

## ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION DU DIAMMONIUM PHOSPHATE

M. BAGUENNE, A. BELLAGI

*École nationale d'ingénieurs de Gabès (ENIG), Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.*

(Soumis en mars 1992, accepté en octobre 1993)

### Résumé

L'objet du présent travail est l'étude détaillée de la cinétique de la décomposition thermique des grains d'un engrais phosphaté disposés en lit fixe dans le but de déterminer les mécanismes limitant le processus de décomposition. La quantité d'ammoniac dégagée a été mesurée à l'aide d'une microbalance d'un appareil ATG. L'échantillon solide constitué d'un empilement de grains sphériques de D.A.P est suspendu au plateau de la balance et soumis à un flux de chaleur constant.

### Abstract

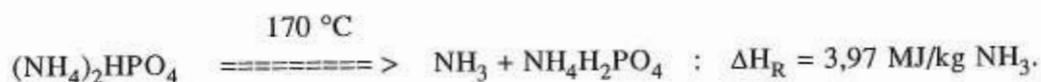
The aim of this work is to make a detailed study of kinetics of the grain's drying of diammonium phosphate (DAP) disposed in a fixed bed in order to determine the mechanisms restricting the thermal decomposition process. The decomposition rate is measured by a microbalance in an TGA apparatus. The solide sample formed by a pile of spherical grains of DAP is hanging on the scale and subject to a constant flux of heat.

### I. Introduction

Il est fort connu que dans l'industrie chimique de fabrication de l'engrais phosphaté - le diammonium phosphate : DAP - que lors du séchage une décomposition thermique suivie par un dégagement d'ammoniac a lieu. Pour récupérer l'ammoniac perdu de l'installation industrielle d'une part et respecter les normes de pollution atmosphérique d'autre part, une étude de la cinétique de dégagement de l'ammoniac a été entreprise.

Une étude bibliographique (réf.1) a montré que:

- 1- la décomposition thermique du DAP dans l'air commence à 80 °C,
- 2- la décomposition augmente avec la température et
- 3- à 170 °C une mole de NH<sub>3</sub> est dégagée pour former le monoammonium phosphate -MAP- suivant la réaction:



De plus Hallström (réf.2) a montré que les engrais NPK peuvent dégager du  $\text{NH}_3$  à partir de  $65^\circ\text{C}$ .

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres opératoires du séchage industriel du DAP sur la cinétique globale de décomposition thermique, le présent travail consiste à déterminer l'effet de la température de l'air ambiant ainsi que le diamètre des grains.

## II. Caractéristiques du solide

L'étude a été menée sur un DAP industriel commercialisé sous forme de billes de diamètre moyen compris entre 1 et 4 mm. Il est obtenu industriellement par réaction de l'acide phosphorique avec l'ammoniac.

Ses principales caractéristiques, déterminées après séchage, sont groupées dans le tableau 1 (réf.3,4,5).

Tableau 1. Propriétés physiques du DAP.

Volume total des pores	0.120 $\text{cm}^3/\text{g}$
Volume des méso et macropores ( $r_p > 30 \text{ \AA}$ )	0.115 $\text{cm}^3/\text{g}$
Masse volumique réelle	1.96 $\text{g}/\text{cm}^3$
Masse volumique apparente	1.63 $\text{g}/\text{cm}^3$
Masse volumique du lit	1.00 $\text{g}/\text{cm}^3$
Porosité ouverte totale %	0.168
Chaleur spécifique	1.5 $\text{kJ}/(\text{kg.K})$ .

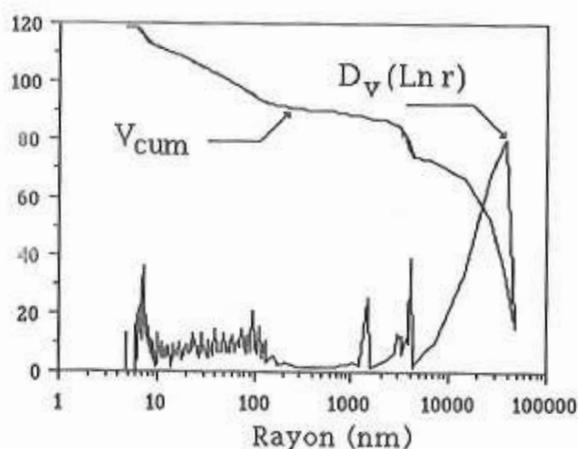


Figure 1. Courbe cumulative ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) et distribution poreuse de DAP.

La figure 1 présente la répartition des rayons des pores et met en évidence une répartition quasiment monodisperse. La plus grande partie du volume poreux est formée par la famille des macropores.

### III. Appareillage et mode opératoire

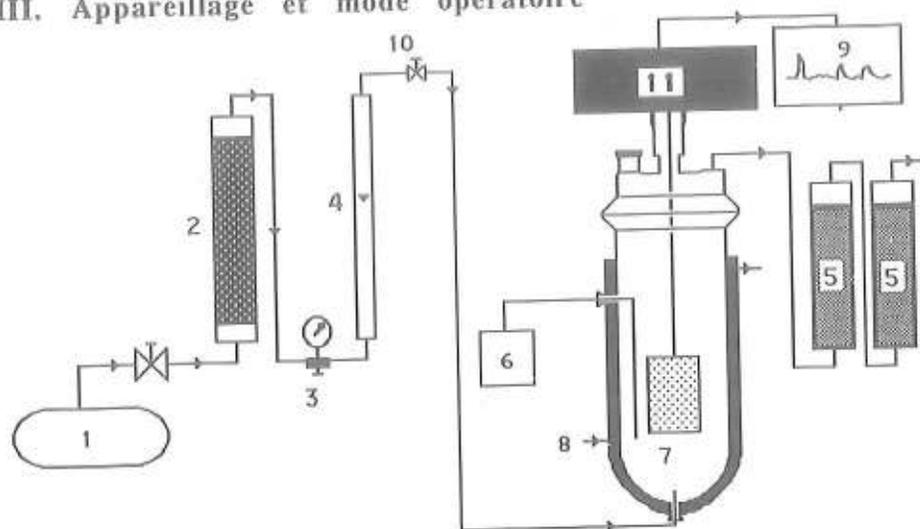


Figure 2: Schéma de l'appareillage expérimental: (1) Réservoir d'air comprimé; (2) colonne de tamis moléculaire; (3) régulateur de pression; (4) débitmètre à bille; (5) colonnes d'absorption de  $\text{NH}_3$ ; (6) prise de température; (7) porte échantillon; (8) enceinte thermostatée; (9) enregistreur; (10) vanne; (11) microbalance.

La figure 2 montre le schéma du dispositif expérimental utilisé. Son principe de fonctionnement est caractéristique de la méthode dynamique, adoptée dans ce travail: Un échantillon de DAP (7), disposé dans une cage en plastique et suspendu au bras d'une microbalance (11) est exposé, dans une enceinte thermostatée, à un courant d'air sec.

Un enregistreur (9), relié à la microbalance, permet de suivre l'évolution de la masse du solide au cours du processus de décomposition et d'en constater la fin.

Un système comprenant une vanne (10), un régulateur de pression (3) et un débitmètre à bille (4) permet de régler le débit d'air sec. Une colonne remplie de tamis moléculaire (2) sert à débarrasser l'air provenant d'un circuit d'air comprimé de son humidité résiduelle. Enfin les deux colonnes remplies d'eau distillée (5) permettent l'absorption de l'ammoniac dégagée. Afin de standardiser les propriétés du DAP au début de chaque expérience, un protocole opératoire est appliqué rigoureusement: le DAP est maintenu pendant une nuit, sous vide, à  $55\text{ }^\circ\text{C}$  dans un bain thermostaté pour éliminer complètement l'humidité du produit. A la suite de cette opération la masse de l'échantillon se stabilise à une valeur constante.

### 3. Identification des paramètres cinétiques.

Il est intéressant d'effectuer une étude systématique du phénomène de décomposition thermique à différentes températures afin de calculer les paramètres cinétiques de certains mécanismes.

Les courbes représentant  $m/m^*$  en fonction du temps peuvent être représentées dans le domaine du régime diffusionnel isotherme, quelle que soit la température et pour  $m/m^* > 0,70$ , par une expression de la forme (réf.9):

$$1 - \frac{m}{m^*} = \frac{6}{\pi^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 D_e}{R^2} t \right]$$

La variation du coefficient de diffusion effective d'ammoniac dans le DAP,  $D_{e,NH_3}$ , évalué à partir de la pente des courbes  $\text{Log} ( 1 - m/m^* ) = f(t)$  à différentes températures, vérifie la loi d'Arrhénius (fig. 7). L'énergie d'activation est égale à 63 kJ/mol. Cette valeur est en parfait accord avec celle trouvée par Hallström (réf. 2,10) à la suite d'une étude de la désorption de  $NH_3$  des engrais NPK et qui est égale à 60 kJ/mol. En plus Georgi (réf.11) et Pequignot (réf.12) ont trouvé une énergie d'activation du même ordre de grandeur en travaillant respectivement sur la désorption et l'adsorption de l'ammoniac sur du silicagel et des silices poreuses.

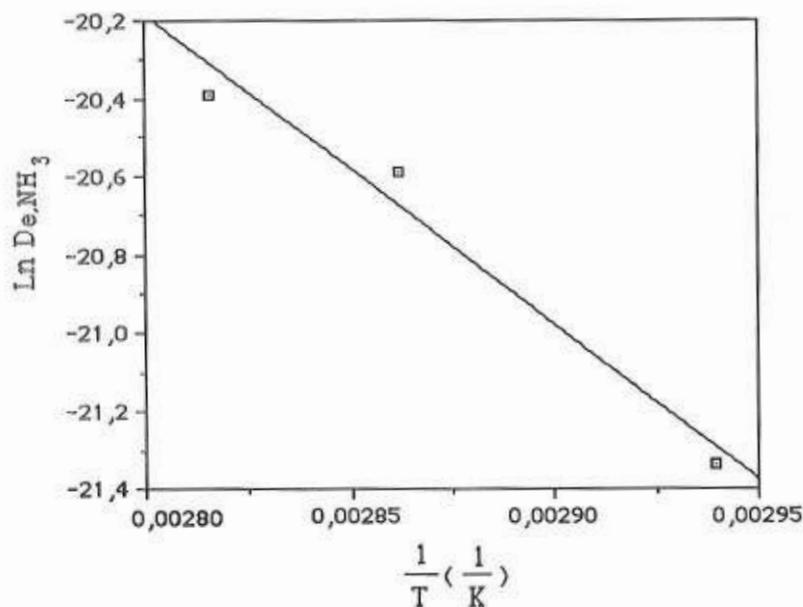


Figure 7 : Droites d'Arrhénius.

L'expression de la variation de  $D_{e,NH_3}$  en fonction de la température est:

$$D_{e,NH_3} = 7,23 \exp\left[-\frac{7,92 \cdot 10^3}{T}\right]$$

Nous avons calculé (réf.13), la variation du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau  $D_{e,H_2O}$  en fonction de la température du séchage du DAP. Le résultat est le suivant:

$$D_{e,H_2O} = 2,3 \cdot 10^{-6} \exp\left[\frac{4,57 \cdot 10^3}{T}\right]$$

Il est clair que l'effet de la température, entre 67 et 85 °C, est plus intense sur le dégagement de l'ammoniac que sur la désorption de la vapeur d'eau.

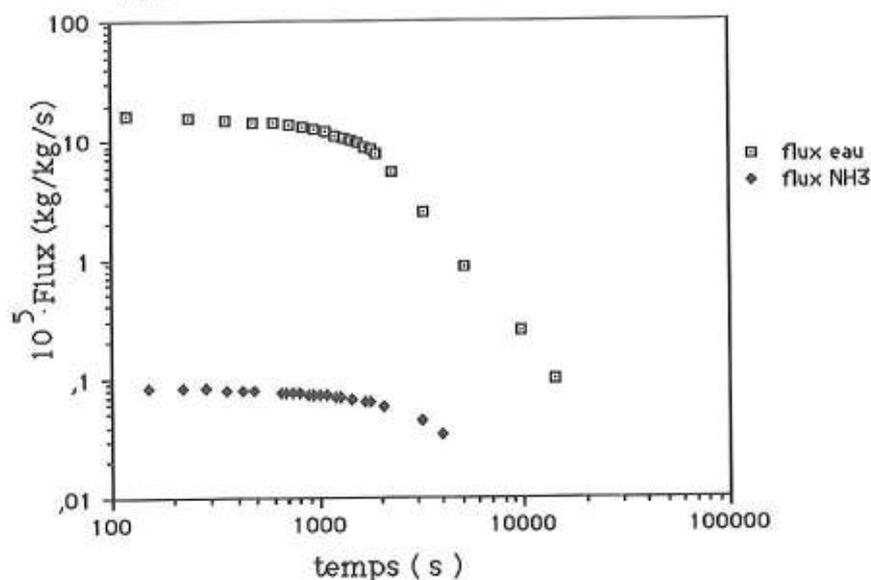


Figure 8 : Flux de désorption d'eau et d'ammoniac en fonction du temps à 85 °C.

Sur la figure 8 sont portées, en fonction du temps, les vitesses de désorption d'eau et d'ammoniac à 85 °C. Cette représentation met en évidence la faiblesse de la vitesse de désorption d'ammoniac par rapport à celle d'eau ( un rapport de 100 pour  $t < 1000$  s ) et montre qu'après un temps de 2000 s la vitesse de perte d'ammoniac ne varie pas aussi rapidement que celle de la perte d'eau. Ce résultat est très important car il montre bien, au cours de la modélisation du processus du séchage du DAP, seul le départ d'eau peut être compté; la perte d'ammoniac peut être considérée négligeable et n'affecte pas la cinétique globale.

## V. Conclusions

Cette étude montre que la cinétique de la décomposition thermique du DAP dépend principalement de la température et du diamètre des particules. Le mécanisme de décomposition est contrôlé par la diffusion d'ammoniac à l'extérieur du grain au début ( à l'échelle industrielle cette résistance est nulle ) et devient limité par la diffusion interne à la fin du processus. Avec l'augmentation de la température du séchage, la vitesse du dégagement d'ammoniac croît rapidement par rapport à celle du séchage du produit.

## Nomenclature

a	: aire d'échange (m <sup>2</sup> )
ATG	: analyse thermogravimétrique
D <sub>e,H<sub>2</sub>O</sub>	: coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le DAP (m <sup>2</sup> /s)
D <sub>e,NH<sub>3</sub></sub>	: coefficient de diffusion d'ammoniac dans le DAP (m <sup>2</sup> /s)
DAP	: diammonium phosphate
d <sub>p</sub>	: diamètre des particules (mm)
h	: coefficient de transfert convectif externe (w/(m <sup>2</sup> .K))
MAP	: monoammonium phosphate
m	: masse d'ammoniac dégagée à l'instant t (kg NH <sub>3</sub> /kg de DAP sec)
m <sub>0</sub>	: masse de DAP sec à l'instant initial ( kg )
m <sub>t,s</sub>	: masse d'ammoniac dégagée à 1200 s (kg NH <sub>3</sub> /kg de DAP sec)
m <sup>-1</sup>	: masse d'ammoniac dégagée à l'équilibre ( kg/kg )
NPK	: azote, phosphore, potassium
r <sub>p</sub>	: vitesse de décomposition de NH <sub>3</sub> à 85 °C (kg NH <sub>3</sub> /s).
t	: temps (s)
T	: température de séchage (K)
V	: volume du lit fixe (ml)
ΔH <sub>R</sub>	: enthalpie de décomposition de DAP (kJ/kg de NH <sub>3</sub> )
ΔT <sup>max</sup>	: gradient externe maximum de température (K)
e	: degré de vide du lit fixe

## Bibliographie

- 1 Takashi A., Japan Research Institute for Phosphate Resources. 2<sup>nd</sup> Edition, Hatano, Kanagawa Pref. 257 Japan, (1986).
- 2 Hallström A., Ph. D. Thesis, University of Lund (1985).
- 3 Baguenne M., Bellagi A., Relation entre la porosité d'un engrais phosphaté et son humidité résiduelle. Ann. Chim. Fr., 17, pp. 407-419, (1992).

- 4 Baguenne M., Bellagi A., Détermination expérimentale de la masse volumique apparente et du facteur de forme des grains de diammonium phosphate., *Ann. Chim. Fr.*, 17, pp. 393-405, (1992).
- 5 Baguenne M., Bellagi A., Détermination de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du diammonium phosphate., *Ann. Chim. Fr.*, 18, pp. 41,(1993).
- 6 Levenspiel O., *Chemical Reaction engineering*, Wiley & Sons: New York, pp. 375 ,(1972).
- 7 Irabien A., Viguri J. R., Ortiz I., Thermal dehydration of calcium hydroxide. 1. Kinetic model and parameters., *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, pp. 1599-1606, (1990).
- 8 Wakao N., Tunazkri T., *Chem. Eng. Fund.*, 33, pp.1375, (1978).
- 9 Baguenne M., Thèse de spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, Juin (1990).
- 10 Hallström A., Wimmerstedt R., *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, n° 9, 1507-1516, (1983).
- 11 Georgi B., Rosa P., *J. of Catalysis*, 5, 18-21 (1966).
- 12 Pequignot F., Contribution à l'étude des silices poreuses: Adsorption d'ammoniac, Thèse Doctorat ès Sciences Physique, Nancy I (A.O. 9432), (1974).
- 13 Baguenne M., Bellagi A., Twenty - fourth International Vacuum Microbalance Techniques, Conference. 1 st - 3 rd November (1991), Hammamet, Tunisia.