

# Modélisation

## Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Équilibre chimique</b> . . . . .	<b>113</b>
5.1.1	Définition de l'équilibre chimique . . . . .	114
5.1.2	Composantes de base et composantes dérivées . . . . .	114
5.1.3	Écriture des lois d'action et de conservation de la masse . . . . .	116
5.1.4	Calcul de la spéciation à l'équilibre . . . . .	119
<b>5.2</b>	<b>Cinétique chimique</b> . . . . .	<b>120</b>
5.2.1	Calcul de l'évolution cinétique . . . . .	120
5.2.2	Évolution de la surface réactive . . . . .	121
<b>5.3</b>	<b>Modélisation des expériences</b> . . . . .	<b>125</b>
5.3.1	Modélisation de l'expérience P <sub>1</sub> . . . . .	126
5.3.2	Modélisation de l'expérience P <sub>2</sub> . . . . .	127
5.3.3	Modélisation de l'expérience P <sub>3</sub> . . . . .	128

---

LA DERNIÈRE partie de ce mémoire est consacrée à la modélisation des expériences de carbonatation de la portlandite. Le code de spéciation géochimique CHESS (van der Lee et De Windt, 2002) avait été identifié dans un premier temps pour répondre à cet objectif, mais il s'est rapidement avéré qu'il n'était pas adapté au système réactionnel que nous avons étudié. Les phénomènes inhérents à la réactivité du mélange CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aux conditions de pression, de température et de teneur en eau des expériences de carbonatation nous ont ainsi amené à écrire un code spécifique.

Nous allons détailler les deux principaux axes qui ont été développés. Le premier se rapporte à la résolution de la spéciation chimique pour des systèmes pauvres en eau. Le second concerne l'évolution des surfaces réactives qui dépend pour partie de l'état de phase du fluide réactionnel (cf. Chap. 4).

Les concepts et les résultats exposés dans cette partie ont un caractère exploratoire et sont proposés à titre de pistes de recherche et de réflexion sur la modélisation de système pauvre en eau. Les conclusions qui en découlent seront intégrées par la suite dans le code de spéciation CHESS.

## 5.1 Équilibre chimique

Le volume extrêmement restreint (voire nul) de la phase aqueuse au cours des expériences de carbonatation, ainsi que sa forte variabilité, nous a conduit à proposer une méthode de résolution de la spéciation à l'équilibre qui exclut du formalisme la notion de concentration d'espèces en solution.

Définir un système chimique en fonction des concentrations pose en effet un problème numérique lorsque le volume d'eau tend vers 0. Les concentrations tendent alors vers l'infini et ce comportement rend instable la méthode de résolution par itération de type

Newton-Raphson. Nous avons donc choisi d'exprimer les lois macroscopiques décrivant la spéciation du système (loi d'action de masse et conservation de la matière) en fonction de la *masse* des espèces plutôt que de leur *concentration*.

### 5.1.1 Définition de l'équilibre chimique

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'équilibre d'un système est atteint lorsque la variation de l'énergie libre de Gibbs est nulle. En condition isotherme et isobare, l'équilibre est décrit par la relation de Gibbs-Duheim :

$$dg = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$\mu_i$  et  $n_i$  désignent le potentiel chimique et le nombre de moles du constituant  $i$ .

Nous avons également établi précédemment que le potentiel chimique était défini par :

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

avec  $f_i$  la fugacité du composé  $i$ . D'où la relation généralement utilisée pour décrire l'équilibre d'une réaction chimique :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i \alpha_i \ln a_i$$

soit

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\alpha_i} \quad (5.1)$$

où  $\Delta G^\circ$  désigne l'enthalpie libre standard,  $\alpha_i$ , le coefficient stoechiométrique affectant l'espèce  $i$  et  $a_i$  l'activité du composé  $i$ . Celle-ci est définie comme le rapport des fugacités du composé  $i$  en mélange et en corps pur :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

Ainsi, d'après l'équation 5.1, l'équilibre chimique (défini par  $\Delta G = 0$ ) est établi lorsque :

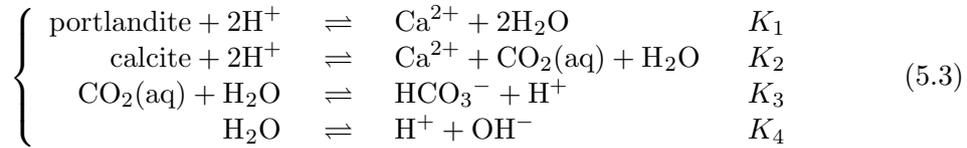
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \prod_i a_i^{\alpha_i} = -RT \ln K \quad (5.2)$$

où  $K$  est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction considérée.

### 5.1.2 Composantes de base et composantes dérivées

Un système chimique peut être vu comme l'interaction de  $N$  espèces chimiques  $S_k$  suivant  $N_e$  réactions indépendantes. Ces réactions font intervenir  $N$  coefficients stoechiométriques algébriques  $\alpha_{kj}$  et  $N_e$  constantes d'équilibres thermodynamiques  $K_j$  (avec  $k \in \{1, N\}$  et  $j \in \{1, N_e\}$ ). La réduction du nombre d'inconnues suivant ce système de base de composantes est appelée « méthode de composantes de base ».

La carbonatation de la portlandite en présence de  $\text{CO}_2$  peut ainsi être définie au moyen de quatre équilibres indépendants mettant en jeu huit espèces chimiques :



Est appelée base de composantes, le plus petit ensemble d'espèces à partir duquel peuvent être construites toutes les espèces chimiques du système. La dimension  $N_b$  de cet ensemble dépend du nombre total d'espèces et du nombre d'équilibres indépendants :

$$N_b = N - N_e$$

Dans notre cas, la base, notée  $B$ , est donc un vecteur de dimension 4. Les espèces retenues pour la composer sont les suivantes :

$$B = \{\text{H}_2\text{O} ; \text{H}^+ ; \text{portlandite} ; \text{calcite}\}$$

Les autres espèces chimiques du système sont alors formées par combinaison linéaire entre les différents éléments de la base et sont appelées espèces dérivées. Elle forment le vecteur  $D$  défini comme suit :

$$D = \{\text{OH}^- ; \text{Ca}^{2+} ; \text{CO}_2(\text{aq}) ; \text{HCO}_3^-\}$$

Les coefficients des combinaisons linéaires pour la décomposition choisie, sont détaillés dans le tableau 5.1. Le choix des composantes de base est arbitraire : il suffit de sélectionner une famille libre et génératrice d'espèces. Il est alors possible de passer d'une base de composantes à l'autre en effectuant un changement de base. Certaines combinaisons cependant se révèlent plus astucieuses : faire entrer les minéraux du système (dont l'activité est égale à 1) dans la base de composantes, par exemple, simplifie la formulation de la loi d'action de masse.

TAB. 5.1 – Décomposition du système chimique étudié en composantes de base. La première ligne contient les quatre espèces choisies pour composer la base. La première colonne contient toutes les espèces du système.

	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>	portlandite	calcite
H <sub>2</sub> O	1	0	0	0
H <sup>+</sup>	0	1	0	0
portlandite	0	0	1	0
calcite	0	0	0	1
OH <sup>-</sup>	1	-1	0	0
Ca <sup>2+</sup>	-2	2	1	0
CO <sub>2</sub> (aq)	1	0	-1	1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	-1	-1	1

**Remarque** Il a été vérifié à l'aide de CHESSE que les espèces choisies pour représenter notre système étaient bien les espèces majoritaires dans les conditions de notre expérience. Il a donc été possible de négliger en particulier la présence de :  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaOH}^+$ .

### 5.1.3 Écriture des lois d'action et de conservation de la masse

La spéciation d'un système chimique à l'équilibre en milieu fermé est régi par deux types de lois : la loi d'action de masse qui énonce que le produit d'activité de chaque réaction indépendante est constant pour une température donnée et la loi de conservation de la masse qui établit que la quantité de matière au cours des réactions ne varie pas.

#### La loi d'action de masse

La loi d'action de masse découle directement de la définition de l'équilibre chimique : le produit d'activité de la réaction est alors une constante (cf. Eq. 5.2). La proportion de chaque espèce à l'équilibre est décrite par autant d'équations qu'il y a de réactions indépendantes ( $N_e$ ).

Appliquée aux équilibres décrivant la réaction de carbonatation de la portlandite (cf. Eq. 5.3), la loi d'action de masse se traduit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{portlandite}} a_{\text{H}^+}^2} \\ K_2 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{a_{\text{calcite}} a_{\text{H}^+}^2} \\ K_3 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})} a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_4 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \end{array} \right.$$

La décomposition en composantes de bases et espèces dérivées permet alors d'exprimer l'activité de chaque espèce dérivée en fonction des activités des espèces de base. La résolution de l'équilibre chimique nécessite donc uniquement la détermination des

activités des composantes de base :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{\text{OH}^-} = K_4 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}} \\ a_{\text{Ca}^{2+}} = K_1 \frac{a_{\text{portlandite}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ a_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \frac{K_2}{K_1} \frac{a_{\text{calcite}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{portlandite}}} \\ a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_2 K_3}{K_1} \frac{a_{\text{calcite}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{portlandite}}} \end{array} \right.$$

La généralisation de loi d'action de masse à un système chimique quelconque se formule classiquement de la manière suivante :

$$\forall j \in \{1, N_e\}, \quad a_{D_j} = K_j \prod_{i=1}^{N_b} (a_{B_i})^{\alpha_{ij}} \quad (5.4)$$

avec  $a_{B_i}$ , l'activité de l'espèce de base  $i$ ,  $a_{D_j}$ , l'activité de l'espèce dérivée  $j$  et  $\alpha_{ij}$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce de base  $i$  choisi de telle sorte que les coefficients stoechiométriques des espèces dérivées soient égaux à 1.

Comme nous souhaitons résoudre la spéciation en masses et non en concentrations, il est nécessaire de convertir le système d'équations 5.4 afin d'exprimer les activités en fonction de la quantité de matière.

**Lien entre activité et concentration** La notion d'activité est à relier à celle de l'idéalité du mélange d'une solution. Une solution idéale peut être considérée comme un mélange dans lequel les interactions moléculaires seraient nulles. Elle vérifie alors, comme l'a exposé Lewis en 1923 :

$$f_i^{id} = f_i^{\circ} x_i$$

où  $f_i^{id}$  désigne la fugacité du composé  $i$  dans le mélange et  $x_i$ , sa fraction molaire. L'exposant  $^{id}$  renvoie à l'idéalité du mélange et l'exposant  $^{\circ}$  désigne le corps pur. Dans ce cas, l'activité vaut :

$$a_i = \frac{f_i^{id}}{f_i^{\circ}} = x_i$$

Pour un mélange réel, les interactions entre les particules ne sont pas négligeables. Elles sont prises en compte par l'introduction du coefficient d'activité qui décrit l'écart à l'idéalité<sup>1</sup>.

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}}$$

<sup>1</sup>De la même manière que le coefficient de fugacité représente l'écart de comportement en pression entre un gaz parfait et un gaz réel (cf. Chap. 3).

## 5.1 Équilibre chimique

---

avec  $\gamma_i$ , le coefficient d'activité du composé  $i$ . L'activité est alors égale à :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

En solution, l'activité d'une espèce  $i$  s'exprime généralement en fonction de sa concentration  $c_i$  :

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Cette relation permet d'exprimer la loi d'action de masse en fonction des concentrations, ce qui donne d'après l'équation 5.4 :

$$\forall j \in \{1, N_e\}, \quad c_{D_j} = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{i=1}^{N_b} \gamma_i c_{B_i}^{\alpha_{ij}} \quad (5.5)$$

où  $c_{D_j}$  représente la concentration de l'espèce dérivée  $j$  et  $c_{B_i}$ , la concentration de l'espèce de base  $i$ .

**Lien entre concentration et masse** Si la quantité d'eau du système est connue, il est possible de convertir les concentrations des espèces en masse au moyen de la relation suivante :

$$\forall k \in \{1, N\}, \quad c_k = \frac{n_k}{n_w \nu_w}$$

où  $n_k$  désigne la masse de l'espèce  $k$  (en mol),  $n_w$ , la masse d'eau (en mol) et  $\nu_w$  le volume molaire de l'eau.

Exprimer la loi d'action de masse en fonction de la quantité de matière revient alors à écrire d'après l'équation 5.5 :

$$\forall j \in \{1, N_e\}, \quad n_{D_j} = \frac{n_w \nu_w}{\gamma_j} K_j \prod_{i=1}^{N_b} \left( \frac{\gamma_i n_{B_i}}{n_w \nu_w} \right)^{\alpha_{ij}} \quad (5.6)$$

où  $n_{B_i}$  désigne la quantité de matière de l'espèce de base  $i$  et  $n_{D_j}$ , la quantité de matière de l'espèce dérivée  $j$ .

Cette dernière relation permet de déterminer la proportion de chaque composant à l'équilibre sans faire intervenir la notion de concentration de l'espèce. Elle nécessite en revanche d'avoir accès à la quantité d'eau ainsi qu'à son volume molaire aux conditions du système. Dans notre cas, la proportion de la phase aqueuse est parfaitement connue au cours de la réaction (cf. Chap. 2). Elle découle d'une part de la conservation de la masse et de l'avancement de la réaction (cf. Eq. 3.19), d'autre part de la répartition de l'eau entre la phase vapeur et la phase liquide, déterminée par l'équilibre de phases. Son volume molaire peut être déterminé par la modélisation des propriétés volumétriques du mélange CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (cf. Chap. 3).

### Loi de conservation de la masse

La loi de conservation de la masse énonce que la quantité de matière du système ne varie pas au cours des réactions chimiques. Le système étant entièrement défini par

les espèces de base, cette loi se traduit par  $N_b$  équations. Pour la carbonatation de la portlandite et suivant la décomposition choisie, ces équations sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- - 2\text{Ca}^{2+} + \text{CO}(\text{aq})_2 + 2\text{HCO}_3^- \\ T_{\text{H}^+} = \text{H}^+ - \text{OH}^- + 2\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^- \\ T_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \text{portlandite} + \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_2(\text{aq}) - \text{HCO}_3^- \\ T_{\text{CaCO}_3} = \text{calcite} + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- \end{array} \right. \quad (5.7)$$

où  $T_i$  désigne la quantité de matière totale de l'espèce de base  $i$ .

Remarquons que les équations de conservation de la matière du système 5.7 sont exprimées en masse et sont donc homogènes avec celles décrivant la loi d'action de masse (cf. Eq. 5.2.1).

Pour un système chimique quelconque, la loi de conservation de la masse se généralise sous la forme :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad T_i = n_{B_i} + \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} n_{D_j} \quad (5.8)$$

où  $n_{B_i}$  désigne la quantité de matière de l'espèce de base  $i$  et  $n_{D_j}$ , la quantité de matière de l'espèce dérivée  $j$ .

#### 5.1.4 Calcul de la spéciation à l'équilibre

Nous avons vu qu'un système chimique à l'équilibre pouvait être entièrement décrit par  $N_e$  lois d'action de masses et par les  $N_b$  équations de conservation de la matière. Calculer la spéciation à l'équilibre revient donc à résoudre le système constitué des équations 5.2.1 et 5.8.

Ce système peut être mis sous la forme  $F(B) = 0$ , avec  $F$ , la fonction matricielle définie par :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad F_i(B) = T_i - n_{B_i} - \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} n_{D_j(B)} \quad (5.9)$$

et  $B$ , le vecteur des masses des espèces de base. Un tel système d'équations non linéaires peut se résoudre par la méthode de Newton-Raphson que nous avons présentée au chapitre 3. Il est plus commode de l'écrire sous forme matricielle :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad F(B) = T - C - A \cdot D(B)$$

avec  $T$ , le vecteur des quantités de matières totales,  $A$ , la matrice des coefficients stoechiométriques et  $D$  le vecteur des espèces dérivées, lui-même fonction du vecteur des composantes de base (cf. Eq. 5.2.1). La résolution par la méthode de Newton-Raphson tend alors à faire converger par itérations vers la relation :

$$B_{n+1} = B_n - J^{-1}(B_n) \cdot F(B_n)$$

où  $J(B)$  désigne la Jacobienne de  $F$  qui est la matrice carrée inversible de dimension  $N_b$  formée par les dérivées partielles des fonctions  $F_m$  par rapport aux variables  $B_n$  :

$$\forall m \in \{1, N_b\}, \forall n \in \{1, N_b\}, \quad J_{m,n}(B) = \frac{\delta F_m}{\delta C_n}(B)$$

## 5.2 Cinétique chimique

Nous avons jusqu'à présent considéré le système chimique comme étant à l'équilibre. La modélisation de l'évolution de la spéciation d'un système au cours du temps nécessite de tenir compte de la cinétique des réactions.

### 5.2.1 Calcul de l'évolution cinétique

Associions dans un premier temps, une cinétique  $r$  à chacune des réactions du système. L'évolution de la masse des espèces suit alors :

$$\forall k \in \{1, N\}, \quad \frac{dn_k}{dt} = \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{kj} \frac{d\xi_j}{dt} = \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{kj} r_j$$

Dans la pratique, certaines réactions peuvent être considérées comme beaucoup plus rapides que d'autres et être assimilées à des équilibres à chaque instant (Parmentier, 2006). C'est le cas des réactions élémentaires réversibles : dissociation de l'eau et de l'acide carbonique, par exemple, dans notre système. Seules les réactions plus lentes de la dissolution de la portlandite ou de la précipitation de la calcite participent véritablement à l'évolution cinétique de la spéciation.

Les espèces du système chimique peuvent alors être décomposées en trois familles :  $N_c$  espèces soumises à une cinétique,  $N_b$  composantes de base et  $N_e$  composantes dérivées.

La loi de conservation de la masse s'écrit alors :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad \frac{dn_{B_i}}{dt} - \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} \frac{dn_{D_j}}{dt} = \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} r_j$$

La loi d'action de masse ne fait intervenir que les espèces participant à l'équilibre, elle s'écrit comme précédemment :

$$\forall j \in \{1, N_e\}, \quad n_{D_j} = \frac{n_w \nu_w}{\gamma_j} K_j \prod_{i=1}^{N_b} \left( \frac{\gamma_i n_{B_i}}{n_w \nu_w} \right)^{\alpha_{ij}}$$

D'où le système d'équations différentielles à résoudre pour déterminer l'évolution de la spéciation du système au cours du temps :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad \frac{dn_{B_i}}{dt} - \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} \frac{dn_{D_j(B)}}{dt} = \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} r_{j(B)} \quad (5.10)$$

Pour chaque pas de temps, le système 5.10 est résolu en deux étapes. L'évolution cinétique de la quantité de matière totale est calculée par :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad \frac{dT_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} r_{j(B)} \quad (5.11)$$

La masse de toutes les espèces du système est alors déterminée à l'équilibre par la résolution du système :

$$\forall i \in \{1, N_b\}, \quad T_i = n_{B_i} + \sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} n_{D_{j(B)}} \quad (5.12)$$

Le couplage entre ces deux étapes est effectué *via* une méthode séquentielle itérative. À chaque pas de temps, la résolution des équations 5.11 et 5.12 est réitérée jusqu'à convergence des quantités de matière totales  $T_i$ .

### 5.2.2 Évolution de la surface réactive

Nous avons montré au chapitre précédent que la cinétique de carbonatation de la portlandite était contrôlée en grande partie par la décroissance rapide de la surface réactive. Nous avons donc cherché à représenter cette évolution au moyen d'une fonction reliant la surface de la portlandite et l'avancement de la réaction.

Pour alléger les notations, nous supposons dans cette partie que la vitesse de la réaction n'est fonction que du coefficient de vitesse  $k_r$  et de l'évolution de la surface réactive  $S$  :

$$r = k_r S \quad (5.13)$$

Introduisons  $F_s$ , la fraction de surface réactive disponible à chaque instant :

$$F_s = \frac{S}{S_0}$$

où  $S_0$  désigne la surface réactive initiale. L'équation 5.13 s'écrit alors :

$$r = k_r F_s S_0$$

Shih et al. (1999) et Krammer et al. (1997) ont montré que l'évolution de la surface réactive de la portlandite au cours de sa carbonatation en présence de  $\text{CO}_2$  ou de sa sulfatation en présence de  $\text{SO}_2$  pouvait être modélisée par une loi puissance :

$$\frac{dF_s}{dt} = -k_s r F_s^{n-1} = -k_s k_r F_s^n \quad (5.14)$$

où  $k_s$  est une constante pondérant le coefficient de vitesse de la réaction. Le produit  $k_r k_s$  homogène à des  $s^{-1}$  peut être vu comme un coefficient de vitesse de l'évolution de la loi de surface.

Ce type de loi est également couramment utilisé pour représenter la passivation par oxydation des surfaces métalliques (Evans, 1981). Comme nous allons le montrer, elles permettent en effet de représenter une décroissance rapide et complète de la surface et de simuler ce faisant un blocage par passivation.

Examinons donc le comportement de la loi de surface donnée par l'équation 5.14 et montrons quelle est l'influence de ses différents paramètres ( $k_r$ ,  $k_s$ ,  $n$ ) sur l'avancement de la réaction.

### Relation entre avancement et loi de surface

La loi d'évolution de la surface est obtenue en intégrant l'équation 5.14 :

$$\begin{cases} S(t) = S_0 \exp(-k_r k_s t) & \text{pour } n = 1 \\ S(t) = S_0 [1 - (1 - n)k_r k_s t]^{\frac{1}{1-n}} & \text{pour } n \neq 1 \end{cases} \quad (5.15)$$

La combinaison des équations 5.13 et 5.15 permet alors d'intégrer la variation de la surface réactive dans la loi de vitesse de la réaction

$$\begin{cases} r(t) = k_r S_0 \exp(-k_r k_s t) & \text{pour } n = 1 \\ r(t) = k_r S_0 [1 - (1 - n)k_r k_s t]^{\frac{1}{1-n}} & \text{pour } n \neq 1 \end{cases} \quad (5.16)$$

Ce qui fournit par intégration la relation entre avancement de la réaction et temps :

$$\begin{cases} \xi(t) = \frac{S_0}{k_s} [1 - \exp(-k_r k_s t)] & \text{pour } n = 1 \\ \xi(t) = \frac{S_0}{k_s} \ln(1 + k_r k_s t) & \text{pour } n = 2 \\ \xi(t) = \frac{S_0}{k_s(2-n)} \left[ 1 - \left( 1 - (1-n)k_r k_s t \right)^{\frac{2-n}{1-n}} \right] & \text{pour } n \neq 1, 2 \end{cases} \quad (5.17)$$

### Influence des paramètres de la loi de surface sur l'avancement

La figure 5.1 représente l'avancement de la réaction pour  $n = 1$ ,  $n = 1.5$  et  $n = 2$  avec le même couple  $k_r$ - $k_s$ .

**Pour les cas  $n = 1$  et  $n$  compris entre 1 et 2**, les courbes d'avancement admettent à l'infini une asymptote horizontale d'équation :

$$\xi(t) = \frac{S_0}{k_s(2-n)} \quad \text{pour } n \neq 2$$

Ce comportement est intéressant car il permet de représenter l'arrêt de la réaction lorsque la surface réactive devient nulle : la hauteur du plateau de l'avancement est alors déterminée par la valeur de  $k_s$  ou du couple  $k_s$ - $n$ . Cette évolution correspond à la physique du phénomène que nous cherchons à modéliser. Nous avons vu en effet au chapitre précédent, que dans toutes les expériences, la surface réactive de la portlandite tend vers 0, soit par passivation, soit par consommation complète de la portlandite.

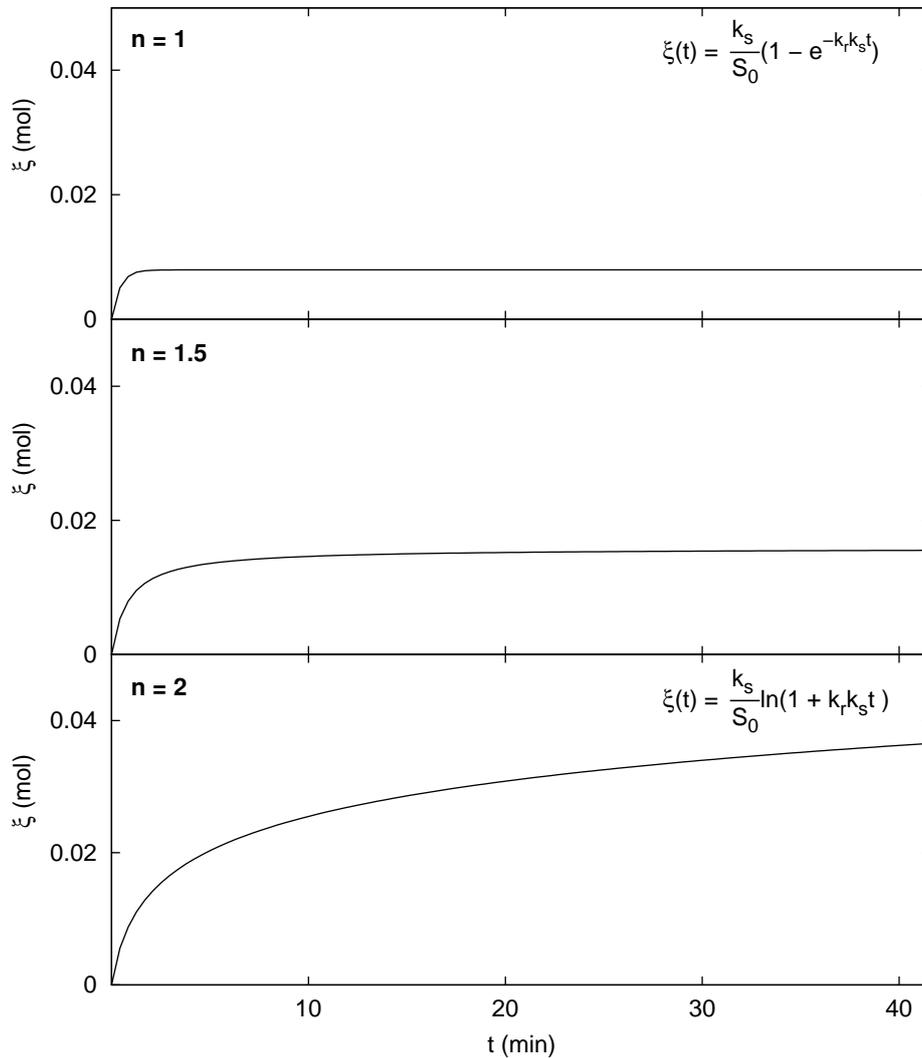


FIG. 5.1 – Représentation de l’avancement de la réaction (cf. Eq. 5.17) pour  $n = 1$ ,  $n = 1.5$  et  $n = 2$ . Pour les trois courbes d’avancement, le coefficient de vitesse de la réaction  $k_r$  est fixé à  $1.10^{-5}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, le coefficient de vitesse d’évolution de la surface  $k_s$  vaut  $4.10^{-3}$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> et la surface initiale  $S_0$ , 31 m<sup>2</sup>.

Remarquons toutefois que pour un même couple  $k_r$ - $k_s$ , l’amortissement qui mène au plateau de la courbe d’avancement est beaucoup plus brutal dans le cas  $n = 1$  que pour  $n$  compris entre 1 et 2. Cette différence de comportement est plus facile à appréhender en représentant la variation de la surface réactive en fonction de l’avancement de la réaction. Cette relation s’obtient par combinaison des équations 5.15 et 5.17 :

$$\begin{cases} S(\xi) = S_0 - k_s \xi & \text{pour } n = 1 \\ S(\xi) = S_0 \left[ 1 - \frac{k_s \xi}{2S_0} \right]^2 & \text{pour } n \neq 1, 2 \end{cases} \quad (5.18)$$

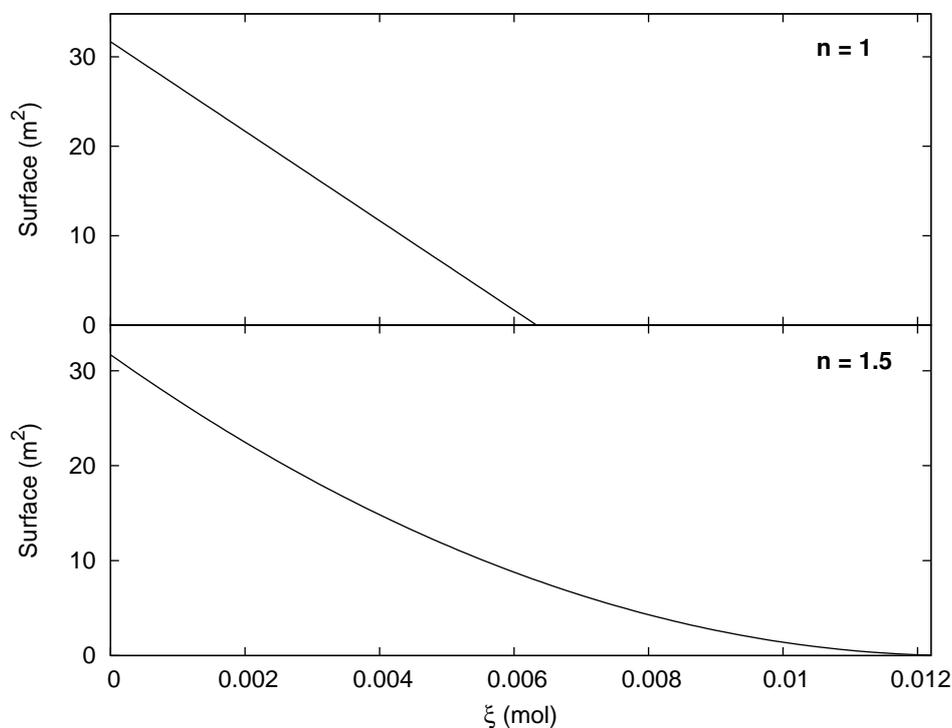


FIG. 5.2 – Représentation de la variation de la surface en fonction de l’avancement de la réaction pour  $n = 1$  et  $n = 1.5$  (cf. Eq. 5.18). Comme dans la figure 5.1, le coefficient de vitesse d’évolution de la surface vaut  $4.10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et la surface initiale  $S_0$ ,  $31 \text{ m}^2$ .

Les fonctions du système 5.18 sont tracées dans la figure 5.2 avec la même valeur de  $k_s$  et  $S_0$  que pour la figure 5.1. Pour  $n = 1$ , la surface décroît linéairement avec l’avancement tandis que pour  $n = 1.5$  elle s’amortit en  $(1 - \xi)^2$ . Le couple de paramètres  $k_s$  et  $n$  permet ainsi de représenter la rapidité et la raideur avec lesquelles l’avancement évolue vers son asymptote.  $k_s$  décrit la pente à l’origine de la courbe d’évolution de la surface :

$$\left. \frac{dS}{d\xi} \right|_0 = -k_s \quad \text{pour } n \neq 2$$

tandis que  $n$  intervient dans le comportement de la décroissance et notamment sur la durée de « consommation » complète de la surface. Celle-ci est réduite à 0 pour un avancement égal à :

$$\xi = \frac{S_0}{k_s(2 - n)} \quad \text{pour } n \neq 2$$

**Pour le cas  $n = 2$** , l’avancement de la réaction n’admet pas d’asymptote et croît suivant une loi logarithmique vers l’infini ou plus physiquement vers l’épuisement complet du réactif (cf. Eq. 5.17). Cette loi ne sera pas utilisée par la suite en raison de ce

comportement qui ne permet pas de représenter l'arrêt de la réaction par passivation de la surface.

### 5.3 Modélisation des expériences de carbonatation de la portlandite

Nous livrons dans cette partie le résultat des modélisations de l'avancement de la carbonatation de la portlandite au cours des expériences P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> à l'aide du modèle que nous venons de présenter.

Les constantes d'équilibre des  $N_e$  réactions indépendantes présentées dans le système d'équations 5.3 proviennent de la base de données du CTDP (van der Lee et Lomenech, 2004).

Pour l'ensemble des expériences, le comportement cinétique est associé à la dissolution de la portlandite. En présence d'eau liquide (expérience P<sub>1</sub> et P<sub>3</sub> après démixtion de la solution), la calcite est considérée comme étant à l'équilibre avec la solution. La loi cinétique est alors exprimée par :

$$r_{\text{portlandite}} = -k_r S (1 - \Omega_{\text{portlandite}})$$

En pratique, la spéciation de la solution n'influe pratiquement pas sur l'évolution cinétique de ce système car la constante thermodynamique de la réaction de dissolution de la portlandite est très élevée ( $K_{\text{portlandite}} \approx 10^{-14}$  à 200°C). Nous avons tout de même intégré la dépendance de la cinétique à la spéciation afin de tester la capacité de notre modèle à traiter, pour de très faibles teneurs en eau, le cas général de l'évolution cinétique d'un système géochimique, c'est-à-dire sa capacité à résoudre le système d'équations algèbro-différentielles présentées en 5.10.

En présence d'un fluide réactionnel entièrement vapeur, la spéciation du système n'est pas prise en compte et la cinétique de précipitation de la calcite est égale en valeur absolue à celle de dissolution de la portlandite.

$$r_{\text{portlandite}} = -k_r S$$

#### Détermination des paramètres cinétiques

La loi établie pour représenter l'avancement de la carbonatation de la portlandite comporte quatre paramètres (cf. Eq. 5.16) : la surface réactive initiale  $S_0$ , le coefficient de vitesse de la réaction de carbonatation  $k_r$  et les deux paramètres de la loi cinétique  $n$  et  $k_s$  (cf. Eq. 5.14).

- La surface initiale de la portlandite est une donnée expérimentale. Elle a été mesurée par BET sur de la portlandite fraîche au cours de l'étude : elle vaut  $14.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Le coefficient de vitesse de la réaction de carbonatation de la portlandite  $k_r$  provient des mesures expérimentales présentées au chapitre 4 (cf. Tab. 4.2)

Nous avons choisi le coefficient de vitesse mesuré *via* le suivi de la consommation de CO<sub>2</sub>. Nous avons montré dans le chapitre précédent que celui obtenu par la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide était vraisemblablement sous-estimé. Ce paramètre représente la pente à l'origine de la courbe d'avancement : le système d'équation 5.16 permet en effet de vérifier que quels que soient les paramètres  $n$  et  $k_s$  choisis, la vitesse à l'origine vaut :

$$r(0) = k_r S_0$$

Comme  $S_0$ , le coefficient de vitesse  $k_r$  sera donc indépendant des paramètres d'ajustement lors de la modélisation.

Reste le couple  $k_s$ - $n$  qui, comme nous l'avons vu, décrit l'évolution de la surface réactive. Il est possible d'associer à  $k_s$  une signification physique : c'est la pente à l'origine de la loi de variation de surface en fonction de l'avancement, autrement dit, la vitesse à laquelle la surface de la portlandite décroît initialement. Le sens physique du paramètre  $n$  est plus difficile à appréhender : il représente l'amortissement de la vitesse de disparition de la surface réactive. Ces deux paramètres seront déterminés par ajustement sur les courbes d'avancement expérimentales.

### 5.3.1 Modélisation de l'expérience P<sub>1</sub>

La figure 5.3 présente le résultat de la modélisation de l'expérience P<sub>1</sub> à 200°C.

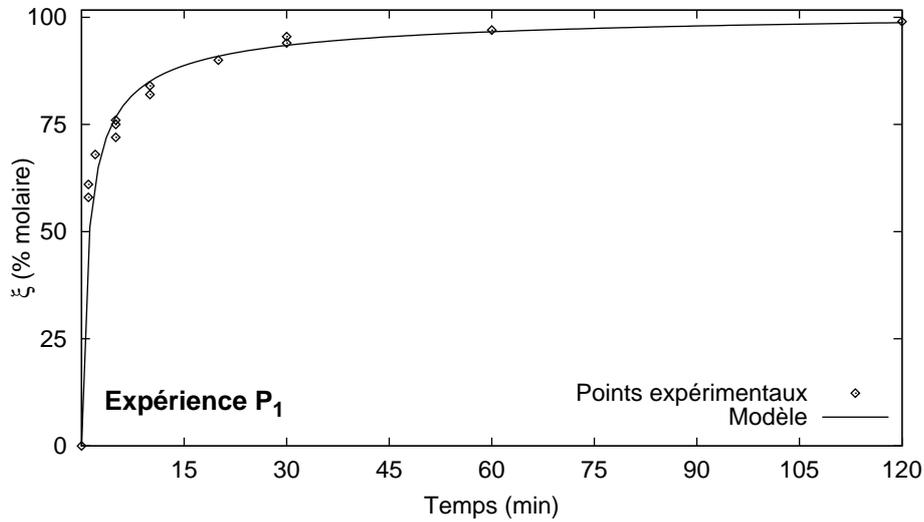


FIG. 5.3 – Modélisation de l'expérience P<sub>1</sub> à 200°C.

La surface initiale  $S_0$  développée par les 2.2 g de portlandite présente dans la cellule (cf. Tab 2.3) vaut 31.68 m<sup>2</sup>. La valeur de la vitesse initiale de la réaction  $k_r$  a été mesurée à  $17.3 \times 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (cf. Tab 4.2). Le résultat de l'ajustement des paramètres  $k_s$  et  $n$  de la loi cinétique est détaillé dans le tableau 5.2.

TAB. 5.2 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P<sub>1</sub> à 200°C. Seuls  $k_s$  et  $n$  sont ajustés dans le modèle.

$S_0$ m <sup>2</sup>	$k_r$ mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$k_s$ m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$n$
31.68	$17.3 \times 10^{-10}$	$2.74 \times 10^3$	1.63

L'ajustement du couple  $k_s$ - $n$  permet de représenter correctement l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite pour l'expérience P<sub>1</sub> en présence d'eau liquide. La valeur élevée de  $k_r$  traduit la rapidité avec laquelle la surface décroît au cours des premiers instants de la réaction pendant lesquels la partie fine de la portlandite (qui développe l'essentiel de la surface) est consommée. Le paramètre  $n$  différent de 1 permet de représenter l'amortissement *progressif* de l'avancement jusqu'à la consommation complète de la portlandite. Un paramètre  $n$  élevé dénote un faible pouvoir passivant de la calcite.

### 5.3.2 Modélisation de l'expérience P<sub>2</sub>

Le résultat de la modélisation de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P<sub>2</sub> est représenté dans la figure 5.4. Le tableau 5.3 détaille les valeurs des paramètres de la loi cinétique. Comme pour P<sub>1</sub>, la surface initiale  $S_0$  ainsi que le coefficient de vitesse de la réaction sont des données issues de l'expérience.

L'ajustement des paramètres  $k_s$  et  $n$  permet de représenter correctement l'arrêt

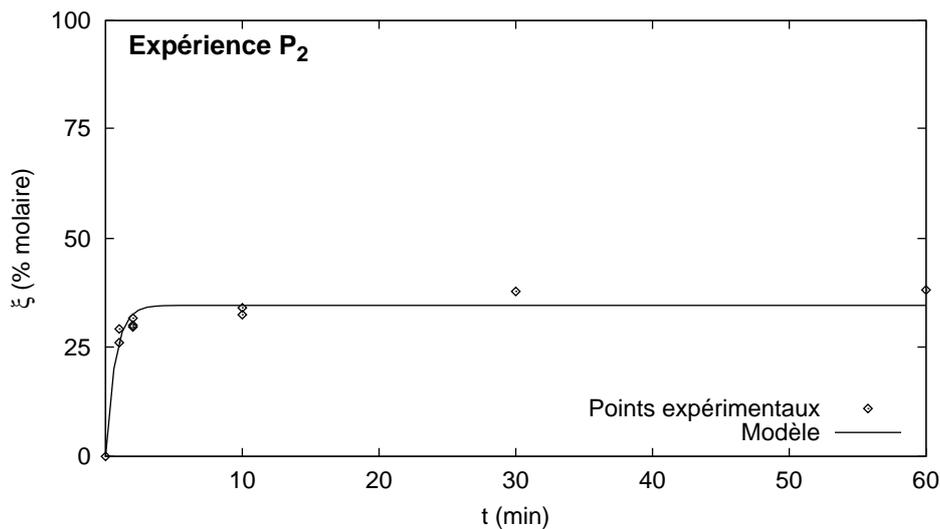


FIG. 5.4 – Modélisation de l'expérience P<sub>2</sub> à 200°C.

de l'avancement aux alentours de 40% de taux de carbonatation observé au cours de l'expérience P<sub>2</sub>. Cet arrêt, caractéristique des expériences en présence d'un fluide réactionnel CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O vapeur, est dû, rappelons-le, à la passivation de la surface réactive par le dépôt d'une couche de calcite homogène (cf. Chap 4). La valeur du plateau est bien rendue, ainsi que le temps nécessaire pour bloquer la réaction. La valeur de  $k_s$  est du même ordre de grandeur que pour l'expérience P<sub>1</sub>, et décrit la rapidité avec laquelle la surface réactive décroît au cours de la première minute de la réaction. Nous avons fixé le paramètre  $n$  à 1 pour représenter le blocage abrupt de l'avancement.

TAB. 5.3 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P<sub>2</sub> à 200°C. Seul  $k_s$  est ajusté dans le modèle.

$S_0$ m <sup>2</sup>	$k_r$ mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$k_s$ m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$n$
7.15	$7.9 \times 10^{-10}$	$3.03 \times 10^3$	1

### 5.3.3 Modélisation de l'expérience P<sub>3</sub>

Nous avons cherché à rendre pour l'expérience P<sub>3</sub> à 200°C, l'allure particulière de l'avancement liée à la variation de l'état de phase de l'eau dans le fluide réactionnel. Les premiers instants de la réaction se déroulent en phase vapeur et une amorce de couche de passivation se met en place, puis l'apparition d'eau liquide entraîne la reprise du dépôt de calcite et la carbonatation de la portlandite reprend progressivement (cf. Chap. 4).

Notre démarche de modélisation a consisté à considérer séparément deux étapes de réaction : carbonatation en phase vapeur jusqu'à la fin du plateau transitoire (à 5 minutes) puis réaction en présence d'une phase liquide riche en eau. Nous avons repris les lois de vitesse ajustées sur l'avancement des expériences P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> qui décrivent séparément les deux modes de réactivité. Nous avons alors tenté de représenter l'expérience P<sub>3</sub> en appliquant sur les 5 premières minutes la loi cinétique ajustée sur l'expérience P<sub>2</sub> (carbonatation en domaine vapeur), puis pour le reste de l'expérience, la loi ajustée sur les données de P<sub>3</sub> (carbonation en présence d'eau liquide).

Comme précédemment les valeurs du coefficient de vitesse et de la surface initiale sont issues de notre étude. Cependant, il a fallu faire des hypothèses quant aux conditions initiales de la seconde partie de la réaction, celle en présence d'une phase liquide riche en eau. Le coefficient de vitesse a été considéré égal à celui déterminé pour l'expérience P<sub>1</sub> à 200°C. Comme nous n'avons pas de données décrivant la surface de portlandite disponible à 5 minutes de réaction, nous avons également raffiné ce paramètre. Toutefois, nous avons cherché à estimer cette surface afin de tester la cohérence de l'ajustement. En considérant que toute la partie fine de la portlandite est consommée et que les gros grains qui demeurent sont des sphères, la surface restante est donnée par :

$$S = \frac{3m}{\rho r}$$

avec  $m$ , la masse de portlandite restante,  $\rho$ , sa masse volumique et  $r$  le rayon des sphères. À 60% de taux de carbonatation et pour des sphères d'1  $\mu\text{m}$  de rayon, la surface serait de l'ordre de 1  $\text{m}^2$ .

La figure 5.5 présente le résultat de la modélisation. L'ensemble des paramètres cinétiques, pour les deux phases de l'avancement, est donné dans le tableau 5.4.

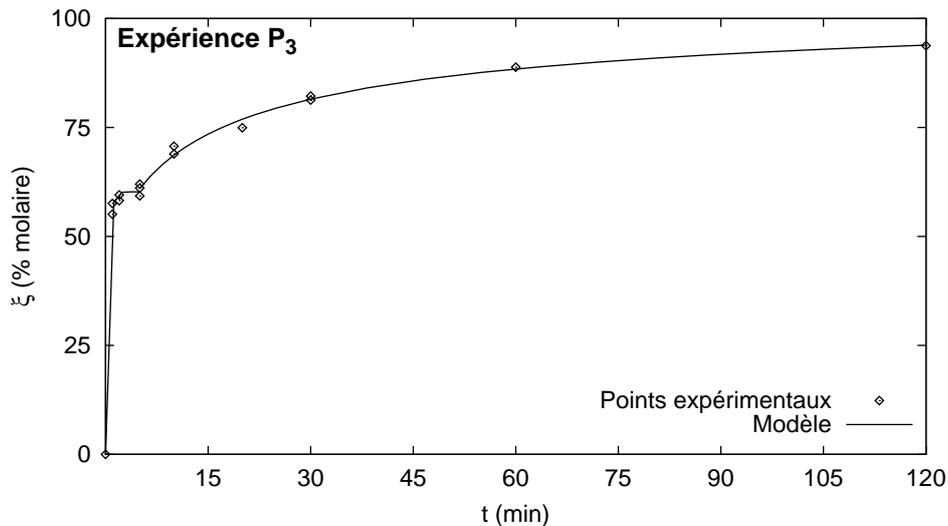


FIG. 5.5 – Modélisation de l'expérience P<sub>3</sub> à 200°C

Le résultat de cette modélisation est très satisfaisant. Pour la partie de l'avancement en phase vapeur, le plateau transitoire à 60% au lieu de 40% pour P<sub>2</sub> est rendu par l'ajustement d'un  $k_s$  de plus faible valeur : la surface est (temporairement) réduite à 0 pour un avancement plus important (cf. Fig. 5.2). La différence de  $k_s$  peut être expliquée par un rapport solide/fluide différent de celui de P<sub>2</sub>. Après 5 minutes de réaction, la loi a été ajustée sur les paramètres initiaux  $S_1$  et  $k_s$  uniquement : la loi d'évolution reste la même que dans P<sub>1</sub> avec la même valeur de  $n$ .

La valeur de  $k_s$  est beaucoup plus faible que dans tous les cas précédents : cela s'explique par le fait que la vitesse initiale de décroissance de la surface des gros grains est bien moins importante que celle de la fraction fine de la portlandite. Quant à la surface initiale, sa valeur, proche de 1  $\text{m}^2$ , est en accord avec l'estimation que nous avons faite.

TAB. 5.4 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P<sub>3</sub> à 200°C.  $k_s$  et  $S_0$  pour P<sub>3</sub> liquide sont ajustés dans le modèle.

	$S_0$ m <sup>2</sup>	$k_r$ mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$k_s$ m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$n$
P <sub>3</sub> vapeur	31.68	14.4×10 <sup>-10</sup>	<b>1.70 × 10<sup>3</sup></b>	1
P <sub>3</sub> liquide	<b>0.69</b>	17.3×10 <sup>-10</sup>	<b>0.12 × 10<sup>3</sup></b>	1.63

## 6 Conclusions générales

### 6.1 Réactivité de la portlandite

L'objectif premier du travail de recherche présenté dans ce mémoire était d'étudier la réactivité de la portlandite en présence de  $\text{CO}_2$  pour des conditions de pression et de température décrivant celles d'un stockage géologique de  $\text{CO}_2$ .

Nous avons développé au cours de nos travaux un protocole expérimental dédié à la mesure de cinétique de réactions minérales à pression et température élevées. Ce protocole repose sur une approche originale consistant à déterminer l'avancement de la réaction au moyen de différentes techniques indépendantes. Trois jeux de paramètres ont été mesurés : le taux de carbonatation par DRX de la fraction solide, la consommation de  $\text{CO}_2$  et la production d'eau au cours de la réaction. Un modèle de représentation des équilibres de phases et de l'évolution des propriétés volumétriques du mélange  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a permis de relier entre eux les différents jeux de données et d'obtenir *in fine* la cinétique de la réaction. Au final, nous proposons un jeu de constantes cinétiques décrivant la carbonatation de la portlandite pour 160 bars à 80, 120 et 200°C.

Par ailleurs, nos expériences ont particulièrement mis en lumière l'importance de l'état de phase du fluide réactionnel sur le mode de réactivité. La présence d'une phase riche en eau liquide permet la carbonatation de la portlandite et la précipitation de calcite bien cristallisée. Au contraire, en phase vapeur uniquement, la carbonatation aboutit rapidement au dépôt d'une couche de calcite mal cristallisée enveloppant l'ensemble des grains de portlandite et entraînant l'arrêt de la réaction par passivation. Nous avons relié cette différence de comportement réactionnel à la constante diélectrique du fluide. Elle est élevée pour la phase riche en eau liquide qui se comporte alors en solvant polaire. La solvatation et le transport des ions possibles dans un tel milieu permet la construction d'édifices cristallins cohérents, c'est-à-dire la cristallisation de calcite rhomboédrique. En revanche, malgré la présence d'eau, le mélange  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  vapeur est associé à une constante diélectrique faible et des propriétés de solvant essentiellement apolaire : la réaction de carbonatation se déroule alors vraisemblablement plus à l'état solide par substitution des groupements  $\text{OH}^-$  par des groupement carbonates qu'au moyen de transferts ioniques. Cette recristallisation contrariée serait à l'origine du manteau mal cristallisé qui enveloppe systématiquement la portlandite en présence de  $\text{CO}_2$  vapeur.

La dernière partie de notre travail a été consacrée à la modélisation géochimique de nos expériences. Nous avons proposé deux pistes de réflexion concernant la prise en compte des phénomènes spécifiques inhérents au système réactionnel de notre étude. Le code que nous avons écrit permet de résoudre la spéciation chimique pour des systèmes très pauvres en eau, voire dépourvus d'eau. Nous y avons également intégré une loi spécifique décrivant l'évolution de la surface réactive de la portlandite au cours de la carbonatation. Cette fonction permet de représenter en particulier l'arrêt de la réaction dû au phénomène de passivation en phase vapeur.

Les concepts développés lors de la mise au point du code pourraient être intégrés

par la suite à un modèle de spéciation géochimique tel que CHESS par exemple. Ceci permettrait d'améliorer la description de systèmes pauvres en eau, mal prise en compte dans les codes géochimiques classiques.

## 6.2 Perspectives

Au-delà de l'intérêt que représente déjà la détermination de la cinétique de la portlandite et la description de sa réactivité, il serait utile d'apporter une dimension applicative à nos travaux. Nous avons naturellement cherché à orienter cette étude vers la thématique de la dégradation des ciments en contexte de stockage géologique de  $\text{CO}_2$ .

En première approche, les propriétés de la portlandite peuvent être considérées comme représentatives de celles des CSH. Silicates de calcium hydratés, phases clés des ciments : elles sont en particulier responsables de l'essentiel de leurs propriétés hydrauliques et de leur tenue mécanique. Les données cinétiques et les lois de comportement de surfaces déterminées au cours de cette étude peuvent servir de base pour représenter la réactivité d'un ciment en présence de  $\text{CO}_2$ . Remarquons toutefois que la portlandite ne pourra pas servir d'analogie aux phases ferreuses et alumineuses qui entrent dans la composition des ciments et pour lesquelles nous n'avons pas d'informations décrivant la réactivité. Ces minéraux sont cependant très minoritaires par rapport aux CSH (de l'ordre de quelques %).

La dégradation des ciments est une des thématiques majeures concernant l'intégrité des sites de séquestration. Les ciments constituent une part importante (casing + scellement) des puits d'injection ou des anciens puits d'exploitation dans le cas d'un stockage dans un champ d'hydrocarbures épuisé. Or ces puits représentent l'un des points faibles principaux du stockage : traversant la couverture, ils deviennent, s'ils sont attaqués, un chemin préférentiel pour les fuites de  $\text{CO}_2$ . Ils sont en outre facilement attaquables (discontinuité physique et géochimique).

Un cas d'étude a été identifié. Il s'agit des travaux de Nicolas Jacquemet, qui a étudié la dégradation de poudre et de baguettes de ciment de fond de puits en présence d'un fluide composé de  $\text{CO}_2$  pur ou d'un mélange  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  (plus de l'eau éventuellement). Des modélisations préliminaires ont été réalisées sur les résultats des expériences (Jacquemet, 2006). Ces simulations ne prenaient en compte que les seules expériences en présence de phase aqueuse importante, faute de données décrivant la réactivité en phase vapeur. L'idée serait de reprendre ces travaux pour les modéliser en utilisant les données cinétiques et les lois de comportement de surface établies dans notre étude. Remarquons que les travaux de Jacquemet (2006) s'accordent particulièrement bien avec notre recherche : les températures sont similaires (120 et 200°C) et le ciment est composé presque exclusivement de CSH, ce qui faciliterait l'analogie avec la portlandite.

Enfin, la connaissance des propriétés géochimiques des réactions de ces réactions ne règlera pas toutes les questions sur la dégradation de ciments (ou d'autres matériaux). En effet, particulièrement dans les milieux poreux, les réactions sont fortement conditionnées par l'apport des réactifs, ce que l'on désigne généralement sous le vocabulaire de *transport réactif*. En outre, les réactions chimiques peuvent avoir une forte incidence sur

les propriétés hydrodynamiques du milieu : les dissolutions et précipitations modifient la porosité, notamment sa structure, ce qui affecte la diffusivité et la perméabilité des milieux. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de la carbonatation des ciments, qui est connue pour mener à des colmatages d'interfaces par reconcentration du calcium et précipitation de croûtes denses de calcite (Badouix et al., 1998; Trotignon et al., 2006).

Le problème est difficile, puisqu'il est aux frontières de la modélisation à l'échelle du pore (quelques dixièmes à centièmes de micromètres) afin de représenter l'évolution de la structure du milieu, et de la modélisation à grande échelle (centimétrique, voire métrique) pour simuler l'évolution du matériau et de ses interfaces. En outre, deux expériences de carbonatation au CO<sub>2</sub> supercritique, dans des conditions de pression et de température similaires, avec des ciments de formules proches, montrent que le comportement couplé géochimie et hydrodynamique dépend fortement des conditions initiales fines du milieu : Brunet et al. (2007) observe la formation d'une croûte dense de calcite à l'interface, qui bloque le transport de réactifs et donc les réactions, alors que Jacquemet (2006) constate une dégradation complète de ses éprouvettes de ciment en quelques jours seulement.

Ainsi, après l'intégration dans les codes de modélisation géochimique d'une chimie plus fine, plus représentative des phénomènes liés à la présence d'une phase vapeur et de sa réactivité, le travail devra être poursuivi par l'intégration de cette phénoménologie dans des codes couplés géochimie et réaction. Cette démarche est naturelle dans le code HYTEC de l'École des Mines de Paris, dans lequel le développement du module de géochimie est largement indépendant du développement global du code : les développements géochimiques sont donc facilement intégrés au code couplé. Le champ d'application ouvert est alors très vaste. Au-delà de l'application aux stockages de CO<sub>2</sub>, il concerne potentiellement tous les milieux poreux pauvres en eau liquide : interfaces eau-gaz-roche dans des sols non-saturés ou corrosion atmosphérique par exemple.