

Analyse expérimentale et théorique des mécanismes de transfert de matière au cours du séchage des grains d'un engrais phosphaté dans un lit fixe

M. Baguenne * et A. Bellagi

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, TN-6029 Gabès (Tunisie)

(Reçu le 1 juin 1993; accepté le 16 juillet 1993)

Résumé

Une étude détaillée du séchage d'un matériau poreux, granulé fabriqué dans l'industrie chimique minérale "le diammonium phosphate" est réalisée. Les vitesses de séchage sont mesurées à l'aide d'une microbalance. L'échantillon solide constitué d'un lit fixe de grains sphériques est soumis à un courant d'air de température, humidité et vitesse bien déterminées. L'interprétation des résultats expérimentaux est effectuée à l'aide d'un modèle cinétique reposant sur l'hypothèse d'une résistance au transfert localisée au sein des pores, une résistance externe et un gradient thermique très faibles. L'étude expérimentale montre que la température de séchage a un grand effet sur l'humidité résiduelle du matériau et que la vitesse de séchage est inversement proportionnelle au carré du rayon du grain. L'accord entre les résultats calculés et les mesures précises au laboratoire est très satisfaisant. Le mécanisme de transfert proposé est donc compatible avec les observations.

Experimental and theoretical analysis of the transport mechanisms during drying of grains of phosphate fertilizer in a fixed bed

Abstract

The aim of this work is to make a detailed study of the drying kinetics of diammonium phosphate (DAP) grains disposed in a fixed bed in order to determine the mechanisms restricting the transfer of water vapor in the grain. The drying rate is measured using a microbalance. The solid sample consisting of a pile of spherical grains of the humid DAP is placed on the scale and is subject to a constant flux of heat. Theoretical analysis of the matter's internal transfer is carried out using a vapor diffusion model. The temperature gradient within the granules and the external mass transfer resistance are neglected. Experiments show that the drying rate depends enormously on the temperature and is inversely proportional to the radius squared. The agreement between the calculated results and the laboratory measurements is very satisfactory. The postulated mechanism is thus fully compatible with the observations.

*Correspondant.

NOMENCLATURE

D_{eff}	coefficient de diffusion effective de H ₂ O dans le DAP/m ² s ⁻¹
M_w	masse molaire de l'eau/kg
N_R	constante des gaz parfaits/J mol ⁻¹ K ⁻¹
P	pression totale/N m ⁻²
R	rayon du grain/m
r	coordonnée sphérique/m
T	température/K
t	temps/s
X	concentration d'eau dans le grain de DAP/kg kg ⁻¹
x_w	fraction molaire de H ₂ O dans l'air
ε	porosité du DAP
ρ_s	masse volumique du solide/kg m ⁻³

Indices

a	milieu ambiant
c	coeur
w	eau
eff	effectif
0	initial
*	équilibre

INTRODUCTION

En dépit du développement de la civilisation industrielle, l'opération unitaire de séchage n'a pas encore acquis sa maturité. En effet jusqu'à nos jours la connaissance des mécanismes fondamentaux du processus n'est pas bonne, la modélisation de l'opération n'est pas très efficace et les critères scientifiques de conception des appareils ne sont pas encore définitifs. Il est bien connu que tout progrès scientifique dans ce domaine, à l'échelle industrielle, permet la simulation, l'optimisation et le contrôle du processus.

D'autre part, la majorité des travaux antérieurs sur le séchage concernent les matériaux homogènes, inertes et bien définis du point de vue physique et chimique. Le présent article s'intéresse à l'étude des mécanismes de séchage d'un matériau poreux, hygroscopique et granulé, fabriqué dans l'industrie chimique minérale: le diammonium phosphate DAP dans le but de diminuer les dépenses énergétiques au sécheur industriel.

Le mécanisme de transfert d'humidité à l'intérieur du matériau est celui de la diffusion d'un soluté dans une phase gazeuse. Le gradient de température ainsi que la résistance au transfert externe sont supposés très faibles.

MODÈLE MATHÉMATIQUE

Garside et al. [1] ont montré, pour un engrais analogue à celui étudié ici, que lors du séchage, le transfert de l'humidité à l'intérieur du matériau se fait essentiellement par un mécanisme de diffusion en phase vapeur. En régime transitoire, le bilan de matière sur un grain de DAP supposé homogène, continu et sphérique s'écrit

$$\frac{\varepsilon M_w}{N_R T} \frac{\partial P_w}{\partial \tau} + \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}} M_w}{N_R T} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{P}{P - P_w} \frac{\partial P_w}{\partial r} \right] \quad (1)$$

ε désigne la porosité du solide et τ le temps de séjour dans le sécheur. Le premier terme qui indique l'accumulation dans la phase vapeur peut être négligé [2]. Ainsi (1) devient

$$\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}} M_w}{N_R T} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{P}{P - P_w} \frac{\partial P_w}{\partial r} \right] \quad (2)$$

L'hypothèse de l'équilibre local entre la phase condensée et la phase vapeur en chaque point du grain permet de lier X à P_w à l'aide de l'équation de l'isotherme de désorption et par conséquent l'équation (2) devient soluble. Sa résolution analytique est impossible jusqu'à nos jours, et le recours à des méthodes numériques rapides de résolution s'avère donc indispensable.

Les conditions initiale et aux limites du problème sont: à $t = 0$ et pour $0 \leq r \leq R$, $X = X_0$; pour $r = R$ et quelque soit t , $P = P_{\text{wa}}$; pour $r = r_c$ et quelque soit t , $p = p_{\text{wc}}^*$. La première condition aux limites indique qu'à la surface du grain de DAP la résistance au transfert externe est négligeable. Pour des sphères, l'humidité moyenne est calculée à partir [2]

$$\frac{1}{\xi^3} = \frac{\bar{X} - X^*}{X_0 - X^*}$$

ξ est le rapport du rayon du grain R sur celui du coeur r_c .

MATÉRIAU

Le DAP est un produit industriel commercialisé sous forme de billes de diamètre moyen égal à 3 mm. Il est obtenu par action d'acide phosphorique sur l'ammoniac. Ces principales propriétés physiques sont groupées dans le Tableau 1 [3–5].

Le volume poreux, la masse volumique apparente et la distribution poreuse ($D_v(\ln r) = -dV_{\text{cum}}/d \ln r$), portées sur la Fig. 1, sont calculés à partir des mesures effectuées par un porosimètre à mercure de Carlo Erba. La masse volumique réelle du produit est mesurée par pycnométrie dans l'hélium. La porosité totale ε est déduite de la masse volumique réelle et apparente [6].

TABLEAU 1

Propriétés physiques du DAP

Volume total des pores/cm ³ g ⁻¹	0.124
Volume des méso et macropores/cm ³ g ⁻¹	0.120
Diamètre moyen des macropores/nm	27000
Masse volumique réelle/g cm ⁻³	2.05
Masse volumique apparente/g cm ⁻³	1.63
Masse volumique du lit/g cm ⁻³	1.00
Porosité ouverte totale $\epsilon/\%$	0.200

Les isothermes de désorption de la vapeur d'eau sur le DAP, portées sur la Fig. 2, ont été déterminées point par point par une méthode statique pour trois températures 40, 60 et 80°C [7].

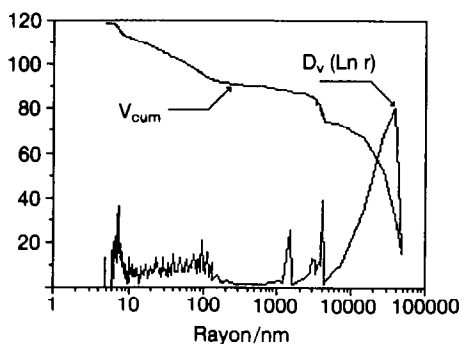
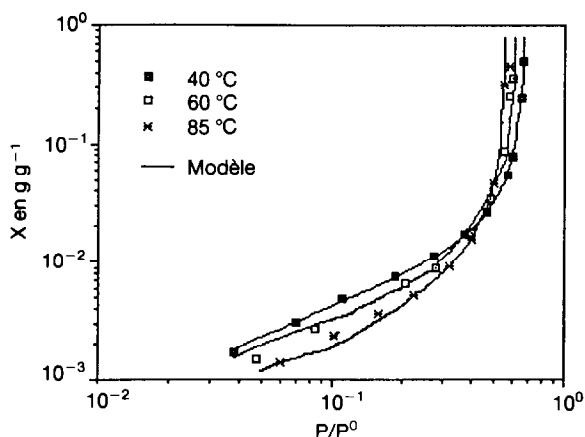
Fig. 1. Coubre cumulative (mm³ g⁻¹) et distribution poreuse de DAP.

Fig. 2. Isothermes de désorption.

ETUDE CINÉTIQUE

L'appareillage expérimental d'étude de la cinétique de séchage de DAP est décrit en détail dans la référence 8.

Méthode de résolution

La discrétisation spatiale de l'équation (2) par rapprochement des dérivées par des formules des différences finies donne un système différentiel à condition initiale. Pour sa résolution nous avons choisi une méthode appelée " θ -méthode" [9]. C'est une méthode très utilisée pour la résolution numérique des équations de transfert de chaleur et de matière.

En posant

$$m = \frac{M_w D_{\text{eff}}}{N_R T \rho_s}$$

le développement de l'équation (2) donne

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2mP}{P - P_w} \frac{1}{r} \frac{\partial P_w}{\partial r} + \frac{mP}{P - P_w} \frac{\partial^2 P_w}{\partial r^2} + \frac{mP}{[P - P_w]^2} \left[\frac{\partial P_w}{\partial r} \right]^2 \quad (3)$$

En prenant une relation d'équilibre entre l'humidité du solide et la pression de vapeur d'eau de type Freundlich ($X = K \times P_w^{b1}$), la discrétisation spatiale de l'équation précédente aboutit à

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{w_i}}{\partial t} = & \frac{2mP}{KP_{w_i}^{b-1}(P - P_{w_i})} \frac{1}{r_i} \frac{P_{w(t+1)} - P_{w(t-1)}}{2 dr} \\ & + \frac{mP}{KP_{w_i}^{b-1}(P - P_{w_i})} \frac{P_{w(t+1)} - 2P_{w_i} + P_{w(t-1)}}{dr^2} \\ & + \frac{mP}{KP_{w_i}^{b-1}(P - P_{w_i})^2} \left[\frac{P_{w(t+1)} - P_{w(t-1)}}{2 dr} \right]^2 \end{aligned} \quad (4)$$

dt et dr désignent respectivement les pas d'incrémentations sur le temps de séchage et l'espace. $P_{w_i}^{dt}$ est la pression locale d'eau, à $r_i = i dr$ et au temps $t_j = j dt$.

La relation de Freundlich est choisie pour sa simplicité et sa description parfaite des données expérimentales d'équilibre dans le domaine des humidités exploré.

La discrétisation temporaire de l'équation (4) par θ -méthode donne

$$\frac{P_{w_i}^{(t+1) dt} - P_{w_i}^{t dt}}{dt} = \theta A^{(j+1) dt} + (1 - \theta) A^{j dt} \quad (5)$$

Dans cette équation A est

$$A = \frac{\partial P_{w_i}}{\partial t}$$

Après réarrangement, l'équation (5) devient

$$P_{wi}^{(j+1)dt} - \theta A^{(j+1)dt} dt = P_{wi}^{jdt} + (1 + \theta) A^{jdt} dt \quad (6)$$

$$2 \leq i \leq N - 1$$

Les $N - 2$ équations obtenues forment un système d'équations non linéaires. Pour sa résolution la méthode de Nelder et Mead [10] est mise à profit. Le système est transformé en un problème de minimisation de la somme des écarts quadratiques entre la quantité inconnue à l'instant $(j + 1) dt$ et la quantité connue à l'instant précédent, $j dt$

$$\sum_{i=2}^{i=N-1} (P_{wi}^{(j+1)dt} - \theta A^{(j+1)dt} dt - P_{wi}^{jdt} - (1 + \theta) A^{jdt} dt)^2 \quad (7)$$

Résultats

Pour contourner les problèmes de stabilité dans la méthode de résolution numérique, le pas d'incrément spatial est pris égal à $R/20$ tandis que celui d'incrément temporel est variable suivant le temps de séchage. Il est égal à 10, 100, 200, 500 s respectivement dans les intervalles $[0, 100]$, $[100, 1000]$, $[1000, 2000]$ et $[2000, 20000]$ s.

En partant d'une valeur initiale de la diffusivité effective, l'humidité à l'intérieur du grain de DAP, à chaque instant, est déterminée à partir de celle de l'instant précédent.

L'humidité moyenne dans le solide est calculée par l'intégrale suivante:

$$\bar{X} = \frac{1}{V} \int_0^R X 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

V désigne le volume du grain.

Cette intégrale est évaluée numériquement par la méthode des trapèzes. Le calcul est poursuivi jusqu'à un temps égal à la durée du séchage expérimental. D_{eff} est calculé par un programme de minimisation. Dans le Tableau 2 sont portées les valeurs de D_{eff} en fonction de la température de séchage.

Un exemple de calcul du profil d'humidité à l'intérieur du grain pour trois temps différents et une comparaison avec celui calculé par le modèle diffusionnel isotherme (réf. 11) sont portés sur la Fig. 3. Nous avons constaté que le profil d'humidité dépend énormément de la forme de l'isotherme de désorption et que plus cette dernière est convexe plus le séchage est favorisé.

TABLEAU 2

D_{eff} en fonction de la température de séchage

Température/°C	40	50	60	70	85
$10^{10} D_{\text{eff}}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	3,3	9,4	11,0	13,2	17,7

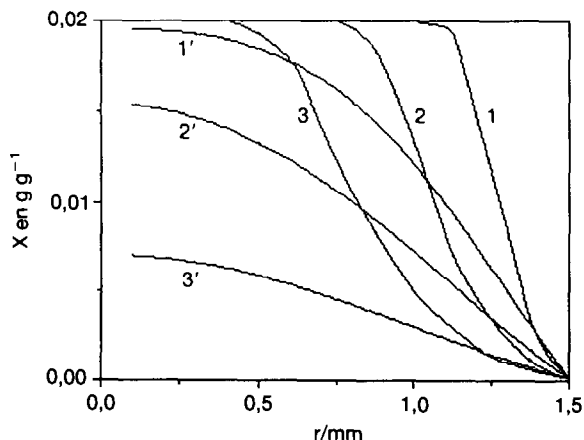


Fig. 3. Profils des humidités à l'intérieur du grain en fonction du temps. Comparaison entre le modèle du coeur rétrécissant et le modèle diffusionnel isotherme: 1, $t = 300$ s; 2, $t = 900$ s; 3, $t = 1800$ s; 1', $t = 10$ s; 2', $t = 30$ s; 3', $t = 50$ s. (Température de séchage = 100°C , $X_0 = 0,020$ g g^{-1} rayon du grain $1,5 \times 10^{-3}$ m et $D_{\text{eff}} = 2 \times 10^{-8}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.)

Sur les Figs. 4-7 sont portées les courbes cinétiques de séchage expérimental ainsi que les courbes calculées par le modèle. Un parfait accord est obtenu. Le faible écart observé vers les temps grands peut être expliqué par plusieurs raisons: (i) l'hétérogénéité des grains, (ii) la variation de la structure poreuse avec le rayon des grains, (iii) le changement continu des propriétés physicochimiques du matériau au cours du processus de fabrication, (iii) à un dégagement d'ammoniac [12], . . . , etc.

L'étude de la variation de D_{eff} avec le rayon du grain montre qu'il est proportionnel à l'inverse du carré du rayon (Fig. 8). En conséquence, nous

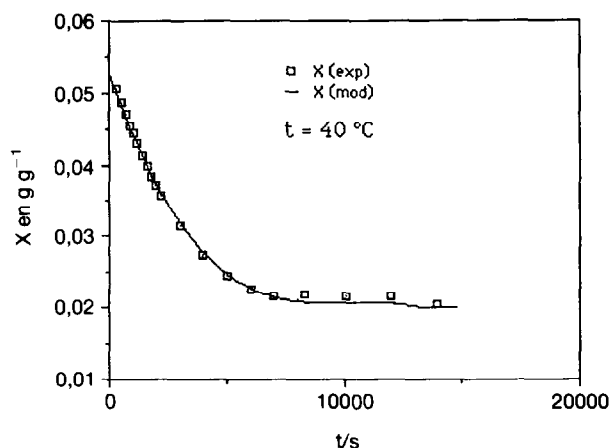


Fig. 4. Courbe de séchage à 40°C .

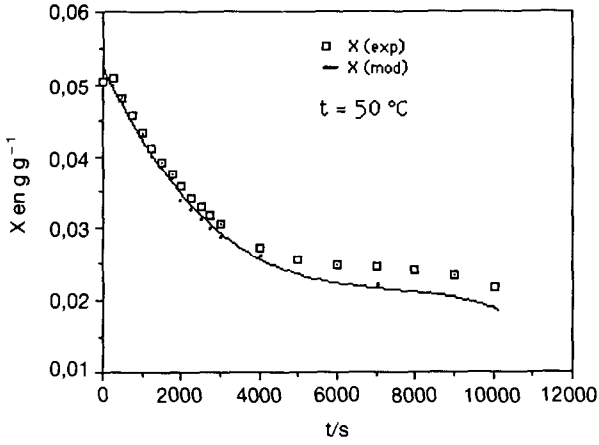


Fig. 5. Courbe de séchage à 50°C.

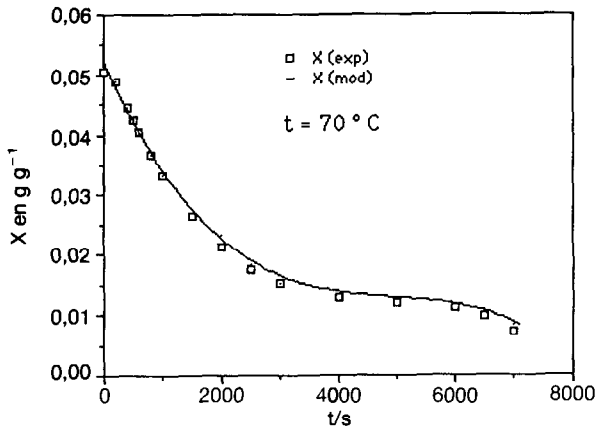


Fig. 6. Courbe de séchage à 70°C.

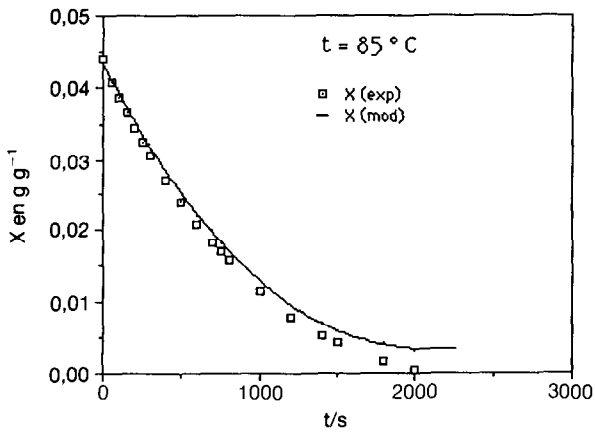


Fig. 7. Courbe de séchage à 85°C.

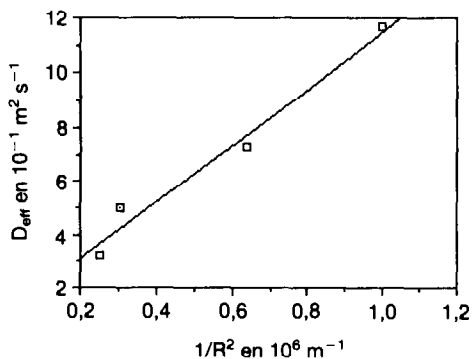


Fig. 8 Etude de l'influence du rayon du grain.

pouvons dire que le mécanisme de transfert interne est limité par la diffusion de la vapeur dans les macropores [13].

CONCLUSION

Un bon accord est obtenu entre le modèle proposé et les courbes de séchage expérimental du diammonium phosphate. L'hypothèse du mécanisme diffusionnel en phase vapeur est valable pour des humidités inférieure à 5%. Le coefficient de diffusion effective est déterminé à partir du profil d'humidité à l'intérieur du grain. Son ordre de grandeur est de $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. C'est un coefficient très faible comparé à celui de diffusion dans les pores de la vapeur d'eau dans les adsorbants usuels tels que les zéolites, l'alumine activée, le silicagel ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), mais comparé à celui de la diffusion dans les engrais complexes, c'est très satisfaisant. Enfin la température et le rayon du grain dont les paramètres les plus influents sur la vitesse de séchage et de base de l'optimisation du processus industriel.

RÉFÉRENCES

- 1 J. Garside, L.W. Lord et R. Reagan, Chem. Eng. Sci., 25 (1970) 1133–1148.
- 2 A. Hallström et R. Wimmerstedt, Chem. Eng. Sci., 38(9) (1983) 1507–1516.
- 3 M. Baguenne et A. Bellagi, Relation entre la porosité d'un engrais phosphaté et son humidité résiduelle, Ann. Chim. Fr., 17 (1990) 407–419.
- 4 M. Baguenne et A. Bellagi, Détermination expérimentale de la masse volumique apparente et du facteur de forme des grains de diammonium phosphate, Ann. Chim. Fr., 17 (1992) 393–405.
- 5 M. Baguenne et A. Bellagi, Détermination de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du diammonium phosphate, Ann. Chim. Fr., 18 (1993) 41.
- 6 J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, Tokyo, 1970, p. 302.
- 7 M. Baguenne et A. Bellagi, Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau sur le diammonium phosphate, Entropie, 29(177) (1993) 9–12.
- 8 F. Zagrouba, Séchage Mixte par Convection et Apport de Rayonnement Micro-onde de Produits Déformables — Modélisation des Phénomènes des Transferts de Chaleur et de Matière, Thèse, ENSIC, INPL, Nancy, France, 1993.

- 9 W.H. Press, B.P. Teukolskay et W.T. Vetterling, Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- 10 D.M. Himmelblau, Applied Nonlinear Programming. McGraw-Hill, Tokyo, 1972.
- 11 M. Baguenne, Thèse de Spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 1990.
- 12 A. Takashi, Japan Research Institute for Phosphate Resources, 2nd. edn., Hatano, Kanagawa Pref. 257, Japan, 1986.
- 13 D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 1984.