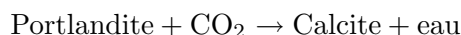


Modélisation thermodynamique de l'équilibre de phases et des propriétés volumétriques du fluide réactionnel.

Sommaire

3.1 Diagrammes de phases	52
3.1.1 Définition	52
3.1.2 L'équilibre liquide-vapeur	53
3.1.3 Diagrammes de mélange du système binaire CO ₂ -H ₂ O	54
3.2 Calcul de l'équilibre	56
3.2.1 Cas du corps pur	56
3.2.2 Cas du mélange	57
3.2.3 Choix d'une méthode de calcul de l'équilibre	57
3.3 Choix d'une équation d'état	62
3.3.1 De la loi des gaz parfaits aux équations d'état cubiques.	62
3.3.2 L'équation de Peng-Robinson	64
3.3.3 Calcul des coefficients de fugacité	68
3.4 Validation du modèle	69
3.4.1 Calage de la constante de découplage	69
3.4.2 Prédiction des équilibres	70
3.4.3 Prédiction des densités molaires	75
3.5 Application	77
3.5.1 Les données du problème	77
3.5.2 Calcul du bilan de matière au cours de la réaction	79
3.5.3 Calcul du flux compensatoire de CO ₂ .	80

CE CHAPITRE s'inscrit dans la continuité de la démarche expérimentale décrite précédemment. Pour rappel, notre expérience vise à mesurer la cinétique de carbonatation de la portlandite à 160 bars et pour une gamme de températures entre 80 et 200°C :



Nous avons choisi de mesurer trois jeux de paramètres.

1. Le taux de carbonatation de la portlandite en calcite est déterminé directement au niveau de la fraction solide par diffraction de rayons X.
2. Le flux compensatoire de CO₂ entrant dans la cellule au cours de la réaction est enregistré *via* le déplacement du piston de la presse chauffante assurant le maintien de la pression.
3. L'évolution de la fraction molaire en eau de la phase vapeur du fluide réactionnel est quantifiée par l'analyse en chromatographie en phase gazeuse de micro-échantillons prélevés *in situ*.

L'un des principaux intérêts de cette approche multiple tient à la possibilité de confronter et de recouper les trois jeux de données afin de s'assurer de leur cohérence respective et de la validité, *in fine*, des mesures cinétiques. Cette comparaison n'est possible

qu'à travers la modélisation thermodynamique des densités molaires et des équilibres de phases au sein de la cellule tout au long de la réaction. Relier le flux de CO_2 entrant dans le réacteur au déplacement du piston de la presse, nécessite en effet de calculer finement les variations de pression induites dans la cellule par la consommation de CO_2 . De la même manière, convertir les mesures des fraction molaire en eau dans la phase vapeur en quantité d'eau produite par la réaction de carbonatation de la portlandite passe par un modèle d'évolution des équilibres de phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Objectifs

La démarche de modélisation exposée dans ce chapitre a pour principal objectif de calculer le bilan de matière dans le réacteur à chaque instant de la réaction de carbonatation de la portlandite. Ce bilan, à pression et température constantes, dépendra de l'état de phase du système (présence ou non d'un équilibre liquide-vapeur) et de la densité molaire du mélange du fluide réactionnel.

L'exercice s'articule en plusieurs étapes : le choix d'une équation d'état destinée à représenter le comportement volumétrique du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, le choix d'une méthode de résolution des équilibres de phases, la programmation d'un code permettant de calculer l'évolution du bilan de matière au cours de la réaction.

Cet outil permettra alors, connaissant l'avancement de la réaction (mesuré par DRX sur la fraction solide par exemple) de calculer le flux de CO_2 injecté par la presse pour compenser le CO_2 consommé, et de relier l'avancée du piston à l'avancement la réaction.

D'autre part, le modèle développé permettra de construire les diagrammes de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ correspondant aux conditions de nos expériences et d'y placer les évolutions de composition attendues. Ces prévisions sont primordiales lors de la phase de dimensionnement de l'étude ; notamment pour le choix du volume des cellules et celui des compositions initiales du fluide réactionnel (cf. chap. 2).

3.1 Diagrammes de phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Sans toutefois revenir aux bases de la thermodynamique, il nous a semblé utile de présenter dans les paragraphes suivants quelques notions concernant les diagrammes de phases des corps purs et des mélanges.

3.1.1 Définition

Un diagramme de phases désigne une représentation graphique des équilibres physiques et chimiques, conséquences des interactions moléculaires, d'un corps pur ou d'un mélange en fonction de variables thermodynamiques du système : pression, température et volume molaire par exemple. La figure 3.1 montre un diagramme de phases pression-température pour le corps pur CO_2 . Aux conditions de notre étude, le CO_2 pur se situe dans le domaine supercritique, c'est-à-dire au-delà du point critique. Ce dernier peut être défini comme une limite physique à partir de laquelle la densité de la phase vapeur est

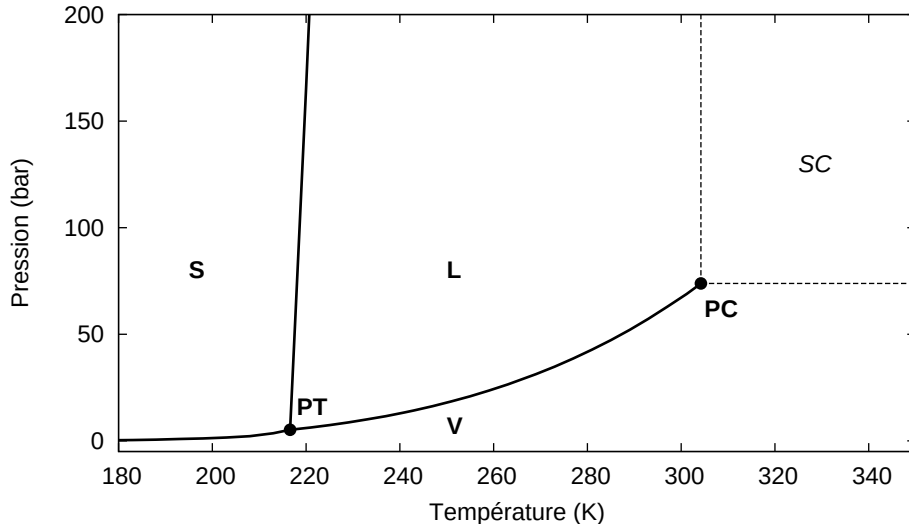


FIG. 3.1 – Diagramme de phases Pression-Température du corps pur CO_2 d'après [Din \(1962\)](#), [Bender \(1970\)](#) et [Angus \(1973\)](#). S : domaine d'existence de la phase solide ; L : phase liquide ; V : phase vapeur ; SC : domaine supercritique ; PT : point triple ; PC : point critique.

équivalente à celle de la phase liquide et l'interface (ou l'équilibre) entre ces deux phases disparaît. La pression critique (P_c) et la température critique (T_c) du CO_2 et de l'eau sont détaillées dans le tableau 3.1.

3.1.2 L'équilibre liquide-vapeur

Les phases liquide et vapeur peuvent coexister dans un domaine précis du champ PVT : dans un diagramme pression-température (cf. Fig. 3.1), ce lieu est représenté par la ligne d'équilibre liquide-vapeur, tracée à partir des pressions de vapeur saturante. Une autre visualisation, peut-être plus évidente est offerte par un diagramme représentant la pression en fonction du volume molaire (cf. Fig 3.2). La région d'équilibre y est délimitée par la courbe de saturation, définie comme la réunion de la courbe de rosée, lieu d'apparition de la première goutte de liquide, et de la courbe de point de bulle, lieu d'apparition de la première bulle de vapeur. Par définition, le point critique se situe à la jonction de ces deux courbes où se vérifie l'égalité des densités liquide et vapeur. Notons qu'il correspond à un point d'inflexion sur l'isotherme critique, ce qui peut se traduire par la relation :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \nu}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \nu^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (3.1)$$

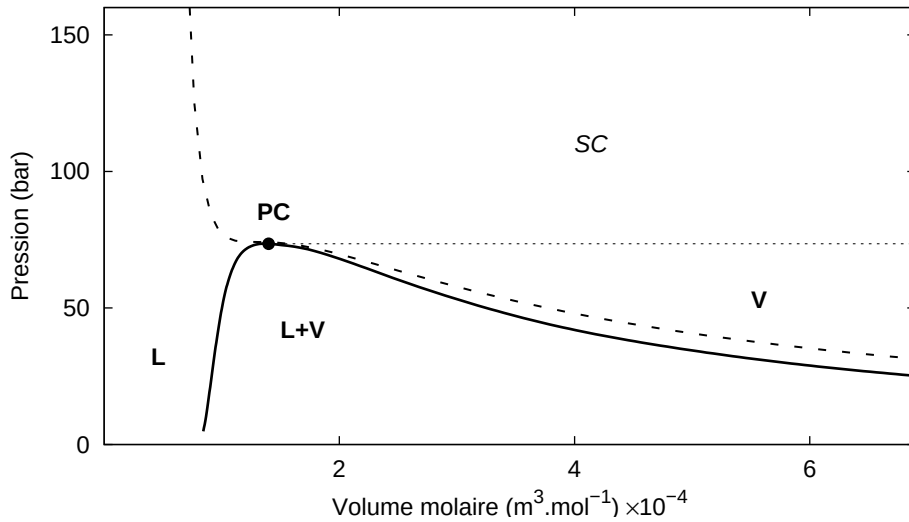


FIG. 3.2 – Diagramme de phases P - ν du corps pur CO_2 d'après [Din \(1962\)](#) et [Bender \(1970\)](#). Le trait plein représente la courbe de saturation du corps pur CO_2 . La courbe en pointillés représente l'isotherme critique. L : domaine d'existence de la phase liquide ; L+V : équilibre liquide-vapeur ; V : phase vapeur ; SC : domaine supercritique ; PC : point critique.

3.1.3 Diagrammes de mélange du système binaire CO_2 - H_2O

Le diagramme de phase du système CO_2 - H_2O est considéré comme étant de type III selon la classification de [van Konynenburg et Scott \(1980\)](#). La figure 3.3 représente le diagramme PT du binaire CO_2 - H_2O pour une composition fixée. Y sont représentés :

- les courbes de pression de vapeur saturante des corps purs, terminées par les points critiques des corps pur ;
- le lieu d'équilibre triphasique entre une phase liquide aqueuse, une phase liquide riche en CO_2 et une phase vapeur ;
- les lignes des points critiques du mélange. La première est comprise entre le point critique du composé le plus volatile, le CO_2 , et le point UCEP (Upper Critical End Point) marquant la terminaison du domaine triphasique. Le seconde débute au point critique de l'eau et se prolonge vers les hautes pressions.

Nous avons tracé sur cette même figure le domaine pression-température concerné par notre étude : 80-200°C à 160 bars. Une “coupe” du diagramme PT, à température constante, permet alors de représenter, en fonction de la composition, l'état de phase caractéristique de nos expériences (cf. Fig. 3.4). Nous sommes dans le cas le plus simple : le mélange n'admet pas de point critique et présente un unique équilibre liquide-vapeur entre une phase liquide aqueuse contenant un peu de CO_2 dissous, et une phase vapeur riche en CO_2 .

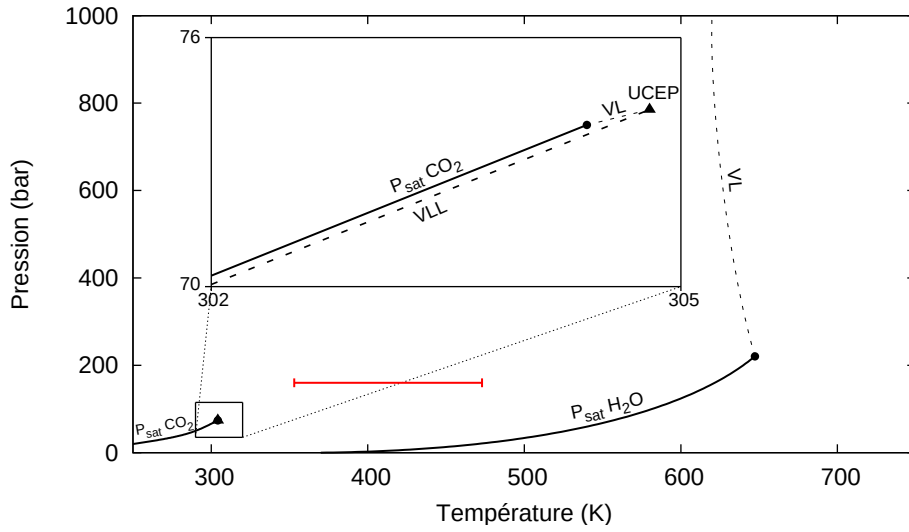


FIG. 3.3 – Diagramme de phases PT du binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, d'après Valtz et al. (2004). Les lignes pleines et les ronds représentent respectivement les pressions de vapeur saturante et les points critiques des deux corps purs. VL désigne les lieux des points critiques liquide-vapeur. VLL : renvoie à la région d'équilibre liquide-liquide-vapeur. UCEP (Upper Critical End Point) marque la fin du domaine triphasique. Le trait rouge précise la domaine PT de notre étude.

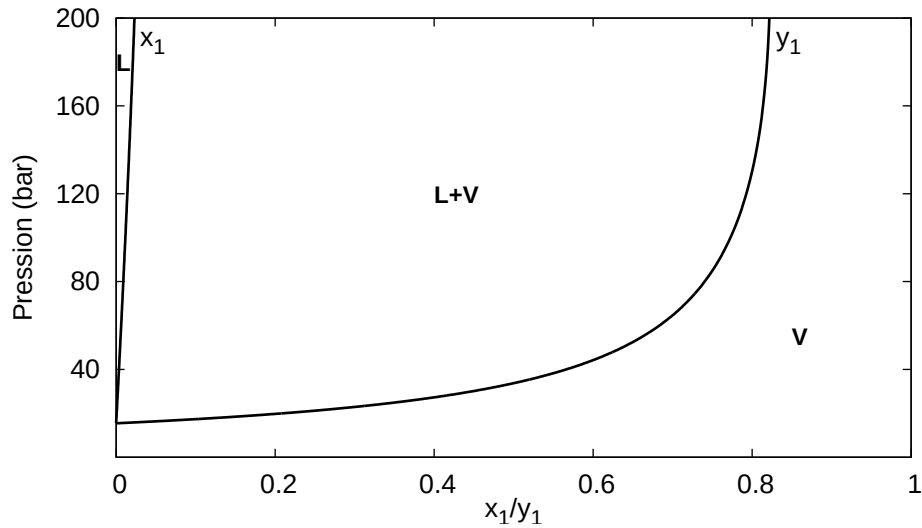


FIG. 3.4 – Diagramme de phases $P\text{-}x$ du binaire $\text{CO}_2(1)\text{-H}_2\text{O}(2)$ à 200°C . L : domaine d'existence de la phase liquide ; L+V : équilibre liquide-vapeur ; V : phase vapeur.

3.2 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur.

3.2.1 Cas du corps pur

On introduit classiquement l'enthalpie libre de Gibbs, notée G , pour décrire l'état d'équilibre d'un système thermodynamique :

$$dG = -SdT + \nu dP$$

où G et S désigne l'enthalpie libre et l'entropie du système. En condition isotherme et isobare, cette variable d'état a valeur de potentiel, et l'équilibre thermodynamique se traduit alors par :

$$dg(T, P) = 0$$

où g est l'enthalpie libre molaire de Gibbs. Ainsi, l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide à pression et température constantes est réalisé lorsque l'on vérifie :

$$g^{vap}(T, P) = g^{liq}(T, P) \quad (3.2)$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie libre s'écrit :

$$dg^* = -s^*dT + \nu^*dP$$

s désigne l'entropie molaire, l'astérisque fait référence au gaz parfait. En condition isotherme, le terme d'entropie s'annule et l'enthalpie libre devient :

$$dg^* = \nu^*dP = \frac{RT}{P}dP$$

ou encore :

$$dg^* = RTd(\ln P)$$

Pour un fluide réel, hors des conditions d'application des gaz parfaits, l'enthalpie s'écrit en condition isotherme :

$$dg = RTd(\ln f) \quad (3.3)$$

f désigne la fugacité du fluide, c'est-à-dire l'activité du corps pur hors des conditions du gaz parfait. La fugacité d'un gaz parfait est donc sa pression. L'écart de comportement en pression entre un fluide réel et un gaz parfait peut être calculé :

$$dg - dg^* = RTd\left(\ln \frac{f}{P}\right) = RTd(\ln \Phi)$$

Φ est nommé coefficient de fugacité, il décrit l'écart à l'idéalité entre un gaz parfait et un fluide réel.

Revenons à la définition de l'équilibre liquide-vapeur énoncée en 3.5. Elle peut se traduire en fonction des fugacités liquide et vapeur :

$$f^{vap}(T, P) = f^{liq}(T, P)$$

ou encore en fonction des coefficients de fugacité :

$$\Phi^{vap}(T, P) = \Phi^{liq}(T, P) \quad (3.4)$$

3.2.2 Cas du mélange

Pour un mélange, la formulation de l'enthalpie libre de Gibbs fait intervenir la composition de chacun des constituants :

$$dG = -SdT + \nu dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

n_i et μ_i désignent le potentiel chimique et le nombre de moles du constituant i . En conditions isotherme et isobare, l'équilibre thermodynamique se traduit alors par la relation :

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

L'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide à pression et température constantes est ainsi réalisé lorsque l'on vérifie :

$$\mu_i^L(T, P, n_i^L) = \mu_i^V(T, P, n_i^V) \quad (3.5)$$

Pour un fluide réel, d'après l'équation 3.3, le potentiel chimique s'écrit :

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i)$$

Introduisons comme précédemment le coefficient de fugacité décrivant l'écart de comportement en pression entre un fluide réel et un gaz parfait :

$$d\mu_i - d\mu_i^* = RTd\left(\ln \frac{f_i}{P_i}\right) = RTd(\ln \Phi_i)$$

avec

$$\Phi_i = \frac{f_i}{z_i P}$$

z_i désigne la fraction molaire du composé i . D'où la relation décrivant en fonction des coefficients de fugacité l'équilibre liquide-vapeur d'un constituant i :

$$\boxed{x_i \Phi_i^L(T, P, n_i^V) = y_i \Phi_i^V(T, P, n_i^V)} \quad (3.6)$$

où x_i désigne la fraction molaire liquide du composé i et y_i , sa fraction molaire gazeuse.

3.2.3 Choix d'une méthode de calcul de l'équilibre

Il existe différentes approches pour calculer un équilibre liquide-vapeur (Prausnitz et al., 1998). L'une des plus courantes, dite γ - Φ , utilise une équation d'état pour calculer le coefficient de fugacité en phase vapeur et un modèle de solution¹ pour déterminer les fugacités en phase liquide. Pour notre étude, une approche homogène Φ - Φ a été retenue. Elle consiste à calculer les coefficients de fugacité des phases vapeur et liquide à l'aide de la

¹De type loi de Henry associée par exemple au modèle NRTL (Renon et Prausnitz, 1968) pour calculer l'enthalpie libre d'excès due à la non-idéalité du mélange.

même équation d'état. Généralement recommandée pour le calcul d'équilibres à hautes pressions (Coquelet et Richon, 2007), la méthode Φ - Φ offre une bonne représentation des densités molaires. C'est là un point primordial pour notre modélisation : la qualité de prédiction du flux compensatoire de CO_2 imposé par la presse, dépendra en effet directement de la précision avec laquelle sera modélisée l'évolution de la densité molaire du mélange au cours de la réaction de carbonatation de la portlandite.

Dans le cadre d'une approche Φ - Φ , différentes méthodes du calcul de l'équilibre peuvent être envisagées (Raal et Mühlbauer, 1997). Les méthodes dites du "point de bulle" ou du "point de rosée" consistent à fixer une composition dans le réacteur et à faire varier, à température constante, la pression jusqu'à faire apparaître la première goutte de liquide ou bulle de vapeur signalant l'atteinte de l'équilibre à pression de vapeur saturante. Ces méthodes sont simples à mettre en œuvre mais correspondent peu à la physique de nos expériences pour lesquelles la pression est fixée et les compositions évoluent au cours du temps.

Aussi avons-nous opté pour la méthode du "Flash Isotherme", proposée par Michelsen (1982a,b) dont l'approche est cohérente avec le déroulement de nos expériences de carbonatation. Le processus de calcul consiste à fixer la pression, la température étant constante, et à faire évoluer itérativement la composition du fluide jusqu'à obtenir l'équilibre, c'est-à-dire l'égalité des fugacités liquide et vapeur pour chacun des composants.

Méthode du Flash Isotherme

Le flash isotherme est une méthode itérative consistant à résoudre simultanément le bilan de matière du système et les équilibres de phases pour chacun des constituants à pression et température constantes.

Le Bilan de matière global du système est donné par :

$$N_F = N_L + N_V$$

où N_F désigne le nombre de moles total du système, N_L , le nombre de moles en phase liquide et N_V , le nombre de moles en phase vapeur.

Pour le composé i , le bilan de matière devient :

$$N_F z_i = N_L x_i + N_V y_i$$

où z_i est la fraction molaire du composé i par rapport à l'ensemble du système, x_i , la fraction molaire liquide du composé i et y_i , sa fraction molaire gazeuse.

Nous préférons écrire cette dernière équation sous la forme :

$$z_i = \tau y_i + (1 - \tau) x_i \quad (3.7)$$

avec τ désignant le taux de vaporisation :

$$\tau = \frac{N_V}{N_F}$$

Ce paramètre est initialisé lors de la résolution de la première unité flash.

L'équilibre thermodynamique pour le composé i est représenté par une constante K_i définie par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.8)$$

La constante d'équilibre est initialisée lors de la résolution de la première unité flash.

La combinaison des équations 3.7 et 3.8 permet d'obtenir le système suivant :

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{1 + \tau(K_i - 1)} \\ y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \tau(K_i - 1)} \end{cases}$$

Reste un degré de liberté qui peut être fixé par la normalisation des fractions molaires :

$$\sum_i (y_i - x_i) = 0 \quad (3.9)$$

Le calcul d'une unité de flash isotherme se résume alors à résoudre :

$$\boxed{\Psi(\tau) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \tau(K_i - 1)} = 0} \quad (3.10)$$

La résolution de l'équation 3.10 s'effectue classiquement par la méthode de Newton-Raphson (Press et al., 2002). Cette procédure est liée au développement de Taylor de Ψ , à l'ordre 1, en un point τ° , racine de Ψ . La formule de Taylor à l'ordre 1 énonce que si la fonction Ψ est définie au voisinage τ° et que $\Psi'(\tau^\circ)$ existe, alors

$$\Psi(\tau) = \Psi(\tau^\circ) + \Psi'(\tau)(\tau - \tau^\circ) + R(\tau)$$

$R(\tau)$ désigne un reste qui peut être exprimé par la formule de Taylor-Young :

$$R(\tau) = o(\tau - \tau^\circ)$$

c'est à dire,

$$\lim_{\tau \rightarrow \tau^\circ} \frac{R(\tau)}{(\tau - \tau^\circ)} = 0$$

On obtient alors, pour $\Psi'(\tau)$ non nul, une approximation τ^* de la racine τ° :

$$\tau^* = \tau - \frac{\Psi(\tau)}{\Psi'(\tau)}$$

Sur ces bases, la méthode de Newton-Raphson vise à faire converger, par itérations, la suite $(\tau_n)_{n \in \mathbb{N}}$ vers la solution τ° :

$$\tau_{n+1} = \tau_n - \frac{\Psi(\tau_n)}{\Psi'(\tau_n)}$$

Cette méthode requiert d'être initialisée au voisinage de la solution recherchée et de calculer à chaque itération la fonction Ψ et sa dérivée :

$$\Psi'(\tau) = \sum_i -z_i \left(\frac{K_i - 1}{1 + \tau(K_i - 1)} \right)^2$$

3.2 Calcul de l'équilibre

Test de l'équilibre Une fois l'unité de flash isotherme résolue, l'équation 3.6 permet de tester si l'équilibre est atteint. Si ce n'est pas le cas, la constante d'équilibre est recalculée pour l'itération suivante :

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V}$$

La figure 3.5 illustre le déroulement de la résolution du flash isotherme pour le calcul de l'équilibre vapeur du mélange CO₂-H₂O.

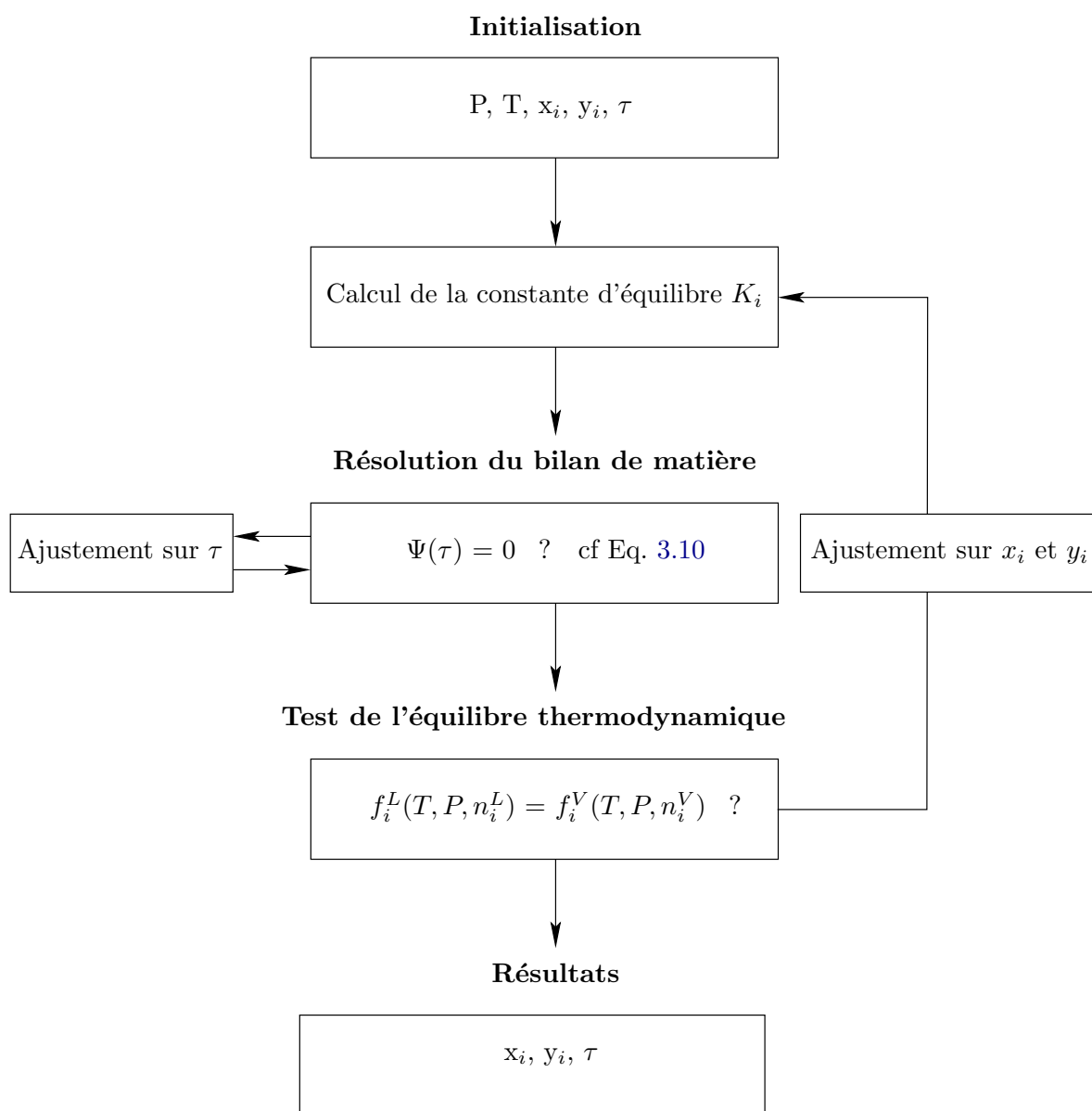


FIG. 3.5 – Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur par la méthode du flash isotherme. τ désigne le taux de vaporisation, x_i , y_i et f_i , les fractions molaires en phases liquide et vapeur et la fugacité du composé i et Ψ , la fonction de résolution d'une unité flash (cf. Eq. 3.10).

3.3 Choix d'une équation d'état

L'équation d'état d'un système thermodynamique désigne une fonction reliant les variables d'état intensives du système, classiquement : la pression, la température et le volume molaire. Cette fonction permet de décrire le comportement volumétrique d'un fluide dans un champ pression-température (comportement PVT). Son expression générale est de la forme :

$$f(P, T, \nu) = 0,$$

où P désigne la pression, T , la température et ν le volume molaire.

3.3.1 De la loi des gaz parfaits aux équations d'état cubiques.

La loi des gaz parfaits est généralement désignée comme la première des équations d'état. Par la suite, de nombreux modèles ont été développés afin de reproduire finement les données expérimentales des propriétés PVT de gaz "réels". Après quelques rappels historiques concernant les équations d'état, nous présenterons le modèle de Peng et Robinson (1976) que nous avons retenu pour le calcul de nos équilibres de phases.

Modèle du gaz parfait On appelle gaz parfait tout gaz répondant simultanément aux lois empiriques de Boyle-Mariotte (1662 - 1676) et d'Avogadro (1811). La première énonce qu'à température constante et pour les basses pressions, le produit de la pression par le volume est une constante. Pour la seconde, tous les gaz ont le même volume molaire pour les mêmes conditions de pression et de température.

Sur le plan microscopique, la théorie cinétique des gaz permet de décrire le comportement des molécules d'un gaz parfait. Elles sont sphériques, leurs tailles sont négligeables par rapport à la distance intermoléculaire et elles n'ont pas d'autres interactions que les collisions dues à l'agitation brownienne.

Ces approches permettent toutes deux d'établir l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P\nu = RT \tag{3.11}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Cette loi est couramment utilisée en géochimie dans les conditions de surface. Elle se limite en effet aux basses pressions pour lesquelles la distance intermoléculaire moyenne permet de négliger les interactions attractives et le volume occupé par l'ensemble des molécules du gaz. Les conditions de pression de nos expériences, 160 bars, 80-200°C, sont hors des limites d'application de cette loi et nécessitent la prise en compte du comportement réel d'un gaz.

Comportement des gaz réels Le modèle de van der Waals (1873) est l'un des premiers à décrire les propriétés d'un gaz réel. Il modifie l'équation des gaz parfaits (Eq. 3.11) par l'introduction de deux termes :

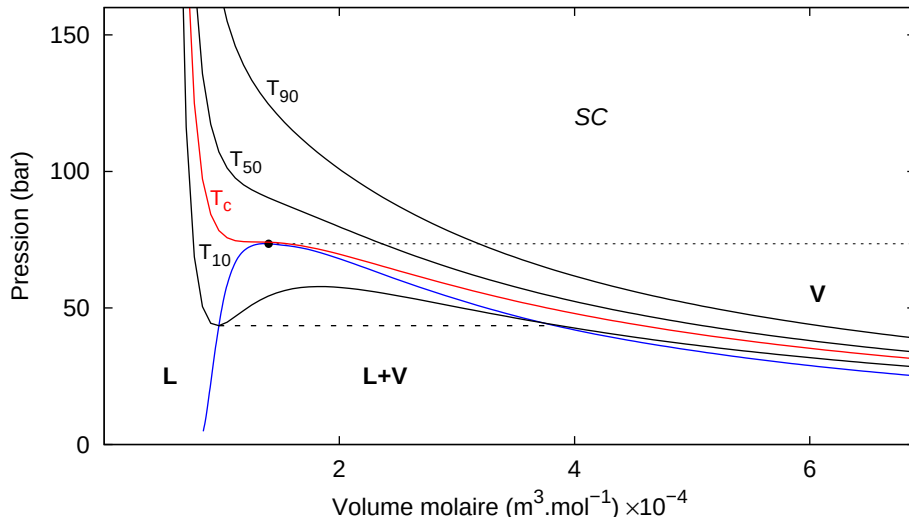


FIG. 3.6 – Isothermes de Van der Waals pour le corps pur CO₂. L'isotherme critique est représentée en rouge, la courbe de saturation en bleu. Les isothermes T₁₀, T₅₀ et T₉₀ sont respectivement calculées à 10, 50, et 90 °C.

- les molécules occupent un volume propre, appelé covolume, réduisant l'espace disponible pour leur mouvement.
- les molécules sont soumises à des forces attractives induisant pression de cohésion intermoléculaire « négative » : la pression du système est alors plus faible que dans le cas d'un gaz parfait.

L'équation d'état proposée par [van der Waals \(1873\)](#) sur la base de ce modèle s'écrit :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu^2} \quad (3.12)$$

où a désigne le paramètre d'attraction et b le covolume.

Contrairement au modèle des gaz parfaits, l'équation d'état de Van der Waals rend compte de l'existence du point critique en se soumettant à la relation 3.1 : les paramètres a et b découlent ainsi directement des coordonnées du point critique. À titre d'illustration, la figure 3.6 présente l'allure des isothermes de Van der Waals pour le corps pur CO₂ dans la zone de saturation et dans le domaine supercritique : la réalité du changement d'état liquide-vapeur est bien rendue.

L'équation de Van der Waals est la première d'une longue lignée : les équations d'état cubiques. Dérivant du même modèle initial, elles peuvent toutes être écrites comme la somme de deux termes :

$$P = P_R + P_A$$

P_R désigne une pression répulsive due au covolume :

$$P_R = \frac{RT}{\nu - b}$$

et P_A , une pression attractive ou pression de cohésion intermoléculaire :

$$P_A = -\frac{a}{g(\nu)}$$

Les développements ont essentiellement porté sur le terme attractif P_A . Les premières modifications sont apportées par [Redlich et Kwong \(1949\)](#) suivi de [Soave \(1972\)](#) qui introduit une dépendance à la température pour le paramètre attractif a (équation SRK). [Peng et Robinson \(1976\)](#) proposent à leur tour une nouvelle expression du terme attractif offrant généralement une meilleure représentation des propriétés volumétriques des fluides (équation PR).

3.3.2 L'équation de Peng-Robinson

L'équation d'état cubique proposée par [Peng et Robinson \(1976\)](#) s'écrit :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a(T)}{\nu(\nu + b) + b(\nu - b)} \quad (3.13)$$

[Schmidt et Wenzel \(1980\)](#) ont proposé une écriture généralisée pour l'ensemble des équations cubiques :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a(T)}{\nu^2 + ub\nu + wb^2}$$

avec $u = 2$ et $w = -1$ pour l'équation de Peng-Robinson :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a(T)}{\nu^2 + 2b\nu - b^2}$$

d'où la formulation utilisée par la suite dans les calculs :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a(T)}{(\nu + b(1 + \sqrt{2}))(\nu + b(1 - \sqrt{2}))} \quad (3.14)$$

Détermination des paramètres Le paramètre a de l'équation de Peng-Robinson dépend de la température par le biais d'une fonction alpha :

$$a(T) = a_c \alpha(T_r)$$

où a_c est la valeur du paramètre énergétique calculée au point critique et T_r , la température réduite définie par :

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Le covolume b , tout comme a_c , est calculé au point critique d'après la relation 3.1

$$\begin{cases} a_c &= 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b &= 0.0778 \frac{R T_c}{P_c} \end{cases}$$

Choix de la fonction alpha La dépendance à la température du paramètre attractif a a été introduite par Soave (1972). Ce paramètre décrit l'état énergétique des molécules et notamment la compétition entre l'agitation brownienne et les forces attractives de type forces de Van der Waals. Nous avons choisi la fonction alpha de Coquelet et al. (2004). Les auteurs ont proposé une généralisation des fonctions de Mathias et Copeman (1983) et Trebble et Bishnoi (1987) pour les équations cubiques SRK et PR :

$$\alpha(T) = \begin{cases} \exp[c_1(1 - T_r)] \times \left[1 + c_2(2 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3\right]^2 & \text{pour } T < T_c \\ \exp[c_1(1 - T_r)] & \text{pour } T \geq T_c \end{cases}$$

Coquelet et al. (2004) ont ajusté les paramètres c_1 , c_2 , c_3 pour l'équation de Peng-Robinson :

$$\begin{cases} c_1 = 1.3569\omega^2 + 0.9957\omega + 0.4077 \\ c_2 = -11.2986\omega^2 + 3.5590\omega - 0.1146 \\ c_3 = 11.7802\omega^2 - 3.8901\omega + 0.5033 \end{cases}$$

Le facteur acentrique de Pitzer, ω , représente l'écart à la sphéricité des molécules. Le tableau 3.1 détaille les valeurs de ω pour l'eau et le CO_2 .

Cette fonction offre une bonne représentation des tensions de vapeur en particulier lorsque la température est supérieure à la température critique. Une fonction alpha doit en effet tendre vers 0 aux hautes températures, où l'agitation brownienne l'emporte, et vers l'infini pour une température proche de 0 : le comportement exponentiel de cette loi, pour les domaines sous et surcritiques, garantit une représentation physiquement cohérente du paramètre énergétique de l'équation de Peng-Robinson. (cf. Fig. 3.7).

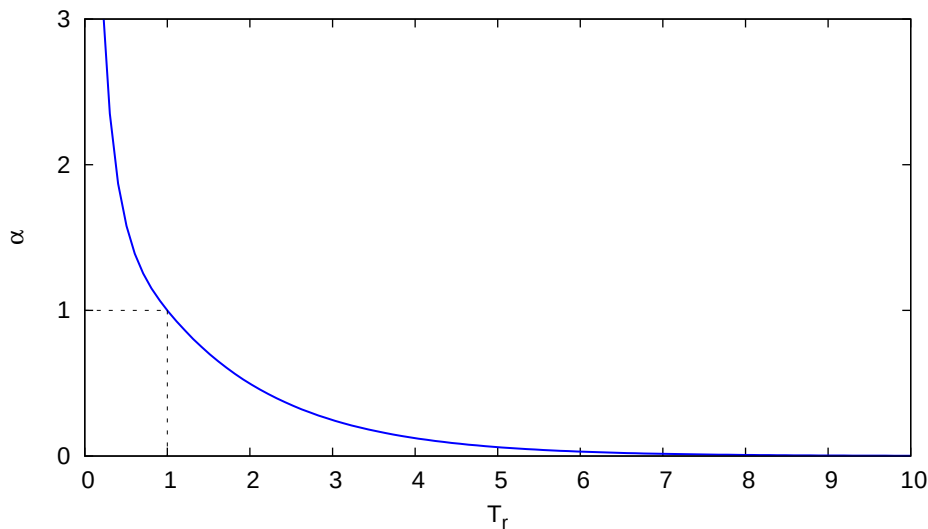


FIG. 3.7 – Représentation de la fonction alpha de Coquelet et al. (2004) en fonction de la température réduite

TAB. 3.1 – Coordonnées critiques et facteur acentrique de Pitzer du dioxyde de carbone et de l'eau (Reid et al., 1988)

Composé	P_c (bar)	T_c (K)	ω
CO ₂	73.83	304.21	0.2236
H ₂ O	220.48	647.30	0.3442

Règle de mélange Le système que nous modélisons est un mélange de deux composés : le CO₂ et l'eau initiale ou produite lors de la carbonatation de la portlandite. L'équation de Peng-Robinson présentée jusqu'à présent s'applique uniquement à un corps pur : pour la rendre applicable à un mélange, il est nécessaire de recalculer les paramètres a et b en tenant compte de l'influence respective des différents composés. Des règles de mélange ont ainsi été développées pour représenter les interactions énergétiques entre les différents constituants. Nous avons choisi la règle de mélange classique de Van der Waals pour laquelle :

$$\begin{cases} a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} & \text{où } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\ b = \sum_i x_i b_i \end{cases} \quad (3.15)$$

Le terme k_{ij} , appelé paramètre d'interaction binaire ou constante de découplage, décrit le fait que les interactions attractives existant entre les molécules d'un même composé sont différentes de celles existant entre les molécules de deux composés distincts. Ce paramètre offre un degré de liberté supplémentaire : il est déterminé par ajustement sur des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.

Pour illustration, la figure 3.8 montre l'allure des isothermes d'après l'équation d'état de Peng-Robinson pour le mélange CO₂-H₂O à différentes conditions de température et de composition. Cette figure permet de bien visualiser :

- l'équilibre liquide-vapeur du corps pur CO₂ au voisinage de 12°C.
- la relation entre la composition et l'apparition de l'équilibre liquide-vapeur pour le mélange au voisinage de 200°C.

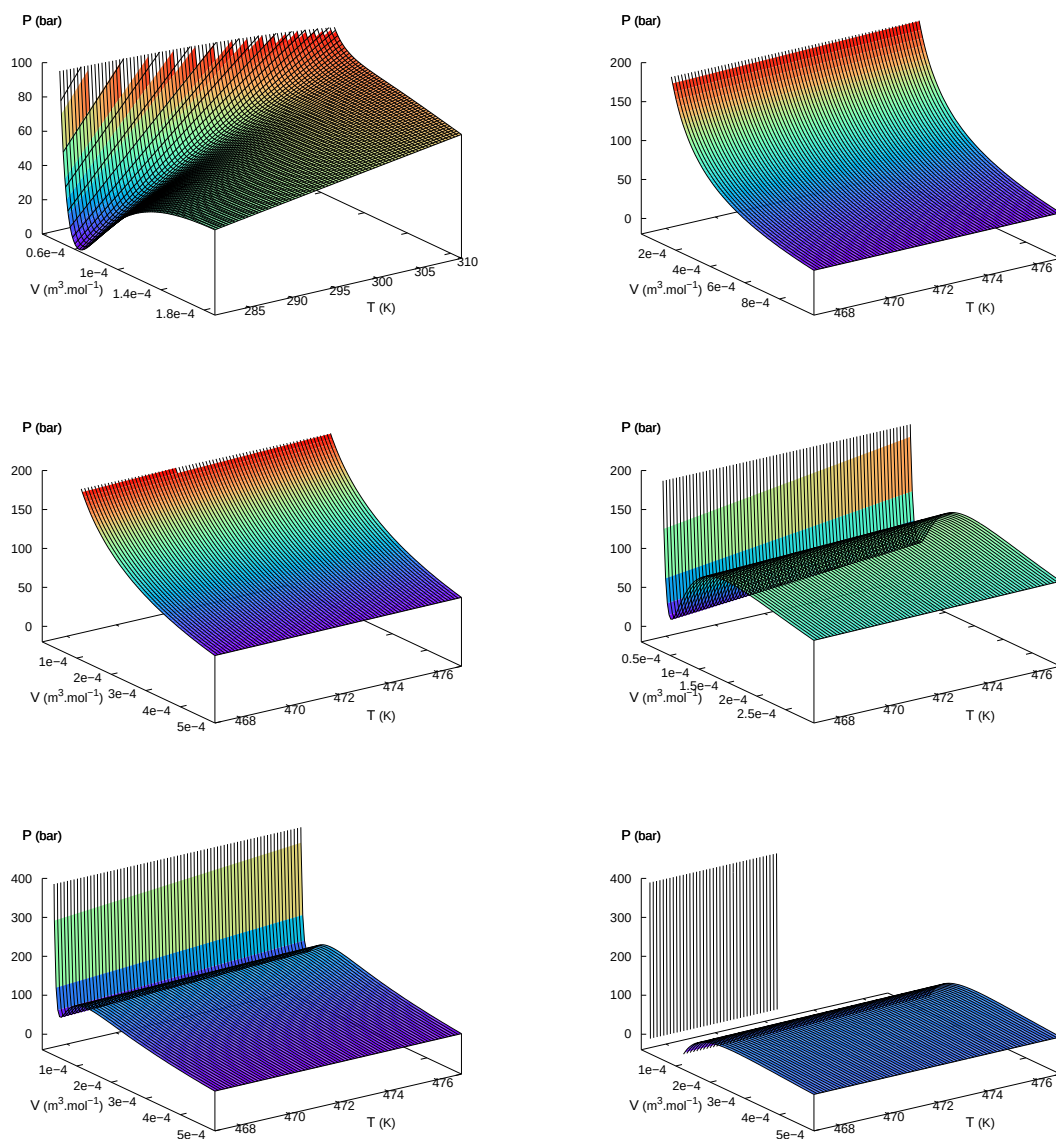


FIG. 3.8 – Représentation de l'équation d'état de Peng-Robinson. Lecture de haut en bas, de gauche à droite. Corps pur CO_2 aux alentours de 12°C , puis aux alentours de 200°C : transition entre les corps pur CO_2 et H_2O *via* les mélanges à 50, 75 et 90% d'eau.

3.3.3 Calcul des coefficients de fugacité

Principe du calcul pour le corps pur

Nous avons établi précédemment que pour un fluide réel à température constante, l'enthalpie libre de Gibbs vaut :

$$dg = \nu dP = RT d(\ln f)$$

d'où

$$RT d(\ln f \nu) = \nu dP + RT \frac{d\nu}{\nu}$$

L'intégration de cette expression entre P et P' (et entre ν et ν') permet d'écrire :

$$RT \ln \left(\frac{f \nu}{f' \nu'} \right) = P \nu - P' \nu' + \int_{\nu'}^{\nu} \left(\frac{RT}{\nu} - P \right) d\nu \quad (3.16)$$

Le passage à la limite, lorsque P' tend vers 0, renvoie au domaine d'application de la loi des gaz parfaits et implique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{P' \rightarrow 0} f' = P' \\ \lim_{P' \rightarrow 0} \nu' = \infty \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} \lim_{P' \rightarrow 0} P' \nu' = RT \\ \lim_{P' \rightarrow 0} f' \nu' = RT \end{array} \right.$$

Après passage à la limite l'équation 3.16 devient :

$$\ln \frac{f \nu}{RT} = (Z - 1) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\nu} \left(\frac{RT}{\nu} - P \right) d\nu$$

où Z désigne le facteur de compressibilité défini par :

$$Z = \frac{P \nu}{RT}$$

Ce qui nous conduit à l'expression du coefficient de fugacité :

$$\boxed{\ln \Phi(T, P) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\nu} \left(\frac{RT}{\nu} - P \right) d\nu} \quad (3.17)$$

Calcul des coefficients de fugacité appliqué à l'équation d'état de Peng-Robinson

L'expression du coefficient de fugacité pour un corps pur décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson (cf. Eq. 3.13 et Eq. 3.14) se calcule à partir de l'équation 3.17 :

$$\ln \Phi(T, P) = Z - 1 - \ln \frac{P(\nu - b)}{RT} - \frac{a}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{\nu + b(1 + \sqrt{2})}{\nu + b(1 - \sqrt{2})}$$

Pour le mélange CO₂-H₂O, le calcul du coefficient de fugacité doit prendre en compte la règle de mélange choisie. Il est donné par :

$$\begin{aligned} \ln \Phi(T, P) = & \ln \frac{\nu}{\nu - b} - \ln Z + \frac{B_i}{\nu - b} - \left(A_i - \frac{a}{b} B_i \right) \frac{1}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{\nu + b(1 + \sqrt{2})}{\nu + b(1 - \sqrt{2})} \\ & + \frac{aB_i}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1 - \sqrt{2}}{\nu + b(1 - \sqrt{2})} - \frac{1 + \sqrt{2}}{\nu + b(1 + \sqrt{2})} \right) \end{aligned}$$

avec

$$A_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \quad \text{et} \quad B_i = \frac{\partial nb}{\partial n_i}$$

A_i et B_i sont les dérivées des paramètres a et b calculées à partir de la règle de mélange de Van der Waals :

$$\begin{cases} A_i &= 2 \sum_j x_j a_{ij} \\ B_i &= b_i \end{cases}$$

3.4 Validation du modèle

Cette section traite de la validation du modèle thermodynamique que nous avons développé. La confrontation aux données expérimentales de la littérature a permis dans un premier temps d'ajuster le paramètre d'interaction binaire (k_{ij}) de la règle de mélange de Van der Waals. Une fois le modèle calé, sa qualité en terme de prédiction des équilibres et des volumes molaires a été analysée. D'elle dépendra l'aptitude à relier les mesures expérimentales entre elles : la course du piston par exemple, à la consommation de CO₂ au cours de la carbonatation de la portlandite.

La comparaison entre les mesures expérimentales de la littérature est quantifiée par le biais de deux indices : la déviation absolue (DA) entre un point mesuré et sa prédiction et la déviation absolue moyenne (DAM) sur l'ensemble des N points expérimentaux. DA et DAM sont définis par :

$$\begin{cases} DA &= \left| \frac{d_{i\text{exp}} - d_{i\text{pred}}}{d_{i\text{exp}}} \right| \\ DAM &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{d_{i\text{exp}} - d_{i\text{pred}}}{d_{i\text{exp}}} \right| \end{cases} \quad (3.18)$$

où $d_{i\text{exp}}$ désigne la donnée mesurée et $d_{i\text{pred}}$ la prédiction pour le composé i .

3.4.1 Calage de la constante de découplage

La règle de mélange choisie pour représenter les interactions entre l'eau et le CO₂ fait intervenir le paramètre d'interaction binaire k_{ij} également appelé constante de découplage (cf. Eq. 3.15). Ce paramètre a été déterminé par ajustement du modèle d'après les mesures expérimentales issues des travaux référencés dans le tableau 3.2.

TAB. 3.2 – Données expérimentales d'équilibres du binaire CO₂-H₂O à 75 et 200° C

Référence	Température ° C	Pression bar	Type
Wiebe et Gaddy (1941)	75	1-506	Py
Sidorov et al. (1953)	75	0.2	Py
King et Coan (1971)	75	23-51	Py
Zawisza et Malesinska (1981)	75	2-35	Px
D'Souza et al. (1988)	75	101-152	Pxy
Müller (1983)	120	6-28	Pxy
Nighswander et al. (1989)	120	23-102	Px
Malinin (1959)	200	98-490	Pxy
Takenouchi et Kennedy (1964)	200	200 -1500	Pxy
Zawisza et Malesinska (1981)	200	18-46	Px
Müller (1983)	200	20-81	Pxy

La figure 3.9 illustre le résultat de cet ajustement à 75 et 200°C, c'est-à-dire aux bornes de l'intervalle de température étudié. Les valeurs des constantes de découplage, ajustées pour 80, 120 et 200°C, sont détaillées dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Valeurs de la constante de découplage de la loi de mélange de Van der Walls pour le binaire CO₂-H₂O ajusté pour cette étude à 75, 120 et 200°C.

Température °C	k _{ij}
80	0.2
120	0.17
200	0.1

3.4.2 Prédiction des équilibres

Qualité de la prédiction des fractions molaires en phase vapeur Comme illustré par la figure 3.9, le modèle choisi représente correctement les mesures expérimentales des fractions molaires en phase vapeur pour le mélange CO₂-eau.

Le tableau Tab. 3.4 reproduit pour 75 et 200°C les valeurs mesurées et prédites pour une gamme de pression entre 20 et 300 bars. À 200°C, la déviation absolue entre mesure et prédiction est comprise entre 1.6 et 11.6% et la déviation absolue moyenne est de l'ordre de 4%. À 160 bars, pression de l'étude, la déviation absolue est inférieure à 2%. À 75°C, la déviation est inférieure ou égale à 0.1% sur l'ensemble du domaine de pression

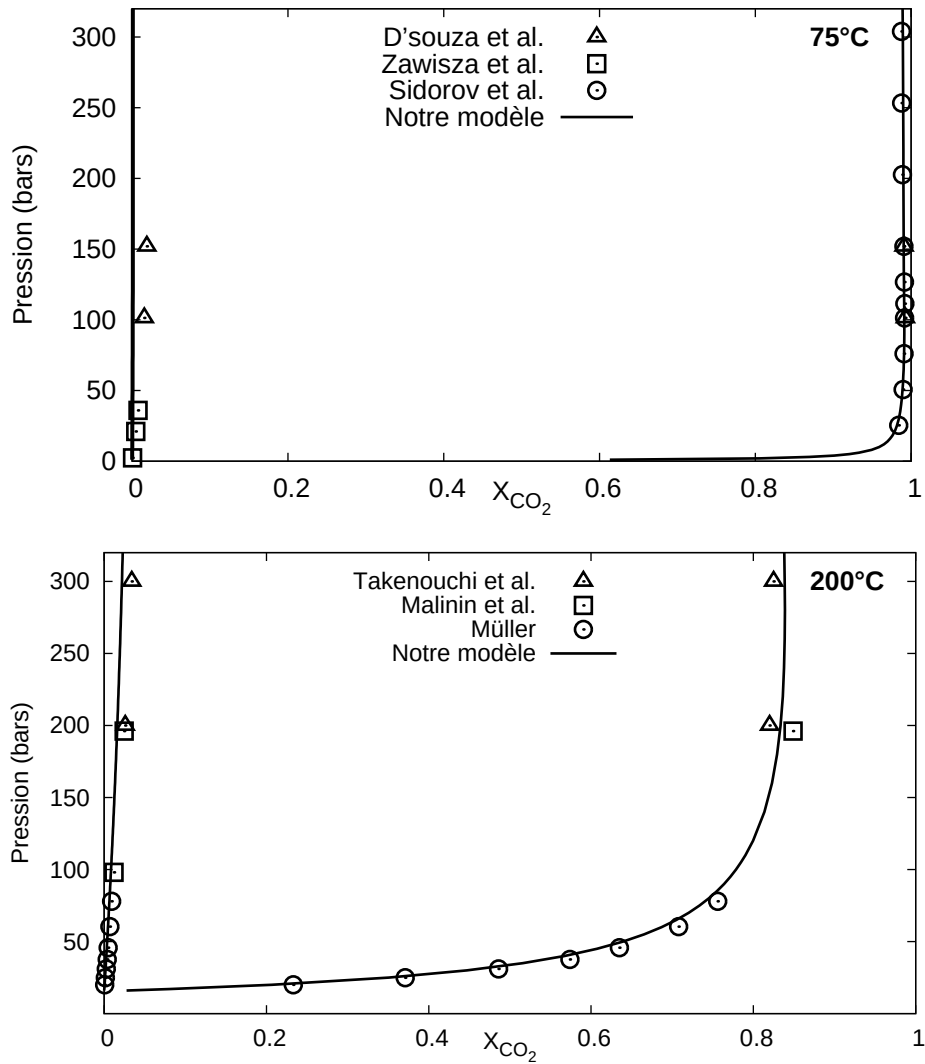


FIG. 3.9 – Ajustement du modèle pour 75 et 200° C à partir des mesures expérimentales de Sidorov et al. (1953) Malinin (1959), Takenouchi et Kennedy (1964), Zawisza et Malinska (1981), Müller (1983) et D'Souza et al. (1988)

considéré.

La bonne qualité de ces prédictions est cruciale pour notre étude car elle permet de situer précisément au cours de l'avancement de la carbonatation de la portlandite, l'instant de mise en place de l'équilibre dans la cellule. Ce point d'apparition d'une phase liquide a une double importance. Tout d'abord pour le calcul des bilans de matière au cours de la réaction qui nécessite de considérer l'existence ou non d'un équilibre de phases. Mais aussi, comme nous le verrons par la suite, pour étudier le mode de réactivité radicalement différent suivant que la portlandite est au contact d'une phase vapeur ou d'une phase liquide.

TAB. 3.4 – Mesures expérimentales et prédiction de la fraction molaire en phase vapeur du mélange CO₂-H₂O. Les mesures sont issues des travaux de [Sidorov et al. \(1953\)](#), [Malinin \(1959\)](#), [Takenouchi et Kennedy \(1964\)](#), [Zawisza et Malesinska \(1981\)](#), [Müller \(1983\)](#) et [D’Souza et al. \(1988\)](#).

Température ° C	Pression bar	y _{CO₂}		Déviation absolue %
		mesuré	calculé	
75	23.3	0.980	0.980	0.0
75	37.4	0.987	0.986	0.1
75	51.3	0.989	0.989	0.0
75	101.3	0.991	0.991	0.0
75	126.6	0.991	0.991	0.0
75	151.9	0.990	0.990	0.0
75	202.6	0.988	0.989	0.1
75	253.3	0.987	0.988	0.1
75	303.9	0.987	0.987	0.0
200	20.0	0.233	0.206	11.6
200	24.9	0.371	0.348	6.2
200	31.0	0.486	0.462	4.9
200	37.6	0.574	0.544	5.2
200	45.7	0.635	0.612	3.8
200	60.4	0.708	0.688	2.8
200	78.0	0.756	0.741	2.0
200	200.0	0.820	0.833	1.6
200	300.0	0.825	0.838	1.6

Qualité de la prédiction des fractions molaires en phase liquide La figure 3.10 compare les mesures expérimentales et les prédictions des fractions molaires liquides à 75 et 200°C entre 1 et 300 bars. Elle illustre clairement que notre modèle ne représente pas correctement la solubilité du CO₂ en phase aqueuse. La déviation absolue moyenne est considérable : 95.8% à 75°C et 64.7% à 200°C. Le tableau 3.5 reproduit les valeurs mesurées et prédites de la solubilité du CO₂ à 75 et 200°C.

C’est là un biais bien connu de l’approche homogène « $\Phi - \Phi$ » que nous avons retenue pour déterminer l’équilibre de phases. L’équation d’état de Peng-Robinson, associée à une règle de mélange classique de Van der Waals, ne prend pas en compte la non-idéalité du mélange et sous-estime grandement la solubilité du CO₂ en phase aqueuse ([Portier, 2005](#); [Coquelet et Richon, 2007](#)). Ce comportement peut être corrigé, soit par l’emploi d’une règle de mélange basée sur un modèle d’enthalpie d’excès comme l’ont montré [Huron et Vidal \(1979\)](#), soit en optant pour une approche hétérogène ([Duan et al., 1992a,b](#); [Duan et Sun, 2003](#); [Soreide et Whitson, 1992](#); [Valtz et al., 2004](#); [Portier et Rochelle, 2004](#)). À titre d’exemple, nous avons tracé sur la figure 3.10 les fractions molaires liquides de

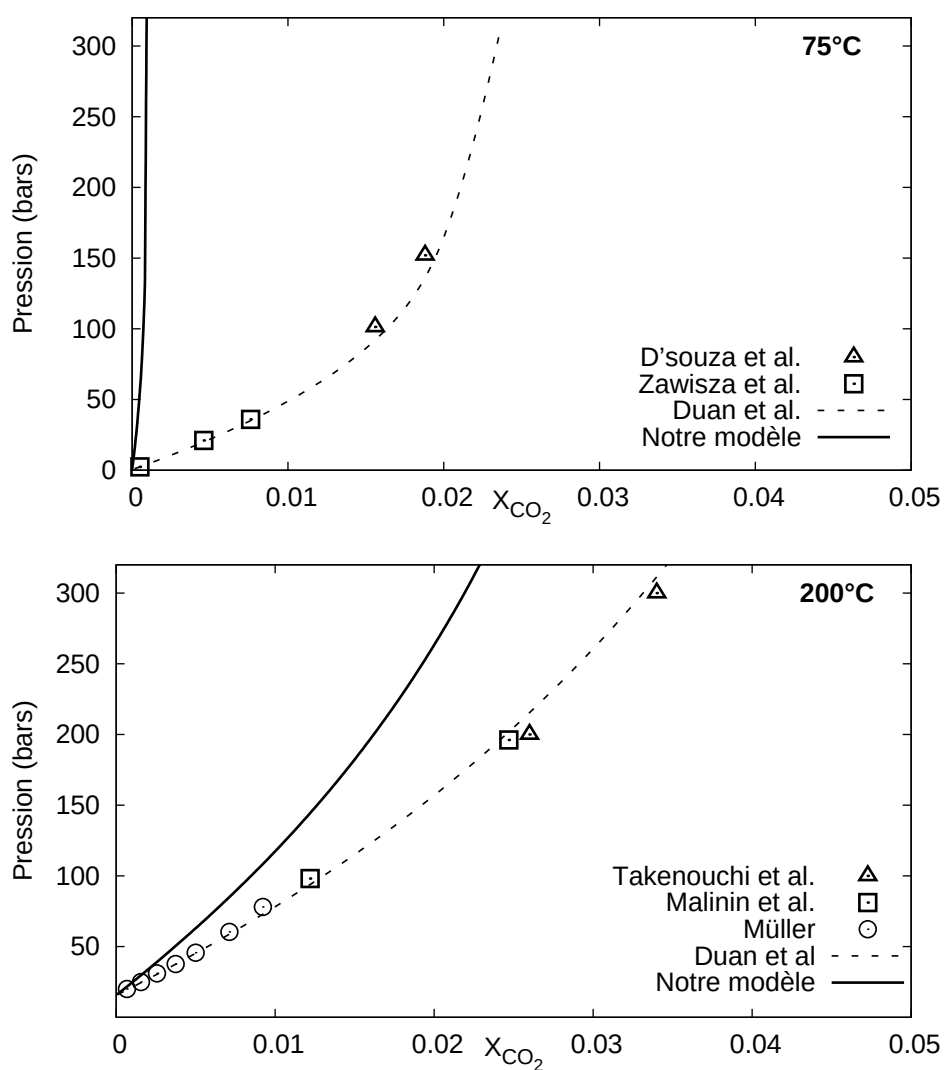


FIG. 3.10 – Mesures et prédictions des fractions molaires en phase liquide. Les points expérimentaux sont issus des travaux de Sidorov et al. (1953) Malinin (1959), Takenouchi et Kennedy (1964), Zawisza et Malesinska (1981), Müller (1983) et D'Souza et al. (1988),

CO₂ calculées à partir du modèle de Duan et Sun (2003).

TAB. 3.5 – Mesures expérimentales et prédictions de la fraction molaire liquide du mélange CO₂-H₂O. Les mesures sont issues des travaux de [Sidorov et al. \(1953\)](#) [Malinin \(1959\)](#), [Takenouchi et Kennedy \(1964\)](#), [Zawisza et Malesinska \(1981\)](#), [Müller \(1983\)](#) et [D’Souza et al. \(1988\)](#).

Température ° C	Pression bar	x _{CO₂} × 10 ³		Déviation absolue %
		mesuré	calculé	
75	2.3	0.5	0.02	96.0
75	21.0	4.6	0.2	95.6
75	35.9	7.6	0.3	96.1
75	101.3	15.6	0.7	95.5
75	126.6	18.8	0.8	95.7
200	20.0	0.7	0.2	71.4
200	24.9	1.6	0.7	56.2
200	31.0	2.6	0.9	65.4
200	37.6	3.7	1.3	64.9
200	45.7	5.0	1.8	64.0
200	60.4	7.1	2.6	63.3
200	78.0	9.2	3.5	62.0
200	200.0	26.0	8.4	67.7
200	300.0	34.0	11.1	67.3

Même si l’objectif ici n’est pas de calculer la solubilité du CO₂ en phase aqueuse, il est toutefois nécessaire de s’assurer que l’erreur introduite en sous-estimant la solubilité du CO₂ n’affecte pas le calcul du bilan de matière lorsque la carbonatation de la portlandite se déroule en présence d’un équilibre liquide-vapeur. Nous présentons ici l’ordre de grandeur de cette erreur dans le cas le plus défavorable, c’est-à-dire pour l’expérience la plus « riche » en eau, l’expérience P₁, au terme de laquelle la cellule contient potentiellement 40 mmoles d’eau (cf. Chap. 2).

L’erreur relative introduite dans le calcul du bilan de matière de CO₂ a été calculée de la manière suivante :

$$\Delta n_{\text{CO}_2} = \frac{\delta n_{\text{CO}_2}^L}{n_{\text{CO}_2}^V} \times 100$$

où $n_{\text{CO}_2}^V$ désigne le nombre de moles de CO₂ dans la phase vapeur et $\delta n_{\text{CO}_2}^L$, l’erreur effectuée sur le calcul de la solubilité CO₂ :

$$\delta n_{\text{CO}_2}^L = (x_{\text{CO}_2\text{cal}} - x_{\text{CO}_2\text{vrai}}) \times 0.04$$

$x_{\text{CO}_2\text{cal}}$ est la fraction molaire liquide de CO₂ calculée par notre modèle et $x_{\text{CO}_2\text{vrai}}$, celle calculée d’après le modèle de [Duan et Sun \(2003\)](#) qui décrit correctement la solubilité du CO₂ dans la phase liquide.

Le tableau 3.6 liste les erreurs relatives Δn_{CO_2} calculées à 75, 120 et 200°C. Sur l'ensemble de la gamme de températures étudiée, l'erreur introduite par la sous-estimation de la solubilité du CO_2 dans la phase liquide est comprise entre 0.8 et 1.6%. Cet ordre de grandeur est tout à fait acceptable pour la prédiction que nous souhaitons apporter à notre modèle. Pour mémoire, les erreurs des mesures expérimentales de l'avancement de la carbonatation de la portlandite, que nous relierons à l'aide de ce modèle, sont comprises entre 1 et 3% suivant les méthodes utilisées (cf. Chap. 2).

TAB. 3.6 – Erreur relative introduite dans le bilan du CO_2 à 75, 120, 200° C

Température ° C	Pression bar	Δn_{CO_2} %
75	160	-1.1
120	160	-1.6
200	160	-0.8

3.4.3 Prédiction des densités molaires

Nous avons comparé à 75, 125 et 200°C les prédictions de notre modèle en terme de densité molaire de la phase vapeur du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ avec les mesures expérimentales des travaux cités dans le tableau 3.7.

TAB. 3.7 – Données expérimentales de la densité molaire du binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 125 et 200° C

Référence	Température ° C	Pression bar
Patel et Eubank (1988)	85	0.027-103.4
Patel et Eubank (1988)	125	0.027-103.4
Patel et Eubank (1988)	200	0.027-103.4
Fenghour et Wakeham (1996)	200	58-350

La figure 3.11 illustre la bonne corrélation entre les mesures expérimentales de la densité molaire du CO_2 et les prédictions de notre modèle. L'erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées sont inférieures à 1% sur l'ensemble de la gamme de température de l'étude. Ces résultats rejoignent les conclusions de Fenghour et Wakeham (1996) qui précisent que l'équation d'état de Peng-Robinson associée à une loi de mélange classique de van der Waals représente très précisément les propriétés volumétriques du mélange

3.4 Validation du modèle

CO₂-H₂O pour des conditions de pression et de température correspondant à celles de notre étude.

La très bonne qualité de prédiction de notre modèle en terme de densité molaire de la phase vapeur permettra de simuler avec précision son évolution au cours de la réaction et de la relier correctement à la consommation de CO₂ causée par la carbonatation de la portlandite.

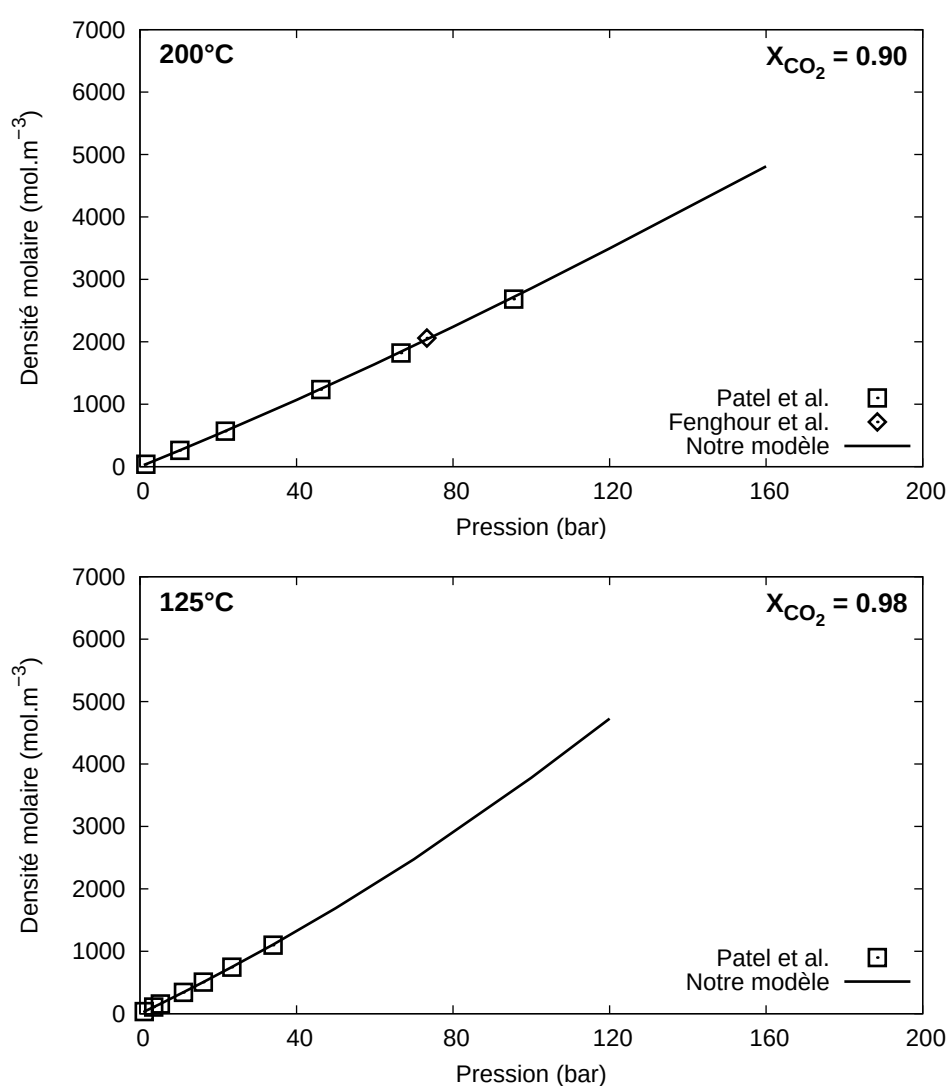


FIG. 3.11 – Mesures et prédictions de la densité molaire du mélange CO₂-H₂O à 125 et 200°C. Les points expérimentaux sont issus des travaux de [Patel et Eubank \(1988\)](#) et [Fenghour et Wakeham \(1996\)](#)

3.5 Application à la carbonatation de la portlandite

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent la méthode retenue pour calculer le bilan de matière dans la cellule au cours de l'avancement de la carbonatation de la portlandite. De ce bilan découle directement le flux compensatoire de CO_2 injecté par la presse tout au long de la réaction pour maintenir la pression constante. L'obtention de ce flux, rappelons-le, constitue l'un des objectifs finaux de notre démarche de modélisation.

L'expérience P_3 représente le cas le plus complet que nous ayons à modéliser (Fig. 2.2) : la réaction débute en phase vapeur et le fluide s'enrichit suffisamment en eau pour atteindre l'équilibre. La détermination du bilan de matière nécessitera alors de considérer l'état de phase du système.

La méthode de résolution proposée consiste donc à vérifier dans un premier temps si l'équilibre est atteint, puis à calculer le bilan de matière et le flux compensatoire de CO_2 qui en découle, soit en phase vapeur uniquement, soit en présence d'un équilibre liquide-vapeur.

Tout au long des calculs présentés ci-dessous, nous avons supposé que la température et la pression étaient constantes. D'autre part, le seul échange de matière entre le réacteur et la ligne d'injection provient du flux de CO_2 entrant dans la cellule. Enfin, nous avons considéré que l'équilibre thermodynamique était établi à chaque instant de la réaction de carbonatation.

La figure 3.13, à la fin de cette section, représente l'algorithme de calcul du bilan de matière.

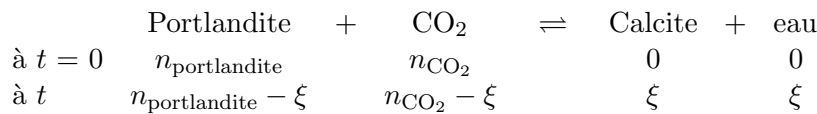
3.5.1 Les données du problème

Que l'on soit en phase vapeur ou en présence de l'équilibre liquide-vapeur, certains paramètres du système sont connus tout au long de la réaction. C'est le cas de la température, de la pression ou du volume interne de la cellule qui sont imposés.

L'avancement de la réaction est également donné. Il provient par exemple du suivi par mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide (cf. Fig. 2). Comme nous l'avons déjà vu, l'avancement d'une réaction chimique est défini comme la quantité de matière réagissant au cours d'un intervalle de temps :

$$\begin{cases} d\xi &= r dt \\ \xi(t) &= \int_0^t r dt \end{cases}$$

où r désigne la vitesse de réaction et ξ l'avancement de la réaction. Pour la réaction de carbonatation de la portlandite, l'avancement peut se formaliser de la manière suivante :



où n désigne le nombre de moles du minéral.

Pusieurs paramètres découlent directement de l'avancement de la réaction de carbonatation et sont donc aussi des données du problème. C'est le cas de la quantité d'eau dans le réacteur et du volume solide minéral.

Évolution du volume solide

La résolution du bilan de matière nécessite de connaître à chaque temps de la réaction le volume disponible pour le fluide réactionnel V défini par :

$$V = V_{\text{cellule}} - V_{\text{solide}}$$

où V_{cellule} désigne le volume interne de la cellule et V_{solide} le volume occupé par la phase solide. Le volume solide occupé se calcule ainsi :

$$V_{\text{solide}} = \nu_{\text{portlandite}} n_{\text{portlandite}} + \nu_{\text{calcite}} n_{\text{calcite}}$$

où ν désigne le volume molaire du minéral. La carbonatation de la portlandite modifie le volume solide occupé dans la cellule car la portlandite est moins dense que la calcite (cf. Tab. 3.8). La variation du volume solide occupé s'exprime alors en fonction de l'avancement de la réaction :

$$V_{\text{solide}}(t + dt) = V_{\text{solide}}(t) + d\xi(\nu_{\text{calcite}} - \nu_{\text{portlandite}})$$

TAB. 3.8 – Propriétés volumétriques de la portlandite et de la calcite.

	Densité	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Volume molaire (m ³ .mol ⁻¹)
portlandite	2.23	74.09	0.30
calcite	2.71	100.09	0.27

Évolution de la quantité d'eau

D'après l'équation 3.21, et sous l'hypothèse, déjà formulée, que l'eau demeure dans la cellule tout au long de la réaction, le bilan de matière sur l'eau dépend uniquement de l'avancement de la réaction :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \xi(t) = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \int_0^t r dt \quad (3.19)$$

où $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ désigne l'eau (éventuellement) présente dans la cellule initialement.

3.5.2 Calcul du bilan de matière au cours de la réaction de carbonatation de la portlandite

Au niveau de la phase solide, la réaction de carbonatation de la portlandite se manifeste par la dissolution de $d\xi$ mol de portlandite associée à la précipitation de $d\xi$ mol de calcite :

$$\begin{cases} n_{\text{portlandite}}(t + dt) &= n_{\text{portlandite}}(t) - d\xi \\ n_{\text{calcite}}(t + dt) &= n_{\text{calcite}}(t) + d\xi \end{cases} \quad (3.20)$$

Au niveau du fluide réactionnel, la consommation de $d\xi$ mol de CO_2 est associée à la production de $d\xi$ mol d'eau :

$$\begin{cases} n_{\text{CO}_2}(t + dt) &= n_{\text{CO}_2}(t) - d\xi \\ n_{\text{H}_2\text{O}}(t + dt) &= n_{\text{H}_2\text{O}}(t) + d\xi \end{cases} \quad (3.21)$$

Le système 3.21 n'est valable cependant qu'en système fermé. Dans ce cas, l'appauvrissement en CO_2 du mélange réactionnel entraîne, malgré l'enrichissement en eau, une chute de la pression associée à la diminution du volume molaire. Nous avons réalisé au cours du dimensionnement du banc expérimental, une série de tests en cellule fermée : expérience P_0 (cf. Chap 2). La figure 3.12 montre la chute de pression que nous avons alors mesurée au cours de la réaction.

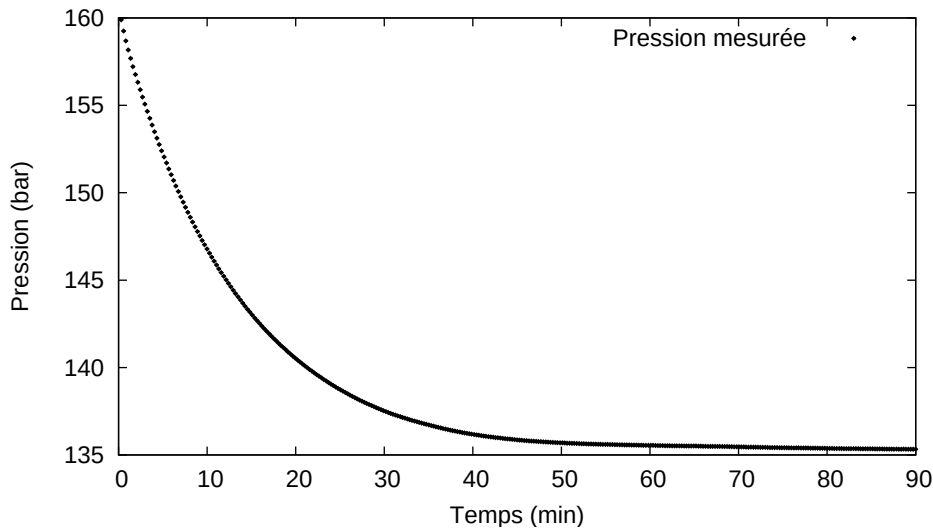


FIG. 3.12 – Variation de la pression lors des tests de carbonatation en cellule fermée.

Pour les expériences P_1 , P_2 et P_3 , au cours desquelles la cinétique de carbonatation de la portlandite a été mesurée, la pression a été maintenue constante par l'injection d'un flux compensatoire de CO_2 . Le bilan de matière du CO_2 doit alors être corrigé par un terme d'injection, noté $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$:

$$n_{\text{CO}_2}(t + dt) = n_{\text{CO}_2}(t) - d\xi + dn_{\text{CO}_2\text{inj}} \quad (3.22)$$

3.5.3 Calcul du flux compensatoire de CO₂.

Le terme $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$ désigne la quantité de CO₂ injectée au cours d'un intervalle de temps dt afin de maintenir constante la pression dans le réacteur. Il découle de la résolution du bilan de matière formalisé par les équations 3.20 et 3.22. Comme nous l'avons précisé en préambule de cette partie, la méthode de résolution du bilan de matière est différente selon que l'on est en domaine monophasique vapeur ou en présence d'un équilibre liquide-vapeur.

Calcul de $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$ en phase vapeur

En phase vapeur, le volume fluide V dépend de la quantité de matière fluide et du volume molaire du mélange CO₂-H₂O :

$$V = (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2})\nu^V$$

Comme la quantité d'eau dans la cellule au temps t est connue, le bilan de matière peut se formuler ainsi :

$$\begin{cases} n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \int_0^t r dt \\ n_{\text{CO}_2} &= \frac{V}{\nu^V} - n_{\text{H}_2\text{O}} \end{cases} \quad (3.23)$$

Reste à déterminer le volume molaire ν^V tel que la pression du système soit égale à la pression imposée.

Soit ΔP , la différence de pression compensée par l'injection de $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$:

$$\Delta P = P_{\text{imposée}} - P^* \quad (3.24)$$

où P^* désigne la pression qui règnerait dans la cellule en système fermé, c'est-à-dire sans injection de CO₂.

Soit Π la fonction liant la pression P au volume molaire de la phase vapeur ν^V d'après l'équation d'état de Peng-Robinson (cf. Eq. 3.13) :

$$P = \Pi(\nu^V)$$

À pression constante l'égalité 3.24 se traduit par :

$$\Pi(\nu^V) - \Pi(\nu^{V*}) = 0 \quad (3.25)$$

où ν^{V*} désigne le volume molaire qu'aurait la phase vapeur du mélange CO₂-H₂O en système fermé.

Le volume molaire ν^{V*} est connu car il ne dépend que de l'avancement de la réaction (cf. Eq. 3.21). En revanche, ν^V est également fonction de la quantité de CO₂ injectée (cf. Eq. 3.22) qui demeure la seule inconnue du système. Il est donc possible de définir une fonction F de $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$ vérifiant, à pression constante, d'après l'équation 3.25 :

$$F(dn_{\text{CO}_2\text{inj}}) = 0 \quad (3.26)$$

L'équation 3.26 se résout par la méthode de Newton-Raphson précédemment décrite.

Calcul de $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$ dans le domaine d'équilibre liquide-vapeur

Le volume fluide V dépend des volumes molaires liquide et vapeur :

$$V = (n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{L}})\nu^{\text{L}} + (n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{V}})\nu^{\text{V}}$$

avec $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}$, $n_{\text{CO}_2}^{\text{L}}$ et $n_{\text{CO}_2}^{\text{V}}$ désignant les nombres de moles d'eau et de CO_2 dans les phases liquide et vapeur. Les volumes molaires liquide et vapeur, ν^{L} , ν^{V} sont fixés à l'équilibre et découlent de la résolution de l'équation de Peng-Robinson (cf. Eq. 3.13).

Les fractions molaires sont également connues à l'équilibre :

$$\begin{cases} x_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{L}}} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{V}}} \end{cases}$$

Le volume fluide peut donc s'exprimer en fonction des fractions molaires :

$$V = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}\nu^{\text{L}} + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}}\nu^{\text{V}}$$

Comme enfin, la quantité d'eau dans le système est donnée :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \int_0^t r dt$$

le bilan de matière dans le domaine de l'équilibre liquide-vapeur est entièrement résolu :

$$\begin{cases} n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} &= \left(V - n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\nu^{\text{V}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \right) / \left(\frac{\nu^{\text{L}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{\nu^{\text{V}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} &= n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \\ n_{\text{CO}_2}^{\text{L}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \\ n_{\text{CO}_2}^{\text{V}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}(1 - y_{\text{H}_2\text{O}})}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \end{cases}$$

Le terme d'injection $dn_{\text{CO}_2\text{inj}}$ en découle alors directement :

$$dn_{\text{CO}_2\text{inj}} = n_{\text{CO}_2}(t + dt) - (n_{\text{CO}_2}(t) - d\xi)$$

avec

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^{\text{L}} + n_{\text{CO}_2}^{\text{V}}$$

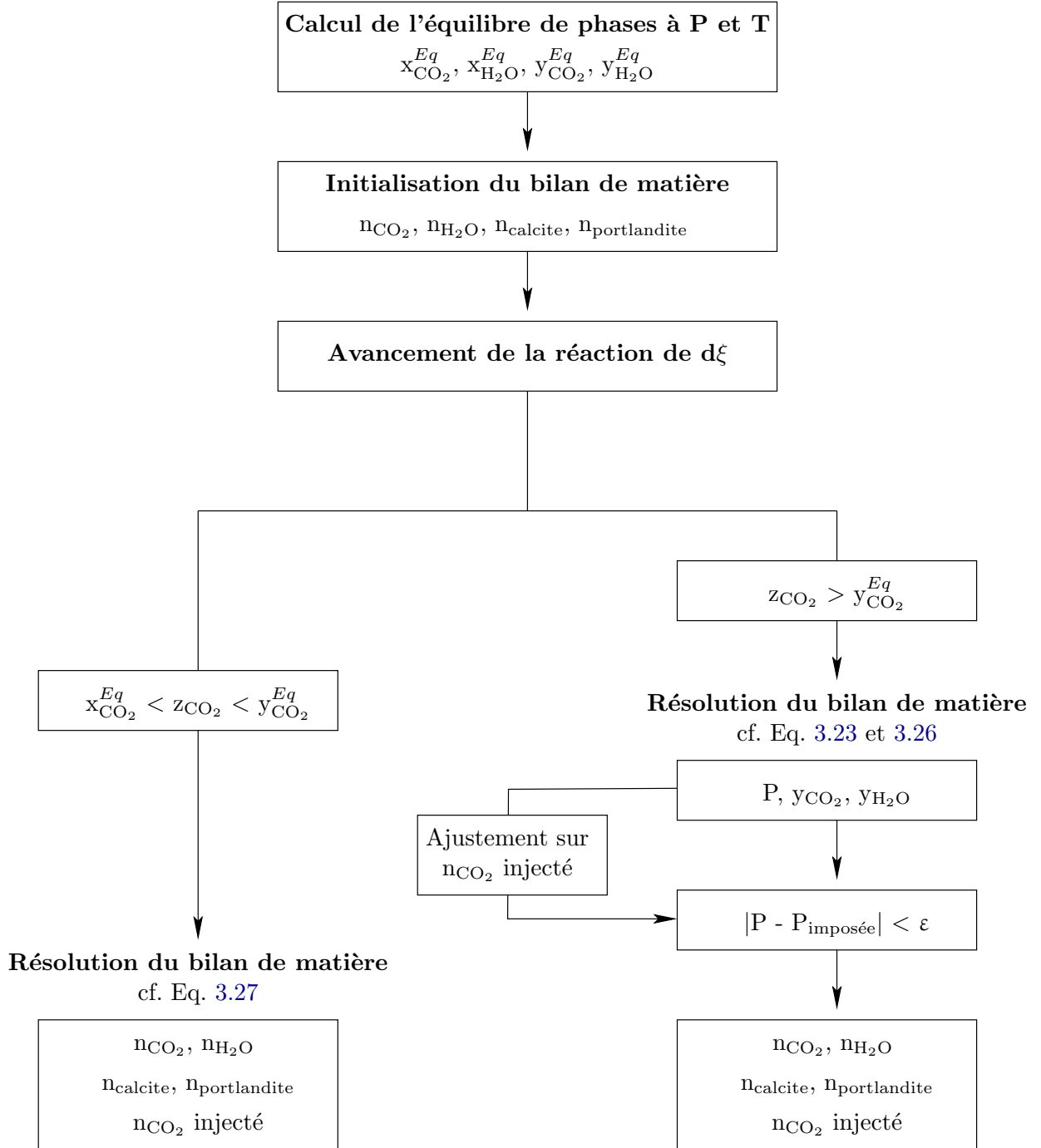


FIG. 3.13 – Algorithme de calcul du bilan de matière au cours d'un pas de temps de la réaction. x_i, y_i, z_i désignent les fractions molaires liquide, vapeur et totale du composé i .