



Communication / Preliminary communication

## Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux

Said Slaoui <sup>a,\*</sup>, Tijani Bounahmidi <sup>b</sup>

<sup>a</sup> École supérieure de technologie, BP 2427, Fès, Maroc

<sup>b</sup> Laboratoire d'analyse et de synthèse des procédés industriels (LASPI), École Mohammadia d'ingénieurs, BP 765, Agdal-Rabat, Maroc

Reçu le 20 juillet 2003 ; accepté après révision le 8 janvier 2004

### Résumé

L'étude expérimentale de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux a été réalisée par analyse thermogravimétrique isotherme dans l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C, en présence d'un courant gazeux d'air et de gaz carbonique. Il a été montré que, dans l'intervalle de température précité, la réaction se déroule en régime contrôlé par la cinétique chimique. Le modèle empirique de Coats et Redfern, ainsi que le modèle à cœur rétrécissant en régime contrôlé par la cinétique chimique, décrivent d'une manière satisfaisante les données expérimentales. Les valeurs d'énergie d'activation ajustées à l'aide de ces modèles ne sont pas significativement différentes. Elles sont égales à 233,15 et 205,41 kJ mol<sup>-1</sup> pour le modèle de Coats et Redfern et le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, respectivement. *Pour citer cet article : S. Slaoui, T. Bounahmidi, C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Experimental study and modelling of limestone decomposition kinetics.** The study of the limestone decomposition kinetics has been realized by isothermal thermogravimetry analysis in the temperature range from 820 to 900 °C, in the presence of air and CO<sub>2</sub> gas flow. It has been shown that in the above-mentioned temperature range, the rate of reaction is controlled by chemical step. The experimental data have been described satisfactorily by two models: the shrinking-core model and the Coats and Redfern model. The activation-energy values obtained with the two models were not significantly different. They are equal to 233.15 and 205.41 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively, for the Coats and Redfern model and the shrinking core model. *To cite this article: S. Slaoui, T. Bounahmidi, C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots clés :** Cinétique ; Décomposition ; Pierre à chaux ; Analyse thermogravimétrique ; Modélisation

**Keywords:** Kinetics; Decomposition; Limestone; Thermogravimetric analysis; Modelling

\* Corresponding author.

Adresses e-mail : [slaoui\\_said2001@yahoo.fr](mailto:slaoui_said2001@yahoo.fr) (S. Slaoui), [tijani@emi.ac.ma](mailto:tijani@emi.ac.ma) (S. Slaoui).

### Nomenclature

$A$	facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ )
$A_1$	facteur pré-exponentiel ( $\text{mole}/\text{m}^2\text{s}$ )
$C_{\text{so}}$	concentration molaire initiale du carbonate de calcium dans la particule ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$D_e$	diffusivité effective du gaz carbonique dans la couche d'oxyde de calcium ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$E$	énergie d'activation ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )
$k_g$	coefficient de transfert du gaz carbonique à travers le film gazeux entourant la particule ( $\text{m s}^{-1}$ )
$k_s$	constante de vitesse de la réaction de décomposition du carbonate de calcium ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$k_1$	constante de vitesse de la réaction de décomposition du carbonate de calcium ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$k_2$	constante de vitesse de la réaction de carbonatation de la chaux ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )
$n$	ordre de réaction par rapport au réactif solide
$PCO_2$	pression partielle du gaz carbonique (Pa)
$P_{CO_2}^0$	pression partielle du gaz carbonique dans le courant gazeux (Pa)
$P_{CO_2}^c$	pression partielle du gaz carbonique à la surface du noyau réactif (Pa)
$P_{CO_2}^e$	pression partielle du gaz carbonique à l'équilibre (Pa)
$P_{CO_2}^s$	pression partielle du gaz carbonique à la surface de la particule (Pa)
$r_s$	vitesse de la réaction de décomposition de la pierre à chaux par unité de surface du noyau réactif ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$R$	constante des gaz parfaits ( $\text{m}^3 \text{atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$R_0$	rayon initial de la particule (m)
$R_c$	rayon du noyau réactif (m)
$S_g$	surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ )
$t$	temps (s)
$T$	température (K)
$X$	taux de conversion

### Lettres grecques

$\varepsilon$	porosité de la couche d'oxyde de calcium
---------------	--

## 1. Introduction

Dans les procédés de fabrication du sucre à partir de la betterave, la chaux et le gaz carbonique, représentent deux réactifs indispensables à la réalisation de l'étape d'épuration du jus extrait de cette matière première.

Ces deux composés sont produits au sein de la sucrerie, dans un réacteur gaz–solides consommables appelé four à chaux.

Ce dernier est un réacteur à lit mouvant où se déroulent deux réactions principales : la combustion du coke et la décomposition de la pierre à chaux. Cette dernière est une réaction endothermique, qui consomme l'énergie produite par la première pour produire la chaux et le gaz carbonique. La non-régularité des caractéristiques de la pierre à chaux et du coke alimentant le four, ainsi que l'aspect des transferts au sein de ce dernier, rendent la tâche de la conduite du four très difficile.

Dans le but de résoudre ces problèmes, notre laboratoire (LASPI) et la Sucrerie nationale de betterave du Loukkos (Sunabel, Ksar El Kebir, Maroc) ont lancé des travaux de recherche en vue de développer un modèle mathématique susceptible d'être utilisé pour une conduite optimisée du four à chaux de cette sucrerie. Le modèle mathématique projeté est basé sur une analyse assez détaillée des phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans le four en question.

La décomposition de la pierre à chaux est une réaction équilibrée. Sous l'effet de la chaleur, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) se décompose en oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) et en gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) selon la réaction suivante :  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$ .

Langmuir [16] suppose que la réaction se produit sur une surface de séparation entre les phases solides  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$  appelée interface. Cette dernière se déplace à une vitesse constante vers le centre de la particule.

L'analyse des travaux de recherche réalisés sur la cinétique de décomposition de la pierre à chaux publiés dans la littérature a montré une dispersion des résultats obtenus et l'existence de différents modèles décrivant la cinétique intrinsèque.

En fonction de la composition de la pierre à chaux et des conditions expérimentales du déroulement de la réaction, la vitesse du processus globale de décomposition de la pierre à chaux peut être contrôlée par l'une ou une combinaison des étapes suivantes :

- transfert de chaleur extragranulaire ;

- transfert de chaleur intragranulaire de la surface des grains vers la zone de réaction ;
- réaction chimique à l'interface de séparation entre la chaux formée et le carbonate de calcium ;
- transfert du gaz carbonique produit de la zone de réaction vers la surface des particules à travers la couche de CaO formé ;
- transfert extragranulaire de CO<sub>2</sub> à travers le film gazeux entourant les particules de la pierre à chaux.

Ainsi, Satterfield et Feakes [1], Gallagher et Johnson [2] et Caldwell et al. [3] ont montré que la vitesse de décomposition du carbonate de calcium est limitée par le transfert de chaleur. Ces études ont été réalisées respectivement dans les intervalles de température suivants : 998–1043,3 °C ; 900–950 °C ; 550–680 °C.

Hills [4] et Narsimhan [5] rapportent, au terme d'une étude cinétique portant sur la vitesse de décomposition du carbonate de calcium, un contrôle par les effets combinés des transferts de chaleur et de matière.

Asaki et al. [6] et Koloberdin et al. [7] ont montré que la vitesse de décomposition de petites particules de CaCO<sub>3</sub> se déroule en régime mixte régi par le transfert de chaleur et la réaction chimique.

Khraisha et Dugwell [8] ont abouti à la même conclusion après une étude cinétique réalisée sur des échantillons de pierre à chaux dans l'intervalle de température 803–883 °C.

Borgwardt [9] et Dennis et Hayhurst [10] ont étudié la cinétique de décomposition de la pierre à chaux dans les intervalles de température respectifs suivants : 516–1000 °C et 800–975 °C. Ils ont montré que le processus global de décomposition de la pierre à chaux est limité par l'étape de réaction chimique.

Rao [11] a obtenu le même résultat en réalisant une étude cinétique sur des pastilles minces de carbonate de calcium dans l'intervalle de température 670–740 °C.

Les paramètres de la cinétique intrinsèque cités dans la littérature diffèrent d'une étude à l'autre. Ils dépendent du modèle cinétique intrinsèque choisi pour traiter les résultats expérimentaux et du matériau utilisé pour mener l'étude expérimentale.

Ainsi, Borgwardt [9] a obtenu une valeur d'énergie d'activation égale à 200,83 kJ mol<sup>-1</sup> en utilisant le modèle suivant:  $\ln(1 - X) = -k_s S_g t$ . Dennis et Hayhurst [10] ont traité les résultats expérimentaux à l'aide du modèle cinétique intrinsèque suivant:

$r_s = k_1 - k_2 P_{CO_2}^c$ . Ils ont trouvé la valeur de 169,16 kJ mol<sup>-1</sup> pour l'énergie d'activation. En utilisant la même expression que Dennis et Hayhurst, Rao [11] a trouvé pour ce paramètre la valeur de 192,17 kJ mol<sup>-1</sup>.

L'embarras du choix relevé dans la littérature des paramètres intrinsèques de la vitesse de la réaction de décomposition de la pierre à chaux et du modèle cinétique intrinsèque nous ont poussé à mener une étude appropriée de la vitesse de cette réaction.

Le présent travail consiste à développer un modèle mathématique de la cinétique intrinsèque de la réaction de décomposition de la pierre à chaux utilisée dans le four à chaux de la Sucrierie nationale de betterave du Loukkos (Sunabel, Ksar El Kebir, Maroc) et à déterminer les paramètres intrinsèques de cette réaction. Ce modèle et les valeurs de ces paramètres seront utilisés ultérieurement pour la simulation du four en question.

## 2. Aspect thermodynamique de la réaction

La réaction étudiée fait intervenir deux phases solides indépendantes : le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium. Si on prend l'état pur comme état de référence pour ces deux composés solides, chacun d'eux aura une activité unité. Par conséquent, la constante d'équilibre de la réaction  $K_p$  est donnée par la relation (1) suivante [15] :

$$K_p = P_{CO_2}^e \quad (1)$$

$P_{CO_2}^e$  étant la pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'équilibre.

L'enthalpie libre de la réaction est donnée par l'expression (2) :

$$\Delta G = -R T \ln(P_{CO_2}^e) + R T \ln(P_{CO_2}) \quad (2)$$

$P_{CO_2}$  et T représentant respectivement la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère gazeuse où se déroule la réaction et la température.

Selon la valeur de  $\Delta G$ , trois cas peuvent se présenter :

- si  $P_{CO_2} = P_{CO_2}^e$ ,  $\Delta G = 0$  ; le système est en équilibre ;
- si  $P_{CO_2} < P_{CO_2}^e$ ,  $\Delta G < 0$  ; le carbonate de calcium se décompose pour donner de la chaux et du dioxyde de carbone ;
- si  $P_{CO_2} > P_{CO_2}^e$ ,  $\Delta G > 0$  ; la réaction de décomposition ne peut pas avoir lieu.

### 3. Matériel et méthodes

#### 3.1. Caractérisation de la pierre à chaux

La pierre à chaux avec laquelle les essais expérimentaux ont été réalisés est une pierre d'origine marocaine. Elle est utilisée comme matière première dans le four à chaux de la Sucrerie nationale de betterave de Loukkos (Sunabel Ksar El Kebir Maroc). Sa composition chimique, obtenue par analyse volumétrique et gravimétrique est donnée dans le [Tableau 1](#).

La densité de la pierre à chaux étudiée a été déterminée en utilisant l'autopycnomètre Micromeritics Autopycnometer 1320. Le volume et la surface spécifique des pores ont été mesurés par un porosimètre à mercure Micromeritics Autopor II 9220. Les résultats sont regroupés dans le [Tableau 2](#).

#### 3.2. Essais cinétiques

##### 3.2.1. Montage expérimental

L'étude expérimentale de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux a été réalisée à l'aide de l'ensemble thermogravimétrique Setaram TGA 92 ([Fig. 1](#)).

Cet appareillage se compose de la thermobalance proprement dite, du contrôleur CS 92, d'un micro-ordinateur et d'une imprimante.

La thermobalance se compose d'une microbalance électronique, d'un four à résistance en graphite et d'un circuit gazeux pour l'utilisation de gaz inerte et de gaz

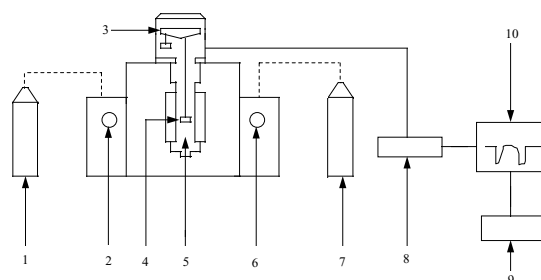


Fig. 1. Représentation schématique de l'ensemble thermogravimétrique TGA92 : 1, bouteille de gaz carbonique ; 2, manomètre indiquant la pression d'entrée du gaz carbonique ; 3, microbalance ; 4, creuset ; 5, four ; 6, manomètre indiquant la pression d'entrée d'air ; 7, bouteille d'air ; 8, contrôleur CS 92 ; 9, imprimante ; 10, micro-ordinateur PC 92.

réactif. La température du four peut varier de la température ambiante jusqu'à 1750 °C. Le contrôleur CS 92 a pour fonction de gérer la programmation et la régulation de la température du four, les circuits de gaz et de vide, l'imprimante, l'acquisition et la numérisation des différents signaux (T, TG, ATD) et le calcul de la dérivée DTG, du signal thermogravimétrique. Le micro-ordinateur permet de piloter le thermoanalyseur à travers le contrôleur CS 92, selon des séquences définies par l'opérateur.

##### 3.2.2. Mode opératoire

L'étude expérimentale de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux a été réalisée à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) isotherme.

Les expériences ont été menées à température et pression constantes, en présence d'un courant gazeux d'air et de gaz carbonique.

Chaque essai expérimental est programmé sur un tableau de séquences permettant de fournir les paramètres nécessaires à la programmation du tarage de la balance, de la température du four, de la vitesse de chauffe et de l'ouverture-fermeture des électrovannes relatives aux circuits de gaz.

Pour mener à bien les essais expérimentaux, le mode opératoire composé des étapes suivantes a été adopté :

- chauffage du four à la vitesse de chauffe 10 °C min<sup>-1</sup>, de sa température initiale à la température prévue pour le déroulement de l'essai expérimental ; ouverture des électrovannes correspondant à l'air et au gaz carbonique (la pression partielle de

Tableau 1

Résultats d'analyse de la pierre à chaux étudiée (pourcentage massique)

Composé	% massique
SiO <sub>2</sub>	0,9 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37 ± 0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36 ± 0,04
CaO	53,2 ± 0,5
MgO	0,48 ± 0,03

Tableau 2

Valeurs de la densité, volume spécifique, surface spécifique et porosité de la pierre à chaux étudiée

Densité (kg m <sup>-3</sup> )	2739,33 ± 12,08
Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1,06 ± 0,03
Volume spécifique (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	0,148 × 10 <sup>-4</sup> ± 0,004 × 2 10 <sup>-4</sup>
Porosité (%)	4,05 ± 0,12

$\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) dans ce courant gazeux est maintenue supérieure à celle d'équilibre ( $P_{\text{CO}_2}^e$ ) pour éviter la décomposition d'échantillons à une température autre que celle désignée pour la réalisation de l'essai expérimental) ;

- changement de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans le courant gazeux ( $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{CO}_2}^e$ ) et tarage de la balance, le débit gazeux étant maintenu constant ;
- refroidissement du four de la température de réaction à la température ambiante et fermeture des électrovannes d'air et de gaz carbonique.

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Présentation des essais cinétiques

Des essais préliminaires ont permis de choisir les conditions opératoires susceptibles de réduire les effets de transfert.

Ainsi, un débit gazeux de  $2 \text{ l h}^{-1}$  et des échantillons de masse  $5 \text{ mg}$  et de granulométrie comprise entre  $50$  et  $125 \mu\text{m}$  ont été adoptés.

Deux séries d'essais ont été réalisées pour étudier la cinétique de décomposition de la pierre à chaux. La première série examine l'influence de la température, tandis que la deuxième traite l'effet de la pression partielle de gaz carbonique.

Dans la première série, les essais ont été réalisés aux températures suivantes :  $820$ ,  $850$ ,  $860$ ,  $890$  et  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , dans un courant d'air et de gaz carbonique de pression partielle en  $\text{CO}_2$  égale à  $16,71 \text{ kPa}$ . Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la Fig. 2. Les courbes de la Fig. 2 sont de même allure, et montrent que la vitesse de décomposition de la pierre à chaux augmente avec la température. Dans la deuxième série d'essais, l'influence de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  a été examinée avec des mélanges gazeux d'air et de gaz carbonique. Les essais expérimentaux ont été réalisés à la température de  $890 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une pression partielle de  $\text{CO}_2$  variant entre  $16,71$  et  $42,54 \text{ kPa}$ . Les résultats expérimentaux correspondants sont représentés sur la Fig. 3. On constate sur cette figure que la vitesse de décomposition de la pierre à chaux diminue avec la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  augmente, l'effet de la vitesse de la réaction inverse ( $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ) devient plus important et se

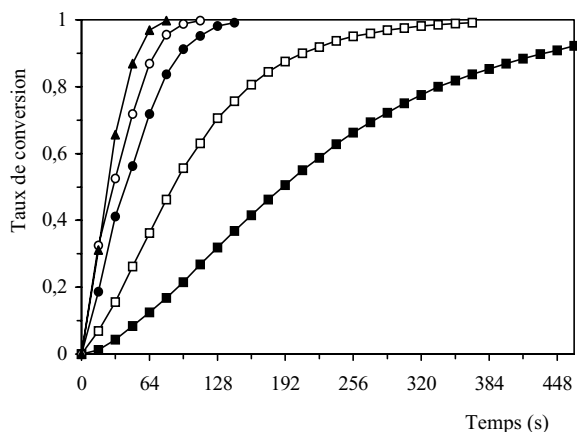


Fig. 2. Influence de la température sur la vitesse de décomposition de la pierre à chaux à pression partielle de  $\text{CO}_2$  de  $16,71 \text{ kPa}$  et à différentes températures :  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  (■),  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (□),  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  (●),  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  (○),  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (▲).

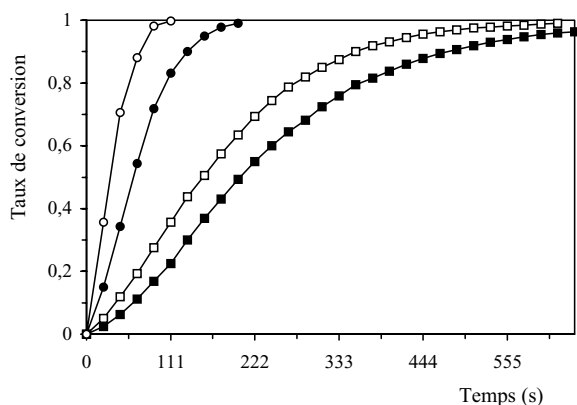


Fig. 3. Influence de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  sur la vitesse de décomposition de la pierre à chaux à  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  et à différentes pressions partielles de  $\text{CO}_2$  :  $16,71 \text{ kPa}$  (○),  $27,35 \text{ kPa}$  (●),  $36,47 \text{ kPa}$  (□),  $46,59 \text{ kPa}$  (■).

traduit par une diminution de la vitesse globale de la réaction. Cette vitesse est égale à la différence entre les vitesses de la réaction directe ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) et de la réaction inverse.

### 4.2. Modélisation de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux

#### 4.2.1. Modèles testés

Pour établir le modèle mathématique permettant de décrire les résultats expérimentaux de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux, deux modèles ont été testés :

- le modèle à cœur rétrécissant [4,10] ;
- le modèle empirique proposé par Coats et Redfern [12].

4.2.1.1. *Modèle à cœur rétrécissant.* Ce modèle décrit le processus de déroulement de la réaction comme suit : au début, la réaction prend place à la surface extérieure de la particule. Au fur et à mesure que la réaction avance, il y a formation d'une couche d'oxyde de calcium et la réaction a lieu à l'interface entre le carbonate de calcium non décomposé et la couche de CaO produite.

Ainsi, le réactif solide se présente sous forme d'un noyau, qui se rétrécit au cours du déroulement de la réaction, et le gaz carbonique produit doit diffuser vers l'extérieur de la particule à travers la couche poreuse de CaO produite.

Le modèle est représenté par l'équation de bilan de matière relative au gaz carbonique:

$$\varepsilon \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 P_{\text{CO}_2}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial r} \right), \quad R_c < r < R_0 \quad (3)$$

$\varepsilon$  étant la porosité de la couche d'oxyde de calcium avec les conditions aux limites suivantes :

- à la surface de la particule,  $r = R_0$  :

$$-D_e \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial r} \Big|_{R_0} = k_g (P_{\text{CO}_2}^s - P_{\text{CO}_2}^0) \quad (4)$$

- à la surface du noyau réactif,  $r = R_c$  :

$$- \frac{D_e}{R T} \frac{\partial P_{\text{CO}_2}}{\partial r} \Big|_{R_c} = r_s \quad (5)$$

où  $D_e$  et  $k_g$  représentent respectivement le coefficient de diffusion effectif du gaz carbonique dans la couche d'oxyde de calcium et le coefficient de transfert de cette même substance à travers le film gazeux entourant la particule, et où  $r_s$  est la vitesse de décomposition de la pierre à chaux par unité de surface du noyau réactif, égale à la différence entre la vitesse de réaction directe (décomposition de  $\text{CaCO}_3$ ) et celle de la réaction inverse (carbonatation de CaO) [10,13].

(6)

$$r_s = k_1 - k_2 P_{\text{CO}_2}^c$$

où  $k_1$  et  $k_2$  représentent respectivement les constantes de vitesse des réactions de décomposition de  $\text{CaCO}_3$  et

de carbonatation de CaO.  $P_{\text{CO}_2}^0$ ,  $P_{\text{CO}_2}^s$  et  $P_{\text{CO}_2}^c$  sont les pressions partielles de gaz carbonique, respectivement, à la surface extérieure du film gazeux entourant la particule, à la surface de la particule et à la surface du noyau réactif.

À l'équilibre,  $r_s = 0$  ; par conséquent :

$$k_2 = \frac{k_1}{P_{\text{CO}_2}^c} \quad (7)$$

Baker [17] a étudié l'équilibre de la réaction de décomposition du carbonate de calcium. Il a proposé une expression pouvant prédire la pression partielle de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre en fonction de la température. Cette expression est donnée par la relation suivante :

$$\ln(P_{\text{CO}_2}^c) = \frac{-19\,129,877}{T} + 16,3 \quad (8)$$

L'expression de la vitesse  $r_s$  devient :

$$r_s = k_1 \left( \frac{P_{\text{CO}_2}^c - P_{\text{CO}_2}^e}{P_{\text{CO}_2}^c} \right) \quad (9)$$

En supposant que les particules solides sont sphériques, que la température est uniforme à l'intérieur des particules et que le régime est quasi stationnaire, l'expression du modèle s'écrit comme suit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3(P_{\text{CO}_2}^e - P_{\text{CO}_2}^0)}{R T R_0 C_{s0} \left\{ \frac{1}{k_g} + \frac{R_0}{D_e} [(1-X)^{-1/3} - 1] + \frac{P_{\text{CO}_2}^e}{R T k_1} (1-X)^{-2/3} \right\}} \quad (10)$$

où  $C_{s0}$  et  $X$  représentent respectivement la concentration molaire initiale du carbonate de calcium dans la particule et le taux de conversion.

Après intégration, l'équation représentant ce modèle devient :

$$t = \frac{R T R_0 C_{s0}}{P_{\text{CO}_2}^e - P_{\text{CO}_2}^0} \left[ \frac{X}{3 k_g} + \frac{R_0}{6 D_e} (1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)) + \frac{P_{\text{CO}_2}^e}{R T k_1} (1 - (1-X)^{1/3}) \right] \quad (11)$$

La constante de vitesse intrinsèque est supposée suivre la loi d'Arrhenius :

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

En régime contrôlé par la cinétique chimique, le modèle est représenté par l'équation suivante :

$$t = \frac{R_0 C_{s_0} P_{CO_2}^e}{k_1 (P_{CO_2}^e - P_{CO_2}^0)} [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (13)$$

4.2.1.2. *Modèle empirique proposé par Coats et Redfern.* Ce modèle est basé sur l'expression de la vitesse

$\frac{dX}{dt} = k f(X)$  décrivant la cinétique de la réaction, où  $k$  et  $f(X)$  représentent, respectivement, la constante de vitesse de la réaction et une fonction du taux de conversion, dont l'expression dépend de la nature de la réaction.

En adoptant l'expression  $(1 - X)^n$  pour  $f(X)$ , Coats et Redfern expriment leur modèle à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dX}{dt} = k (1 - X)^n \quad (14)$$

où  $n$  représente l'ordre de la réaction par rapport au réactif solide et où  $k$  est supposée suivre la loi d'Arrhenius.

Après développement des calculs, l'expression du modèle s'écrit comme suit :

$$t = \frac{1}{k(1-n)} [1 - (1 - X)^{1-n}] \quad (15)$$

4.2.2. *Estimation des paramètres des modèles testés*

La qualité des deux modèles testés a été examinée par confrontation des données expérimentales et les résultats obtenus par calcul à partir des modèles décrit précédemment.

Cette confrontation a été menée à l'aide de la méthode d'ajustement basée sur le critère des moindres carrés non linéaires utilisant la méthode d'optimisation de Marquardt [14]. Les Figs. 4–10 présentent les résultats de cette confrontation. Le Tableau 3 fournit, pour chaque modèle testé et pour chaque essai expérimental, la moyenne des valeurs absolues des erreurs et l'erreur maximale.

L'analyse des Figs. 4–10 et des valeurs du Tableau 3 permet de constater que les données expérimentales relatives à l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C sont bien reproduites à l'aide du modèle de Coats et Redfern et du modèle à cœur rétrécissant en

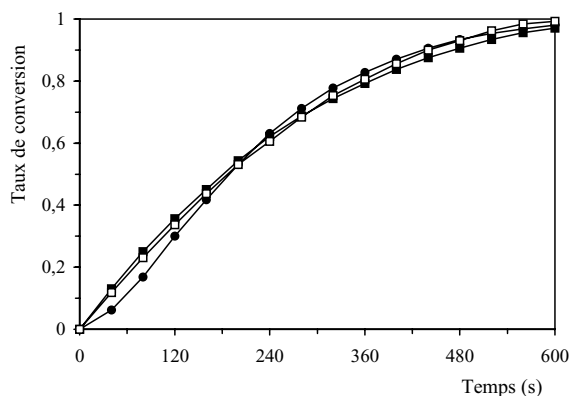


Fig. 4. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 820$  °C et  $P_{CO_2} = 16,71$  kPa : (●) valeurs expérimentales, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

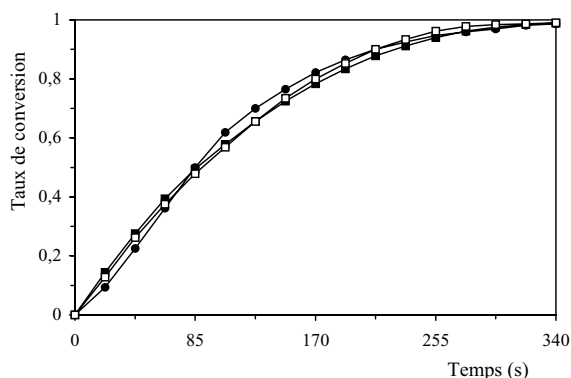


Fig. 5. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 850$  °C et  $P_{CO_2} = 16,71$  kPa : (●) valeurs expérimentales, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

régime contrôlé par la cinétique chimique. Ce dernier résultat permet de dire que, dans l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C, la cinétique observée est bien une cinétique intrinsèque.

Les valeurs des paramètres cinétiques ajustés pour le modèle à cœur rétrécissant en régime contrôlé par la cinétique chimique et le modèle de Coats et Redfern sont données respectivement dans les Tableaux 4 et 5.

Les valeurs d'énergie d'activation de la cinétique intrinsèque de la réaction de décomposition du carbonate de calcium rencontrées dans la littérature sont reportées dans le Tableau 6. L'examen de ce tableau permet de constater que la valeur d'énergie d'activa-

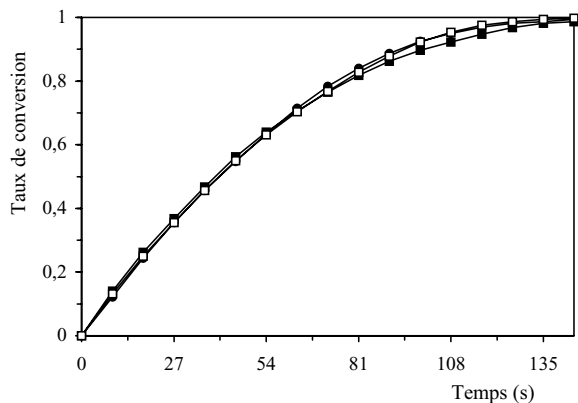


Fig. 6. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 860\text{ °C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 16,71\text{ kPa}$  : (●) valeurs expérimentales, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

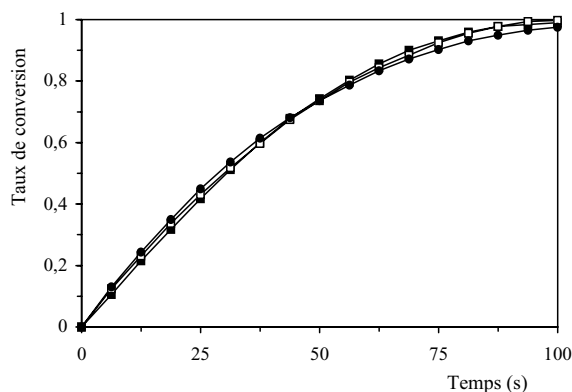


Fig. 7. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 890\text{ °C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 16,71\text{ kPa}$  : (■) valeurs expérimentales, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (●) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

tion obtenue dans le présent travail diffère plus ou moins de celles publiées dans la littérature. Cette différence peut être attribuée à la nature de la pierre à chaux utilisée dans l'étude expérimentale et à l'expression du modèle cinétique intrinsèque adoptée pour le traitement des résultats expérimentaux. Ainsi, Dennis et Hayhurst [10] ont trouvé une valeur d'énergie d'activation égale à  $169,16\text{ kJ mol}^{-1}$  en utilisant l'expression du modèle suivante :  $r_s = k_1 - k_2 P_{\text{CO}_2}^c$ . En utilisant la même expression du modèle cinétique intrinsèque que Dennis et al., Rao [11] a obtenu une valeur d'énergie

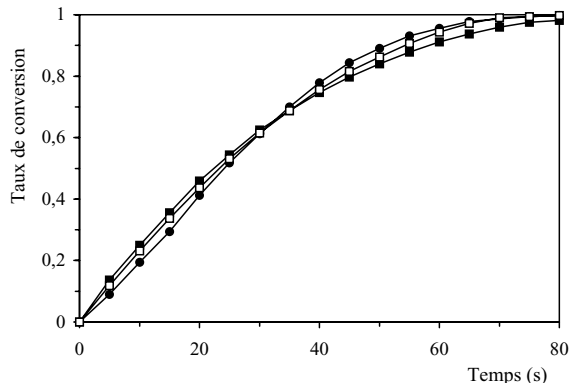


Fig. 8. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 900\text{ °C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 16,71\text{ kPa}$ , (●) valeurs expérimentales, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

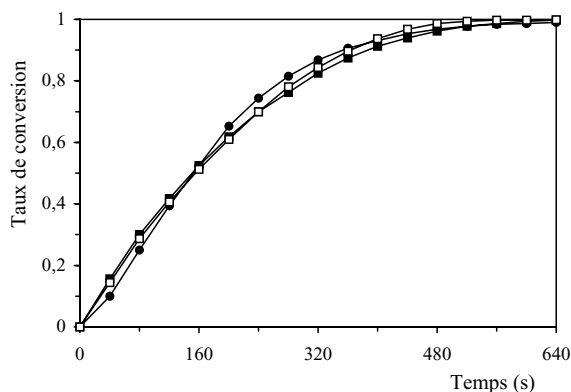


Fig. 9. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 890\text{ °C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 36,47\text{ kPa}$ , (●) valeurs expérimentales, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

d'activation égale à  $192,17\text{ kJ mol}^{-1}$ . Borgwardt [9] a trouvé pour ce paramètre la valeur de  $200,83\text{ kJ mol}^{-1}$  en adoptant l'expression du modèle suivante :  $\ln(1 - X) = -k_s S_g t$ .

## 5. Conclusion

La diversité des résultats publiés dans la littérature quant à la vitesse de décomposition de la pierre à chaux et la difficulté qu'il y a à choisir entre ces résultats pour les appliquer à la simulation d'un four à chaux de sucrerie ont été les causes principales qui nous ont poussé à mener une étude appropriée sur la cinétique de cette réaction.



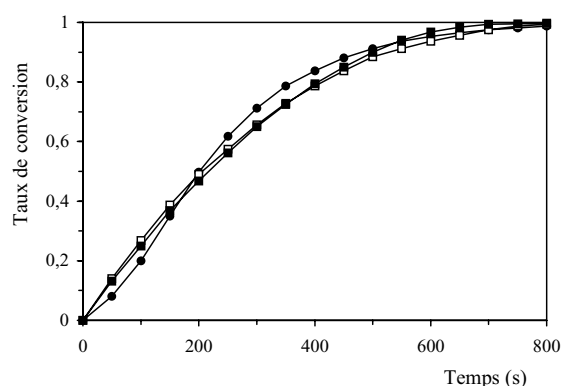


Fig. 10. Courbes cinétique de décomposition de la pierre à chaux (taux de conversion en fonction du temps) à  $T = 890\text{ °C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 46,59\text{ kPa}$ , (●) valeurs expérimentales, (□) valeurs calculées à l'aide du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique, (■) valeurs calculées à l'aide du modèle de Coats et Redfern.

Tableau 3

Moyenne des valeurs absolues des erreurs et erreur maximale des deux modèles testés, pour chaque essai expérimental réalisé en isotherme

Modèle	Température (°C)	Pression partielle de $\text{CO}_2$ (kPa)	Moyenne des valeurs absolues des erreurs (%)	Erreur maximale (%)
Modèle à cœur rétrécissant en régime chimique	820	16,71	7,16	20,68
	850	16,71	4,98	19,11
	860	16,71	4,73	11,41
	890	16,71	4,58	14,85
	900	16,71	7,19	19,87
	890	27,35	8,43	23,06
	890	36,47	5,32	20,62
	890	46,59	5,80	20,39
	Modèle empirique proposé par Coats et Redfern	820	16,71	5,50
850		16,71	4,33	15,60
860		16,71	1,34	4,16
890		16,71	2,28	8,18
900		16,71	4,54	17,53
890		27,35	6,07	23,06
890		36,47	4,49	13,73
890		46,59	5,19	20,64

Tableau 4

Valeurs des paramètres cinétiques du modèle à cœur rétrécissant en régime chimique dans l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C.

Paramètres		Écarts types	
$A_1$ (mole $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$E$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$A_1$ (mole $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$E$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )
$1,66 \times 10^7$	205,41	$0,19 \times 10^7$	42,59

Tableau 5

Valeurs des paramètres cinétiques du modèle empirique de Coats et Redfern dans l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C.

Paramètres			Écarts types		
$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$n$	$E$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$n$	$E$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )
$5,22 \times 10^8$	0,5	233,15	$0,66 \times 10^8$	—	46,76

L'étude expérimentale de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux a été réalisée par analyse thermogravimétrique isotherme dans l'intervalle de température compris entre 820 et 900 °C. Il a été montré que la réaction se déroule en régime contrôlé par la cinétique chimique. Le modèle à cœur rétrécissant en régime contrôlé par la cinétique chimique et le modèle empirique de Coats et Redfern décrivent convenablement les résultats expérimentaux. Les valeurs d'énergie d'activation ajustées à l'aide des deux modèles testés ne sont pas significativement différentes. Elles sont égales à 205,41 et 233,15 kJ  $\text{mol}^{-1}$ , respectivement, pour le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique et le modèle de Coats et Redfern. Ces valeurs diffèrent plus ou moins de celles publiées dans la littérature. Cette différence est due à la nature de la

Tableau 6

Valeurs d'énergie d'activation de la cinétique intrinsèque rencontrées dans la littérature pour la réaction de décomposition de la pierre à chaux et celle obtenue dans ce travail

Auteur	Nature du réactif solide	Appareillage	Atmosphère gazeuse	Intervalle de température (°C)	Énergie d'activation $E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Borgwardt [9]	pierre à chaux	réacteur à lit entraîné	N <sub>2</sub>	516–1000	200,83
Dennis et Hayhurst [10]	pierre à chaux	réacteur à lit fluidisé	air + CO <sub>2</sub>	800–975	169,16
Rao [11]	pastilles minces de CaCO <sub>3</sub>	thermobalance	N <sub>2</sub>	670–740	192,17
Présent travail	pierre à chaux	thermobalance	air + CO <sub>2</sub>	820–900	205,41

pierre à chaux utilisée dans l'étude expérimentale et à l'expression du modèle cinétique intrinsèque adopté pour le traitement des résultats expérimentaux.

### Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide de l'ENSIGC de Toulouse France (équipe du regretté Prof. Laguérie) et de la Sucrerie nationale de betterave du Loukkos, Ksar El Kebir (Maroc).

### Références

- [1] C.N. Satterfield, F. Feakes, Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate, *AICHE J* 5 (1959) 115.
- [2] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, Kinetics of the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> and some observations on the kinetic compensation effect, *Thermochim. Acta* 14 (1976) 255.
- [3] K.M. Caldwell, P.K. Gallagher, D.W. Johnson, Effect of thermal transport mechanisms on the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub>, *Thermochim. Acta* 8 (1977) 15.
- [4] A.W.D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, *Chem. Eng. Sci* 23 (1968) 297.
- [5] G. Narsimhan, Thermal decomposition of calcium carbonate'', *Chem. Eng. Sci* 16 (1961) 7.
- [6] Z. Asaki, Y. Fukunaka, T. Nagase, Y. Kondo, Thermal decomposition of limestone in fluidized bed, *Metall. Mater. Trans. B* 11 (1980) 427.
- [7] V.I. Koloberdin, V.N. Blinichev, V.V. Strel'tsov, Kinetics of limestone calcinations, *Int. Chem. Eng* (1975) 101.
- [8] Y.H. Khraisha, D.R. Dugwell, Thermal decomposition of limestone in a suspension reactor, *Chem. Eng. Res. Des* 67 (1989) 52–57.
- [9] R.H. Borgwardt, Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles, *AICHE J* 31 (1985) 103.
- [10] J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, The effect of CO<sub>2</sub> on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds, *Chem. Eng. Sci* 42 (1987) 2361.
- [11] T.R. Rao, Kinetic parameters for decomposition of calcium carbonate, *Can. J. Chem. Eng* 71 (1993) 481.
- [12] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201 (1964) 68–69.
- [13] T.R. Ingraham, P. Marier, Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate, *Can. J. Chem. Eng* (1963) 170–173.
- [14] D.M. Himmelblau, *Process analysis by statistical methods*, Wiley, New York, 1970.
- [15] B. Sarangi, H.S. Ray, K.K. Tripathy, A. Sarangi, *Materials Letters* 12 (1991) 381.
- [16] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc* 38 (1916) 2263.
- [17] E.H. Baker, *J. Chem. Soc* (1962) 464.