 montrent les résultats obtenus pour différentes températures initiales de réaction et pour des vitesses d'agitation variables. Il apparaît que pour ce type de réacteur la vitesse d'agitation a peu d'influence sur le rendement, dès qu'elle dépasse 200 tours.mn<sup>-1</sup>. La température initiale d'hydratation a également peu d'influence sur le rendement pour des valeurs supérieures à 50°C, cette température sera donc retenue. Cette décision est confortée par l'examen du tableau V-1, où les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des produits, en fonction de la température initiale d'hydratation, sont voisines sinon identiques.

Température initiale d'hydratation en °C	Sp en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Vp en cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
50	41,5	0,237
60	40,8	0,229
70	42,5	0,244

**Tab. V-1 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE INITIALE D'HYDRATATION DE LA CHAUX VIVE SUR LES CARACTERISTIQUES DE Ca(OH)<sub>2</sub>**

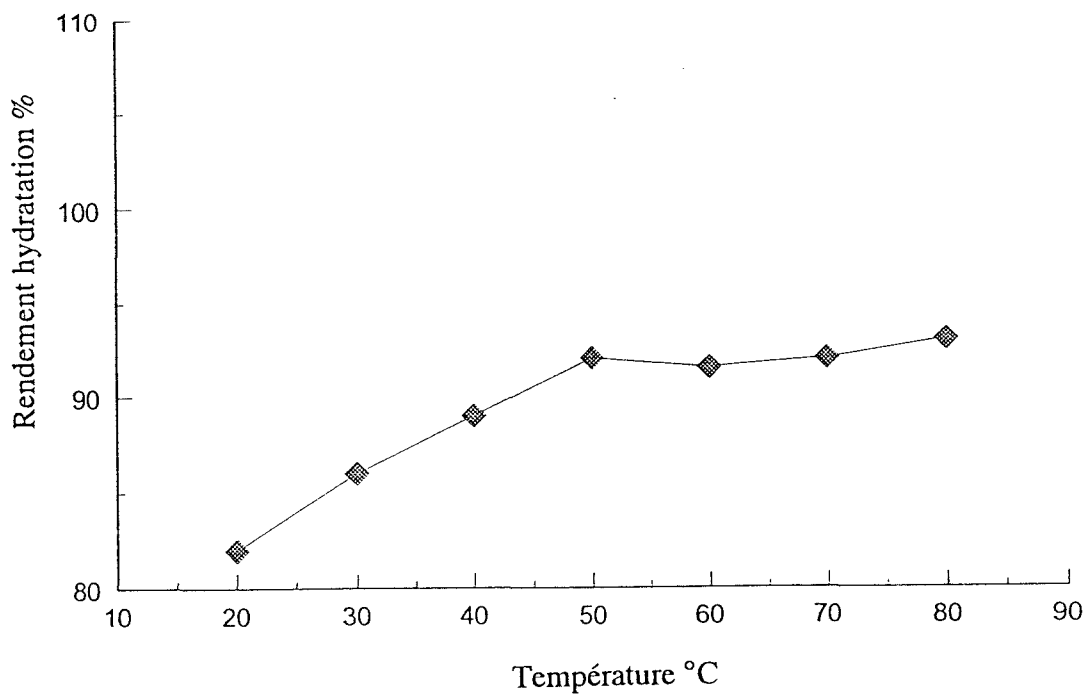


Fig. V-4 : RENDEMENT D'HYDRATATION DE LA CHAUX VIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE INITIALE D'HYDRATATION (Vitesse 400 tours.mn<sup>-1</sup>)

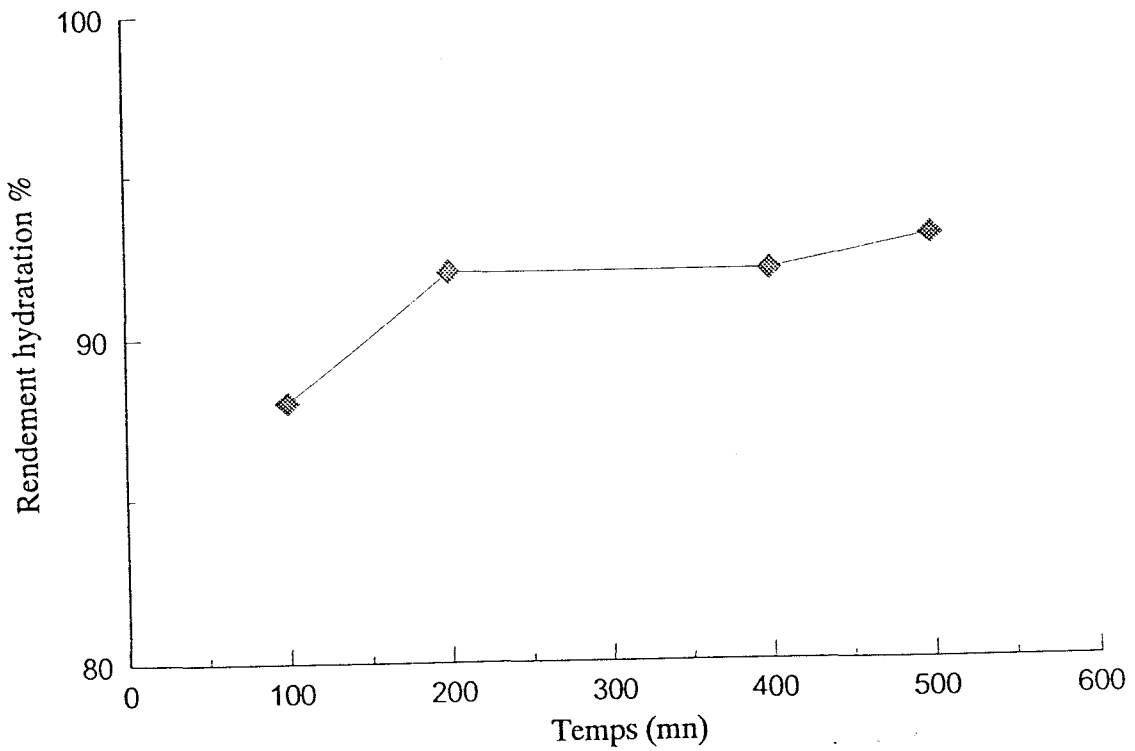


Fig. V-5 : INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LE RENDEMENT DE LA REACTION T°C = 50°C.

**CONFIDENTIEL**

L'étude met en oeuvre deux types de filtre :

- a) un filtre continu sous vide, à bande horizontale de surface  $0,1 \text{ m}^2$ .
- b) un filtre sous pression (maximum 10 atm) de surface  $0,015 \text{ m}^2$ .

Après filtration, les gâteaux sont séchés suivant deux techniques : un séchage discontinu lent (étude ventilée) et un séchage continu très rapide (Spin Flash). Les produits secs sont ensuite broyés dans un broyeur à marteau équipé d'un tamis de 0,2 mm. L'ensemble des résultats repris dans le tableau V-2 montre l'influence des modes de filtration et de séchage sur la granulométrie du produit fini.

La siccité du gâteau obtenu par filtration sous pression est nettement meilleure (extrait sec = 71 %) que celle du gâteau provenant du filtre à bande sous vide (extrait sec = 47 %). Cependant, quelle que soit la technique de séchage ultérieure, la broyabilité du solide "filtre sous pression" est toujours très mauvaise, ce qui constitue un handicap majeur. La technique du filtre à bande sous vide sera donc retenue.

Il faut cependant noter que d'autres techniques de filtration en continu, comme par exemple le filtre rotatif sous vide à bande presseuse, sont susceptibles d'augmenter la siccité du gâteau avant séchage, tout en conservant une aptitude au broyage supérieure à celle des produits obtenus par la voie "filtre sous pression". D'une part nous nous intéressons dans ce travail essentiellement à la qualité du produit et, d'autre part nous n'avons pas un tel appareil pilote à disposition, le gain énergétique n'a donc pas été calculé.

Etapes du procédé	Filtre sous pression	Filtre à bande sous vide
1: humidité sortie filtre (par rapport masse humide)	29%	53%
2: séchage étuve, finesse avant broyage	blocs	blocs
3: séchage étuve, finesse après broyage	$d_{50} = 25 \mu\text{m}$	$d_{50} = 13,1 \mu\text{m}$
4: séchage Spin Flash, finesse avant broyage	$d_{50} = 11,2 \mu\text{m}$	$d_{50} = 5,2 \mu\text{m}$
5: séchage Spin Flash, finesse après broyage	$d_{50} = 10,5 \mu\text{m}$	$d_{50} = 4,8 \mu\text{m}$

**Tab. V-2 : INFLUENCE DES MODES DE FILTRATION ET DE SECHAGE SUR L'APTITUDE AU BROYAGE DE  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .**

## V.2 ETUDE DU SECHAGE

La technique mise en oeuvre doit permettre un séchage efficace, peu onéreux et la conservation des caractéristiques du produit initial. Les chaux éteintes étant très sensibles au dioxyde de carbone, comme il a été vu dans l'étude du système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SO}_2\text{-CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ , tout séchage direct par des gaz de combustion (séchage au gaz, au fuel) est à proscrire. Les types de sècheurs étudiés utiliseront l'air comme fluide caloporteur.



## V.2.1 Généralités sur le séchage des solides [1]

### – Le solide humide

Dans les solides non hygroscopiques, l'eau peut être contenue dans les interstices d'une matière poreuse ou dans les capillaires ou dans les pores de grands diamètres. Elle peut être également liée à la surface extérieure des fragments de matière, où il existe un contact direct entre matériau poreux et fluide sécheur. Dans ces deux cas la tension de vapeur d'eau va correspondre, pour chaque température, à la valeur de saturation.

L'humidité contenue dans une substance se présente sous différentes formes :

- l'humidité liée, qui exerce une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau à la même température,
- l'humidité non liée, qui a une tension de vapeur à l'équilibre égale à celle de l'eau à la même température,
- l'humidité libre, qui est en excès par rapport à l'humidité à l'équilibre.

Le diagramme (Fig. V-6), qui représente l'isotherme d'équilibre entre l'humidité contenue dans un solide et l'humidité relative du gaz caloporteur, indique qu'un solide d'humidité  $X_e$  est en équilibre avec le fluide d'humidité relative  $H_{Te}$ . Ainsi un solide d'humidité  $X' > X_e$  au contact du fluide sécheur d'humidité relative  $H_{Te}$  va donc perdre de l'humidité jusqu'à  $X_e$  et la différence  $(X' - X_e)$  constitue l'humidité libre.

Pour un solide dont l'humidité est inférieure à  $X_s$ , on est en présence d'une humidité liée dont la tension de vapeur est inférieure à celle de l'eau, phénomène caractéristique des composés hygroscopiques qui ont des pores extrêmement fins. Dans le cas, où l'humidité du solide est

supérieure à  $X_s$ , humidité non liée, la tension de vapeur est égale à celle de l'eau à la température de séchage.

En absence de micro porosité ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ) les chaux éteintes humides peuvent être incluses dans la catégorie des solides non hygroscopiques.

### - Le mécanisme de séchage

Tous les modes de séchage font intervenir un transfert de masse et un transfert de chaleur. La transmission de chaleur peut se faire par convection, conduction ou rayonnement. Dans les séchoirs directs la chaleur est transmise par convection, alors que dans les séchoirs indirects le séchage est essentiellement obtenu par conduction et rayonnement.

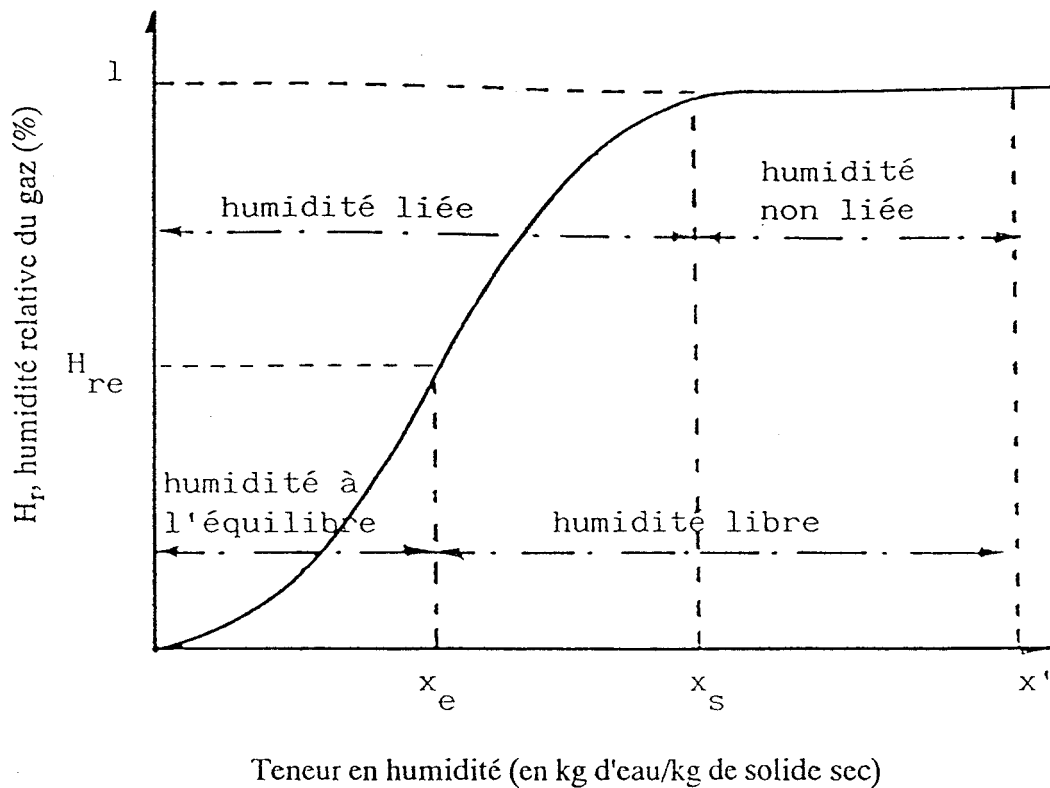
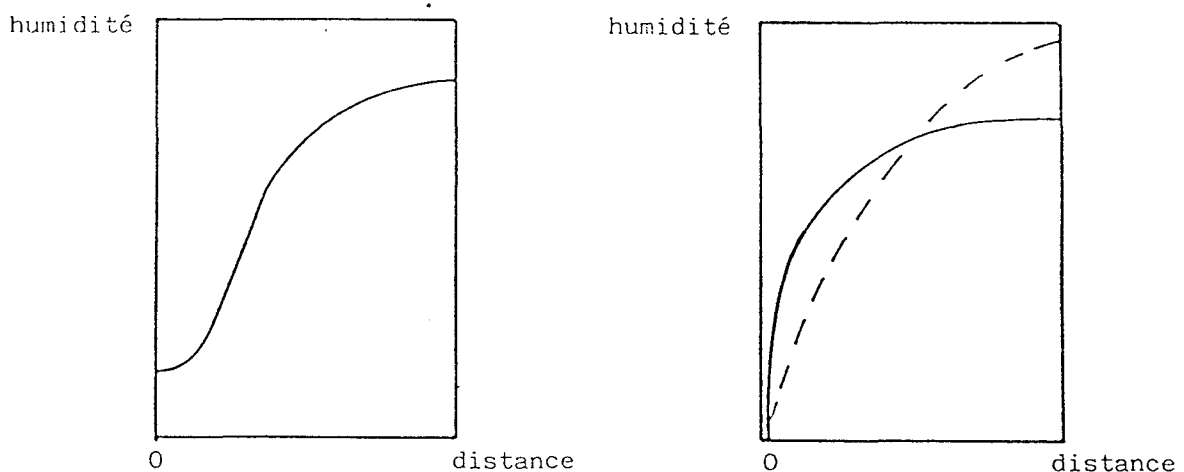


Fig. V-6 : ISOTHERME D'EQUILIBRE ENTRE UN SOLIDE HUMIDE ET UN FLUIDE SECHEUR.

L'élimination de l'eau par séchage d'un solide humide fait appel à deux phénomènes, d'une part, la migration de l'eau dans la capillarité du solide sous forme liquide ou vapeur et d'autre part, l'évaporation de l'eau qui se produit en surface ou au sein même du solide. Le transfert de masse est fonction de la tension de vapeur d'eau aux surfaces d'évaporation, ainsi que de l'aptitude de migration de l'eau à travers le réseau poreux du solide sous forme liquide ou vapeur. Cette migration peut se faire, soit par capillarité (liquide en excès par rapport à la saturation du solide), soit par diffusion à travers les pores du solide. La détermination du mécanisme de migration de l'eau dans un solide s'effectue par l'étude des gradients d'humidité à l'intérieur du produit en cours de séchage. Selon le mode de migration, l'allure des courbes (% humidité en fonction de la distance à la surface) est très différente (Fig. V-7).



a) mouvement par capillarité  
 (solide granuleux)  
 courbe présentant un point  
 d'inflexion

b) mouvement par diffusion  
 (solides homogènes)  
 courbe sans point d'inflexion  
 --- calculée (coef. de diffusion constant)  
 — expérimentale (coef. de diffusion  
 fonction de l'humidité)

**Fig. V-7: COURBES DE VARIATION DE L'HUMIDITE INTERIEURE DU SOLIDE EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA SURFACE**

Le transfert de masse par capillarité a surtout lieu dans les solides divisés, très peu poreux (sable, calcite etc...).

Le séchage des chaux éteintes, objet de cette étude, est surtout dépendant d'une migration par diffusion. La vitesse du phénomène (du centre de la particule poreuse vers sa surface libre) et la nature de l'eau (liquide ou vapeur) sont des éléments importants dans la conservation des propriétés de texture des chaux éteintes et ces éléments vont dépendre du type de sécheur utilisé.

La vitesse de séchage est fonction d'une part, de la porosité, de la nature, de l'humidité du produit et d'autre part, du mode de transfert de la chaleur, de la température, de l'humidité et de la vitesse du fluide sécheur.

Ainsi, selon les appareils mis en oeuvre la vitesse du séchage peut varier de quelques dizaines de secondes (séchoir Flash) à plusieurs heures (séchoir tour à plateaux).

#### V.2.2 Influence du mode de séchage dans le modèle pilote sur les paramètres de texture poreuse des chaux éteintes

Les diverses chaux éteintes préparées au stade laboratoire ont été séchées dans les mêmes conditions, sur une thermobalance à infra rouge. Ce type de séchage indirect, par rayonnement, n'est peu ou pas utilisé dans l'industrie minérale de synthèse pour sécher des gâteaux de filtration ayant des humidités élevées.

Sur le modèle pilote nous avons opté pour un séchage direct par convection à l'air chaud, en mettant en oeuvre deux techniques très différentes, qui correspondent l'une à un séchage très lent et discontinu (étuve électrique ventilée capacité 800 litres, puissance installée 6 kW) et l'autre

à un séchage continu extrêmement rapide (sécheur type Spin Flash). La durée des opérations varie ainsi de plusieurs heures (étuve ventilée) à quelques minutes (sécheur Spin Flash).

La différence entre les deux techniques utilisées se situe au niveau du phénomène de migration de l'eau à travers la porosité du solide, qui dans un cas (séchage lent) se fera sous forme liquide et dans l'autre cas sous forme vapeur (séchage type Flash) avec une diffusion pratiquement instantanée du centre du grain vers la surface.

Il faut noter que les capacités calorifiques des deux sécheurs sont très différentes et pratiquement dans un rapport de 1 à 5 en faveur du sécheur continu type Flash. Cette différence n'est pas un handicap pour la comparaison des résultats obtenus au niveau des caractéristiques du produit fini. En effet, le temps de séchage qui est de 6 à 8 h pour l'étuve ventilée est comparable à celui observé dans l'industrie avec la technique du séchoir tour à plateaux, dont les caractéristiques, bien qu'il s'agisse d'un appareil continu, se rapprochent de celles de l'étuve semi industrielle utilisée en pilote.

### V.2.3 Description du sécheur type Spin Flash [2]

Ce type de matériel est particulièrement bien adapté au séchage des pâtes à haute viscosité, des produits cristallins humides, des boues ou des gâteaux de filtre. En outre, contrairement aux modes de séchage traditionnels qui demandent des temps de séjour importants et où le produit fini se présente sous forme de blocs, la technique du Spin Flash permet la plupart du temps de supprimer l'opération de broyage.

Le secheur Spin Flash (Fig. V-8) peut être décrit comme un procédé de lit fluidisé agité créé par les actions conjuguées d'un rotor mécanique et les forces dynamiques de l'air de séchage en turbulence. Le produit humide (A) est amené dans la trémie d'alimentation (1), où l'agitateur en

rotation (2) réduit les divers fragments en particules plus uniformes et les fait pénétrer dans la vis d'alimentation (3). Le rotor (4) dans le fond de la chambre de séchage joue le rôle d'une grille dans un lit fluidisé. L'air frais (c) réchauffé (5) est introduit tangentiellement dans la chambre de séchage (5) à travers un anneau circulaire situé dans le fond de la chambre.

Un flux d'air tourbillonnant circule à haute vitesse dans la chambre et les morceaux lourds et encore humides sont forcés contre les parois dans un mouvement ascendant, mais retombent dans le fond de la chambre du fait de leur grande vitesse de sédimentation. Le lit fluidisé est créé grâce à l'action mécanique du rotor (4), combinée aux forces dynamiques de l'air de séchage et il est constitué de toutes les phases intermédiaires entre le produit d'alimentation et le produit fini.

Par désintégration, attrition et séchage, les particules deviennent plus petites et plus légères, leur vitesse de sédimentation diminue et elle sont entraînées vers le sommet de la chambre, où après classification, elles sont évacuées. Comme les particules les plus petites et les plus sèches se déplacent sur l'axe médian du tourbillon dans la chambre, il est possible dans certaines limites de faire varier la taille du produit séché en changeant le diamètre de l'orifice (7) situé à la sortie de la chambre.

L'air chargé du produit pulvérulent est dirigé sur un filtre à manches (8), où la poudre est séparée et évacuée par une écluse rotative (9).

Il est à noter, que les particules restent dans la zone de séchage durant un temps très court, ceci est caractéristique de ce type de sécheur, que l'on ne rencontre pas dans les autres procédés de séchage directs par convection (continu ou discontinu).

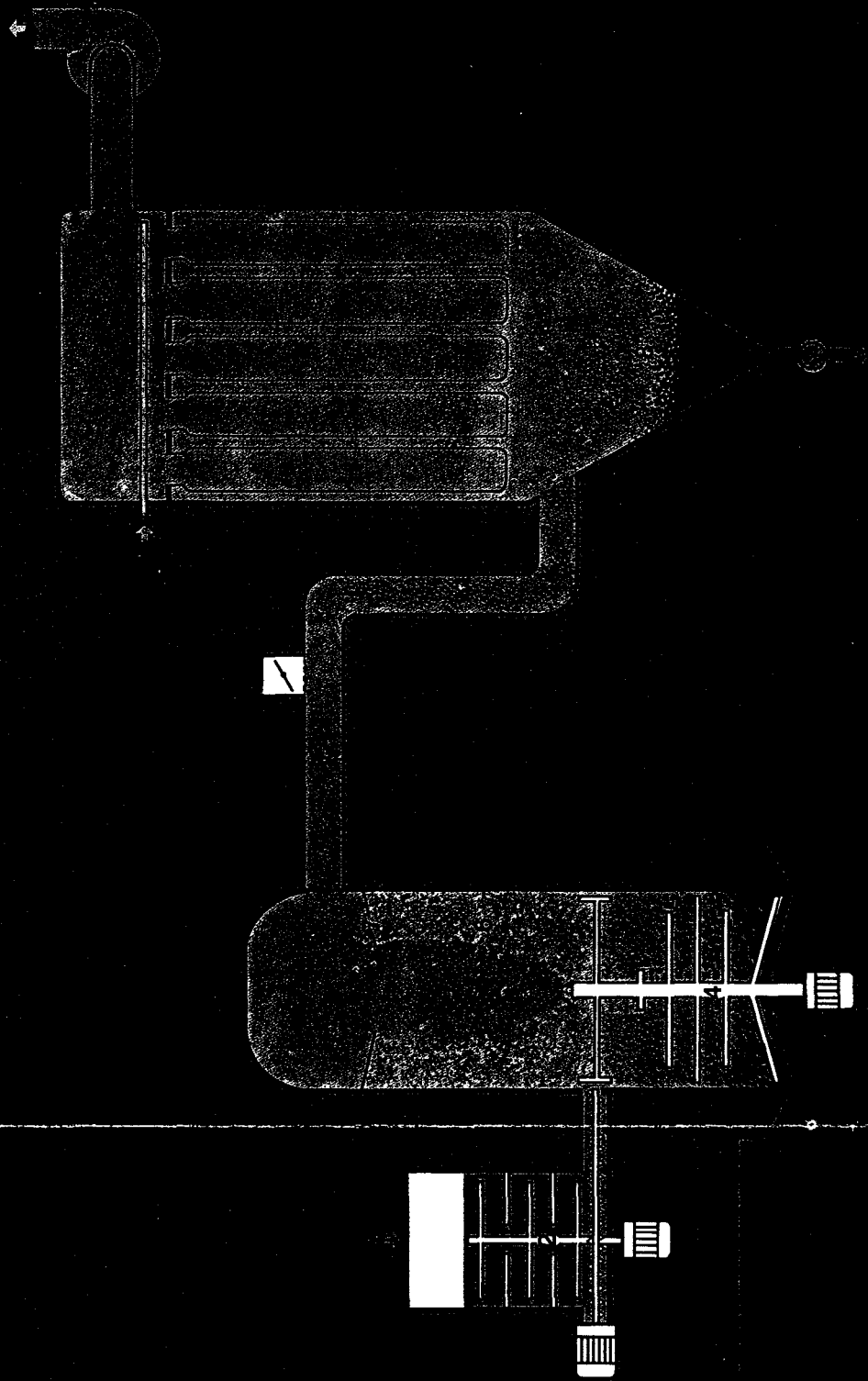


Fig.V-8 : DESCRIPTION DU SECHEUR SPIN FLASH

#### V.2.4 Résultats

D'après SHAPOREV et KITROVA [3], les paramètres influençant de la texture poreuse des chaux éteintes obtenues par hydratation de la chaux vive sont le conditionnement de l'eau par certains additifs, la réactivité de la chaux, mais aussi le mode de séchage.

L'analyse des caractéristiques des produits finis (Tab. V-3), obtenus par séchage lent et discontinu (étuve ventilée) et par la technique Spin Flash, montre que ce dernier mode de séchage améliore de manière très sensible le volume poreux de la chaux éteinte, sans augmenter la surface spécifique dans le même rapport, ce qui conduit à un diamètre de pores plus élevé. Pour ces deux raisons ( $V_p$  et  $d_p$  supérieures) la technique du sécheur Spin Flash sera retenue.

De plus il faut remarquer que la finesse obtenue dans ce mode de séchage, soit un  $d_{50}$  de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , laisse entrevoir après réglage du diaphragme de sortie du séchoir, la possibilité d'éviter l'étape du broyage. Cela est impossible dans les autres techniques à priori envisageables.

Paramètres de texture $\text{Ca(OH)}_2$ séchée	Etuve ventilée	Sécheur Spin Flash
$S_p$ en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	38,8	42,7
$V_p$ en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,215	0,266
$\overline{d_p}$ nm	22,2	24,9
$d_{50}$ en $\mu\text{m}$	blocs	5,39

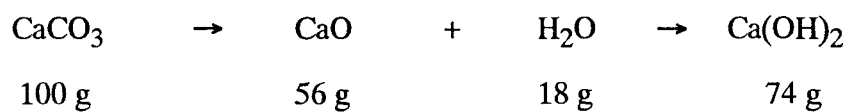
Tab. V-3: INFLUENCE DU MODE DE SECHAGE SUR LES PARAMETRES DE TEXTURE DES CHAUX ETEINTES



### V.3. BILAN MATIERE D'UNE OPERATION PILOTE ET CARACTERISTIQUES DU PRODUIT FINI

#### - Bilan matière

La fabrication d'une chaux éteinte à partir d'un calcaire correspond au schéma réactionnel et au bilan massique suivants :



L'étape lente du modèle pilote, compte tenu des capacités installées du four (18 kW), est la calcination du calcaire. Le respect des conditions de calcination impose des opérations unitaires de production portant sur 2 kg de calcaire.

Les pertes sur la chaîne de fabrication se situent en premier lieu à l'affinage du lait de chaux, étape dans laquelle les fractions grossières supérieures à 45 µm sont éliminées. Puis à un degré moindre, au niveau de l'installation de séchage, où la récupération complète du produit fini est impossible car les fractions les plus fines du solide pulvérulent, qui adhèrent au média du filtre dépoussiéreur, sont difficilement récupérables en totalité. Il faut noter que ce phénomène, réparti sur plusieurs cycles, devient négligeable.

Le rendement de fabrication par rapport au calcaire initial et les consommations de matières premières : calcaire, eau, agent de conditionnement, ramenées au kg de produit fini, sont rassemblés dans le tableau V-4.

**CONFIDENTIEL**

## **- Caractéristiques du produit fini**

Les valeurs des différents paramètres de texture du produit fini (surface spécifique, volume poreux, diamètre équivalent des pores et diamètre moyen des particules) ont été indiquées précédemment (Tab. V-3). La figure V-9, qui compare les courbes cumulatives de répartition des diamètres des pores en fonction du volume poreux, pour les deux types de séchage, montre que la répartition des classes de diamètres de pores est tout à fait comparable avec des diamètres équivalents moyens respectivement de 22,2 nm et 24,9 nm. Par contre, les résultats obtenus par le mode de séchage type Spin Flash sont supérieurs à ceux obtenus sur le modèle de labo (P.E.P. 31) au niveau du volume poreux :  $0,266 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  au lieu de  $0,234 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer par l'influence du mode de séchage utilisé sur le pilote, mais aussi par l'affinage du lait de chaux par tamisage, qui n'était pas réalisé au laboratoire. En effet, cette opération élimine les fractions grossières constituées de calcaire résiduaire (calcination incomplète) et de particules de CaO peu ou pas hydratées, dont les volume poreux et surface spécifique sont très faibles.

### **V.4 ENSEIGNEMENTS DU PILOTE**

La technique Spin Flash est particulièrement bien adaptée au séchage des gâteaux de filtration de chaux éteintes. Une meilleure adaptation du dispositif d'évacuation du produit séché peut permettre de supprimer le poste de broyage, à condition de ne pas trop faire baisser la capacité de production du sécheur.

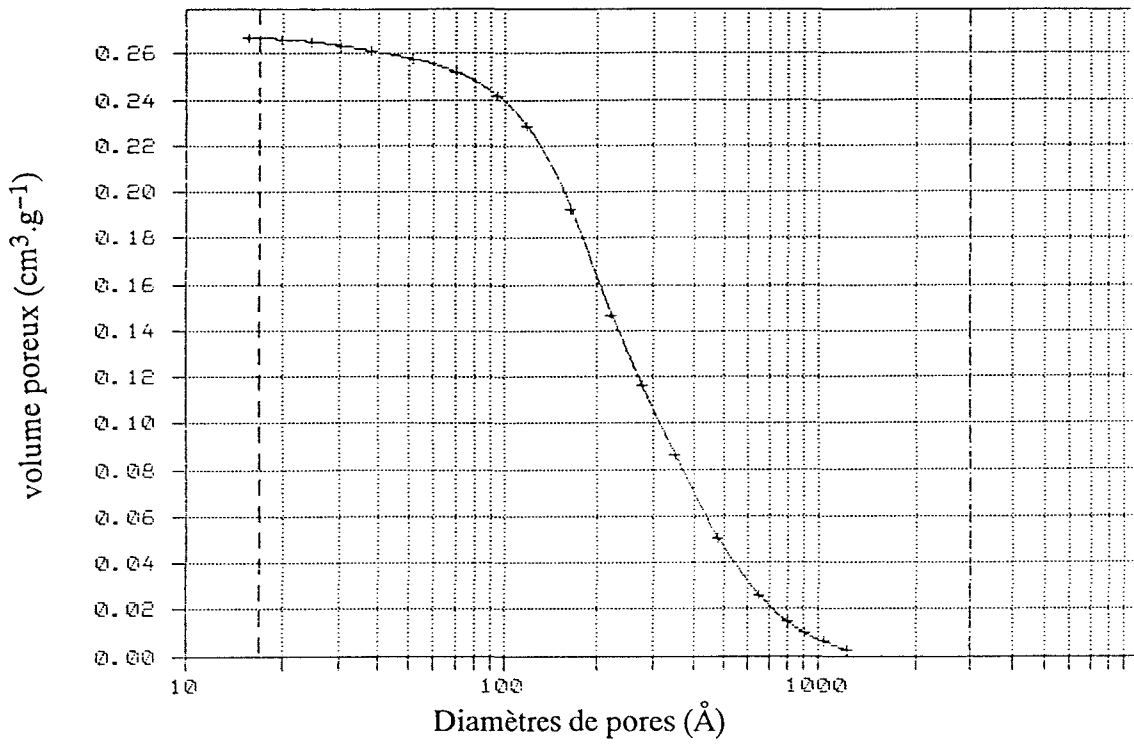


Fig. V-9: a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . FABRICATION PILOTE: REPARTITION DU VOLUME POREUX EN FONCTION DU DIAMETRE DE PORES

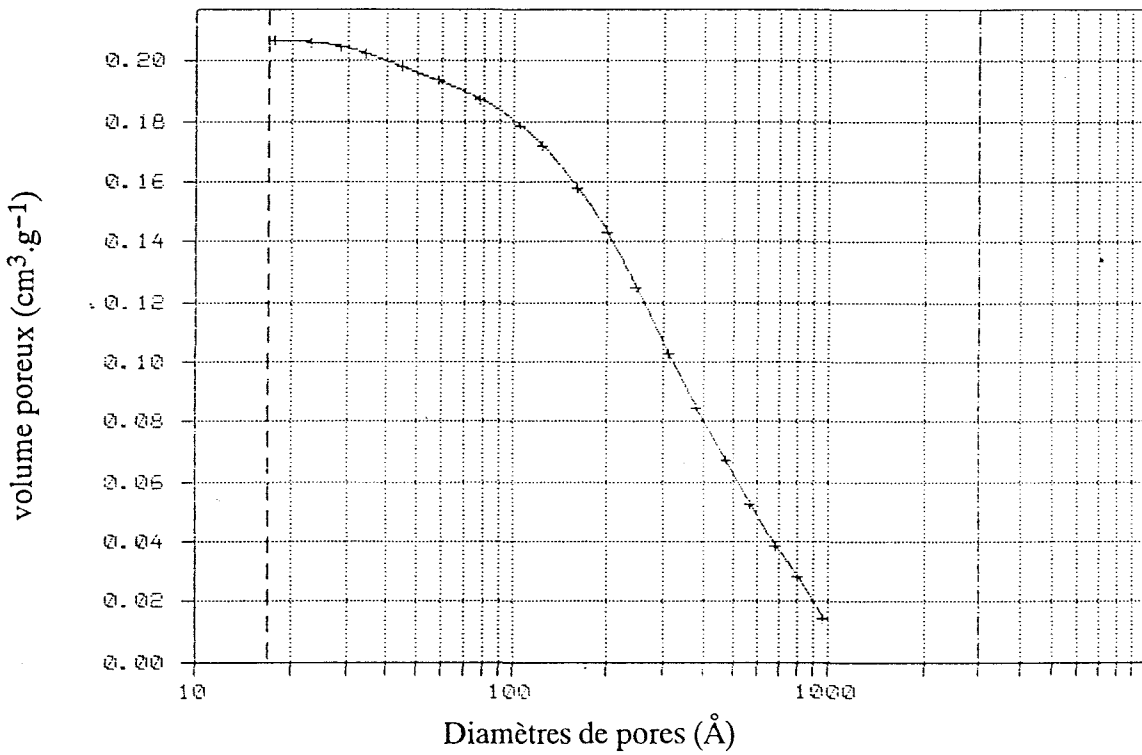


Fig. V-9: b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . P.E.P. 31 LABORATOIRE: REPARTITION DU VOLUME POREUX EN FONCTION DU DIAMETRE DE PORES

Les deux opérations susceptibles d'être encore améliorées sont :

- en premier lieu, l'extinction de la chaux vive avec la définition d'un réacteur, où l'agitation est plus efficace, de manière à améliorer le rendement d'hydratation (diminution des refus à 400  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$ ).
- en second lieu, la filtration du lait de chaux, qui réalisée sur un filtre à bande horizontale, donne des gâteaux de filtration à humidité élevée (55 à 60 % par rapport à la masse humide).

Des siccités plus élevées, d'où un gain d'énergie au niveau du séchage, pourraient être obtenues par d'autres techniques comme le filtre rotatif à bande presseuse. Cependant, les filtres à bandes ont aussi des avantages non négligeables : en particulier une grande capacité et un système de lavage très efficace. Une étude complémentaire du poste filtration, tenant compte de tous ces aspects techniques et économiques précités, devra être réalisée pour établir le bilan énergétique définitif du pilote et cerner de manière ainsi le prix de revient "atelier" du produit fini.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Le séchage électrique dans l'industrie"; Union Internationale de l'Electrothermie; 1988.
- [2] **MARTIN C.**; "Séchage du carbonate de calcium par rayonnement"; Economie et progrès par l'électricité; **2**, 1982.
- [3] **SHAPOREV V. P. et KHITROVA**; Zhurnal Prikladnoi Khimii; **62**; 6; 1989; 1269–1273.

## CONCLUSION

## RESUME ET CONCLUSION

Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  est avec les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , le polluant atmosphérique majeur. Les rejets dans les fumées industrielles sont au niveau mondial de l'ordre de 400 millions de tonnes par an. Parmi les techniques de dépollution utilisées, la désulfuration à la chaux éteinte est la plus courante avec trois types de procédés qui mettent en oeuvre une voie humide, semi-humide ou sèche. Le procédé par voie sèche est le moins onéreux sur le plan de l'investissement de l'installation, mais les quantités de chaux éteintes utilisées sont de deux à trois fois supérieures à celles de  $\text{SO}_2$  à éliminer. Ceci provoque la mise en dépôt de quantités très importantes de déchets solides.

L'objectif de l'étude, est de déterminer les caractéristiques de texture poreuse optimales, qui permettent d'améliorer la réactivité des chaux éteintes vis-à-vis du  $\text{SO}_2$  et par la même diminuer les coûts de traitement et minimiser les quantités de déchets solides.

La première partie du travail concerne la synthèse de diverses chaux éteintes, à partir d'un plan d'expérience à cinq variables principales du système réactionnel  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ , à savoir la nature géologique du calcaire, la température de calcination du calcaire, la température initiale de l'eau d'extinction de la chaux vive, le rapport massique  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  et le conditionnement de l'eau par un agent de conditionnement. Le choix de ces variables tient compte de contraintes économiques et des réalités industrielles, au niveau des températures de calcination du calcaire notamment.

Sur les différentes chaux éteintes, les caractéristiques texturales mesurées sont : la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre équivalent des pores dans le domaine de 20 à 1000 Å . Les résultats obtenus indiquent que les variables, qui conditionnent l'obtention d'une porosité élevée liée à une surface spécifique importante (de l'ordre de 35 à 40  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) sont : la



**CONFIDENTIEL**

La dernière partie du travail, concerne l'extrapolation sur un pilote des conditions de préparation de la chaux éteinte la plus réactive. Elle permet la définition des grandes lignes du procédé et l'établissement du bilan matière. L'influence du type de séchage, sur la conservation de la texture poreuse de la chaux éteinte, est l'objet d'une attention toute particulière. Les résultats obtenus indiquent que le sécheur "Spin Flash" est parfaitement adapté et conduit à un produit fini de qualité supérieure, au niveau de la texture poreuse, à celle de la chaux éteinte synthétisée au stade laboratoire.

**En conclusion**, l'objectif d'optimiser la texture poreuse d'une chaux éteinte, à l'usage du procédé de désulfuration par voie sèche de gaz industriels est atteint. Les conditions de fabrication industrielle de cette chaux éteinte "haute réactivité" sont déterminées. Une étude complémentaire du poste filtration devra cependant être réalisée pour établir le bilan énergétique définitif sur pilote et cerner ainsi le prix de revient "atelier" du produit fini.

# ANNEXE

# L'ETAT SOLIDE

## SOLIDES POREUX ET DIVISES – DEFINITIONS

Un solide peut être défini par sa composition chimique, sa morphologie, sa texture et son état de division ou granulométrie. On considère essentiellement deux grandes familles, les **solides poreux** et les **solides divisés**. Cependant, la distinction est peu aisée même par microscopie électronique.

Un certain nombre de caractéristiques du solide sont bien définies :

- **la morphologie ou habitus** : aspect extérieur du solide (granulaire, pulvérulent, crayeux ...).
- **la structure** : organisation interne, amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée.
- **la texture** : arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de matière. La surface développée ramenée à l'unité de masse qui tient compte de toutes les imperfections constitue la **surface spécifique**.
- **la porosité** : aspect de la texture, elle est liée à la répartition de la taille des pores ou particules. On distingue :

- la porosité totale :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s}$$

avec  $V_p$  le volume poreux et  $V_s$  le volume de solide

- la porosité accessible  $\varepsilon_a$

rapport du volume poreux accessible au gaz considéré au volume total ( $V_s + V_p$ ) occupé par le solide.

## I. LES SOLIDES DIVISES

Nous avons vu que la distinction entre solides poreux et solides divisés est peu aisée. En effet, l'observation du nanofaciés (\*) d'un grain, montre un aspect superficiel présentant des fissures ou dislocations, même pour les modèles idéaux (quasi cubes, ou sphères). Il faut donc considérer le terme divisé comme caractérisant des solides dont l'état de division est prépondérant dans l'expression de la surface (ex. : calcite cubique).

### I.1 Granulométrie et surface spécifique

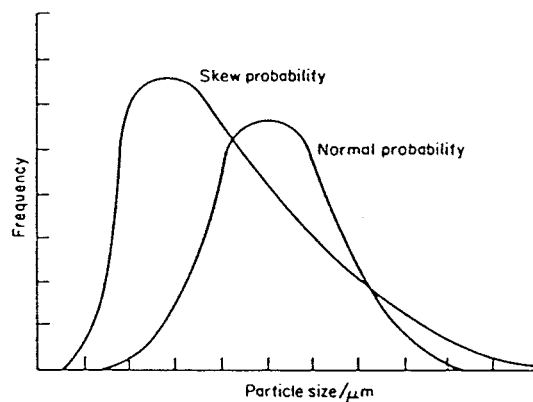
Dans le cas idéal d'un cube de 1 cm de côté fragmenté en petits cubes de cote  $l$ , la surface totale est de :

$$(1/l^3).6l^2 = 6/l \quad (1)$$

Si la masse volumique du solide  $\rho$  ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), sa surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) s'exprime par:

$$S_p = (6/\rho l) \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

Ce cas idéal n'existe pas et les solides ont en général une distribution très dispersée, avec des formes au hasard, que la plupart des méthodes analytiques assimilent aux dimensions des sphères équivalentes. La représentation de la distribution se fait sous forme d'histogramme, selon deux modes, qui correspondent aux lois dites de GAUSS (normale) ou logarithmique (log normale) (Fig. 1).



---

(\*) *terme utilisé en géologie pour le faciés d'un grain observé par microscopie électronique  
G = 50 000 à 100 000*

- Distribution gaussienne

La courbe à une forme de cloche très caractéristique, ce type de distribution se rencontre rarement dans les solides.

- Distribution type logarithmique

Ce type de distribution se rencontre fréquemment dans les matériaux ou solides micronisés par broyage : les courbes de distribution sont à considérer comme des histogrammes dont les intervalles entre les différentes classes sont infimes. Il est à noter que les courbes, qui dérivent de l'expérimentation, s'écartent plus ou moins des deux formes précitées car le nombre des particules est limité dans l'échantillon.

- Relation entre la distribution granulométrique et la surface spécifique

Dans le cas d'un cube de 1 cm de côté divisé en cubes d'arêtes différentes  $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_i l_i$ .

Si  $L$  est longueur d'arête la plus fréquente :  $l_1 = \lambda_1 L, \quad l_2 = \lambda_2 L, \quad \dots, \quad l_i = \lambda_i L$

d'où l'équation qui donne la surface spécifique en fonction de la distribution granulométrique (cas de cubes (\*)).

$$S_p = (6/\rho l) (\sum v_i \lambda_i^2 / \sum v_i \lambda_i^3) \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

## I.2 Mesure des granulométries par diffraction LASER

Si l'on considère une poudre composée de particules de dimensions différentes et si toutes ces particules peuvent être séparées les unes des autres dans un milieu donné, chacune diffracte la lumière. Les angles sous lesquels la lumière est diffractée (soit la répartition angulaire de la lumière) dépendent uniquement de la taille des particules, on peut ainsi déterminer leur distribution granulométrique en analysant la figure de diffraction, qui est la somme de toutes les contributions individuelles.

---

(\*) dans le cas de particules sphériques  $L$  et  $\lambda$  correspondent au diamètre

La théorie de FRAUNHOFER permet de déterminer la répartition angulaire de la lumière diffractée ou sa distribution spatiale dans le plan focal d'une lentille. Si l'on considère une particule de diamètre  $d$ , l'intensité diffusée dans la direction angulaire  $U$  est donnée par la relation :

$$i_{d,U} = K_1 (\pi \cdot d^2/4)^2 (2J_1(K_2 \cdot dU)/K_2 \cdot dU)^2 \quad (4)$$

avec  $K_1 = \text{constante}$

$$K_2 = \pi \lambda^{-1}$$

$\lambda$  = longueur d'onde de la lumière utilisée

$J_1(K_2 \cdot dU)$  = fonction de BESSEL

Pour mesurer la distribution granulométrique des particules dans une poudre (en nombre ou en poids pour chaque classe), il faut effectuer des mesures photométriques sur différentes parties de la figure de diffraction globale. Si les diamètres équivalents sont  $d_1, d_2, d_n$  les mesures seront effectuées dans les directions  $U$  avec  $V_i = 1,68/K_2 \cdot d_i$ . Le flux total reçu par chaque détecteur est la somme des contributions élémentaires de toutes les particules qui diffractent la lumière LASER

## II. LES SOLIDES POREUX (1)

Les lois précédentes de distribution s'appliquent évidemment aux solides poreux, qui se caractérisent de manière plus complète par des données texturales. Pour un corps poreux ce terme recouvre la surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , elle correspond à la surface géométrique des grains et donc à leur répartition granulométrique et à la surface développée des pores en fonction du diamètre soit la répartition poreuse. Dans un solide poreux, la surface spécifique dépend essentiellement de la répartition poreuse. Les pores dont les modélisations géométriques simplifiées sont multiples, trouvent leur origine dans les vides créés par l'arrangement des atomes dans un cristal, c'est la porosité structurale et dans les cavités issus de l'assemblage des grains (cristaux, micelles, agrégats ou agglomérats (\*\*)). Si les grains ont une cohésion par points de contact, la porosité est dite vraie ou intragranulaire, le diamètre des pores va dépendre de la taille mais aussi de l'assemblage des grains. Si les grains sont séparés, la porosité est intergranulaire.

---

(\*\*) *La British standard INSTITUTION différencie les agrégats des agglomérats au niveau de la solidité des liaisons intergranulaires, nettement plus fortes dans les agglomérats.*

Les deux aspects fondamentaux de la texture d'un solide sont donc la surface spécifique et la porosité qui sont d'une importance considérable dans les réactions solide gaz, ou solide-liquide-gaz. La caractérisation texturale d'un solide est une application de deux phénomènes connus depuis longtemps : l'adsorption physique des gaz et la condensation capillaire.

## II.1 Le phénomène d'adsorption gazeuse

En 1909, **MAC BAIN** (2) définit par le mot sorption, l'adsorption de surface, l'adsorption du solide et la condensation capillaire. Vers 1930, **LONDON** (3) et **LENNARD-JONES** (4) proposent une théorie basée sur la mécanique quantique. Enfin, en 1938, **BRUNAUER**, **EMETT** et **TELLER** (5) définissent la théorie de l'adsorption multi couches, qui fait suite à l'adsorption monocouche de **LANGMUIR** (6). La figure 2 montre les étapes successives du phénomène d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide.

### • Théorie

L'origine du phénomène d'adsorption gazeux se trouve dans les forces d'attraction et de répulsion entre les atomes et les molécules. Les forces attractives dites de dispersion proviennent selon **LONDON** d'une rapide fluctuation de densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique dans l'atome voisin le plus proche. L'énergie de dispersion ou énergie potentielle entre deux atomes séparés par une distance  $r$  s'exprime en fonction des forces attractives et répulsives.



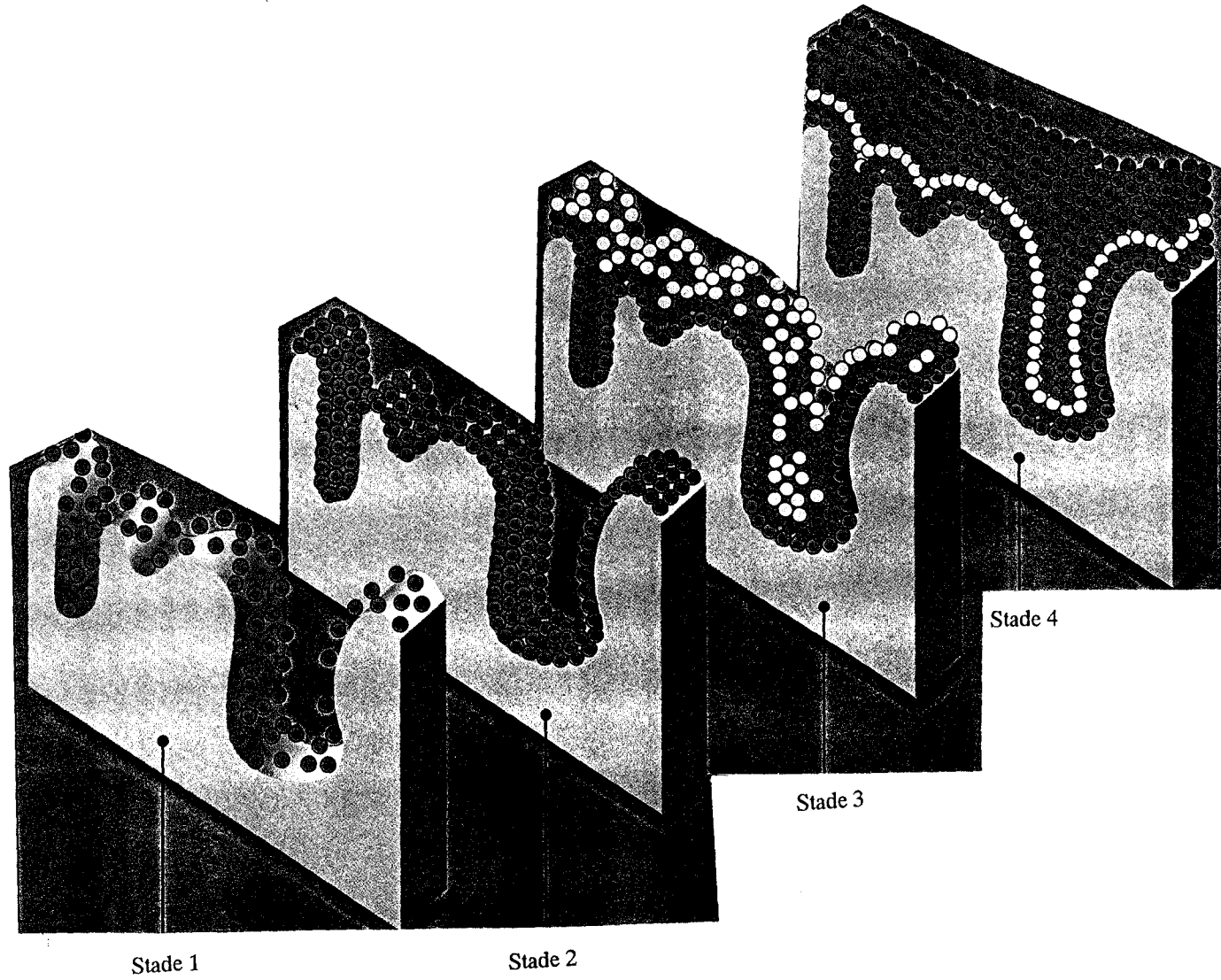


Fig. 2 : LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ADSORPTION GAZEUSE A LA SURFACE D'UN SOLIDE

• Forces attractives

$$\epsilon_D(r) = - C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (5)$$

avec  $C_1, C_2, C_3$  constantes de dispersion associées aux interactions de dipole- dipole - dipole - quadrupole- quadrupole - quadrupole.

d'où en négligeant les deux premiers termes :  $\epsilon_D(r) \approx C_1 r^{-6}$  (6)

• Forces répulsives :

$$\epsilon_R(r) = B r^{-m} \quad (7)$$

avec B constante empirique et  $m = 12$

L'expression de l'énergie potentielle totale entre 2 atomes ou potentiel de LENNARD-JONES s'écrit :

$$\epsilon(r) = - C r^{-6} + B r^{-12} \quad (8)$$

La forme générale de la courbe  $\epsilon(r) = f(r)$  est représentée sur la figure 3.

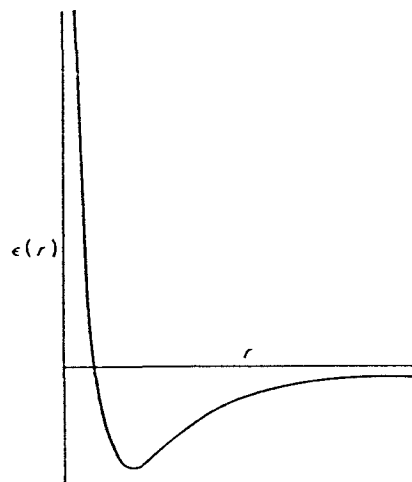


Fig. 3

Selon **KIRKEWOOD** et **MULLER** (7) la valeur du paramètre C pour 2 atomes A et B est donnée par l'équation :

$$C = \left( 6.m.c^2.\alpha_A.\alpha_B / ((\alpha_A/\chi_A) + (\alpha_B/\chi_B)) \right)$$

avec  $c$  = vitesse de la lumière  
 $\alpha_A, \alpha_B$  = polarisabilité  
 $\chi_A, \chi_B$  = susceptibilité magnétique

Selon **LONDON** (3)

$$C = (3/2) \alpha_A \alpha_B h \nu_A \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$$

avec  $h$  = constante de PLANCK  
 $\nu_A, \nu_B$  = fréquences caractéristiques à la dispersion optique

• Application à l'adsorption gazeuse

Il faut considérer les interactions à la surface d'un solide Y composée d'ions ou d'atomes avec les molécules isolées d'un gaz X.

$\emptyset(Z)$  = potentiel d'une molécule simple de gaz/solide

$$\emptyset(Z) = \sum \epsilon_{ij} (r_{ij}) \quad (9)$$

$$\text{soit : } \emptyset(Z) = - C_{ij} \sum_j r_{ij}^{-6} + B_{ij} \sum_j r_{ij}^{-12} \quad (10)$$

$r_{ij}$  est la distance entre une molécule  $i$  de la phase gazeuse et le centre d'un atome  $i$  de la phase solide.

En réalité, on doit faire intervenir d'autres données pour quantifier l'énergie d'interaction d'une molécule située à une distance  $Z$  :

$\emptyset_P$  : cas des solides polaires, il y a apparition d'un champ électrique qui induit un dipôle dans la molécule X

$\emptyset_{FM}$  : si la molécule possède un dipole permanent il y a apparition d'une interaction supplémentaire avec le champ électrique généré par le solide.

$\emptyset_{FQ}$  : molécule du type CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> qui possède une quadrupole de moment Q, origine d'une forme interaction avec le champ du solide de gradient F.

## II.2 Divers types d'isothermes d'adsorption gazeuse

Cinq types d'isotherme d'adsorption gazeuse ont été définis par S. BAUNAUER, DEMING, TELLER (8) et ils sont représentés sur la figure 4.

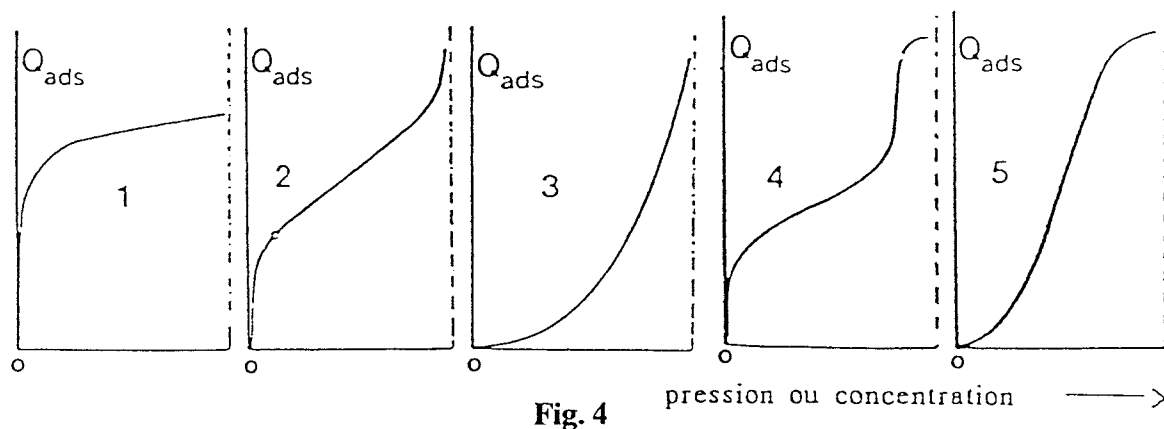


Fig. 4

pression ou concentration  $\longrightarrow$

L'isotherme de type I dit de LANGMUIR s'observe lors de l'adsorption sur des solides microporeux dont le diamètre des pores se situe au niveau de quelques diamètres atomique ou moléculaire, selon la classification de DUBININ (9) les dimensions n'excèdent pas 20 Å (Tab. 1)

Domaines	Diamètre poreux Å
Micropores	$\leq 20 \text{ \AA}$
Mésopores	20 à 500 Å
Macropores	$> 500 \text{ \AA}$

Tab. 1

L'adsorption dans ce cas est pratiquement limitée à une monocouche. Ce type s'observe en chimisorption, où il y a stabilisation par saturation de tous les sites actifs. L'**isotherme II** est dit sigmoïde et correspond aux solides non poreux ou mésoporeux, l'adsorption est multicouche, le point d'inflexion (B) marque l'achèvement de la monocouche. On observe le **type III** quand l'interaction adsorbant-adsorbant est très faible, l'allure exponentielle traduit une adsorption supplémentaire, due à une interaction adsorbant-couche formée, supérieure à celle déterminée pour l'adsorbant solide. L'isotherme de **type IV** très largement rencontré débute comme le **type II**, puis augmente brutalement, le phénomène indiquant le remplissage des pores. Il est à noter l'apparition d'une boucle d'hystérésis, qui traduit lors de la désorption la présence d'un phénomène de condensation capillaire le phénomène d'hystérésis se retrouve dans le type V, où l'interaction adsorbant-adsorbant est faible. Cette partie de la courbe de désorption sera très largement utilisée pour l'analyse de la distribution poreuse (méthode BJH).

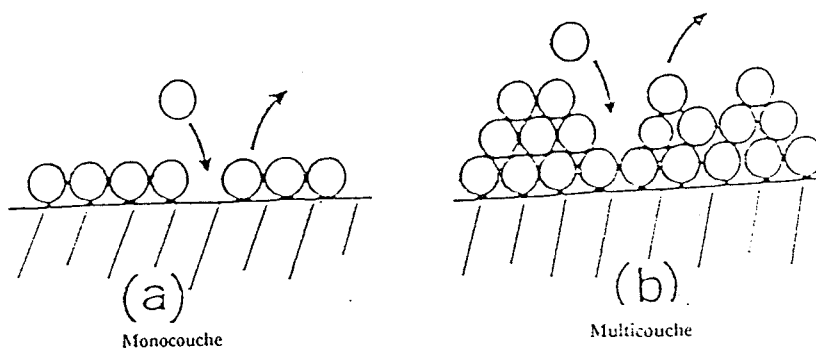
### II.3 Interprétation des données de l'adsorption et de la désorption

Ces données permettent de déterminer la surface spécifique, la taille, et la distribution des pores.

#### • Adsorption et théorie BET

La théorie proposée par **BRUNAUER, EMETT, et TELLER** (5) repose sur les hypothèses suivantes :

- 1) L'adsorption est uniquement physique et due à des forces de type VAN DER WAALS
- 2) Pas d'interaction latérale entre les molécules d'adsorbant
- 3) L'adsorption s'effectue en couches successives qui peuvent être incomplètes. A tout moment il y a équilibre dynamique entre chaque couche et les deux couches adjacentes.



4) L'énergie d'adsorption est égale à celle de liquéfaction  $E_1$  de l'adsorbat pour toutes les couches, sauf pour la première qui correspond à  $E_1 > E_l$

• Equation générale BET

$$V_s = (V_m \cdot C_X / (1-X)) \cdot (1 - (n-1) \cdot X^n + nX^{n-1} / 1 + (C-1) \cdot X - C \cdot X^{n+1})$$

$V_s$  = volume normal (0 °C, 760 mm Hg) de gaz adsorbé à la pression d'équilibre  $p$  sur l'unité de masse de l'échantillon.

$X = p/p_0$  pression relative d'adsorption ( $p_0$  est la tension de vapeur saturante du gaz à la température d'expérience)

$V_m$  = volume normal de gaz qui correspond à la couche monomoléculaire complète ramenée à l'unité de masse de l'échantillon

$n$  = le nombre de couches adsorbées

$C = \text{Exp} (E_1 - E_l/RT)$ , constante d'adsorption faisant intervenir l'énergie de la première couche  $E_1$  et celle liquéfaction du gaz  $E_l$ .

Si le nombre  $n$  tend vers l'infini :

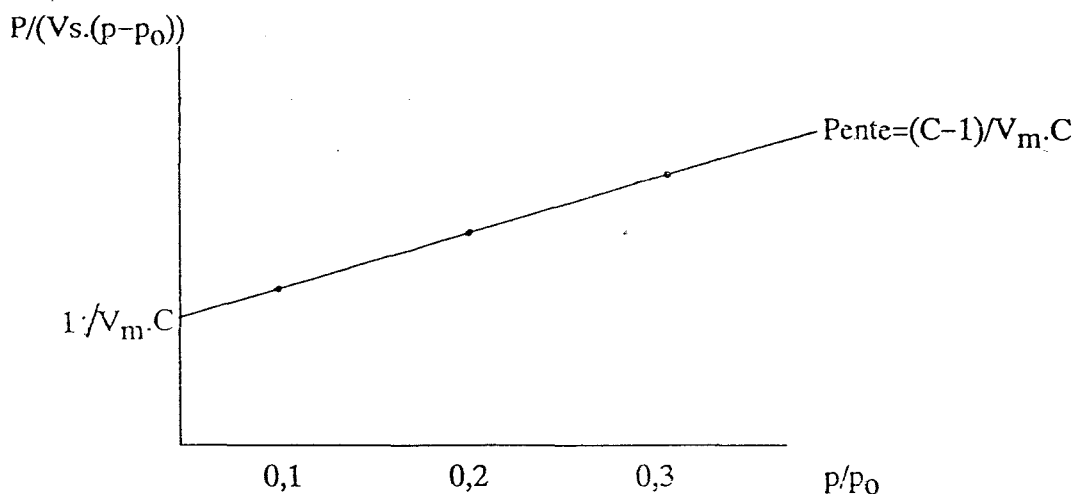
$$V_s = V_m \cdot C_X / (1-X) \cdot (1 + (C-1) \cdot X) = V_m \cdot C p / p_0 / (1 - p/p_0) \cdot (1 + (C-1) p/p_0)$$

A noter que  $V_m$  et  $C$  sont des constantes propres à chaque cas (gaz, solide). Dans le domaine de validité de l'équation BET, soit  $0,05 < X < 30$  l'équation peut être mise sous une forme  $y = ax + b$  :

$$X/V_s \cdot (1-X) = (C-1/V_m \cdot C) \cdot X + (1/V_m \cdot C)$$

$$\text{Soit : } p/V_s \cdot (p_0 - p) = (C-1/V_m \cdot C) \cdot (p/p_0) + 1/V_m \cdot C$$

### Transformée linéaire BET



### III CONDENSATION CAPILLAIRE, DESORPTION GAZEUSE, ANALYSE DE LA POROSITE

Nous avons vu dans le cas des isothermes de types mésoporeux IV et V, la présence d'une boucle d'hystéresis lors de la désorption. Le phénomène est dû à la condensation capillaire qui n'est pas complètement réversible (retard). La détermination de la taille et de la distribution des pores nécessite le tracé du phénomène en l'étudiant pas à pas dans la phase de désorption (Fig. 5). La détermination de la taille des pores est basée sur la loi de KELVIN qui relie le rayon du ménisque de l'adsorbat liquide dans les pores à la pression relative de désorption.

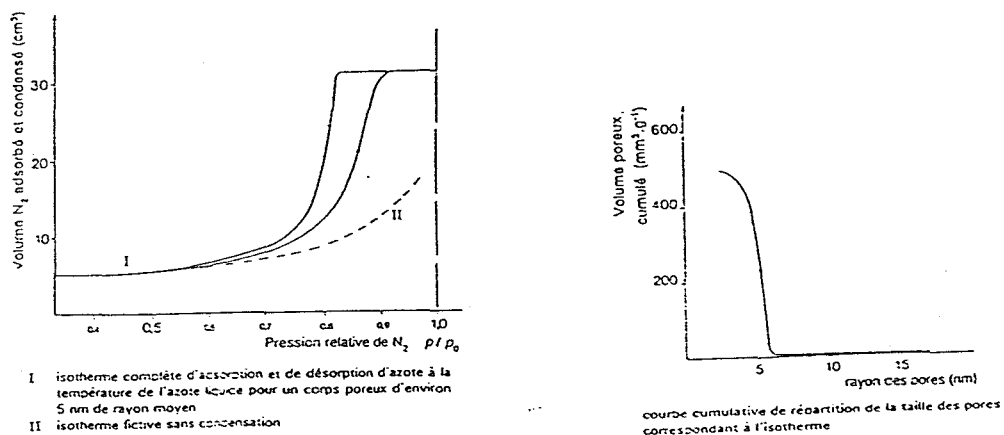


Fig. 5

## Loi de KELVIN

$$\log_{10} p/p_0 = - (2 \cdot \sigma \cdot V_m \cdot \cos\theta / 2,3 \cdot R \cdot T \cdot r_k) = K/r_k \quad (15)$$

$r_k$  = rayon du pore considéré

$\sigma$  = tension superficielle de l'adsorbat liquide

$\theta$  = angle de mouillage

$V$  = volume molaire de l'adsorbat liquide

$T$  = température absolue

$R$  = constante des gaz parfait

$K$  = constante, si l'adsorbat utilisé est  $N_2$  et si  $r_k$  s'exprime en Å :  $K = 4,10$

### • Calcul de la distribution poreuse (méthode de BJH)

Il existe essentiellement deux méthodes, l'une applicable aux pores cylindriques, l'autre aux pores en forme de fentes. Pendant la désorption le rayon de Kelvin peut être calculé en fonction de la pression relative, la dimension des pores est donnée par :

$r = r_k + t$ , pores cylindriques (rayon)

$d = r_k + 2t$ , pores en forme de fentes (largeur)

$t$  = épaisseur de la couche adsorbée

### • Pores cylindriques (formule BJH simplifiée)

$$(V_p)_{r_n} = R \cdot \Delta V - R \cdot C \cdot \Delta t_n \cdot \sum_{n-1}^c S_{n-1} \quad (16)$$

$R =$  fonction de la pression relative

$(V_p)_{r_n} =$  volume des pores de rayon moyen  $r_n$

$C =$  facteur de correction de surface courbe

$\sum S_{n-1} =$  surface des pores déjà vidés



• Pores en forme de fentes

$$(V_p).d_n = R.\Delta V - R.C.\Delta t_n \cdot \sum S_{n-1} \quad (17)$$

Selon **BARRET, JOYNER** et **HALEND**A (10) la valeur de t est donnée par :

$$t = X/S.10^4 \text{ \AA} = (M.V_{sp}/22,4).V_a/S.10^4 \text{ \AA} \quad (18)$$

X = volume adsorbé en ml.g<sup>-1</sup>

S = surface de l'adsorbant en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

M = poids moléculaire de l'adsorbat

V<sub>sp</sub> = volume spécifique de l'adsorbat ml.g<sup>-1</sup>

V<sub>a</sub> = volume adsorbé en ml conditions standard

Application à N<sub>2</sub> :

$$T = 15,47.(V_a/S) \text{ en \AA} \quad (19)$$

La figure 6 représente les formes caractéristiques des boucles d'hystérésis des isothermes et les formes correspondantes des pores.

### III.1 Mesure des porosités par intrusion mercure

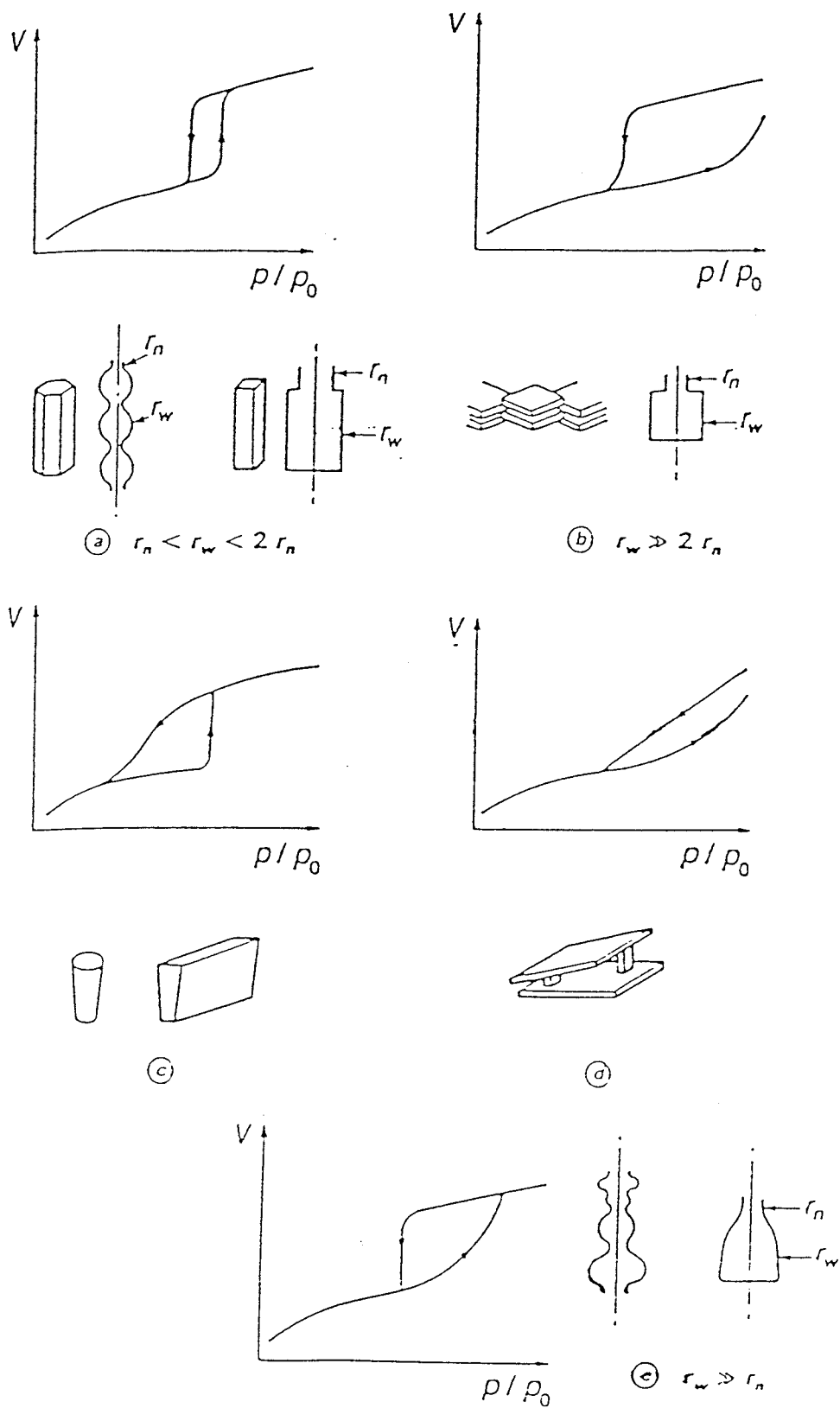
Le mercure ne mouille pas la plupart des solides et fait avec leur surface un angle de mouillage supérieur à 90° (Fig. 7)

Pour faire pénétrer le mercure dans un capillaire de rayon r il faut vaincre la force capillaire en appliquant au liquide une pression P selon la relation :

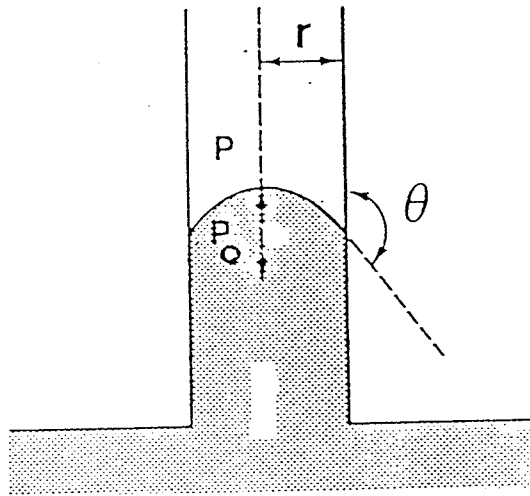
$$\pi.r^2.(P - P_0) = - 2 \pi r \gamma \cos\theta \quad (20)$$

avec  $\gamma$  = tension superficielle

P<sub>0</sub> = pression dans le pore



**Fig. 6 : FORME DES BOUCLES D'HYSTERESIS DES ISOTHERMES ET FORMES CORRESPONDANTES DES PORES**



**Fig. 7 : MENISQUE DE MERCURE DANS UN PORE CYLINDRIQUE**

Dans un pore initialement sous vide, la relation de **WASHBURN** (11) relie la pression à appliquer au rayon du pore :  $P = - 2 \gamma \cos\theta/r$  (21)

En pratique on adopte les valeurs  $\theta = 140$  degrés et  $\gamma = 480 \text{ dyne.cm}^{-1}$ , d'où la relation  $r$  (en Å) =  $75.000 / P$  (22), avec  $P$  exprimé en bars.

Dans ces conditions les pores de rayon supérieur à  $7,5 \text{ \AA}$  sont remplis par le mercure dès la pression atmosphérique. Les plus hautes pressions disponibles actuellement (de l'ordre de 3500 bars) permettent de mesurer des rayons de pores de l'ordre de  $20 \text{ \AA}$ . Le domaine des macropores ( $r > 250 \text{ \AA}$ ) est parfaitement étudié par cette méthode et le domaine des mésopores ( $10 \text{ \AA}$  à  $250 \text{ \AA}$ ) est pratiquement couvert également. Il faut cependant noter qu'aux pressions élevées il faut tenir compte de la compressibilité du mercure.

### III.2 Expression des résultats en porosité mercure

Les résultats sont communément exprimés sous la forme des courbes :  $V, S, dV/dr, dS/dr$  en fonction de  $r_m \log r$  ou  $dV/dD, dS/dD$  en fonction de  $r$ , où  $V$  représente le volume cumulé des pores de rayon plus grand que  $r$  et  $A$  leur surface ( $D = \text{diamètre de pores}$ ).



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) **S. J. GREFF; K.S.W. SING**; Adsorption, surface area and porosity; Second Edition.
- (2) **J. W. MAC BAIN**; Z Phys. Chem.; **38**;1909; 471.
- (3) **F. LONDON**; "Zur theorie und systematik der molekularkrafte"; Z. Phys.; **63**;.1930; 245-279.
- (4) **J. E. LENNARD JONES**; Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces trans faraday soc; **28**, 1932;. 33-359.
- (5) **BRUNAUER, EMETT, TELLER**; Adsorption of gases in multi molecular layers; J. Am. Chem. Soc.; **60**; 2; 1938. 309-319.
- (6) **I.R. LANGMUIR**; "The adsorption of gases on plane surfaces"; J. Am. Chem. Soc.; **40**; 1918; 1361-1403.
- (7) **KIR KEWOOD, MULLER**; Phys. Zeits; **33**; 57; 1932 -Proc. Roy. Soc.; 154A624; 1936.
- (8) **BRUNAUER, DEMING, TELLET**; "Theory of wonder waals adsorption of gases"; J. Am. Chem. Soc.; **62**; 7; 1940; 1723-1732.
- (9) **M. M. DUBININ**; Zhur. Phys. Chem.; **34**; 1960; 959.
- (10) **E. P. BARETT, L. G. JOYNER, P. HADENDA**; "The determination of pore volume and area distribution in porous substance"; J. Am. Chem. Soc.; **73**, 1951; 373-380.
- (11) **W. WASHBURN**; "Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material"; Poc. Nat. Acad. Sci.; 7; 4; 1921; 115-116.
- (12) **H. M. ROOTARE, C. F. PRENZLOW**; "Surface area from mercury porosimeter measurements"; J. Phys. Chem.; **71**; 8; 1936; 2733-2736.

