

## ETUDES DE REACTIONS HETEROGENES EN LIT FLUIDISE

### II – ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU GYPSE

H. GAGNAIRE, M. LAMBERT, M. SOUSTELLE et B. GUILHOT

*École Nationale Supérieure des Mines – Centre de Chimie Physique  
42023 Saint-Étienne Cédex France*

(Reçu le 22 février 1978)

Dehydration of gypsum (which is an  $S \rightarrow S' + G$  type reaction where  $S'$  is a non-stoichiometric solid) was investigated by means of a reactor in a fluidized bed. The special shape of the isothermal curves shows that a divariant equilibrium is present in the case of the  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_g$  system. One can interpret the influence of the amount of starting material in the reactor, and the effects of fluidization and temperature for this type of reaction.

Dans une note précédente [1] nous avons montré qu'il est possible de suivre des réactions de décomposition à l'aide d'un réacteur en lit fluidisé.

Ce présent travail est consacré à la déshydratation du gypse. La principale application de ce composé est la préparation du plâtre. L'étude du gypse et de ses dérivés a donc fait l'objet d'un nombre important de travaux. Edinger [2] a résumé de très nombreuses publications concernant la déshydratation du gypse et les produits obtenus. Bien que les conclusions de ces travaux soient très souvent contradictoires, il semble néanmoins que le sulfate de calcium se présente sous trois formes:

- le gypse: sulfate de calcium à deux molécules d'eau. Son origine peut être naturelle ou chimique.
- le semihydrate: sulfate de calcium à une demi molécule d'eau. Il entre pour une grande part dans la composition des plâtres. Suivant les conditions de cuisson du gypse, il peut exister sous deux variétés différentes [3] [4] [5], qui ne diffèrent que par leurs propriétés physiques [6].
- l'anhydrite insoluble ou  $\beta$ : ce sulfate de calcium anhydre est obtenu par déshydratation du gypse ou du semihydrate à haute température.

Suivant les conditions de température et de pression de vapeur d'eau la déshydratation du gypse conduit à la formation, soit du semihydrate, soit de l'anhydrite [7] [8].

Le semihydrate n'est pas un composé défini, en effet l'équilibre entre le sulfate de calcium et la vapeur d'eau est divariant. La teneur en eau dans le solide dépend de la température et de la pression de vapeur d'eau [9].

Lebailly [10] a montré l'influence de la vapeur d'eau sur la déshydratation du gypse à 80°. Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures ou égales à 3 torr le

composé final obtenu correspond à la forme "hémihydratée" de formule  $\text{CaSO}_4, \varepsilon\text{H}_2\text{O}$  avec  $\varepsilon = 0,5$ . Pour des pressions inférieures à 3 torr la valeur de  $\varepsilon$  varie de 0,068 à 0,182.

Des essais effectués au laboratoire, pur une température légèrement supérieure:  $85^\circ$ , montrent qu'au-dessus de 25 torr la valeur de  $\varepsilon$  varie peu au-delà de 0,5 et qu'entre 5 et 15 torr elle se situe autour de 0,1 [8].

Les différences entre les températures de cuisson et l'origine du gypse peuvent expliquer le mauvais accord entre les résultats. Cependant, l'allure des isothermes obtenues est identique: un pseudo-palier pour les pressions élevées suivi d'une variation brusque de la teneur en eau dans le solide pour une faible diminution de la pression et d'un autre pseudo-palier pour les faibles pressions.

### Transformation des résultats expérimentaux

Le gaz émis lors de la décomposition est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats expérimentaux se présentent sous forme d'une suite de nombres  $N$  que l'on peut assimiler à une fonction continue du temps  $N(t)$  [1].

La divariance de l'équilibre entre la vapeur d'eau et le sulfate de calcium, et la variation de la pression de vapeur d'eau dans le réacteur au cours de la cuisson nécessitent la prise en considération à un instant  $t$  de deux réactions simultanées:

- la déshydratation du gypse,
- la transformation (déshydratation ou rehydratation) de l'hydrate antérieurement formé qui correspond à la variation de  $\varepsilon$  avec le temps. Lors de travaux antérieurs nous avons montré le caractère immédiat et réversible de cette réaction [8].

Le degré d'avancement  $\lambda$  de la réaction de déshydratation du gypse s'écrit (en faisant l'hypothèse que le réacteur est parfaitement agité pour la phase fluide):

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

où  $Q$ ,  $K$ , et  $n_0$  représentent respectivement:

- le débit de fluidisation,
- la constante qui relie  $N$  à  $y$ , le titre molaire de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à la sortie du réacteur,
- le nombre initial de mole de gypse.

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

Les résultats expérimentaux sont présentés sous forme de courbe  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$   $P_{\text{H}_2\text{O}}$  étant la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur.

## Résultats expérimentaux

### *Étalonnage du chromatographe*

Il est indispensable de relier la grandeur  $N$  à la pression de vapeur d'eau, d'où la nécessité d'étalonner le chromatographe.

Pour cela, nous analysons des mélanges gazeux hélium-vapeur d'eau de composition connue.

Un courant d'hélium N48 de grande pureté traverse un barboteur plongé dans un bain-marie à 50° où il s'humidifie, puis un réfrigérant à boules dont la température est régulée. La pression de vapeur d'eau dans le mélange gazeux est la pression de vapeur saturante correspondant à la température du mélange gazeux à la sortie du réfrigérant. Celle-ci est repérée par un thermocouple cuivre-constantan.

Pour chaque température du réfrigérant, le mélange gazeux est analysé une dizaine de fois. Le nombre moyen  $\bar{N}$  obtenu est proportionnel à la pression de vapeur d'eau.

### *Détermination de la fonction $\varepsilon(P)$ – Isotherme*

L'appareillage décrit précédemment [1] permet de déterminer, pour une température donnée, sous quelle pression de vapeur d'eau la forme "hémihydratée" du sulfate de calcium n'est plus stabilisée.

Le système de pièges est alors mis hors circuit. La vapeur d'eau produite par la déshydratation du gypse s'accumule dans l'installation.

Considérons deux isothermes dont l'allure est connue [8, 10]. L'une correspond à la température  $T^I$ , l'autre à la température  $T^{II}$  avec  $T^I > T^{II}$ . Nous affecterons de l'indice supérieur I ou II les grandeurs relatives aux températures  $T^I$  et  $T^{II}$ . L'indice inférieur représente le numéro de l'essai (figure 1a). Une masse  $m_1$  de gypse est tout d'abord déshydratée à la température  $T^I$ . La circulation du gaz assure le mélange de la vapeur d'eau avec l'hélium de fluidisation.

Nous admettons qu'après la fin de la déshydratation il s'établit un régime stationnaire tel que la composition du mélange gazeux soit identique en tout point de l'installation et constante dans le temps. Le produit de formule  $\text{CaSO}_4, \varepsilon_1^I \text{H}_2\text{O}$  est en équilibre avec la pression  $P_1^I$  de vapeur d'eau qui règne dans le réacteur. Le point  $A^I$  est représentatif du système solide-vapeur d'eau.

En abaissant la température du réacteur jusqu'à la valeur  $T^{II}$ , le produit se réhydrate et après un régime transitoire assez court, il s'établit un nouvel équilibre entre un produit de formule  $\text{CaSO}_4, \varepsilon_1^{II} \text{H}_2\text{O}$  et la pression de vapeur d'eau  $P_1^{II}$  telle que  $P_1^{II} < P_1^I$ . Le point représentatif du système est  $A^{II}$ .

La valeur de l'expression  $\varepsilon_1^{II} - \varepsilon_1^I$  est liée à la différence de pression  $P_1^I - P_1^{II}$ .

La déshydratation d'une masse  $m_2$  de gypse inférieure à  $m_1$ , conduit à la formation d'un composé de formule  $\text{CaSO}_4, \varepsilon_2^I \text{H}_2\text{O}$  en équilibre avec la pression  $P_2^I$ . Le point représentatif du système est  $B^I$ . Lorsque la température est  $T^{II}$  la pression dans le réacteur évolue jusqu'à la valeur  $P_2^{II}$ .

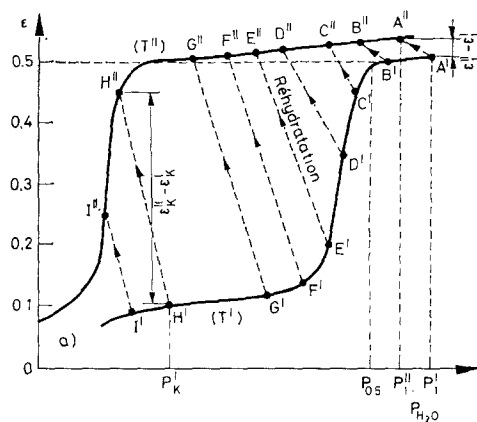
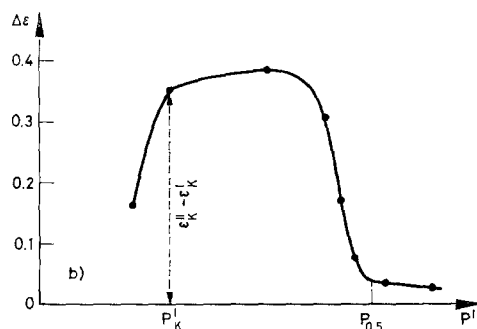
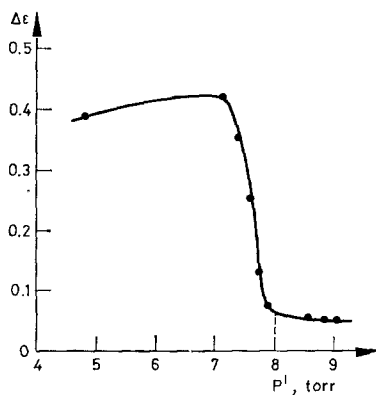


Fig. 1a. Isothermes de déshydratation

Fig. 1b. Courbe théorique  $\Delta\epsilon = f(P^I)$ Fig. 2. Courbe expérimentale  $\Delta\epsilon = f(P^I)$

On montre: que  $P_2^I < P_1^I$  et  $P_2^{II} < P_1^{II}$  si  $m_2 < m_1$ . On peut donc positionner sans ambiguïté les points  $B^I$  et  $B^{II}$  par rapport aux points  $A^I$  et  $A^{II}$ .

L'exploration d'un large domaine de pression de vapeur d'eau, nécessite des variations de la masse de gypse dans le réacteur. On obtient ainsi par des essais successifs les couples de points  $C^I$  et  $C^{II}$ ,  $D^I$  et  $D^{II}$ , etc . . .

On peut alors tracer, à partir de la la courbe de la figure (1g) les variations théoriques de l'expression  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_K^{II} - \varepsilon_K^I$  en fonction de la pression  $P_K^I$  dans le réacteur à la température  $T^I$  (figure 1b).

Soit  $P_{0,5}$  la pression de vapeur d'eau qui stabilise la forme "hémihydratée" à la température  $T^I$ . La courbe  $\Delta\varepsilon = f(P)$  doit varier brusquement autour de cette valeur  $P_{c,5}$ .

La courbe obtenue lorsque  $T^I = 91^\circ$  et  $T^{II} = 21^\circ$  est représentée sur la figure 2. Cette courbe expérimentale a la même allure que celle obtenue à partir de deux isothermes choisies arbitrairement.

La valeur de  $\Delta\varepsilon$  décroît brusquement lorsque  $P^I$  est comprise entre 7 et 8 torr. Pour une température de  $91^\circ$ ,  $P_{c,5}$  est égale à 8 torr. Pour des pressions inférieures à 7 torr  $\varepsilon$  est peu différent de 0,1.

### *Déshydratation du gypse*

Le gypse naturel utilisé se présente sous forme de fines lamelles difficiles à fluidiser. Il est nécessaire d'y ajouter des billes de Pyrex pour obtenir une couche solide parfaitement fluidisée.

L'expérience montre que cette dilution ne modifie pas la réaction. Par contre, il est difficile d'étudier dans un large domaine l'influence de la granulométrie du gypse. A débit de fluidisation constant, les grosses particules ne sont pas fluidisées tandis que les plus petites sont entraînées hors du réacteur.

La température de cuisson, la masse initiale de gypse, le débit de fluidisation sont des paramètres importants. Il est nécessaire de préciser leur influence respective. Lors de ces essais le dispositif prévu pour épurer à chaque cycle le gaz de fluidisation est mis en série avec les autres éléments du circuit.

### *Influence de la température*

Les conditions opératoires choisies sont les suivantes:

- granulométrie: 63 – 80  $\mu\text{m}$
- débit de fluidisation: 0,26 mole  $\cdot \text{mn}^{-1}$
- masse initiale: 40 grammes
- dilution: 10 grammes de billes de Pyrex.

Les courbes  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$ , où  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  représente la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur, présentent deux "accidents" (fig. 3). Ils sont situés de part et d'autre du maximum des courbes. Le premier apparaît nettement lorsque la température est de  $87^\circ$  mais disparaît lorsque la réaction est plus rapide. Pour une température donnée, les deux "accidents" se produisent approximativement à la même pression de vapeur d'eau. Celle-ci augmente avec la température.

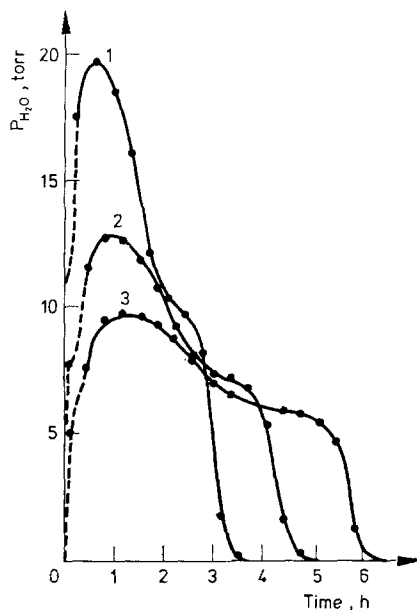


Fig. 3. Influence de la température. ①  $T = 97^\circ$ , ②  $T = 91^\circ$ , ③  $T = 87^\circ$

#### *Influence de la masse initiale de produit*

La température est fixée à  $91^\circ$ . Les autres conditions opératoires sont identiques aux précédentes.

Lorsque la masse est de 5 ou 10 grammes, les courbes  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$  ne possèdent aucun "accident", pour des masses supérieures ou égales à 30 grammes, elles présentent une allure analogue à celle déjà rencontrée (fig. 4). Les courbes obtenues pour des masses intermédiaires montrent une évolution continue entre les deux types précédents.

#### *Influence du débit de fluidisation*

La température est fixée à  $91^\circ$ . Quel que soit le débit de fluidisation les courbes présentent deux "accidents" qui apparaissent pour la même pression de vapeur d'eau (figure 5).

L'interprétation de ces résultats nécessite la prise en considération de deux réactions simultanées:

- la déshydratation du gypse qui s'écrit à l'instant  $t' = t + dt$   
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon(t') \text{H}_2\text{O} + (2 - \varepsilon(t')) \text{H}_2\text{O}$  (réaction 1)
- la réaction de transformation de l'hydrate antérieurement formé:  
 $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon(t) \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon(t') \text{H}_2\text{O} + (\varepsilon(t) - \varepsilon(t')) \text{H}_2\text{O}$  (réaction 2)

La valeur de  $\varepsilon$  varie brusquement pour une température de  $91^\circ$ , lorsque la pression de vapeur d'eau est comprise entre 7 et 8 torr.

Si la pression maximale de vapeur d'eau ne dépasse pas 7 torr à  $91^\circ$  (par exemple courbe 1 de la figure 4), la valeur de  $\varepsilon$  reste sensiblement constante au cours du temps et voisine de 0,1. La différence  $\varepsilon(t) - \varepsilon(t')$  est pratiquement nulle durant toute l'expérience, la réaction 2 ne joue aucun rôle. Seule la déshydratation du gypse intervient. La courbe  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$  correspondante ne présente pas d'accident.

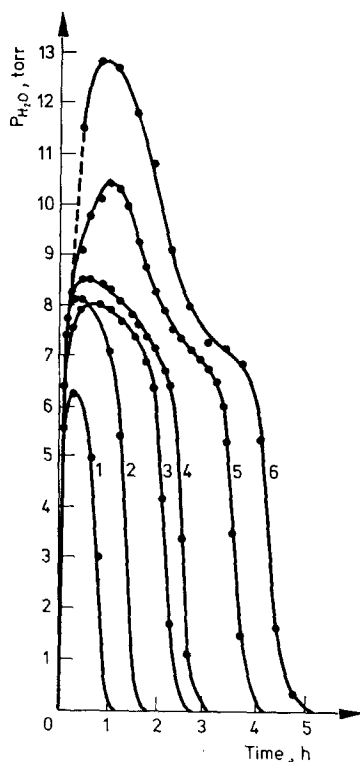


Fig. 4. Influence de la masse ① 6 g, ② 10 g, ③ 15 g, ④ 20 g, ⑤ 30 g, ⑥ 40 g  
 $T = 91^\circ$ ,  $Q = 0.26$  mole/min  $63-80 \mu\text{m}$

Par contre, lorsque la pression maximale dépasse 7 torr (par exemple courbes 5 et 6 de la figure 4), la valeur de  $\varepsilon$  n'est plus constante au cours du temps.

En effet, au début de l'expérience, quand la pression dépasse 7 torr  $\varepsilon$  croît rapidement. L'"accident" sur les courbes  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$  est dû, d'une part à un ralentissement de la réaction 1 qui produit donc moins de vapeur d'eau et d'autre part à une rehydratation suivant la réaction 2 des composés obtenus à basses pressions de vapeur d'eau. Ce phénomène est peu marqué, car au début de l'expérience peu de sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon(t) \text{H}_2\text{O}$  a été formé.

Lorsque la pression de vapeur d'eau a dépassé le maximum et diminue jusqu'à 7 à 8 torr, la réaction 1 produit plus de vapeur d'eau et la valeur de  $\varepsilon$  diminue, la réaction 2 est cette fois une déshydratation. La production de vapeur d'eau tend à augmenter, d'où le second "accident" sur la courbe  $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$ .

Cette interprétation proposée explique la présence des deux "accidents" pour la même pression de vapeur d'eau à température constante.

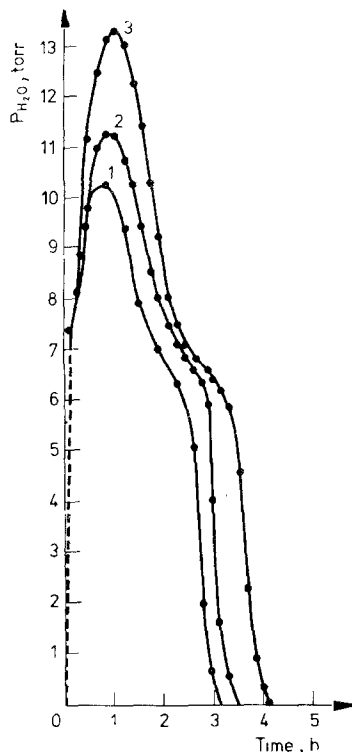


Fig. 5. Influence du débit. ① 0.26 mole He/min; ② 0.24 mole He/min; ③ 0.15 mole He/min;  $T = 91^\circ$ ,  $m = 30$  g (20–63  $\mu\text{m}$ )

Les courbes 2, 3, 4 (figure 4) ne présentent aucun "accident", bien que la pression maximale de vapeur d'eau dépasse 8 torr au cours de ces essais. Ce résultat, qui n'est pas contradictoire avec notre interprétation, s'explique par la présence d'un gradient de pression de vapeur d'eau à l'intérieur du réacteur à lit fluidisé [11].

### Conclusion

L'étude du binaire  $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}_g$  a permis de mettre en évidence l'existence d'un équilibre divariant. La courbe isotherme qui traduit la présence d'un tel équilibre présente les mêmes caractéristiques que celles obtenues à l'aide d'un réacteur à lit fixe.



Nous avons pu ensuite interpréter l'influence des paramètres, tels que la température, la masse initiale de produit dans le réacteur et le débit de fluidisation, sur la déshydratation du gypse.

### Bibliographie

1. M. LAMBERT, H. GAGNAIRE, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE, *J. Thermal Anal.*, 12 (1977) 341.
2. S. E. EDINGER, *The Chemistry of gypsum and its dehydration products*, Brooklyn, New-York, Sept. 1971.
3. R. KUNTZE, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2522.
4. R. LACHAUD, *Rev. Mat. Const. Trav. Publ.*, 595 (1965) 213.
5. P. BARRIAC, Thèse, Lyon, 1968.
6. M. GOTO, B. MOLONY, M. J. RIDGE et G. W. WEST, *Aust. J. Chem.*, 19 (1969) 313.
7. M. C. BALL et L. S. NORWOOD, *J. Chem. Soc.*, 11 (1969) 1633.
8. J. J. GARDET, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE, *Bull. Soc. Chim.*, 10 (1970) 3377.
9. M. SOUSTELLE, J. J. GARDET, et B. GUILHOT, *Compt. Rend Acad. Sci.*, Paris 270 (1970) 212.
10. M. LEBAILLY, *Rev. Mater. Const. Trav. Publ.* 615 (1966) 496.
11. H. GAGNAIRE, Thèse, Saint-Etienne (1975).

RÉSUMÉ — La déshydratation du gypse (réaction du type  $S \rightarrow S' + G$  où  $S'$  est un solide non stoechiométrique) est étudiée à l'aide d'un réacteur en lit fluidisé. La forme particulière de la courbe isotherme qui traduit, pour le système binaire  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_g$ , la présence d'un équilibre divariant, permet d'interpréter l'influence de la masse initiale du produit dans le réacteur, du débit de fluidisation et de la température sur cette réaction.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Dehydratisierung von Gips (eine Reaktion des Typs  $S \rightarrow S' + G$ , wobei  $S'$  ein nichtstöchiometrischer Festkörper ist) wurde mit Hilfe eines Fluidbettreaktors untersucht. Die eigenartige Form der Isotherme, welche für das Binärsystem  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_g$  ein divariantes Gleichgewicht andeutet, gestattet die Deutung des Einflusses der anfänglichen Masse des Produktes im Reaktor, der Leistung der Fluidisation sowie der Temperatur auf diese Reaktion.

Резюме — В реакторе исследовано обезвоживание гипса в разжиженном состоянии/реакция типа  $S \rightarrow S' + G$ , где  $S'$  — нестехиометрическое твердофазное состояние). Специфическая форма изотермической кривой, которая указывает на наличие в бинарной системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_g$  дивариантного равновесия, может быть объяснена влиянием на реакцию массы исходных продуктов, находящихся в реакторе, количеством их разжижения и температурой.