

EXPLORATION SYSTEMATIQUE DE LA CINETIQUE DE REHYDRATION D'UN SEL RENVERSABLE. III. ROLE DE LA MASSE INITIALE DE L'ECHANTILLON

M'BARK BEN CHANAA

*Laboratoire de Chimie Physique, Université Caddi Ayyad, Faculté des Sciences de Marrakech,
B.P. S 15 (Maroc)*

MICHEL LALLEMANT et GILLES BERTRAND

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides C.N.R.S. U.A. 23 Faculté des Sciences
Mirande, Université de Bourgogne, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 6 juillet 1987)

ABSTRACT

The systematic study of hydration kinetics under controlled temperature and water vapour pressure, for an initial sample mass $m_0 = 100$ mg, has established three areas in the stable domain of the hydrated phase. (i) A region designated R_I , at high pressure and high temperature where deviation from the hydrate–anhydrous equilibrium, and volumic phenomena are determining. (ii) A second region R_{II} , at low pressure and low temperature near the hydrate–saturated solution equilibrium, where the deviation from this equilibrium, and surface phenomena become in their turn determining. (iii) In the intermediate region R_{III} , it seems that the hydration kinetics are regulated by the interface progression.

In this paper, we observed that the initial mass of the sample influences the kinetic phenomena. (1) If the mass is great ($m_0 = 1000$ mg), the regions R_{II} and R_{III} disappear in favour of a region denoted R'_I which occupies the greater part of the stability domain, corresponding to an intercrystalline and not to an intracrystalline volumic diffusion, as is the case in the region R_I defined above. (2) The variation of the initial mass of the sample is shown by the displacement of the border of the regions R_{II} , R_{III} and R'_I . A change in the kinetic mechanisms (diffusion in the reaction bed for high mass, surface adsorption and budding for low mass, and interface progression for mass near $m_0 = 300$ mg) between these three regions has been observed with decrease of the initial mass of the sample at constant temperature and pressure.

It is apparent from this analysis that the use in a system of storage energy of a finely divided quantity of mass leads to a better transfer of mass and therefore of heat, and leads to a fast transformation.

RESUME

L'étude systématique de la cinétique d'hydratation sous des conditions contrôlées de température et de pression de vapeur et pour une masse initiale de l'échantillon $m_0 = 100$ mg, a permis d'établir dans le domaine de stabilité de l'hydrate trois régions:

Une région notée R_I , à haute température et à haute pression, près de l'équilibre hydrate-anhydre où le rôle de l'écart à ce dernier est prépondérant.

Une deuxième région R_{II} , à basse température et à basse pression où l'écart à l'équilibre hydrate-solution saturée devient à son tour prépondérant.

Les phénomènes à la surface des grains sont cinétiquement prépondérants dans la région R_{II} , alors que dans la région R_I les phénomènes de diffusion volumique dans le grain sont déterminants.

La région R_{III} intermédiaire semble être le siège d'une progression interfaciale.

Dans cet article, nous constatons expérimentalement que la masse initiale de l'échantillon influe sur les phénomènes cinétiques définis précédemment:

(1) Si la masse est grande ($m_0 = 1000$ mg) les régions R_{II} et R_{III} disparaissent au profit d'une région notée R'_I qui occupe la majeure partie du diagramme (P, T) et qui correspond à une diffusion volumique intercrystalline et non intracrystalline comme c'était le cas dans la région R_I précédemment définie.

(2) La variation de la masse initiale de l'échantillon se manifeste par le déplacement des frontières des régions R_{II} , R_{III} et R'_I . Une évolution des régimes cinétiques (diffusion dans le lit réactionnel pour des grandes masses, adsorption et germination surfaciques pour des faibles masses et progression interfaciale pour des masses voisines de $m_0 = 300$ mg) entre ces trois régions a été observée en diminuant la masse initiale de l'échantillon à température et pression constantes.

Il ressort de cette analyse que l'utilisation dans un système de stockage d'énergie d'une quantité de masse nécessairement importante mais subdivisée dans de petites cellules, favorise un meilleur transfert de masse donc de chaleur et conduit à des transformations rapides.

INTRODUCTION

Dans deux précédents articles, ont été présentés d'une part l'étude systématique de la cinétique de réhydratation de l'oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 , en fonction des facteurs d'action, pression et température et pour une masse d'échantillon constante ($m_0 = 100$ mg) [1], d'autre part, l'essai d'interprétation des résultats obtenus en analysant les courbes d'avancement $\alpha(t)$ et les lois de pression $v(P)_T$ [2]. Ces études ont montré que la cinétique d'hydratation est réglée par différents phénomènes, selon les conditions de pression et de température choisies dans le domaine de stabilité de l'hydrate étudié. Ainsi, l'on peut distinguer deux cas types:

Soit la régulation de la cinétique par des phénomènes volumiques (diffusion dans le volume du grain par exemple). Ce cas se manifeste à haute température et à haute pression dans la région au voisinage de l'équilibre d'hydratation, que nous avons appelée région I.

Soit la régulation de la cinétique par des phénomènes surfaciques (adsorption, germination et croissance) à basse température et à basse pression à proximité de l'équilibre de saturation de l'hydrate, désignée par la région II.

Après ces études, nous cherchons maintenant à connaître l'effet de la masse initiale de l'échantillon sur ces résultats.

Peu de travaux systématiques ont été entrepris sur la recherche de l'effet de masse sur les réactions de déshydratation; parmi ceux-ci, certaines

recherches [3,4] ont eu pour but de suivre la modification des courbes d'avancement de la déshydratation en fonction de la masse. D'autres études [5,6] ont montré l'influence de la masse initiale de l'échantillon sur les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel), d'où il ressort que ces paramètres diminuent hyperboliquement avec la masse.

Dans cet article, nous voulons montrer sur un exemple que l'effet de masse modifie les régimes qui contrôlent la cinétique d'hydratation dans les régions définies dans le domaine de stabilité de l'hydrate.

Cette influence sera testée dans un domaine de masse relativement grand par rapport aux études précédentes, compris entre 20 mg et 1 g. Nous n'avons pas étudié cette cinétique avec des masses d'échantillon plus élevées (domaine d'utilisation des pompes à chaleur chimiques) car la valeur limite était imposée par la sensibilité et les contraintes de l'appareillage de laboratoire.

ASPECT EXPERIMENTAL

L'étude expérimentale a été réalisée par thermogravimétrie. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans l'article précédent [1]. L'hydratation de CaC_2O_4 (phase α) a été effectuée à $T_I = 120$ et $T_{II} = 42^\circ\text{C}$ sous pression de vapeur d'eau respectivement $P_I = 3,44$ et $P_{II} = 5,44$ kPa à partir de masses initiales différentes (20, 50, 200, 500, 700 et 1000 mg). Les valeurs de T et P ont été choisies à partir des résultats connus [1,2] afin de réaliser des conditions qui correspondent à deux régions (I et II) typiques du domaine de stabilité de l'hydrate pour un échantillon de masse initiale égale à 100 mg.

Au cours de cette étude, chaque échantillon est constitué par une poudre d'oxalate de calcium type "Prolabo R.P.", répartie dans une nacelle (diamètre = 20 mm) en pyrex identique pour tous les échantillons. La température est mesurée par thermocouple chromel-alumel dans la phase gazeuse à 1 cm de la nacelle et la pression est imposée dans l'enceinte réactionnelle par un système de point froid.

RESULTATS

Courbes d'avancement

La Fig. 1 montre deux familles de courbes isothermes et isobares $\alpha(t)_{P,T}$, qui expriment la variation du taux d'avancement en fonction du temps à différentes masses, la première à T_I-P_I et la seconde (en pointillés) à $T_{II}-P_{II}$.

Les constatations suivantes peuvent être faites:

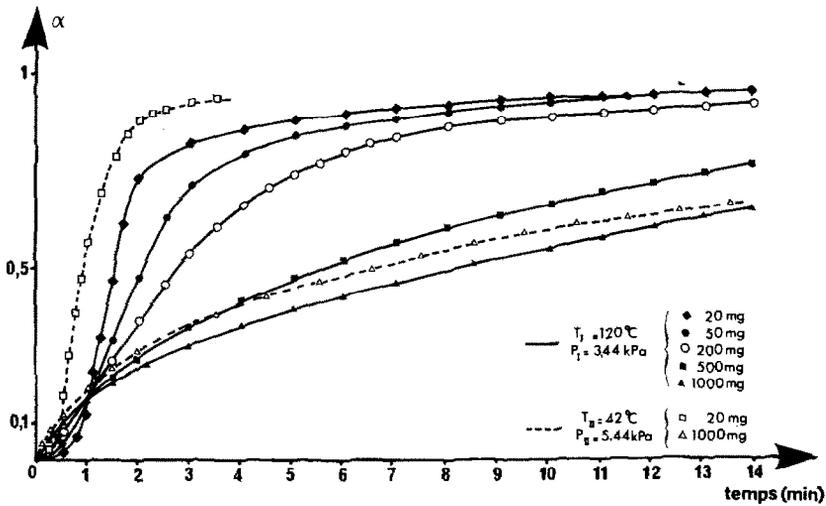


Fig. 1. Courbes d'avancement $\alpha(t)_{T,P}$ à différentes masses initiales de l'échantillon. (-----) cas des échantillons (T_{II}, P_{II}) correspondant à la région II; (—) cas des échantillons (T_I, P_I) correspondant à la région I.

L'allure des courbes $\alpha(t)_{P,T}$ change avec la variation de la masse initiale de l'échantillon. On remarque qu'elle passe d'une forme quasi-sigmoïde à faible masse à une forme parabolique à grande masse.

Que ce soit dans les conditions voisines de l'équilibre d'hydratation (T_I, P_I) ou dans les conditions proches de l'équilibre de saturation (T_{II}, P_{II}) , les courbes montrent que le taux d'avancement de la réaction $\alpha = 0.5$ est atteint d'autant plus rapidement que la masse initiale est faible, par exemple, après 9 min pour $m_0 = 1000$ mg alors qu'il l'est dès une minute pour $m_0 = 20$ mg. En outre, il apparaît un retournement du classement des courbes $\alpha(t)_{P,T}$ aux premiers instants.

Courbes $v(m_0)_{T,P}$

Nous donnons sur la Fig. 2 la représentation de la variation de la vitesse d'hydratation $(d\alpha/dt)$ de l'oxalate de calcium anhydre, pour trois taux d'avancement $\alpha = 0, 0,1$ et $0,5$, en fonction de la masse initiale de l'échantillon, dans les conditions $T_I = 120^\circ\text{C}$ et $P_I = 3,44$ kPa. Nous constatons la décroissance de la vitesse d'hydratation avec l'augmentation de la masse initiale de l'échantillon pour $\alpha > 0,05$. Cette diminution est forte pour de faibles masses ($m_0 < 80$ mg), devenant plus lente quand la masse est plus élevée $m_0 > 300$ mg. Au contraire, pour $0 < \alpha < 0,05$ la vitesse d'hydratation augmente avec la masse initiale de l'échantillon (Fig. 2).

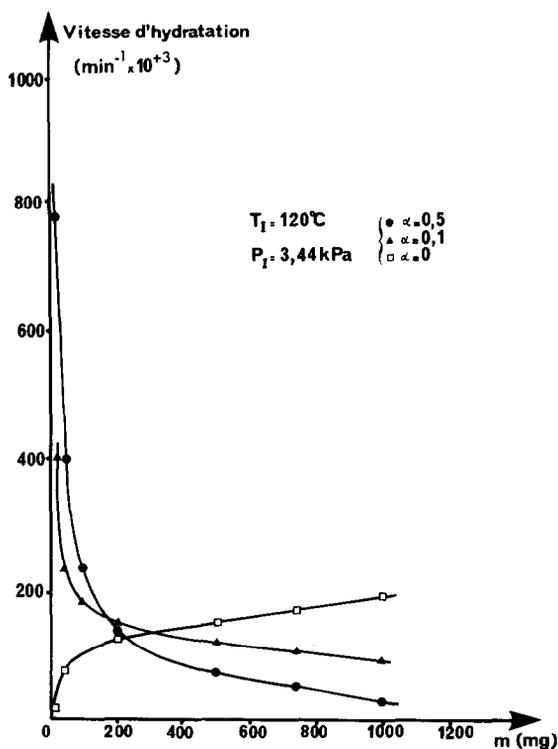


Fig. 2. Courbes de variation de la vitesse d'hydratation avec la masse initiale de l'échantillon à trois taux d'avancement $\alpha = 0, 0,1$ et $0,5$ dans les conditions (T_1, P_1) .

ESSAI D'INTERPRETATION

Courbes d'avancement

Dans l'article précédent [2], les différents régimes limitants attribués à chaque région ont été une conséquence des lois différentes de linéarisation des courbes d'avancement $\alpha(t)$ et des lois de pression $v(P)_T$, selon des modèles mathématiques établis pour une cinétique pure. C'est dans le même esprit qu'ont été analysées les courbes d'avancement obtenues dans cette étude.

En effet, la comparaison, que permet la Fig. 3 de nos courbes réduites $[\alpha, (t/t_{0,5})]$ avec les courbes réduites théoriques, établis soit par Sharp et al. [7], soit par Delmon [8], montre la classification suivante:

Pour des masses initiales faibles de l'échantillon et ceci quelles que soient les conditions expérimentales I ou II, la courbe reprend le type I des abaques proposés par ces auteurs, établi pour un phénomène régulateur de germination et croissance.

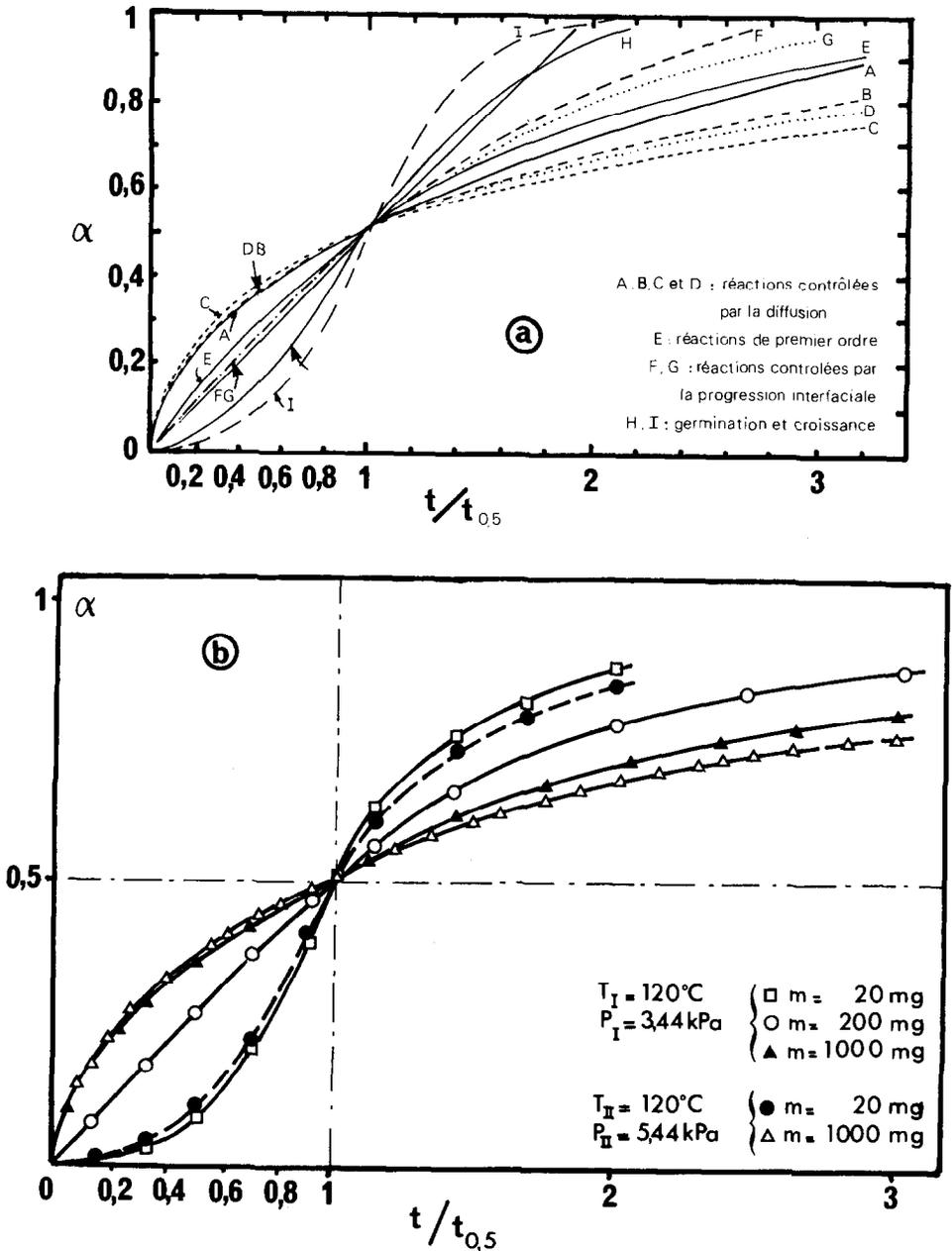


Fig. 3. Courbes d'avancement réduites $[\alpha, (t/t_{0,5})]$: a, cas théorique correspondant à des régions pures selon Sharp et al. [7]; b, cas de l'hydratation de CaC_2O_4 .

Pour des masses moyennes (par exemple $m_0 = 200$ mg) la courbe expérimentale se superpose avec le type F ou G des courbes théoriques $[\alpha, (t/t_{0,5})]$ qui traduit une cinétique de progression interfaciale.

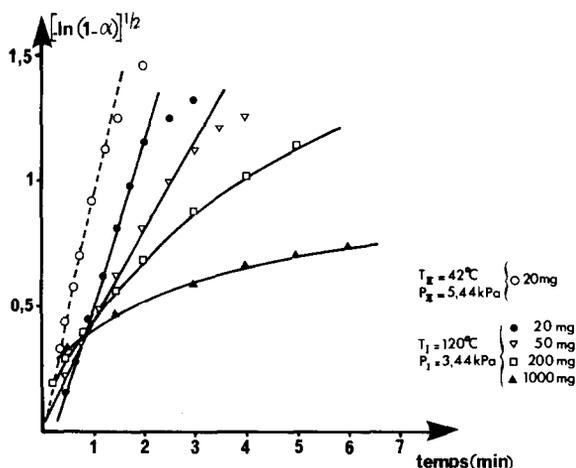


Fig. 4. Transformées linéaires $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$ selon Avrami-Erofeev [7]: - - - - -, cas des conditions (T_{II}, P_{II}) ; —, cas des conditions (T_I, P_I) .

Quand la masse est plus importante, on constate un régime diffusionnel, selon le type A des abaques théoriques.

Ces observations ont été confirmées par le tracé des transformées linéaires des courbes d'avancement. Les transformées linéaires d'Avrami-Erofeev $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ [7] sont en effet vérifiées à très faibles masses ($m_0 = 20, 50$ mg) (Fig. 4) mais ne le sont pas pour des masses plus élevées. Pour des masses moyennes ($m_0 = 200$ mg), la courbe $\alpha(t)$ se linéarise convenablement selon la loi de progression interfaciale $1 - (1-\alpha)^{1/3} = f(t)$. Celle-ci n'est pas satisfaite ni à plus faible ni à plus grande masses (Fig. 5).

Enfin, pour les masses initiales les plus élevées ($m_0 = 500, 1000$ mg), la loi de Jander [9] $[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = f(t)$ n'est pas suffisamment bien vérifiée (Fig. 6a); par contre, les courbes $\alpha(t)$ se linéarisent convenablement selon la loi $\alpha = k\sqrt{t}$ (Fig. 6b). Cette dernière traduit selon plusieurs auteurs [7] un régime de diffusion dans le lit réactionnel.

Pour résumer cette analyse, rappelons donc que, pour les masses relatives les plus faibles, un phénomène pur de germination-croissance à partir de la surface de grains semble régler la cinétique, quelles que soient les conditions P, T ; au contraire, pour les masses les plus élevées étudiées, un régime de diffusion dans le lit réactionnel semble convenablement décrire la cinétique. Enfin, on met en évidence le domaine de masse intermédiaire, où le régime est plus complexe et peut être différent pour les conditions thermodynamiques I et II.

Une évolution de la cinétique entre ces trois régimes a déjà été observée dans l'étude précédente [2], en suivant la température et la pression, à masse initiale constante de l'échantillon ($m_0 = 100$ mg). En rapprochant ces deux études, on montre donc que la variation de la masse de l'échantillon se

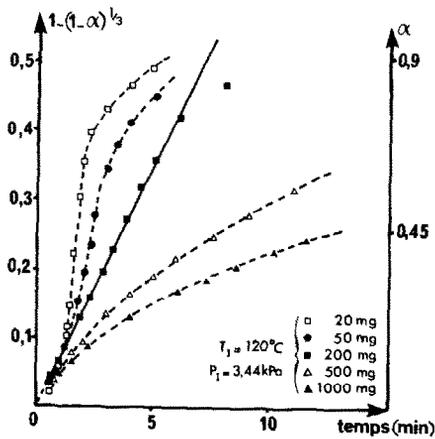


Fig. 5. Transformées linéaires $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(t)$ à différentes masses dans les conditions (T_I, P_I) .

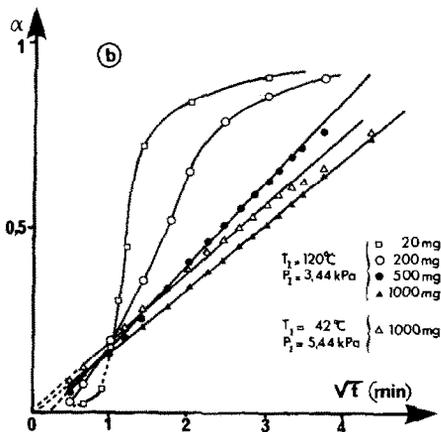
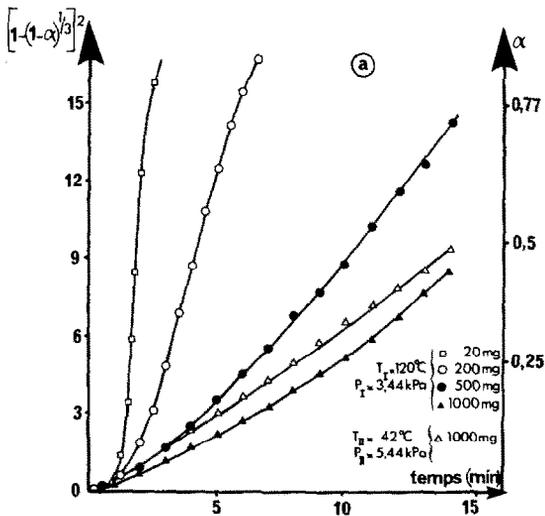


Fig. 6. Transformées linéaires à différentes masses: a, cas de $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ dans les conditions (T_I, P_I) et (T_{II}, P_{II}) ; b, cas de $\alpha = k\sqrt{t}$.

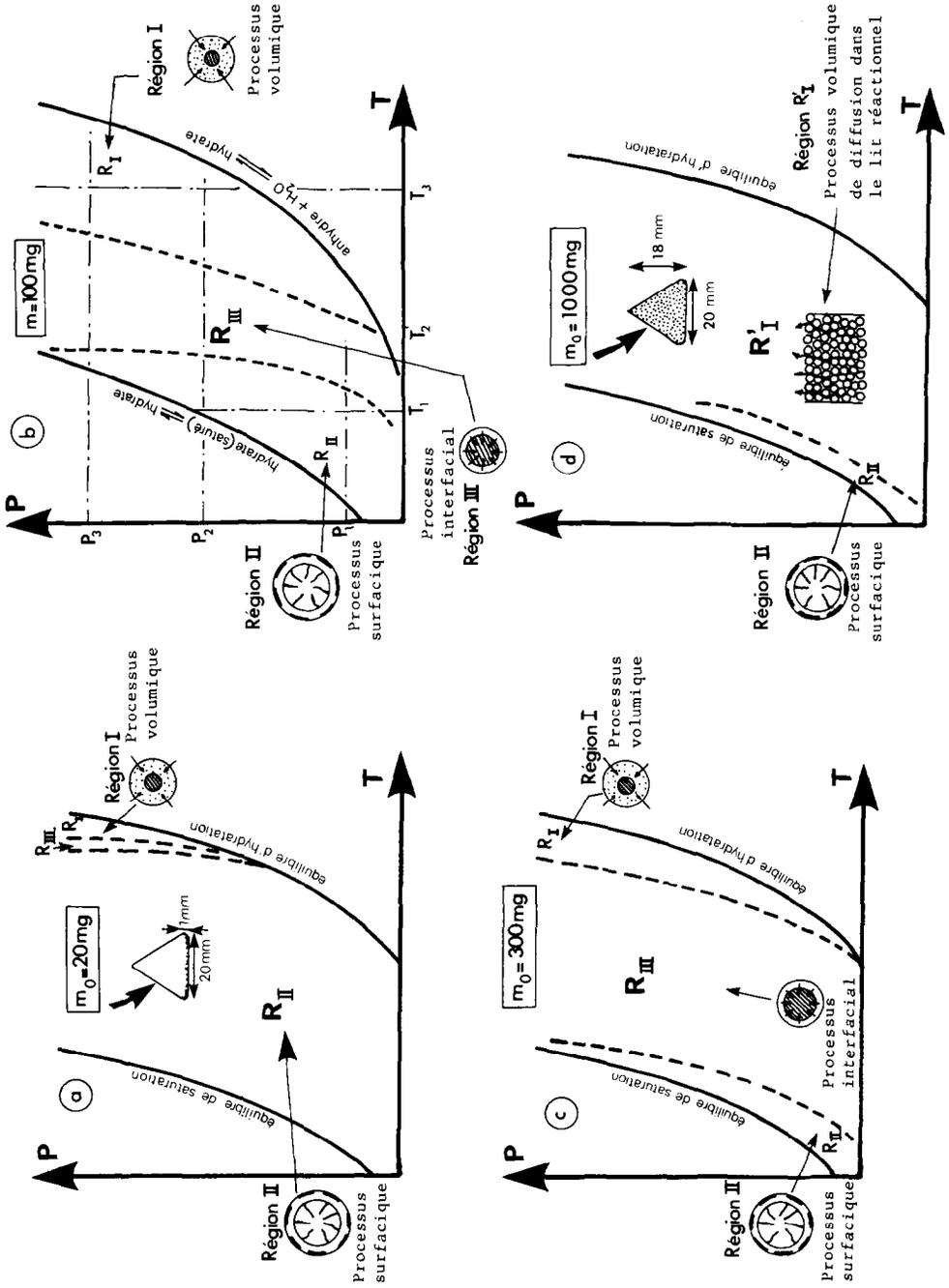


Fig. 7. Schéma illustrant les déplacements des frontières des différentes régions R_I , R_{II} , R_{III} , R_I' dans le domaine de stabilité de l'hydrate: a, $m = 20 \text{ mg}$; b, $m = 100 \text{ mg}$; c, $m = 300 \text{ mg}$; d, $m = 1000 \text{ mg}$.

manifeste par le déplacement des frontières des différentes régions I, II et III, dans le domaine de stabilité du monohydrate. La Fig. 7 schématise l'évolution de chaque région en fonction de la masse.

La masse est faible, approximativement inférieure à 80 mg (Fig. 7a), le phénomène de germination suggéré par les courbes réduites et la loi d'Avrami-Erofeyev est prépondérant dans la quasi-totalité du domaine (P , T) de stabilité de l'hydrate, les frontières des régions se déplacent vers l'équilibre d'hydratation à haute pression quand la masse devient de plus en plus faible.

Si $m_0 = 100$ mg, les trois régions I, II et III peuvent nettement se distinguer dans le domaine de stabilité de l'hydrate (Fig. 7b).

On peut penser réaliser des masses d'échantillon telles que la région III occupe une grande partie du diagramme de stabilité (Fig. 7c).

Enfin, si la masse est grande ($m_0 = 1000$ mg) les régions II et III disparaissent au profit d'une région notée R'_I (Fig. 7d) qui occupe le diagramme (P , T) et qui correspond à une diffusion volumique localisée dans le lit réactionnel et non au niveau du grain comme c'était le cas dans la région R_I précédemment définie.

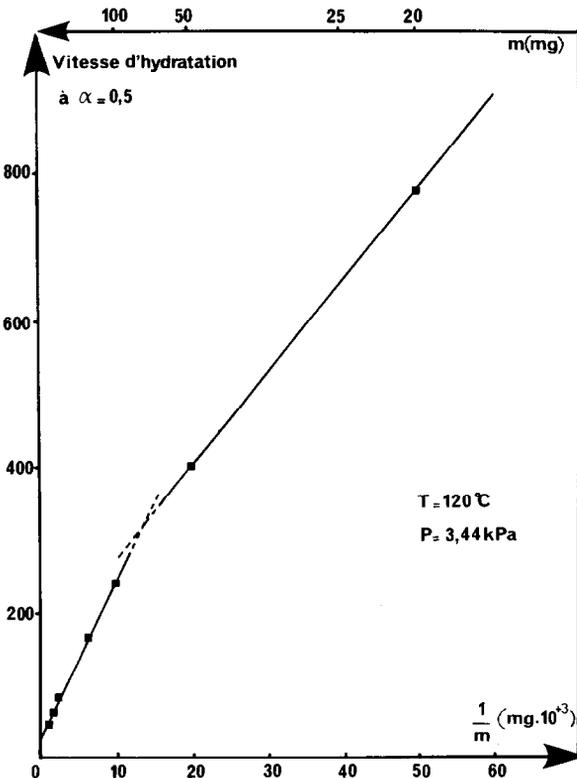


Fig. 8. Transformées des courbes $v(m)_{T,P}$ selon $v = f(1/m)$ dans les conditions (T_1 , P_1).

Loi de masse

L'analyse de la courbe de vitesse $v(m_0)_{T,P}$ nous a conduit à considérer une linéarisation en fonction de la masse selon la forme $v = f(1/m_0)$, que la Fig. 8 présente. On constate une cassure, dans le domaine intermédiaire de masse ($80 < m_0 < 300$ mg) qui sépare deux portions de droite représentées par l'expression suivante:

$$v = k + \frac{k'}{m_0} \quad (1)$$

où k et k' sont des constantes à T et P constante, exprimées respectivement en (min^{-1}) et en (mg min^{-1}).

Nous n'avons pas une explication fondamentale de cette loi phénoménologique. Mais elle rend bien compte de la diminution de la vitesse en fonction de la masse et elle présente un changement d'équation au voisinage de $m_0 = 80$ mg coïncidant avec le changement de régime cinétique. En particulier, la transition entre les régimes caractéristiques des régions R_{II} et R'_I . Il est probable que cette rupture de pente dépende des conditions imposées de température et pression.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous venons de constater expérimentalement que la masse initiale de l'échantillon peut influencer sur les courbes d'avancement, le fait le plus remarquable étant le changement de la forme des courbes $\alpha(t)$ en fonction de la masse et donc du régime cinétique qui les explique. On peut signaler que le même type d'évolution a déjà été obtenu, dans un exemple de cinétique de déshydratation, celle du sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en trihydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3] que présente la Fig. 9.

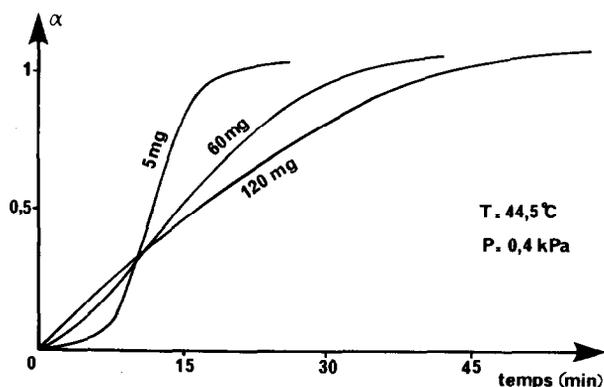
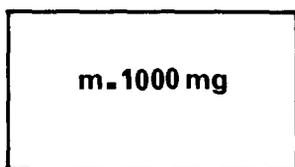


Fig. 9. Courbes d'avancement $\alpha(t)_{P,T}$; cas de la déshydratation $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ d'après Pinon et Bertrand [3].

La question se pose alors de justifier cette évolution du régime cinétique régulateur avec la masse de l'échantillon. Or, la variation de la masse s'accompagne de la variation de la morphologie de l'échantillon: répartition des grains sur la nacelle, compacité et hauteur du lit de poudre, formation éventuelle d'agglomérats... (voir schéma à l'échelle de la nacelle sur les Figs. 7a et d). De ce fait, la variation massique globale de l'échantillon peut se faire selon des lois différentes, rendant compte ainsi de la modification d'attaque des grains.

TABLEAU 1

Schéma illustrant les aspects cinétique et thermodynamique de la réhydratation à deux masses initiales différentes



ASPECT CINETIQUE

Diffusion volumique
Réhydratation lente
-la réaction atteint $\alpha=1$
en quelques heures

Phénomènes surfaciques
Réhydratation rapide
-la réaction atteint $\alpha=1$
en 3 minutes.

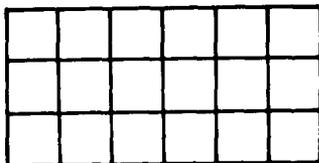
ASPECT THERMODYNAMIQUE

Quantité de chaleur ou de matière
échangée plus importante :

-pour $t = 0,5\text{min}$ 12,3mg
-pour $t = 1\text{min}$ 18,5mg
-pour $t = 1,5\text{min}$ 24,7mg

Quantité de chaleur ou de matière
échangée plus faible :

-pour $t = 0,5\text{min}$ 0,0025mg
-pour $t = 1\text{min}$ 0,37mg
-pour $t = 1,5\text{min}$ 1,15mg



$m = 50 \times 20\text{mg}$

50 petits échantillons de masse $m = 20\text{mg}$

-pour $t = 0,5\text{min}$ 1,25mg
-pour $t = 1\text{min}$ 18,5mg
-pour $t = 1,5\text{min}$ 57,5mg

cinétique rapide
meilleur transfert de matière et
de chaleur.

Or, l'on conçoit que pour les masses les plus faibles d'échantillon, les grains puissent être suffisamment dispersés sur la nacelle pour permettre un régime d'attaque uniforme, par exemple un régime de germination et croissance (R_{II}) ou encore de progression interfaciale (R_{III}) ou de diffusion (R_I). L'évolution entre ces différentes possibilités peut d'ailleurs être mise en évidence, par la variation, à masse d'échantillon constante, de la température ou de la pression de vapeur imposée ou même avec l'avancement de la réaction comme dans la réhydratation de l'acide oxalique [2]. En outre, il est satisfaisant de constater que pour des masses plus élevées, pour lesquelles le lit de poudre est le plus épais, un régime de diffusion dans ce lit devient régulateur. Bien que nous nous soyons limités à $m = 1$ g, on peut penser que la diffusion dans le lit reste le phénomène régulateur pour des masses supérieures. Elle conduit à des vitesses réactionnelles de plus en plus faibles, d'autant que l'extrapolation de la courbe de la Fig. 8 montre que l'on atteindrait rapidement une vitesse quasi-nulle.

Si l'hydratation totale de l'échantillon est souhaitée, ceci ne se réalisera pour des masses importantes qu'au bout d'un temps infini. Ce temps est considérablement abaissé pour les masses les plus faibles.

Au contraire, si l'intérêt se porte sur la quantité de matière échangée, l'utilisation de masse importante apparaît a priori plus favorable; toutes les réactions sont traduites par des courbes d'avancement en unité réduite ($0 < \alpha < 1$) qui, la masse d'échantillon étant variable, ne représente pas la même quantité de matière échangée. Ainsi la comparaison des courbes de la Fig. 1 montre que 0,025 et 1,15 mg de matière sont échangées au bout respectivement de 0,5 et 1,5 min pour $m_0 = 20$ mg, alors que pour $m_0 = 1000$ mg, on obtient aux mêmes temps 12,3 et 24,7 mg de matière échangée (voir Tableau 1).

Si, donc, l'on désire obtenir une quantité importante de matière échangée et une cinétique de réhydratation rapide, nos résultats confirment certaines dispositions déjà adoptées [10–12] dans lesquelles une masse importante de produit est répartie dans des petites cellules placées en série à l'intérieur du système entre lesquelles circule le liquide caloporteur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Ben Chanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 97 (1986) 369.
- 2 M. Ben Chanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 108 (1986) 289.
- 3 G. Bertrand, thèse d'Etat, Dijon, 1976.
- 4 E. Joly et N. Gérard, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 277C (1973) 595.
- 5 K.N. Ninan, *Thermochim. Acta*, 37 (1980) 161.
- 6 K.N. Ninan, *Thermochim. Acta*, 74 (1984) 143.
- 7 J.H. Sharp, G.W. Brindley et B.N. Narahari Achar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379.
- 8 B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris, 1969.
- 9 W. Jandef, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 163 (1927) 1.

- 10 S. Mauran, G. Crozat, D. Bodiou et B. Spinner, *J. Chim. Phys.*, 82 (1985) 792.
- 11 S. Elberg et P. Mathonnet, *Rev. Phys. Appl.*, 17 (1982) 585.
- 12 M.T. Howerton (Ed.), *A Thermochemical Energy Storage System and Heat Pump*, Proc. Int. Seminar on Energy Conversion, San Diego, 1978.
- 13 E.A. Brunberg, *The Tepidus System for Seasonal Heat Storage and for Cooling*. Proc. Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm, 1980.