



HAL
open science

Étude expérimentale et numérique d'écoulements réactifs en conditions hydrothermales : mélanges de fluides et précipitation de sels

Gaëtan Lemoine

► **To cite this version:**

Gaëtan Lemoine. Étude expérimentale et numérique d'écoulements réactifs en conditions hydrothermales : mélanges de fluides et précipitation de sels. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0235 . tel-01816987

HAL Id: tel-01816987

<https://theses.hal.science/tel-01816987>

Submitted on 15 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et Produits

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Étude expérimentale et numérique d'écoulements réactifs en conditions hydrothermales : mélanges de fluides et précipitation de sels.

Par

LEMOINE Gaëtan

Ingénieur ENSEIRB-MATMECA

Thèse soutenue publiquement le **11 décembre 2017** devant la **commission d'examen** :

Rapporteurs : E. BADENS, Professeur, M2P2
D. MANGIN, Professeur, LAGEP

Examineurs : C. FRANCES, Directeur de Recherche, LGC
A. LEYBROS, Docteur, CEA Marcoule
H. MUHR, Directeur de recherche, LRGP
H.-A. TURC, Docteur, CEA Marcoule

Invité : Y. SOMMER DE GÉLICOURT, Docteur, ANSYS France

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) du CEA Marcoule, grâce au financement du projet EXOTI dont je remercie les chefs de projet successifs MM. Serrano et Dancausse.

J'adresse tout d'abord de sincères remerciements à Mme Badens et M. Mangin pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer au jury de thèse. Mes remerciements vont également à Mme Francès pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je souhaiterais maintenant remercier mon équipe d'encadrement, qui par ses compétences diverses m'a permis de progresser dans chacun des nombreux aspects constitutifs de ce travail de thèse. Ainsi, je remercie sincèrement mon directeur de thèse Hervé Muhr pour ses conseils sur l'aspect précipitation, mais également pour son soutien tout au long de ces trois années. Côté CEA, je remercie Hubert-Alexandre Turc pour son investissement et ses très nombreuses idées de manips et de simulations ; Antoine Leybros pour sa présence au quotidien et son aide sur de très nombreux points (bibliographie, corrections du manuscrit, entre autres...) ; et Jean-Christophe Ruiz pour m'avoir aidé à prendre en main les pilotes expérimentaux. Merci également à Yann Sommer de Gélécourt pour son expertise sur l'aspect CFD.

Je tiens à remercier Agnès Grandjean, chef du LPSD, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Merci à l'ensemble des membres du LPSD de contribuer à l'excellente ambiance qui règne dans ce labo. En particulier, merci aux habitués de la pause-café (thé à la menthe pour moi) : Audrey Hertz, Jérémy Mascarade, les deux Antoine et leur meilleur ami Александр Пистолетов, Dominique Travier, Laurène Guilbon... Merci également à tous les thésards et post-docs, et plus spécialement à mes co-bureaux Nicolas Combernoux, Alexandre Charlot, Adrien Dartiguelongue et Sofyane Bouali. Un grand merci également à Frédéric Barth (expert en maniement d'extincteur) et Pierre Venditti pour leur aide lors des manips dans le hall DELIS.

Sommaire

Sommaire.....	v
Nomenclature.....	ix
Liste des figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xvii
Introduction générale.....	1
Chapitre I. État de l'art.....	7
<i>I.1. Présentation générale de l'oxydation hydrothermale</i>	7
I.1.1. L'eau supercritique.....	7
I.1.1.1. Propriétés thermodynamiques	7
I.1.1.2. Modélisation de la masse volumique par équation d'état.....	12
I.1.2. Principe de l'oxydation hydrothermale – points forts et inconvénients.....	18
I.1.2.1. Une minéralisation rapide et complète des composés organiques.....	18
I.1.2.2. Inconvénients de l'oxydation hydrothermale	19
<i>I.2. Précipitation des sels en conditions hydrothermales</i>	21
I.2.1. Considérations théoriques	21
I.2.1.1. Théorie de la précipitation.....	21
I.2.1.2. Comportement des binaires eau/sel à haute pression et haute température.....	27
I.2.2. État de l'art.....	31
I.2.2.1. Dispositifs et méthodes pour l'étude de la précipitation en conditions hydrothermales.....	31
I.2.2.2. Dispositifs et méthodes pour la gestion de la précipitation dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale.....	39
<i>I.3. Simulation numérique dans le contexte de l'oxydation hydrothermale</i>	43
I.3.1. Simulation de procédés d'OHT	43
I.3.2. Simulation de la précipitation et du dépôt dans l'eau supercritique.....	47

<i>I.4. Conclusion</i>	52
Chapitre II. Choix et ajustement d'un modèle thermodynamique pour la description des propriétés de mélanges dans les conditions de l'OHT	57
<i>II.1. Démarche générale</i>	58
II.1.1. Définition du domaine d'étude à partir des conditions de fonctionnement du procédé étudié.....	58
II.1.2. Démarche pour le choix du modèle thermodynamique	60
<i>II.2. Détermination expérimentale de points d'équilibre température/masse volumique à 30 MPa</i>	61
II.2.1. Matériels et méthodes	62
II.2.1.1. Présentation du dispositif expérimental utilisé.....	62
II.2.1.2. Protocole expérimental.....	64
II.2.2. Résultats	66
II.2.2.1. Mélanges eau/air	66
II.2.2.2. Mélanges eau/azote/dioxyde de carbone	67
<i>II.3. Choix et ajustement d'une équation d'état et d'une loi de mélange pour la masse volumique</i>	69
II.3.1. Comparaison de différentes équations d'état.....	69
II.3.2. Ajustement du modèle thermodynamique sur les données expérimentales	72
II.3.2.1. Démarche.....	72
II.3.2.2. Résultat de l'ajustement	73
<i>II.4. Approche mise en œuvre pour les autres propriétés</i>	80
<i>II.5. Conclusion</i>	82
Chapitre III. Détermination de la solubilité de sels de type 1 et 2 en conditions hydrothermales	87
<i>III.1. Matériels et méthodes</i>	88
III.1.1. Détermination de la solubilité par conductimétrie.....	89
III.1.2. Détermination de la solubilité et des équilibres entre phases par calorimétrie haute pression.....	92
<i>III.2. Résultats</i>	93
III.2.1. Solubilité et équilibres de phase du carbonate de sodium	93
III.2.1.1. Validation du dispositif conductimétrique.....	93
III.2.1.2. Mesures par conductimétrie à 30 MPa	95

III.2.1.3. Mesures par calorimétrie	97
III.2.2. Solubilité et équilibres de phase du phosphate de potassium	99
III.2.2.1. Mesures par conductimétrie	99
III.2.2.2. Mesures par calorimétrie	100
<i>III.3. Conclusion</i>	102
Chapitre IV. Étude de la précipitation des sels dans un réacteur continu d'OHT	107
<i>IV.1. Matériel et méthodes</i>	108
IV.1.1. Dispositif expérimental	108
IV.1.2. Protocole expérimental	109
<i>IV.2. Résultats expérimentaux</i>	110
IV.2.1. Bilans massiques et informations sur la vitesse de précipitation	111
IV.2.2. Récupération et observation visuelle des dépôts salins	116
IV.2.3. Caractérisation des dépôts	117
<i>IV.3. Conclusion</i>	119
Chapitre V. Implémentation de la simulation numérique à partir des données expérimentales	123
<i>V.1. Description du modèle initial</i>	124
V.1.1. Équations générales de la mécanique des fluides	124
V.1.2. Modèle de turbulence	125
V.1.3. Géométrie utilisée pour les simulations	128
V.1.4. Modèles choisis initialement pour la prise en compte de la phénoménologie de l'écoulement	129
<i>V.2. Amélioration de la simulation thermohydraulique : implémentation de l'équation d'état VTPR</i>	131
V.2.1. Présentation de la méthode mise en œuvre	131
V.2.2. Comparaison du modèle thermodynamique amélioré avec le modèle antérieur	132
<i>V.3. Prise en compte de la précipitation dans le modèle numérique</i>	137
V.3.1. Présentation de l'approche choisie	137
V.3.2. Ajustement d'une fonction sur les points de solubilité	139
V.3.3. Implémentation de la précipitation et de la re-dissolution dans le modèle de mécanique des fluides numérique	140
V.3.3.1. Simulations eulériennes utilisant l'approche par transferts de masse	140

V.3.3.2. Simulations lagrangiennes pour l'étude de l'accumulation des particules solides dans le dispositif à chicanes	143
<i>V.4. Conclusion.....</i>	<i>149</i>
Conclusion générale et perspectives	153
Bibliographie	157
Annexes	167
<i>Annexe 1 : Détail des mesures de points d'équilibre température / masse volumique à 30 MPa</i>	<i>167</i>
<i>Annexe 2 : Masse volumique des mélanges eau/air calculée par les différents modèles thermodynamiques testés.....</i>	<i>169</i>
<i>Annexe 3 : Droites d'étalonnage de Na₂CO₃ et K₃PO₄</i>	<i>170</i>
<i>Annexe 4 : Code de calcul pour l'implémentation du modèle thermodynamique.....</i>	<i>171</i>
<i>Annexe 5 : Code de calcul pour le transfert de matière entre phases.....</i>	<i>186</i>

Nomenclature

Lettres latines :

Symbole	Signification
a	Terme cohésif des équations d'état cubiques ($\text{J.m}^3.\text{mol}^{-2}$)
a	Activité chimique (-)
b	Covolume ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
c	Translation de volume ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
C	Concentration (mol.m^{-3})
C _{éq}	Concentration à l'équilibre, i.e. solubilité (mol.m^{-3})
C _p	Capacité thermique massique à pression constante ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
C _D	Coefficient de traînée (-)
d	Diamètre (m)
dn	Nombre de moles de soluté échangées entre la phase liquide et la phase solide (mol)
dS	Variation d'entropie (J.K^{-1})
D ω	Terme de diffusion croisée
f	Facteur de mouillage (-)
G	Vitesse linéaire de croissance (m.s^{-1})
G γ^e	Enthalpie libre d'excès (J)
ΔG_{crit}	Enthalpie libre critique (J)
G _k et G ω	Génération de k et ω due à la turbulence
g	Accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
H	Enthalpie (J)
k _B	Constante de Boltzmann ($=1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
K _{ij}	Paramètre d'interaction binaire (-)
k	Énergie cinétique turbulente (J)
L _c	Longueur caractéristique (m)
M	Masse molaire (kg.mol^{-1})

m	Masse (kg)
N	Concentration en nombre de particules (m^{-3})
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro ($=6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	Pression (Pa)
q_1, q_2	Paramètres de la loi de mélange MHV2
R	Constante des gaz parfaits ($=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds (-)
r_N	Vitesse de nucléation ($m^{-3}.s^{-1}$)
r_{ij}	Vitesse d'agglomération ($m^{-3}.s^{-1}$)
s	Sursaturation absolue ($\text{mol}.m^{-3}$)
S	Rapport de sursaturation (-)
S	Entropie ($J.K^{-1}$)
S	Surface (m^2)
Sc	Nombre de Schmidt (-)
St	Nombre de Stokes
T	Température (K ou °C)
t	Temps (s)
t_{inj}	Durée d'injection (s)
u	Vitesse ($m.s^{-1}$)
v	Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)
$v_{dép}$	Vitesse de dépôt ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
x	Fraction molaire (-)
y	Fraction massique (-)
Y_k et Y_ω	Dissipation de k et ω due à la turbulence
Z	Facteur de compressibilité ($=Pv/RT$) (-)

Lettres grecques :

Symbole	Signification
α	Fonction alpha des équations d'état cubiques (-)
α^*	Coefficient d'amortissement pour le modèle k- ω
β_{ij}	Noyau d'agglomération ($m^3.s^{-1}$)

β	Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})
γ	Tension interfaciale ($J.m^{-2}$)
ε	Énergie cinétique turbulente (J)
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
μ	Potentiel chimique ($J.mol^{-1}$)
μ	Viscosité (Pa.s)
ν	Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
σ	Sursaturation relative (-)
σ	Conductivité ($S.m^{-1}$)
σ_k et σ_ω	Nombre de Prandtl turbulent pour k et ω , respectivement (-)
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
τ_r	Temps de relaxation des particules
ϕ	Grandeur physique quelconque
Φ	Terme source thermique ($J.m^{-3}.s^{-1}$)
ω	Facteur acentrique (-)
ω	Dissipation spécifique de l'énergie turbulente (s^{-1})

Indices :

Symbole	Signification
c	Critique
dép	Relatif au dépôt
éq	À l'équilibre
f	Relatif au fluide
L	Relatif à la phase liquide
m	Relatif au mélange
p	Relatif à la particule
S	Relatif à la phase solide
t	Turbulent
tm	Relatif au transfert de masse

Acronymes :

Acronyme	Signification
AARD	Average Absolute Relative Deviation
CFD	Computational Fluid Dynamics
DELIS	Destruction des Effluents Liquides organiques Inactifs en eau Supercritique
DNS	Direct Numerical Simulation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
LES	Large Eddy Simulation
NIST	National Institute of Standards and Technology
OHT	Oxydation HydroThermale
PR	Peng-Robinson
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TBP	TriButylPhosphate
VTPR	Volume-Translated Peng-Robinson

Liste des figures

<i>Figure 1 : Diagramme de phases P-T de l'eau pure (Cansell et al. [6], d'après Schmidt [7]).</i>	8
<i>Figure 2 : Propriétés de l'eau à 30 MPa (courbes tracées à l'aide de données NIST).</i>	9
<i>Figure 3 : Variations de la chaleur spécifique en fonction de la pression et de la température (Wagner et Kruse. [9]).</i>	10
<i>Figure 4 : Diagramme P-T de l'eau et son prolongement au-delà du point critique</i>	11
<i>Figure 5 : Diagramme P-ρ de l'eau : comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales (points : IAPWS 95).</i>	14
<i>Figure 6 : Effet de la translation de volume sur la prédiction du volume molaire de plusieurs hydrocarbures.</i>	15
<i>Figure 7 : Vitesse totale de nucléation (points) et vitesses respectives des différents mécanismes (traits continus).</i>	24
<i>Figure 8 : Diagrammes de phase P-T-x de systèmes binaires eau/sel</i>	28
<i>Figure 9 : Diagrammes de phase T-x : (a) système binaire de type 1, (b) système binaire de type 2. Hodes et al. [46].</i>	29
<i>Figure 10 : Photos MEB de cristaux précipités dans des conditions hydrothermales.</i>	30
<i>Figure 11 : Données de solubilité disponibles dans la littérature, représentées en fonction de la densité.</i>	32
<i>Figure 12 : Schéma du dispositif utilisé par Armellini et Tester [60].</i>	34
<i>Figure 13 : Photos du cylindre utilisé par Hodes et al. [70, 77], avant et après précipitation.</i>	35
<i>Figure 14 : Schéma du pilote utilisé par Rogak, Teshima et Khan [64, 72, 78].</i>	36
<i>Figure 15 : Photos de la cellule optique lors d'une expérience menée à 25 MPa avec une solution à 3 % massique de NaCl. (a) nucléation des premières bulles de vapeur (T = 390 °C) ; (b) équilibre diphasique vapeur-liquide (T = 392 °C). Armellini et Tester [52].</i>	37
<i>Figure 16 : Courbes obtenues par DSC avec des solutions de K₂HPO₄ (Rouff et al. [80]).</i>	37
<i>Figure 17 : Visualisation de la précipitation d'une solution de sulfate de sodium à 3 % massique,</i>	38
<i>Figure 18 : Schéma du procédé MODAR (Marrone et al. [84], d'après Hong et al. [92]).</i>	40
<i>Figure 19 : Schéma d'un réacteur à paroi poreuse développé par le CEA (Fauvel et al. [93]).</i>	41
<i>Figure 20 : Schéma de principe d'un réacteur double enveloppe agité (Turc et Leybros [95]).</i>	41
<i>Figure 21 : Contours de température (en K) obtenus par Bermejo et al. [104]. (a) Réacteur dans son ensemble. (b) Agrandissement de la partie supérieure du réacteur.</i>	44
<i>Figure 22 : Résultats de simulations réalisées par Zhou et al. [105] dans deux configurations différentes.</i>	45
<i>Figure 23 : Températures prédites numériquement en utilisant les modèles EDC et EBU,</i>	46

<i>Figure 24 : Schéma de principe de la simulation développée par Rogak et Teshima [72].....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 25 : Résultats numériques obtenus par Khan [78] : diamètre moyen des particules, nombre de particules,.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 26 : Schéma de principe de la simulation de Chen et al. [115].</i>	<i>50</i>
<i>Figure 27 : Exemple de résultat obtenu par Leybros et al. [116] : trajectoires des particules,.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 28 : Distributions de taille de particules prédites par les simulations de Zhou et al. [118], pour différents temps caractéristiques de mélange.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 29 : Schéma de principe du procédé DELIS.</i>	<i>58</i>
<i>Figure 30 : Schéma du dispositif expérimental</i>	<i>63</i>
<i>Figure 31 : Exemple de relevé de pression et température (conditions de l'essai : masse volumique 140 kg.m⁻³, mélange 70 %mol. eau / 30 %mol. air). Les paliers de pression et de température sont mis en évidence par les lignes en pointillés.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 32 : Points expérimentaux d'équilibres T-ρ à 30 MPa pour les mélanges eau/air. Les masses volumiques de l'air (calculée par l'équation PR) et de l'eau (données NIST) sont présentées pour comparaison.</i>	<i>67</i>
<i>Figure 33 : Points d'équilibres T-ρ à 30 MPa de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone de compositions différentes.</i>	<i>68</i>
<i>Figure 34 : Masse volumique de l'azote en fonction de la température (couleur : calculs par équations d'état ;.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 35 : Masse volumique de l'eau en fonction de la température (couleur : calculs par équations d'état ; noir : valeurs NIST de référence).....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 36 : Masses volumiques des différents corps purs considérés en fonction de la température. Croix : points NIST ; lignes continues : VTPR avec translations de volume choisies.</i>	<i>73</i>
<i>Figure 37 : Translation de volume "idéale" calculée par différence entre PR et NIST (points), et fonctions d'ajustement (ligne pointillée rouge : ajustement optimal sur ces points ; ligne pointillée bleue : ajustement finalement choisi).....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 38 : Masse volumique de mélanges eau/air de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 39 : Masse volumique de mélanges eau/air entre 30 °C et 800 °C. Les lignes pointillées représentent l'influence d'une variation de 10 % des k_{ij}.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 40 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (15 %) de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).</i>	<i>78</i>
<i>Figure 41 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone entre 30 °C et 800 °C. Les lignes pointillées représentent l'influence d'une variation de 10 % des k_{ij}.</i>	<i>78</i>
<i>Figure 42 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (9 %mol.) de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 43 : Données NIST pour les propriétés (C_p, enthalpie, entropie, viscosité et conductivité thermique) de l'eau, de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone à 30 MPa, et fonctions ajustées sur ces points.</i>	<i>82</i>

<i>Figure 44 : Représentation schématique des deux mécanismes possibles de précipitation dans les réacteurs d'OHT, pour le sel de type 2 Na_2SO_4.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 45 : Schéma du dispositif utilisé.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure 46 : Solubilité du carbonate de sodium en fonction de la température, à 25 MPa : comparaison entre les résultats obtenus à l'aide du dispositif conductimétrique et des résultats de la littérature.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 47 : Solubilité du carbonate de sodium en fonction de la température (en bleu les points à 25 MPa, en rouge les nouveaux points obtenus à 30 MPa par la méthode conductimétrique (croix « X »), et à pressions variables par HP-DSC (croix « + »)).....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 48 : Signaux de flux thermiques obtenus par HP-DSC pour des solutions de Na_2CO_3 de concentrations variées.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 49 : Solubilité du phosphate de potassium en fonction de la température.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 50 : Signaux de flux thermiques obtenus par HP-DSC pour des solutions de K_3PO_4 de concentrations variées.....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 51 : Comparaison entre les données d'équilibres de phase acquises pour le K_3PO_4 (a) et le diagramme de phase typique d'un sel de type 1 (b ; ici NaCl pour l'exemple, source : DiPippo et al. [71]).....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 52 : Photographie d'une partie des demi-coquilles (extrémités coté chaud).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 53 : Schéma du réacteur dans sa configuration modifiée.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 54 : Évolution de la concentration en Na_2CO_3 en sortie du réacteur, en fonction du temps.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure 55 : Dépôt salin obtenu après précipitation dans le dispositif à chicanes.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 56 : Photographies MEB d'un échantillon de type « croûte ».....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 57 : Photographies MEB d'un échantillon de type « poudre ».....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 58 : Coupe longitudinale du maillage utilisé par le modèle initial : vue globale, et zoom sur la zone réactive.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 59 : Masse volumique d'un mélange eau (50 %) / air (50 %) calculée par l'approche "mélange idéal" utilisée par Moussière, comparée à l'équation d'état VTPR ajustée et aux points expérimentaux.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 60 : Aperçu du volume défini pour le dégagement de chaleur (en jaune).....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 61 : Profil de température le long d'une ligne (visible sur la figure 60) située à 6 mm de l'axe du réacteur.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 62 : Température prédite dans le réacteur, pour les deux cas étudiés.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 63 : Masse volumique prédite dans le réacteur, pour les deux cas étudiés.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 64 : Distribution des temps de séjour dans la zone supercritique du réacteur.....</i>	<i>136</i>
<i>Figure 65 : Ajustement des points de solubilité du carbonate de sodium à 30 MPa.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 66 : Schéma de la géométrie et des conditions aux limites utilisées.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 67 : Champs de fraction volumique en phase solide, à différents temps du calcul transitoire (10 s, 30 s et 100 s).....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 68 : Champs de température, à différents temps du calcul transitoire.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 69 : Taux de transfert massique de la phase liquide vers la phase solide.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 70 : Taux de transfert massique de la phase solide vers la phase liquide.....</i>	<i>143</i>

<i>Figure 71 : Géométrie et conditions aux limites utilisées pour la simulation du dépôt dans le dispositif à chicanes.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 72 : Aperçu du maillage mis en oeuvre (coupe longitudinale).....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 73 : Surface d'injection des particules.</i>	<i>145</i>
<i>Figure 74 : Particules solides (diamètre : 5 μm) dans le réacteur à différents temps après l'injection.</i>	<i>146</i>
<i>Figure 75 : Particules solides (diamètre : 20 μm) dans le réacteur à différents temps après l'injection.</i>	<i>147</i>
<i>Figure 76 : Particules solides (diamètre : 50 μm) dans le réacteur à différents temps après l'injection.</i>	<i>148</i>
<i>Figure 77 : Comparaison des différents modèles testés par rapport aux données expérimentales pour les mélanges eau/air.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 78 : Droite d'étalonnage pour le carbonate de sodium.....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 79 : Droite d'étalonnage pour le phosphate de potassium.....</i>	<i>170</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Équations d'état utilisées dans la littérature pour des simulations en eau supercritique.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 2 : Paramètres des équations d'état utilisées.</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 3 : Récapitulatif des données de solubilité de sels en conditions hydrothermales disponibles dans la littérature.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 4 : Données expérimentales de masse volumique pour des mélanges d'intérêt pour l'OHT.....</i>	<i>61</i>
<i>Tableau 5 : Récapitulatif des compositions mises en œuvre.</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 6 : Translations de volume optimales pour N₂, O₂ et CO₂.</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 7 : Bilan des paramètres d'interaction binaire obtenus après ajustement.</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 8 : Erreurs moyennes (AARD) obtenues avec les paramètres d'interaction binaire optimaux, pour chacune des compositions étudiées.....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 9 : Erreurs moyennes obtenues pour les différents mélanges étudiés, avec le modèle VTPR/quadratique et avec un modèle non optimisé (PR/mélange idéal).</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 10 : Erreurs moyennes par rapport aux données NIST (AARD, en %) obtenues lors des ajustements pour les différents corps purs et les différentes propriétés considérés.</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 11 : Solubilité du Na₂CO₃ en fonction de la température, à 25 MPa.</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 12 : Solubilité du Na₂CO₃ en fonction de la température, à 30 MPa.</i>	<i>96</i>
<i>Tableau 13 : Résultats des analyses par HP-DSC de solutions de Na₂CO₃.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 14 : Solubilité du K₃PO₄ en fonction de la température, à 30 MPa.....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau 15 : Résultats des analyses par HP-DSC de solutions de K₃PO₄.....</i>	<i>101</i>
<i>Tableau 16 : Récapitulatif des essais de dépôt de carbonate de sodium effectués.</i>	<i>112</i>
<i>Tableau 17 : Bilan détaillé des expériences avec bilans massiques.....</i>	<i>112</i>
<i>Tableau 18 : Vitesses de dépôt calculées à partir des données de l'essai n°6.</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 19 : Conditions aux limites des calculs.</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 20 : Tailles de particules considérées et nombres de Stokes correspondants.</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 21 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/air.</i>	<i>167</i>
<i>Tableau 22 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (mélange gazeux N₂ 91 % / CO₂ 9 %).</i>	<i>168</i>
<i>Tableau 23 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (mélange gazeux N₂ 85 % / CO₂ 15 %).</i>	<i>168</i>

Introduction générale

Introduction générale

La gestion des déchets représente un enjeu majeur pour la plupart des industries, à la fois du fait de contraintes juridiques qui restreignent les possibilités de mise en décharge, et parfois dans une perspective de valorisation *via* des opérations de recyclage ou de récupération d'énergie. L'industrie nucléaire est particulièrement concernée par cet enjeu, puisque les déchets qu'elle produit présentent un risque supplémentaire lié à leur radioactivité. Ces déchets d'origine nucléaire sont produits tout au long du cycle du combustible (lors de l'extraction, de la fabrication du combustible, et du retraitement du combustible irradié), mais également lors du démantèlement d'installations nucléaires, ou encore dans le cadre d'activités de recherche.

Une grande majorité de ces déchets peut être traitée par des techniques éprouvées à l'échelle industrielle : les effluents liquides aqueux, par exemple, sont traités par évaporation, précipitation ou échange d'ions, puis incorporés à une matrice solide (verre, ciment ou bitume). Mais certains déchets ne possèdent pas de filière de traitement dédiée. C'est le cas des déchets radioactifs liquides organiques. Ces déchets sont dits « mixtes », car ils combinent deux types de risque : le risque radiologique et le risque d'incendie. De ce fait, ils doivent subir une étape de minéralisation afin de convertir la phase organique en phase aqueuse, et ainsi éliminer le risque d'incendie. Pour la majorité des déchets organiques, la minéralisation se fait par un procédé d'incinération. Mais certains déchets, trop fortement contaminés ou bien de composition chimique non compatible avec l'incinération, ne conviennent pas à cette technique de traitement. C'est pour ces déchets que l'oxydation hydrothermale est étudiée au CEA depuis une trentaine d'années.

L'oxydation hydrothermale (OHT), comme l'incinération, est un procédé thermique permettant de détruire les composés organiques, mais elle se distingue par une température de fonctionnement nettement plus basse : des températures de 600 °C à 700 °C sont suffisantes pour minéraliser totalement le déchet organique [1], au lieu de plus de 1000 °C pour l'incinération. À ces températures, la combustion ne dégage pas de

composés toxiques tels que les oxydes d'azote (NO_x) ou de soufre (SO_x). Cette oxydation à relativement basse température est possible grâce aux propriétés de l'eau supercritique, qui est un très bon solvant à la fois pour les composés organiques et pour les gaz. Ainsi, le mélange entre le déchet organique et l'oxydant se fait dans une seule phase homogène, ce qui induit une cinétique d'oxydation rapide, avec un temps de réaction de quelques secondes.

Divers procédés d'oxydation hydrothermale, fondés sur des concepts différents, ont été développés par le CEA. Actuellement, le procédé privilégié est un procédé continu double enveloppe agité [2], qui permet de limiter les problématiques de corrosion et de dépôt salin, couramment rencontrées dans ces procédés d'OHT. Un procédé pilote, basé sur ce principe, fonctionne actuellement à Marcoule pour traiter des déchets issus des activités de recherche et de démantèlement du CEA. En soutien à ce procédé, un réacteur expérimental, semblable au pilote, est également exploité hors zone active. Il traite des déchets modèles, constitués majoritairement de dodécane et de tributylphosphate (TBP). Un outil numérique, développée au cours de travaux antérieurs [3, 4] est également utilisé en support à ces différentes activités. Un tel outil permet notamment d'accéder à des données difficiles à acquérir expérimentalement, telles que les champs de température ou de concentration des espèces chimiques dans l'ensemble du réacteur, et ainsi de mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques s'y produisant. La simulation numérique peut également servir à tester le fonctionnement du procédé dans des conditions dégradées, ou encore à dimensionner d'éventuels procédés à plus grande échelle.

La présente étude s'inscrit dans la continuité de ces travaux de simulation numérique. L'objectif de cette thèse est d'améliorer et de compléter le modèle actuellement utilisé, dans le but de disposer d'un modèle plus précis dans sa description de l'écoulement, et capable de prédire la précipitation des sels dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale.

Cette problématique de précipitation découle des propriétés particulières de l'eau supercritique, qui sont détaillées dans le premier chapitre de ce document. Les différents modèles thermodynamiques permettant la description de ces propriétés sont également évoqués. La théorie de la précipitation est exposée, et une attention particulière est fournie au comportement des solutions salines à hautes pression et

température. Un état de l'art est ensuite réalisé sur les dispositifs permettant de gérer la problématique de précipitation, et également sur les simulations numériques de ce phénomène.

Une représentation précise des propriétés thermodynamiques de l'eau et des mélanges rencontrés dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale est un prérequis à l'implémentation du phénomène de précipitation dans un modèle numérique. Par conséquent, l'objectif du second chapitre est de choisir un modèle thermodynamique, constitué d'une équation d'état et d'une loi de mélange, qui s'approche au mieux de données expérimentales acquises par un dispositif *ad hoc*.

Pour simuler la précipitation d'une espèce saline, il est nécessaire de connaître sa solubilité, et l'évolution de celle-ci en fonction de la température. Le troisième chapitre s'attachera donc à acquérir des données de solubilité de deux sels modèles aux conditions de pression et température de l'OHT.

D'autres données expérimentales liées à la précipitation et au dépôt seront décrites au cours du quatrième chapitre, qui s'intéressera à la récupération de dépôts salins générés dans un réacteur continu. Ces dépôts seront analysés pour acquérir des informations complémentaires, telles que la taille et la morphologie des particules précipitées.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous implémenterons l'ensemble des données acquises dans plusieurs simulations numériques, qui permettront d'une part de constater l'effet du modèle thermodynamique amélioré sur la thermique et l'écoulement, et d'autre part d'évaluer l'accumulation de particules salines dans le réacteur à partir d'une approche lagrangienne.

Chapitre I :

État de l'art

Chapitre I. État de l'art

Les fluides supercritiques, du fait de leurs propriétés particulières, suscitent un intérêt grandissant de la part des industries et des laboratoires de recherche, qui leur trouvent des applications variées : extraction de substances naturelles, décontamination, synthèse de matériaux ou encore traitement de déchets [5]. Dans le cas de l'oxydation hydrothermale, c'est l'eau supercritique qui est utilisée pour sa capacité à dissoudre à la fois les composés organiques et les gaz, permettant ainsi un mélange intime des réactifs, et donc une réaction particulièrement efficace. Ce premier chapitre débute par une présentation détaillée des propriétés physico-chimiques de l'eau supercritique, suivie par une description du principe de fonctionnement d'un procédé d'oxydation hydrothermale. Le travail bibliographique effectué sur la précipitation dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale et la simulation numérique de ces réacteurs est ensuite exposé.

I.1. Présentation générale de l'oxydation hydrothermale

I.1.1. L'eau supercritique

I.1.1.1. Propriétés thermodynamiques

Un corps pur peut exister sous la forme des trois états classiques de la matière : solide, liquide ou gazeux, selon le domaine de pression et température au sein duquel il se trouve. Il est donc possible de tracer pour chaque corps un diagramme pression-température, sur lequel les régions correspondant à chacun de ces trois états sont séparées par des lignes de changement d'état.

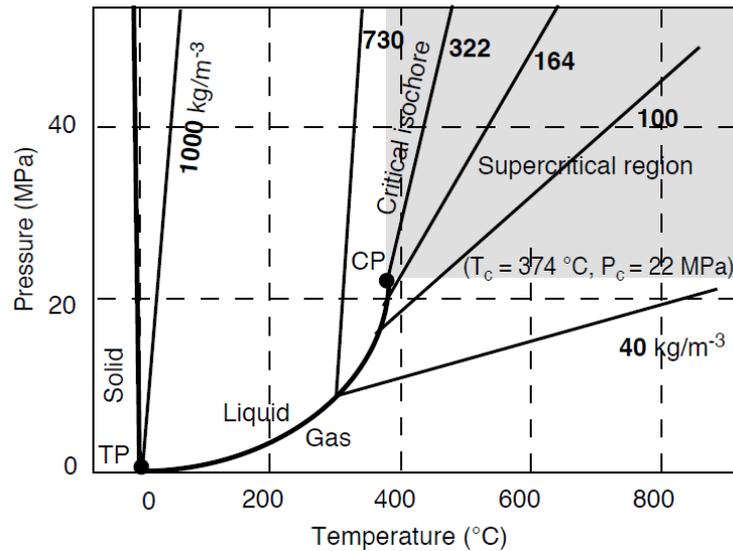


Figure 1 : Diagramme de phases P-T de l'eau pure (Cansell et al. [6], d'après Schmidt [7]).

Sur ces diagrammes de phases, la courbe de coexistence liquide/gaz possède un point d'arrêt, dit point critique (CP sur la figure 1). Au-delà de ce point, situé pour l'eau à une température de 374 °C et à une pression de 22,1 MPa, une phase unique, de structure moléculaire intermédiaire entre gaz et liquide, est observable. À l'échelle microscopique, cette phase est caractérisée par la présence de groupes de quelques molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène, entourés par des molécules « libres » (c'est-à-dire non liées par des liaisons hydrogène) [8]. Cette structure moléculaire singulière est à l'origine des propriétés physico-chimiques de l'eau supercritique, très différentes de celles de l'eau à température ambiante (cf. figure 2).

Sur la figure 2, ainsi que dans la suite de l'exposé, les propriétés considérées sont présentées à une pression de 30 MPa, qui correspond à la pression opératoire des procédés d'oxydation hydrothermale étudiés au CEA.

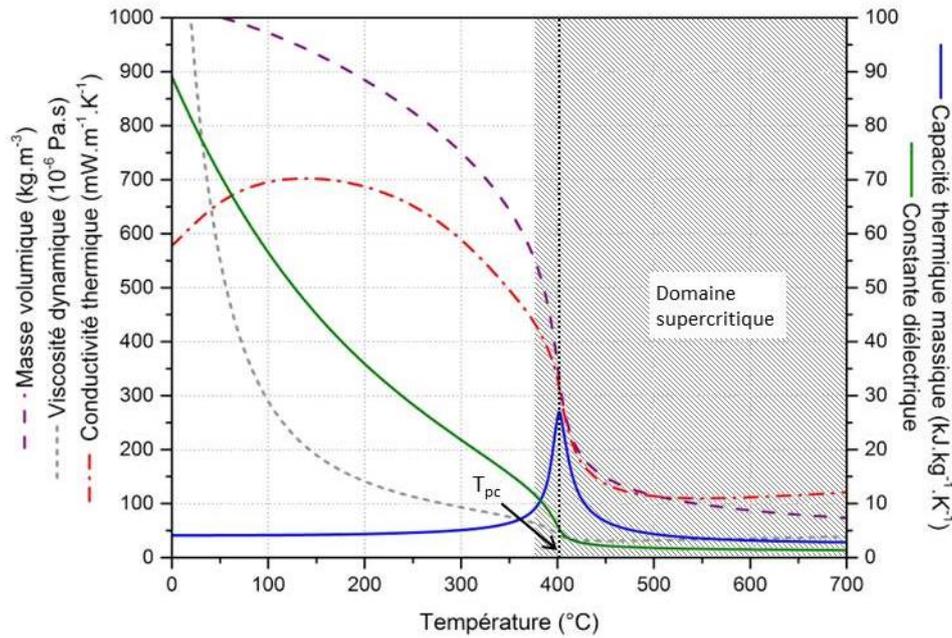


Figure 2 : Propriétés de l'eau à 30 MPa (courbes tracées à l'aide de données NIST, et d'une équation IAPWS [9] pour la conductivité thermique).

- *Masse volumique*

La masse volumique de l'eau supercritique est intermédiaire entre celle de l'eau liquide et celle de l'eau vapeur. Lors d'une élévation de température isobare (à 30 MPa), elle passe ainsi de 1000 kg.m^{-3} à température ambiante à des valeurs inférieures à 100 kg.m^{-3} pour des températures supérieures à 550 °C ; avec une forte diminution autour de la température pseudo-critique T_{pc} . Dans un réacteur continu, cela a notamment des conséquences sur l'hydrodynamique (brusque augmentation de la vitesse de l'écoulement au voisinage du point critique) et sur la solubilité des composés organiques et des gaz.

- *Viscosité dynamique*

La viscosité, de l'ordre de 10^{-3} Pa.s à température ambiante, chute rapidement lorsque la température augmente, jusqu'à atteindre environ 3.10^{-5} Pa.s aux conditions supercritiques. La viscosité de l'eau supercritique est donc proche de celle d'un gaz, ce qui tend à améliorer les phénomènes de transfert de matière par rapport aux liquides, et donc à accélérer les cinétiques réactionnelles.

- *Capacité thermique massique*

La capacité thermique massique, ou chaleur spécifique, représente la quantité d'énergie à apporter au fluide pour élever sa température. Cette grandeur présente un pic au niveau de la température critique, d'autant plus marqué que la pression s'approche de la pression critique (cf. figure 3). Ce pic survient à des températures de plus en plus élevées lorsque la pression augmente.

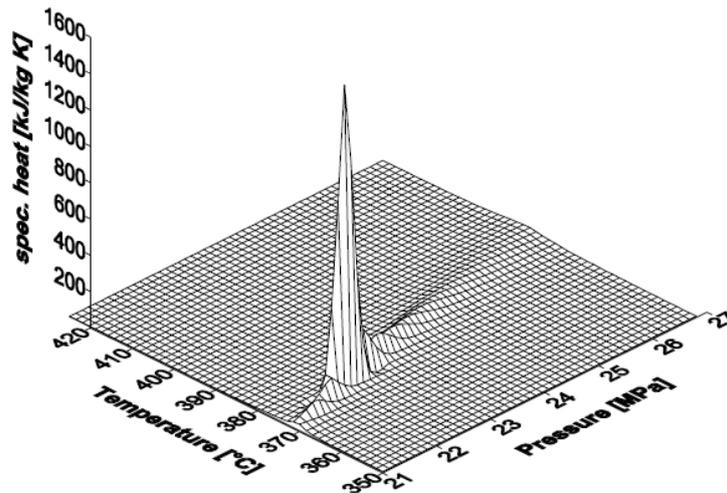


Figure 3 : Variations de la chaleur spécifique en fonction de la pression et de la température (Wagner et Kruse. [9]).

En traçant l'évolution de la température correspondant à la capacité thermique massique maximum en fonction de la pression, le diagramme P-T peut être prolongé au-delà du point critique (figure 4). Ce prolongement est appelé ligne pseudo-critique, ou ligne de Widom. Simeoni et al. [10] affirment que cette ligne constitue une frontière délimitant deux zones au sein du domaine supercritique : d'un côté de cette ligne le fluide supercritique a un comportement proche de celui d'un liquide, et de l'autre côté un comportement plus proche de celui d'un gaz. La température pseudo-critique est alors définie comme étant la température de franchissement de cette ligne pseudo-critique, lors d'une chauffe isobare. Pour l'eau à 30 MPa, cette température pseudo-critique est égale à 402 °C.

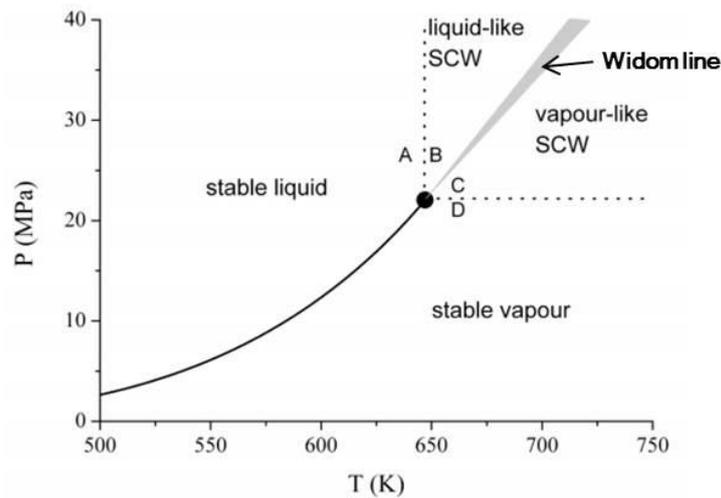


Figure 4 : Diagramme P-T de l'eau et son prolongement au-delà du point critique par la ligne de Widom (Imre et al. [11]).

Banuti [12] a mis en évidence que le passage de la ligne pseudo-critique s'apparente à une « pseudo-ébullition », car de façon analogue au changement de phase liquide-gaz, un surplus d'énergie est nécessaire pour franchir cette ligne, par rapport à une élévation de température normale. En effet, l'évolution de l'enthalpie massique de l'eau en fonction de la température comporte une « marche » au niveau de la température pseudo-critique. Cette quantité d'énergie supplémentaire correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les interactions moléculaires. Cependant, il n'y a pas de palier de température comme lors du changement de phase sous-critique, par conséquent l'énergie fournie conduit à la fois à une modification de la configuration moléculaire et à une augmentation de l'agitation thermique.

- *Conductivité thermique*

La conductivité thermique décroît fortement au passage de la température critique. Comme pour la viscosité, elle prend des valeurs intermédiaires entre la conductivité thermique d'un gaz et celle d'un liquide.

- *Constante diélectrique*

À température ambiante la constante diélectrique de l'eau est de 80, soit l'une des plus élevée parmi les liquides, ce qui implique que l'eau à température ambiante est un excellent solvant pour les sels (espèces inorganiques). Cette grandeur diminue ensuite

rapidement avec la température, jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 2. Ainsi, les composés organiques et les gaz apolaires deviennent solubles dans l'eau supercritique ; mais dans le même temps la solubilité des sels inorganiques diminue drastiquement, entraînant leur précipitation. Ce sujet de l'évolution de la solubilité des sels dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale est détaillé dans le paragraphe I.1.2.2.

I.1.1.2. Modélisation de la masse volumique par équation d'état

Ainsi, dans les conditions d'un procédé d'oxydation hydrothermale ($P > 22,1$ MPa, $30\text{ °C} < T < 700\text{ °C}$), les propriétés thermodynamiques de l'eau subissent des variations importantes, notamment au voisinage de la température pseudo-critique. Or, pour développer une simulation numérique de ce type de procédé, il est nécessaire que ces propriétés soient décrites avec la meilleure précision possible. En effet, une erreur importante sur la masse volumique, par exemple, impacterait l'ensemble du modèle numérique, puisque cette grandeur apparaît dans la plupart des équations constitutives du modèle thermohydraulique.

Une solution simple et directe est d'utiliser des données tabulées (données expérimentales et/ou issues du NIST par exemple). Cette approche est précise puisqu'elle se base directement sur des valeurs expérimentales. Cependant, l'appel de fichiers de données par le code de modélisation est une opération coûteuse en temps de calcul, et les données tabulées ne sont pas toujours disponibles dans l'ensemble du domaine d'étude, notamment pour les mélanges. Cette méthode n'est donc pas à privilégier à terme dans le cadre d'une modélisation de l'oxydation hydrothermale, puisqu'il est difficilement envisageable d'acquérir expérimentalement des propriétés de mélange sur l'ensemble du domaine de température et composition étudié. Une alternative est l'utilisation d'une équation d'état adaptée, qui peut être valable sur une large gamme de fonctionnement.

Le tableau 1 liste les différentes équations d'état employées dans les travaux de la littérature portant sur la simulation de procédés d'oxydation hydrothermale, ou plus généralement mettant en œuvre de l'eau supercritique. Les équations d'état cubiques, telles que Peng-Robinson (PR) et ses variantes à translation de volume (VTPR), ou encore Soave-Redlich-Kwong (SRK), prédominent.

Publication	Conditions opératoires	Équation d'état
Anikeev et al. [13]	22,7-35,0 MPa, 381-413 °C	SRK
Dabiri et al. [14]	25 MPa, ~300-400 °C	PR
Lavric et al. [15]	25 MPa, 20-650 °C	PR
Leybros et al. [16]	30 MPa, 25-700 °C	PR modifiée par Farrokh-Niae [17]
Lieball [18]	25 MPa, 0-800 °C	VTPR
Narayanan et al. [19]	25 MPa, 427-1500 °C	VTPR
Raghavan et Ghoniem [20]	25 MPa, 427-527 °C	PR
Queiroz et al. [21]	23 MPa, 150-737 °C	VTPR
Sierra-Pallares et al. [22]	25 MPa, 400-1300 °C	VTPR

Tableau 1 : Équations d'état utilisées dans la littérature pour des simulations en eau supercritique.

Ces différentes équations d'état sont toutes des variantes de l'équation de Van der Waals, mais sont plus précises que celle-ci, notamment parce qu'elles prennent en compte la dépendance en température du terme représentant les forces cohésives.

Une formulation généralisée des équations d'état cubiques est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v + c - b} - \frac{a\alpha(T)}{(v + c)^2 + ub(v + c) + wb^2} \quad (\text{éq. 1})$$

Le volume molaire étant lié à la masse volumique par la relation suivante :

$$\rho = \frac{M}{v} \quad (\text{éq. 2})$$

Les paramètres u , w , c , a , $\alpha(T)$ et b dépendent de l'équation considérée, comme précisé dans le tableau 2.

	u	w	c	$\alpha(T)$	a	b
SRK	1	0	0	$[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$	$0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$
PR	2	-1	0	$[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$	$0,42724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$0,07780 \frac{R T_c}{P_c}$
VTPR	2	-1	$\neq 0$ (paramètre ajustable)	Idem PR	Idem PR	Idem PR

Tableau 2 : Paramètres des équations d'état utilisées.

Les grandeurs a et b sont respectivement un terme de cohésion permettant de prendre en compte les forces de van der Waals, et le covolume qui correspond à la réduction du volume accessible due à la taille non nulle des molécules.

Le résultat de l'équation d'état SRK appliquée au calcul de la courbe de saturation de l'eau est illustré sur la figure 5a. L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est globalement faible, sauf aux hautes densités (phase liquide). Ainsi l'erreur n'est que de 11,5 % pour le calcul de la densité des gaz, mais elle atteint 42,2 % pour la densité des liquides.

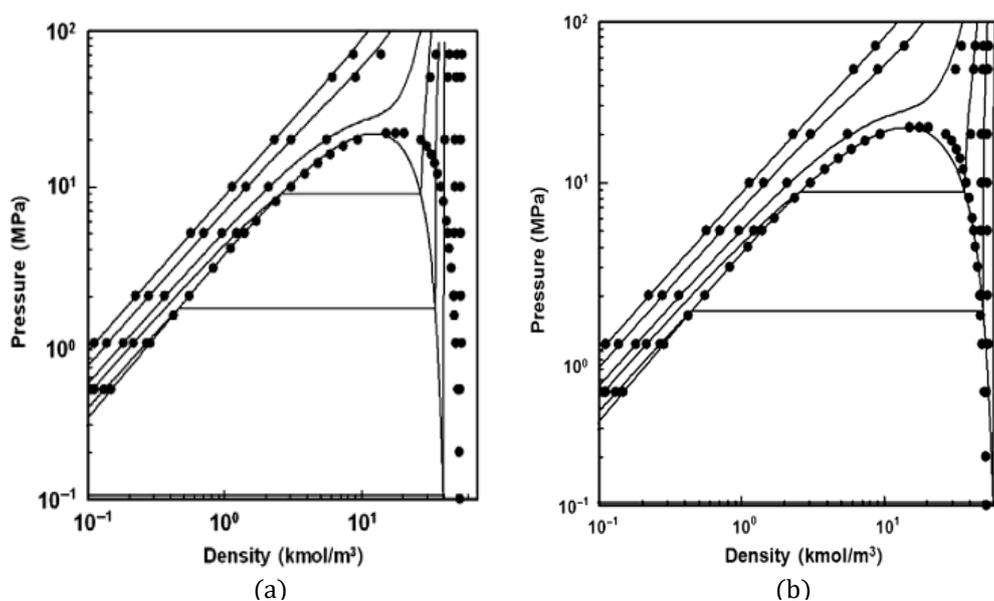


Figure 5 : Diagramme P- ρ de l'eau : comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales (points : IAPWS 95). (a) SRK; (b) VTPR de Pénélox. (Brunner [23]).

Les équations d'état à translation de volume permettent d'obtenir de meilleurs résultats dans la description thermodynamique de la phase liquide. En effet, sur la figure 5b, les courbes calculées se rapprochent des points expérimentaux, avec une erreur qui n'est plus que de 14,2 % pour l'évaluation de la densité des liquides (et 6,1 % pour les gaz). L'équation VTPR peut donc être utilisée pour décrire les propriétés thermodynamiques de l'eau avec une précision convenable, depuis les basses températures jusqu'aux températures supercritiques. Par ailleurs, son expression relativement simple est un avantage dans l'optique d'une implémentation dans un modèle numérique, et cette équation permet le cas échéant un ajustement sur des données expérimentales (*via* le paramètre de translation de volume).

En règle générale, le paramètre de translation de volume est un terme constant, ajusté sur des données expérimentales. Mais la mise en œuvre de translations de volume dépendantes de la température a également été effectuée dans la littérature [24-27]. L'intérêt de cette dépendance en température est notamment visible dans les travaux de Voros et al. [25] (cf. figure 6) : alors qu'une translation de volume constante permet bien de corriger l'écart entre l'équation d'état et les points expérimentaux à basse température, ce n'est plus le cas à l'approche de la température critique. La prise en compte d'une dépendance en température de la translation de volume permet de remédier à cet inconvénient.

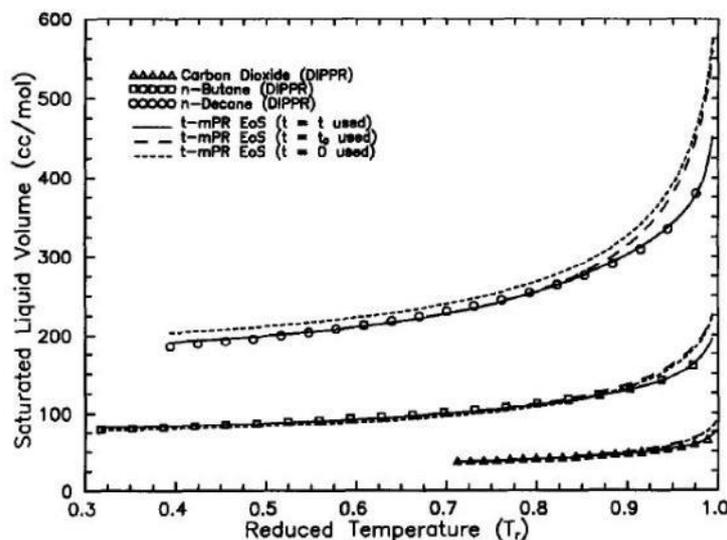


Figure 6 : Effet de la translation de volume sur la prédiction du volume molaire de plusieurs hydrocarbures. Points : valeurs expérimentales ; lignes continues : c fonction de la température ; pointillés larges : c constant ; pointillés serrés : c égal à 0. Voros et al. [25].

Si l'objectif de l'équation d'état est seulement d'obtenir des équilibres entre phases ou des volumes molaires, alors aucune contrainte mathématique particulière ne s'applique à la fonction de dépendance en température : la revue de Lopez-Echeverry et al. [28] présente de nombreux exemples de travaux réalisés avec des translations de volume variables, et permet de constater que les fonctions utilisées sont très diverses, avec dans certains cas des fonctions à dérivées discontinues. Dans l'hypothèse où l'équation d'état devrait être utilisée également pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie, il faudrait alors que la dérivée seconde de la translation de volume soit définie et positive sur tout le domaine considéré [27].

Ainsi, la translation de volume dépendante de la température est particulièrement indiquée pour la description des propriétés d'une espèce à proximité de son point critique ; elle pourrait donc s'avérer intéressante pour le cas de l'eau dans les conditions hydrothermales.

Les expressions des paramètres a , b et α (tableau 2) comportent des grandeurs spécifiques aux corps purs considérés : la température critique T_c , la pression critique P_c et le facteur acentrique ω . Afin de pouvoir appliquer les équations d'état présentées tableau 2 à des mélanges de plusieurs espèces, il est nécessaire de définir des paramètres a_m , α_m , b_m et c_m de mélange, calculés à partir des paramètres de corps purs *via* des règles de mélange.

La méthode la plus couramment utilisée est la loi de mélange quadratique :

$$(a\alpha)_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (\text{éq. 3})$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{idem pour } c_m) \quad (\text{éq. 4})$$

Les termes k_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire, qui rendent compte de la non-idéalité du mélange. Ils sont généralement ajustés sur des données expérimentales. Ces paramètres prennent la plupart du temps des valeurs proches de zéro (cf. Queiroz [29] par exemple), cependant il n'existe pas de valeur minimale ou maximale théorique pour ces paramètres. C'est en réalité une contrainte plus générale qui restreint les valeurs possibles pour ces paramètres : le terme attractif de l'équation cubique doit rester positif afin de conserver une signification physique, c'est-à-dire qu'il faut :

$$\frac{(a\alpha)_m}{(v + c_m)^2 + 2b_m(v + c_m) - b_m^2} > 0 \quad (\text{éq. 5})$$

Le dénominateur étant toujours positif, cela équivaut à :

$$(a\alpha)_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} > 0 \quad (\text{éq. 6})$$

Dans cette expression, des valeurs de k_{ij} trop élevées peuvent rendre négatif le terme $(a\alpha)_m$, et donc le terme attractif.

Il existe également des modèles qui prédisent ces coefficients par des méthodes de contribution de groupes, par exemple le modèle Predictive Peng-Robinson (PPR78) de Jaubert et Mutelet [30]. La loi de mélange MHV2 (Modified Huron-Vidal 2, [31]) est également prédictive, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite aucune régression sur des données expérimentales. Elle est cependant nettement plus complexe que la loi de mélange quadratique : une équation du second degré (éq. 7) doit être résolue pour obtenir le paramètre a_m .

$$\begin{aligned} q_1 \left(\alpha_m - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha_m^2 - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^2 \right) \\ = \frac{G_\gamma^e(T, P = 0, x_i)}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{b_m}{b_i} \end{aligned} \quad (\text{éq. 7})$$

avec :

$$\alpha_m = \frac{a_m}{b_m RT} \quad \text{et} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (\text{éq. 8})$$

où b_m et c_m sont calculés de la même manière que pour la règle quadratique.

Il existe par ailleurs des équations d'état spécifiquement dédiées aux mélanges contenant des espèces salines dissoutes. Par exemple, l'équation développée par Anderko et Pitzer [32] a été créée pour représenter le système binaire eau/NaCl. Une équation basée sur le même principe, l'équation eCPA, a été adaptée par Courtial et al. [33] pour représenter les équilibres entre phases et la masse volumique de mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{NaCl}$ jusqu'à 200 MPa et 300 °C. Ces deux équations sont basées sur l'expression de l'enthalpie libre résiduelle comme la somme de différentes contributions. Ainsi, Anderko et Pitzer décomposent cette grandeur comme la somme d'un terme de référence (lui-même somme des contributions répulsives et dipôlares) et

d'un terme de perturbation (éq. 9), alors que pour l'équation eCPA, elle est écrite comme la somme de quatre termes (éq. 10) : le premier terme est relatif aux interactions de Van der Waals, le deuxième permet notamment de prendre en compte les liaisons hydrogène, le troisième concerne les interactions électrostatiques entre espèces ioniques, et le dernier la permittivité des solutions salines.

$$\begin{aligned} a_{AP}^{res} &= a^{ref} + a^{per} \\ &= a^{rep} + a^{dip} + a^{per} \end{aligned} \quad (\text{éq. 9})$$

$$a_{eCPA}^{res} = a^{SRK} + a^{assoc} + a^{MSA} + a^{Born} \quad (\text{éq. 10})$$

Les différents termes de ces sommes sont ensuite exprimés en fonction des grandeurs physiques et de paramètres empiriques, qui doivent être ajustés sur des données expérimentales. Ces équations sont donc d'expressions bien plus complexes que les équations cubiques, et elles nécessitent l'ajustement de nombreux paramètres. De plus, elles sont peu performantes dans le domaine supercritique. Par exemple, l'équation d'Anderko-Pitzer a été utilisée par Bermejo et al. [34] pour modéliser la densité de mélanges eau/air dans un réacteur d'oxydation hydrothermale, mais elle ne s'est pas avérée plus précise que l'équation de Peng-Robinson.

1.1.2. Principe de l'oxydation hydrothermale – points forts et inconvénients

1.1.2.1. Une minéralisation rapide et complète des composés organiques

Les propriétés de l'eau supercritique peuvent être mises à profit pour obtenir une réaction d'oxydation autotherme avec des temps de réaction brefs (quelques secondes) et des rendements de minéralisation proches de 100 %.

Ainsi, dans un réacteur continu d'oxydation hydrothermale, les réactifs (composés organiques et oxydant) ainsi que l'eau sont portés à une pression supérieure à 22,1 MPa et une température supérieure à 374 °C avant d'être mis en contact dans la zone réactionnelle. La réaction a alors lieu, et les produits de la réaction sont ensuite refroidis et détendus avant de passer dans un séparateur pour obtenir, en sortie de procédé, une phase liquide qui contient essentiellement de l'eau et des sels minéraux et une phase gazeuse constituée du dioxyde de carbone formé par la combustion, de l'oxygène en excès, et d'azote (si l'oxydant est de l'air ou un mélange O₂/N₂).

De ce fait, grâce à une température de combustion relativement faible par rapport à d'autres procédés de traitement thermique de déchets tels que l'incinération ou la pyrolyse, l'oxydation hydrothermale permet d'éviter la production de gaz nocifs tels que le dioxyde de soufre ou les oxydes d'azote. De plus, même si ce procédé requiert une quantité importante d'énergie pour le chauffage et la mise sous pression des fluides, il est possible de réduire cette dépense énergétique en récupérant une partie de l'énergie produite par la réaction d'oxydation exothermique pour le préchauffage des réactifs. Sous certaines conditions, le procédé peut ainsi devenir autosuffisant en énergie [35], voire permettre la production d'électricité [15, 36].

L'oxydation hydrothermale présente donc de nombreux avantages pour le traitement de déchets organiques aqueux, puisqu'il s'agit d'un procédé compact, à haut rendement, et qui permet de limiter le post-traitement des effluents gazeux, du fait de l'absence de SO_x et NO_x . Cependant, l'utilisation de l'eau supercritique comme milieu réactionnel fait émerger des problématiques, détaillées dans le paragraphe I.1.2.2.

I.1.2.2. Inconvénients de l'oxydation hydrothermale

- *La corrosion*

Les conditions hostiles régnant au sein d'un réacteur d'oxydation hydrothermale (pression et température élevées, haute concentration en dioxygène dissous, formation d'espèces corrosives lors de la destruction de déchets contenant des hétéroatomes) ont pour effet de favoriser les phénomènes de corrosion. Différents mécanismes de corrosion peuvent être distingués : la corrosion généralisée, la corrosion localisée par piqûres, la corrosion inter-granulaire et la corrosion sous contrainte [37].

De nombreux travaux ont été menés afin de trouver des matériaux résistants à la corrosion à haute pression et haute température [37-40]. Cependant, si certains matériaux sont performants vis-à-vis de la corrosion induite par un acide particulier, il apparaît clairement qu'il n'existe pas de matériau « universel » qui résisterait à tout type de corrosion dans les conditions de service. Parmi les nombreux matériaux testés, le titane semble être le moins sensible à la corrosion [41, 42] ; cependant, sa tenue

mécanique est insuffisante pour qu'il puisse constituer l'enveloppe externe d'un réacteur d'oxydation hydrothermale. La solution choisie par le CEA consiste à utiliser un matériau résistant à la pression pour la conception de l'enveloppe externe du réacteur, et d'ajouter à l'intérieur du réacteur une deuxième enveloppe, en titane, qui confine les espèces corrosives (concept du réacteur double enveloppe, qui sera développé plus loin). D'autres solutions pour la gestion de la corrosion lors de l'oxydation hydrothermale sont détaillées par Marrone et Hong [42].

Par exemple, une autre solution envisageable consiste en l'inhibition de la corrosion par l'ajout de composés basiques pour neutraliser les espèces acides corrosives [42]. Cependant, l'inconvénient de cette méthode est qu'elle entraîne la formation de sels minéraux qui peuvent se révéler problématiques.

- *La précipitation des sels minéraux*

La seconde difficulté majeure qui survient lors de l'exploitation d'un procédé d'oxydation hydrothermale est la précipitation des sels, qui provoque l'encrassement et même parfois l'obturation des réacteurs. La présence de sels minéraux dans ces réacteurs a deux origines possibles :

- la teneur initiale du déchet en sels,
- la libération d'hétéroatomes du fait de l'oxydation du déchet.

La plupart des sels inorganiques sont solubles dans l'eau à température ambiante, mais leur solubilité élevée chute brutalement à l'approche du point critique, pour atteindre des valeurs extrêmement faibles dans le domaine supercritique. Ainsi pour Na_2CO_3 par exemple, la solubilité passe de 215 g.L^{-1} à température ambiante à une valeur de l'ordre du ppm en conditions supercritiques. Cette chute de la solubilité est une conséquence des variations des propriétés thermodynamiques, et en particulier de celles de la constante diélectrique de l'eau.

Cette problématique de la précipitation des sels étant l'une des thématiques principales de cette thèse, elle sera développée plus en détail dans la section I.2.

1.2. Précipitation des sels en conditions hydrothermales

1.2.1. Considérations théoriques

1.2.1.1. Théorie de la précipitation

La précipitation ou la cristallisation peuvent être définies comme un changement d'état qui conduit à la formation de particules solides à partir d'une solution liquide ou gazeuse, selon un mécanisme précis : l'existence d'une *sursaturation* induit la *nucléation* des premiers cristaux, qui subissent ensuite des étapes de *croissance*, puis d'*agglomération* et éventuellement de *brisure*.

Le terme de « précipitation » est généralement utilisé lorsque la sursaturation est forte, ce qui favorise une nucléation importante. Dans ce cas, la croissance est limitée, et les mécanismes prédominants sont la nucléation et l'agglomération. La notion de « cristallisation » est plutôt utilisée pour les cas de faible sursaturation, où le processus de croissance est bien plus important. Le phénomène se produisant au sein d'un réacteur continu d'oxydation hydrothermale est donc une précipitation, puisque la diminution brutale de la solubilité des sels dans le domaine supercritique induit une sursaturation très importante. Par conséquent le terme de « précipitation » sera privilégié dans la suite du document.

- *Sursaturation*

La sursaturation est la force motrice de la précipitation. Elle est définie comme la différence de potentiel chimique du soluté entre sa phase liquide et sa phase solide :

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_S \quad (\text{éq. 11})$$

Il est possible d'exprimer l'entropie créée, dS , en fonction de cette différence de potentiel chimique :

$$dS = \frac{1}{T}(\mu_L - \mu_S)dn > 0 \quad (\text{éq. 12})$$

- Si $\mu_L - \mu_S > 0$ alors $dn > 0$ ce qui signifie que le transfert de matière se fait de la solution vers le solide : le soluté cristallise. La solution est alors dite sursaturée.

- Si $\mu_L - \mu_S < 0$ alors $dn < 0$, et le transfert de matière se fait du solide vers le liquide : le solide est re-dissous. Dans ce cas la solution est sous-saturée.

Cependant, cette définition théorique de la sursaturation en fonction des potentiels chimiques est peu utilisée dans la pratique. En effet, en exprimant les potentiels chimiques en fonction des activités :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{éq. 13})$$

il vient :

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{a}{a_{\text{éq}}} \right) \quad (\text{éq. 14})$$

Et les différentes grandeurs représentatives de la sursaturation sont ainsi exprimées en fonction de l'activité ou de la concentration (dans le cas idéal où le coefficient d'activité est égal à 1) :

- Sursaturation absolue : $s = a - a_{\text{éq}}$ ou $s = C - C_{\text{éq}}$
- Rapport de sursaturation : $S = \frac{a}{a_{\text{éq}}}$ ou $S = \frac{C}{C_{\text{éq}}}$
- Sursaturation relative : $\sigma = \frac{a}{a_{\text{éq}}} - 1 = S - 1$ ou $\sigma = \frac{C}{C_{\text{éq}}} - 1 = S - 1$

- *Nucléation*

Dès lors qu'une solution est sursaturée, les molécules de soluté vont avoir tendance à se regrouper pour former des amas moléculaires qui croissent jusqu'à atteindre une taille critique à partir de laquelle ces amas deviennent des petites particules solides, appelées « nucléi » ou « germes ».

Afin de pouvoir calculer la vitesse de ce processus de nucléation, il est supposé que le regroupement des molécules se fait de manière binaire et successive :



La vitesse de réaction est alors définie par une loi de type Arrhenius :

$$r_N = r_{N,max} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (\text{éq. 16})$$

L'enthalpie libre critique (ΔG_{crit}) est la barrière énergétique qui doit être franchie pour produire des nucléi stables. En faisant l'hypothèse d'un nucléus de forme sphérique, l'expression formelle de ΔG_{crit} peut être obtenue :

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T)^2} \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \quad (\text{éq. 17})$$

d'où la vitesse de nucléation :

$$\begin{aligned} r_N &= r_{N,max} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T)^3} \cdot \frac{1}{(\ln S)^2}\right] \\ &= r_{N,max} \cdot \exp\left[-\frac{B}{(\ln S)^2}\right] \end{aligned} \quad (\text{éq. 18})$$

En utilisant la relation de Mersmann [43] pour exprimer la tension interfaciale, B peut être exprimé uniquement en fonction des concentrations :

avec :

$$\gamma = 0,414 k_B T (C_{crist} \mathcal{N}_A)^{2/3} \ln \frac{C_{crist}}{C_{\acute{e}q}} \quad (\text{éq. 19})$$

il vient :

$$B \approx 1,2 \left(\ln \frac{C_{crist}}{C_{\acute{e}q}}\right)^3 \quad (\text{éq. 20})$$

Les formules présentées jusqu'ici sont valables pour la nucléation primaire, c'est-à-dire l'apparition des cristaux directement à partir de la phase liquide. Elles sont écrites pour la nucléation primaire homogène (au cœur de la zone fluide), mais les expressions sont les mêmes pour la nucléation primaire hétérogène (apparition des nucléi sur les parois), à l'exception du terme B qui est réduit d'un facteur f ($0 < f < 1$), appelé facteur de mouillage :

$$B_{h\acute{e}t} = f \cdot B_{hom} \quad (\text{éq. 21})$$

Cependant, un autre mécanisme de nucléation existe : la nucléation secondaire, qui se produit à partir de cristaux déjà présents en solution (soit par nucléation hétérogène

à la surface de ces cristaux, soit par attrition). Pour ce mécanisme, la vitesse de nucléation peut s'exprimer par une formule empirique :

$$r_N = k_N \varepsilon^p C_{crist}^m s^n \quad (\text{éq. 22})$$

Cette formule peut être généralisée aux autres types de nucléation. L'exposant n doit alors être adapté selon le phénomène décrit : il est de l'ordre de l'unité pour la nucléation secondaire, proche de 5 pour la nucléation primaire hétérogène, et peut aller jusqu'à 100 pour la nucléation primaire homogène.

Tous les mécanismes de nucléations présentés sont susceptibles de se produire simultanément au sein d'un milieu réactionnel. La vitesse globale de nucléation est alors égale à la somme des différentes contributions :

$$r_N = r_{N,prim.hom.} + r_{N,prim.hét.} + r_{N,sec.} \quad (\text{éq. 23})$$

Dans la pratique, l'influence de chaque terme sur la somme est très différente, et dépend de la valeur de la sursaturation (cf. figure 7). Ainsi, chaque mécanisme est prépondérant dans un intervalle défini de sursaturation. Aux très fortes sursaturations rencontrées dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale, nous pouvons faire l'hypothèse que la nucléation primaire homogène sera largement dominante, et par conséquent négliger les autres mécanismes de nucléation.

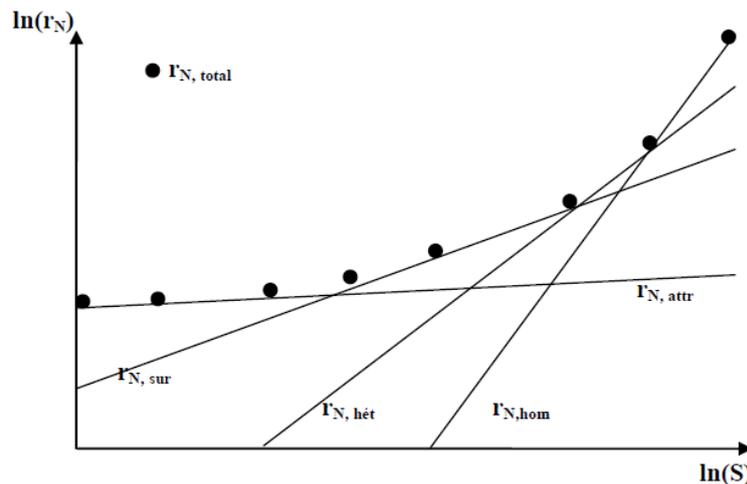


Figure 7 : Vitesse totale de nucléation (points) et vitesses respectives des différents mécanismes (traits continus).

- *Croissance*

Une fois les nucléi formés, ils se mettent à croître, et ce tant que le milieu reste sursaturé. En effet, l'enthalpie libre du cristal diminue avec son rayon ; les molécules de

soluté encore dissoutes en solution sont donc intégrées au réseau cristallin du nucléus, qui, en augmentant de taille, atteint un état thermodynamiquement plus stable.

Le processus de croissance cristalline s'effectue en deux étapes : une première étape de diffusion du soluté vers la surface du cristal, et une deuxième étape d'intégration des molécules de soluté dans le réseau cristallin. Selon l'intensité de la sursaturation régnant dans la solution, mais aussi selon des paramètres liés à l'hydrodynamique, il y a prédominance de l'une ou de l'autre de ces deux étapes.

La vitesse linéaire de croissance cristalline est généralement définie de la manière suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (\text{éq. 24})$$

Il existe ensuite de nombreuses formules, généralement empiriques, pour exprimer cette vitesse en fonction de la sursaturation. Leur forme générale est la suivante :

$$G = k \cdot s^g \quad (\text{éq. 25})$$

où k et g sont des constantes dont l'expression dépend du régime de croissance.

Ces constantes, et donc la vitesse de croissance, peuvent être obtenues par des expériences en réacteur batch parfaitement agité de plusieurs heures, avec suivi *in situ* de la concentration en sel (cf. [44-46] par exemple).

Les valeurs de sursaturation relative rencontrées lors de phénomènes de précipitation sont nettement plus importantes que pour la cristallisation : elles peuvent atteindre des valeurs comprises entre 10^6 et 10^9 . Or, nous avons vu que les vitesses de nucléation et de croissance pouvaient toutes deux s'exprimer empiriquement comme une fonction puissance de la sursaturation, avec un exposant beaucoup plus grand pour la nucléation (entre 10 et 100) que pour la croissance (généralement entre 1 et 2). Ainsi, au vu du temps caractéristique de l'oxydation hydrothermale (quelques secondes), la nucléation sera prépondérante par rapport à la croissance, ce qui conduira à l'apparition de nombreux nucléi qui croîtront très lentement. Par conséquent, le phénomène de croissance cristalline sera négligé dans le cadre de cette thèse, et nous ne détaillerons donc pas davantage la théorie de ce phénomène. Cependant, même en l'absence de

croissance cristalline, la suspension de particules générées par la nucléation est susceptible d'évoluer en raison du phénomène d'agglomération.

- *Agglomération*

L'agglomération consiste en la rencontre de deux particules (agrégation) suivie de la formation d'un pont cristallin qui consolide la liaison entre ces particules. Contrairement aux agrégats, l'agglomérat est donc cohésif, et ne peut être défait que par une brisure.

Il existe deux types d'agglomération : l'agglomération *primaire* et l'agglomération *secondaire* :

- L'agglomération primaire résulte d'anomalies dans les mécanismes de nucléation et de croissance : nucléation simultanée au même endroit, dendrites... Ce mécanisme de nucléation est cependant très peu documenté dans la littérature, et il est difficile de le distinguer de l'agglomération secondaire par simple observation des agglomérats.
- L'agglomération secondaire est provoquée par le mouvement des particules. Lorsque c'est le mouvement brownien qui provoque l'agglomération, l'agglomération est dite *péricinétique* ; si ce sont les gradients de vitesse (dus à l'agitation ou à la turbulence), elle est dite *orthocinétique*.

L'agglomération d'un *i*-mère (groupe de *i* particules primaires) avec un *j*-mère est représentée par la réaction suivante :



avec une vitesse de réaction égale à :

$$r_{ij} = \beta_{ij} N_i N_j \quad (\text{éq. 27})$$

où N_i et N_j sont les concentrations en nombre de particules et β_{ij} est la constante cinétique, aussi appelée *noyau d'agglomération*.

Il existe de nombreuses manières d'exprimer le noyau d'agglomération. Les travaux de Seyssiecq et al. [47] donnent un aperçu des différentes méthodes existantes. Dans la

grande majorité des cas, le noyau d'agglomération s'écrit comme le produit de deux termes :

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^0 \alpha_{ij} \quad (\text{éq. 28})$$

où β_{ij}^0 représente la fréquence de collision des particules, et α_{ij} exprime l'efficacité de ces collisions.

β_{ij}^0 dépend des différents phénomènes potentiellement responsables de la rencontre de deux particules : mouvement brownien, turbulence, inertie des particules. Il peut également être calculé de manière entièrement analytique, indépendamment de tout paramètre physique [48]. Le terme d'efficacité α_{ij} est pour sa part fonction des interactions entre particules.

1.2.1.2. Comportement des binaires eau/sel à haute pression et haute température

La solubilité est un paramètre important pour l'étude de la précipitation, puisqu'elle constitue la référence à partir de laquelle la sursaturation, force motrice de la précipitation, est calculée. La solubilité dépend du sel considéré, mais aussi de la pression et de la température. L'influence de la pression ne sera pas considérée dans le cadre de cette étude effectuée à une pression constante de 30 MPa, mais l'influence de la température sera étudiée. En effet, c'est la forte diminution de la solubilité entre les températures sous-critiques et supercritiques qui induit l'augmentation de la sursaturation responsable de la précipitation des sels. Ainsi, afin de pouvoir prédire numériquement la précipitation des sels minéraux, il est nécessaire de connaître leur solubilité en fonction de la température. Plus généralement, l'ensemble des changements d'état, et pas seulement le changement d'état du liquide vers le solide correspondant à la précipitation, peuvent avoir un impact sur le procédé ; la connaissance des diagrammes de phases des systèmes eau/sels considérés est donc utile, dans la mesure où elle permet à la fois d'accéder à la solubilité, mais aussi aux autres changements de phase.

Des études expérimentales des changements de phase de divers systèmes binaires aux conditions pression-température caractéristiques de l'oxydation hydrothermale ont été menées par Valyashko et al. [49, 50] depuis les années 1970. L'observation des différents diagrammes obtenus a amené Valyashko à proposer une classification des

systèmes binaires en deux grands types selon la forme de leur diagramme de phase [49]. La distinction entre ces deux classes s'effectue à partir des diagrammes pression-température-composition (P-T-x) qui représentent les zones d'existence des différentes phases.

Les sels de type 1 se caractérisent par une ligne d'équilibre tri-phasique (solide-liquide-vapeur) qui est continue du point eutectique du mélange jusqu'au point triple du sel pur (ligne continue sur la figure 8a). Cette ligne correspond également à la composition de la phase liquide saturée en sel à la pression de vapeur saturante. Un système binaire peut donc être qualifié de système de type 1 lorsque la solution saturée ne présente pas de point critique.

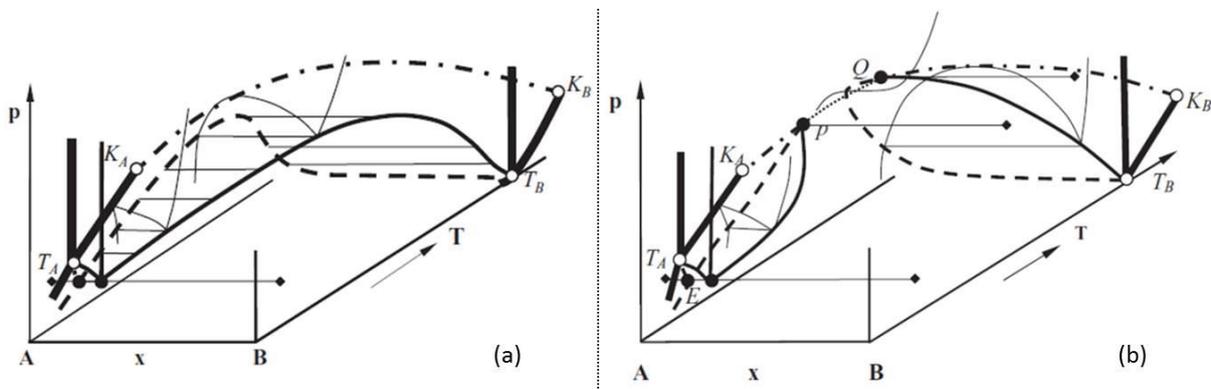


Figure 8 : Diagrammes de phase P-T-x de systèmes binaires eau/sel.
(a) sel de type 1 (b) sel de type 2. Valyashko [51].

Au contraire, les sels de type 2 se distinguent par la discontinuité de leur ligne d'équilibre solide-liquide-vapeur (S-L-V), qui est interrompue en deux points (P et Q sur la figure 8b) par la ligne critique qui relie les points critiques des deux corps purs.

Cependant, pour évaluer le comportement isobare des mélanges binaires eau-sel dans des conditions représentatives d'un réacteur d'oxydation hydrothermale, on utilise plus généralement des coupes température-composition (T-x) du diagramme tridimensionnel, qui permettent de visualiser les changements de phase que peut subir une solution saline de composition donnée, lors d'une chauffe ou d'un refroidissement. Ainsi la figure 9a permet de constater que les solutions salines de type 1 sont susceptibles de subir un changement de phase « liquide → vapeur + liquide » avant la précipitation proprement dite, lors d'une élévation de température isobare.

Quant à la solubilité des sels de type 2, elle est d'abord croissante à des températures proches de l'ambiante, puis elle diminue fortement lorsque la température se rapproche de la température critique de l'eau, atteignant des valeurs de l'ordre du ppm (figure 9b). Lors d'une chauffe isobare de la température ambiante jusqu'à des températures supercritiques, il y aura donc un unique changement de phase « liquide → fluide supercritique + solide ». Contrairement au cas des systèmes de type 1, il n'y a donc pas de zone d'équilibre liquide-vapeur, et la précipitation survient directement à partir de la phase liquide.

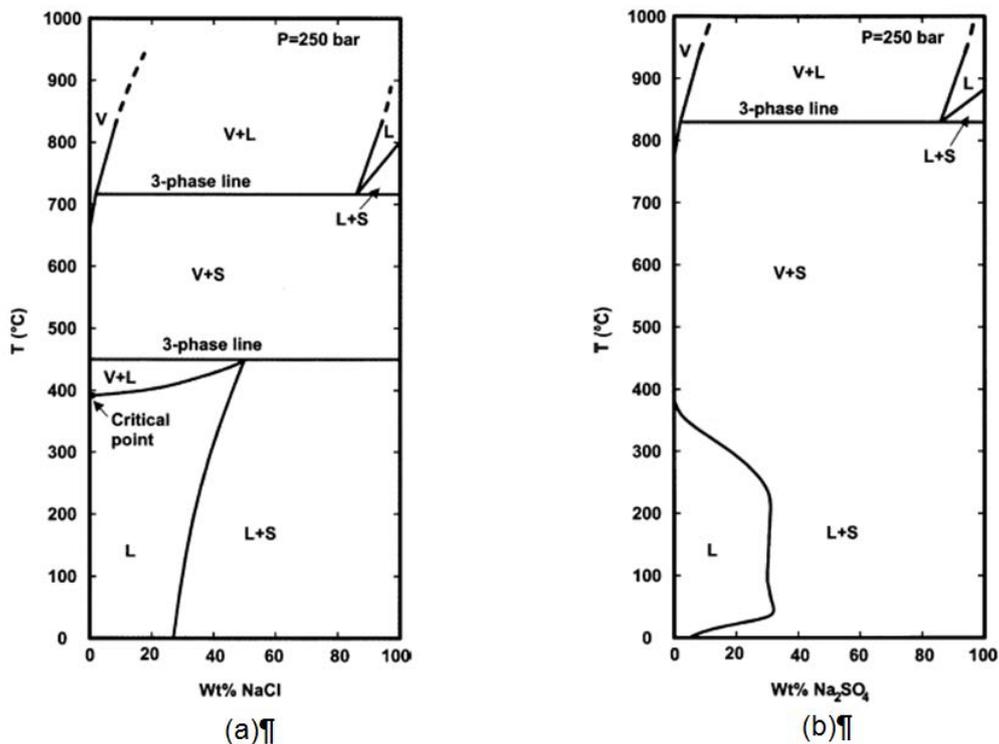
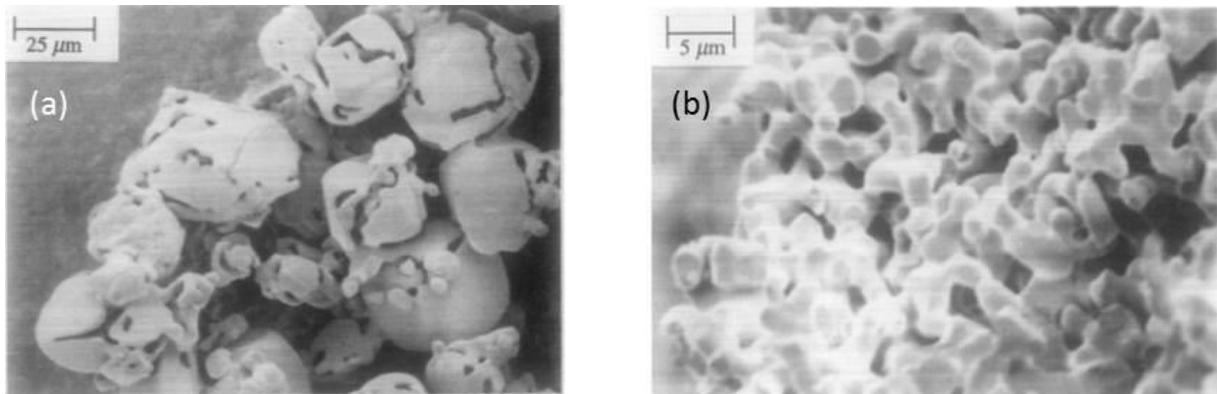


Figure 9 : Diagrammes de phase T-x : (a) système binaire de type 1, (b) système binaire de type 2. Hodes et al. [46].

Ces disparités au niveau des diagrammes de phase des sels de types 1 et 2 traduisent des mécanismes de précipitation différents pour chaque type de sel, qui aboutissent à différentes morphologies de précipités. Ainsi, pour les sels de type 1, l'existence d'une zone d'équilibre entre une phase gazeuse et une phase liquide concentrée en sel entraîne le comportement suivant, décrit par Armellini et Tester [52] : lorsqu'une solution de sel de type 1 initialement liquide est chauffée progressivement, une phase gazeuse apparaît lors de l'entrée dans la zone d'équilibre liquide-vapeur. Au fur et à mesure que la température continue de s'élever, la fraction de la phase gazeuse augmente et la phase liquide se réduit à des gouttelettes fortement concentrées en sel.

Ces gouttelettes deviennent instables lorsque la température d'équilibre gaz-liquide-solide est atteinte, et la précipitation a alors lieu à partir de ces gouttelettes, menant à la formation de cristaux relativement gros (entre 10 et 100 μm), et poreux (cf. figure 10a).



*Figure 10 : Photos MEB de cristaux précipités dans des conditions hydrothermales.
(a) NaCl (type 1) ; (b) Na₂SO₄ (type 2). Armellini et al. [53].*

Pour les sels de type 2, la précipitation directe depuis une phase fluide homogène résulte en des cristaux plus petits (de l'ordre du μm) et plus nombreux que dans le cas des sels de type 1, mais ceux-ci ont tendance à s'agglomérer pour former des amas de particules plus importants (cf. figure 10b).

En raison de ces deux mécanismes de précipitation distincts, qui produisent des précipités de tailles et de morphologies différentes, l'impact des solutions de types 1 et 2 sur le fonctionnement des procédés n'est pas le même. En effet Schubert et al. [54-56] ont évalué l'efficacité d'un procédé de séparation de sels dans l'eau supercritique pour des sels de type 1 et 2, et il ressort de leur étude que les sels de type 1 peuvent être récupérés sous la forme d'une saumure, alors que les sels de type 2 entraînent une obturation du réacteur.

Au vu de ces différences de comportement selon le type de sel considéré, il a été décidé d'étudier, dans le cadre de cette thèse, des sels appartenant à chacun des deux types de la classification de Valyashko. Ainsi, les études sur les équilibres de phases de binaires eau/sels dans les conditions de l'oxydation hydrothermale (chapitre III) porteront sur le phosphate de potassium (sel de type 1) et le carbonate de sodium (sel de type 2).

Les méthodes expérimentales permettant d'obtenir ces données (solubilités et/ou diagrammes de phase des sels étudiés) seront présentées dans la section suivante, ainsi qu'un état de l'art des méthodes mises en œuvre afin de minimiser les problèmes liés à la précipitation dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale.

1.2.2. État de l'art

1.2.2.1. Dispositifs et méthodes pour l'étude de la précipitation en conditions hydrothermales

La solubilité des sels étant un paramètre primordial dans la compréhension et la prédiction de la précipitation, un grand nombre de recherches ont été menées pour déterminer expérimentalement cette grandeur, à des conditions de hautes pressions et températures. D'autres travaux étudient plus généralement les changements de phases que subissent les solutions salines à ces mêmes conditions. Enfin, des études plus qualitatives ont également été menées, afin d'observer le mécanisme de précipitation et de dépôt.

- *Mesures de solubilité*

Diverses méthodes ont été utilisées dans la littérature pour mesurer la solubilité de solutions salines à hautes températures et pressions. Les données ainsi obtenues, présentées sur la figure 11 et le tableau 3, concernent de nombreux sels différents, et couvrent des domaines de température et de pression très larges.

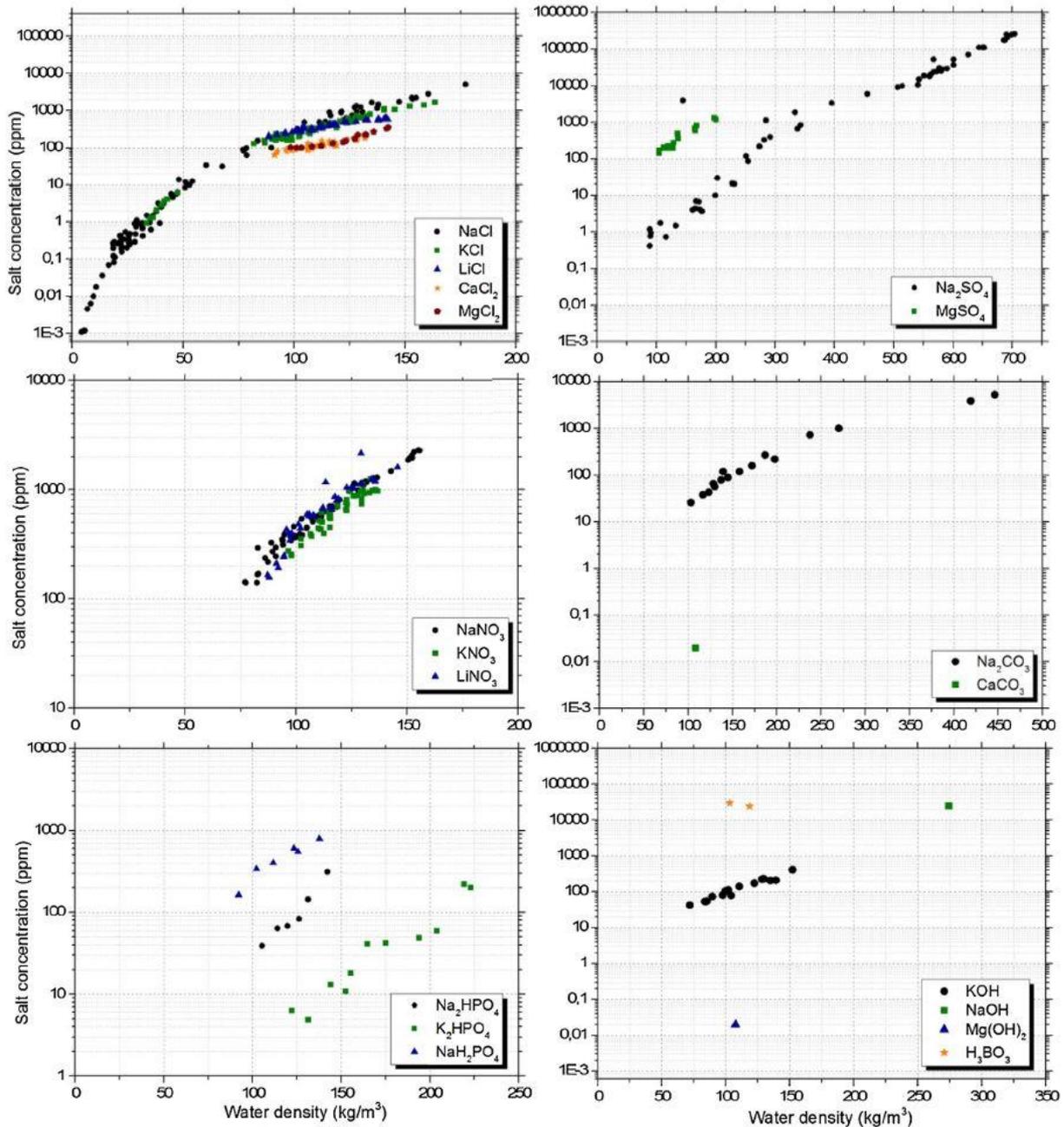


Figure 11 : Données de solubilité disponibles dans la littérature, représentées en fonction de la densité.
Source : Voisin et al. [57].

Sel	Auteurs	Conditions opératoires
LiCl	Leusbrock et al. [58]	19,5-24 MPa ; 388-419 °C
NaCl	Galobardes et al. [59]	1-10 MPa ; 400-550 °C
	Armellini et Tester [60]	10-25 MPa ; 450-550 °C
	Higashi et al. [61]	9-12 MPa ; 350-400 °C
	Leusbrock et al. [58]	17-24 MPa ; 380-420 °C

KCl	Higashi et al. [61]	9-12 MPa ; 370-400 °C
	Leusbrock et al. [58]	18-24 MPa ; 395-405 °C
CaCl ₂	Leusbrock et al. [62]	19-23 MPa ; 395-415 °C
MgCl ₂	Leusbrock et al. [62]	19-23 MPa ; 393-395 °C
H ₃ BO ₃	Li et al. [63]	24 MPa ; 425-450 °C
Na ₂ CO ₃	Khan et Rogak [64]	24-25 MPa ; 380-440 °C
	Li et al. [63]	24-27 MPa ; 450 °C
CaCO ₃	Martynova et al. [65]	24 MPa ; 440 °C
LiNO ₃	Dell'Orco et al. [66]	25-30 MPa ; 475 °C
	Leusbrock et al. [58]	18-24 MPa ; 390-405 °C
NaNO ₃	Dell'Orco et al. [66]	25-31 MPa ; 450-525 °C
	Leusbrock et al. [58]	17-23 MPa ; 390-406 °C
KNO ₃	Dell'Orco et al. [66]	25-30 MPa ; 475 °C
	Leusbrock et al. [58]	20-24 MPa ; 400-410 °C
Na ₂ HPO ₄	Leusbrock et al. [67]	21-23 MPa ; 395-408 °C
NaH ₂ PO ₄	Leusbrock et al. [67]	20-24 MPa ; 398-422 °C
K ₂ HPO ₄	Wofford et al. [68]	25-31 MPa ; 400-450 °C
Na ₂ SO ₄	Ravich et Borovaya [69]	20-25 MPa ; 320-370 °C
	Armellini et Tester [60]	25 MPa ; 500 °C
	Hodes et al. [70]	25 MPa ; 342-363 °C
	Di Pippo et al. [71]	20-25 MPa ; 320-365 °C
	Rogak et Teshima [72]	25 MPa ; 370-505 °C
	Shvedov et Tremaine [73]	19-30 MPa ; 350-375 °C
	Khan et Rogak [64]	24 MPa ; 382-397 °C
	Voisin et al. [74]	25 MPa ; 50-475 °C
K ₂ SO ₄	Hodes et al. [70]	25 MPa ; 374-382 °C
MgSO ₄	Leusbrock et al. [67]	19-23 MPa ; 385-401 °C
NaOH	Urusova [75]	28 MPa ; 400 °C
KOH	Wofford et al. [68]	22-30 MPa ; 423-525 °C
Mg(OH) ₂	Martynova et al. [65]	24 MPa ; 440 °C

Tableau 3 : Récapitulatif des données de solubilité de sels en conditions hydrothermales disponibles dans la littérature.

Les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour obtenir ces données sont très souvent des dispositifs dynamiques, c'est-à-dire que l'objectif est d'obtenir une solution saturée en sortie de réacteur, soit par dissolution de cristaux disposés dans le réacteur, soit par précipitation d'une solution concentrée.

La première de ces méthodes dynamiques a notamment été appliquée par Armellini et Tester [60], qui ont effectué des mesures de solubilité de NaCl et Na₂SO₄ grâce à une colonne contenant un lit de cristaux de sels (cf. figure 12). L'eau circule à travers cette colonne et dissout les cristaux présents, jusqu'à saturation. La concentration de la solution obtenue en sortie (solubilité) est alors mesurée par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif. Di Pippo [76] a également utilisé ce montage pour mesurer la solubilité de Na₃PO₄ à 500 °C et 20 MPa, mais il n'a pas pu obtenir de résultats concluants, probablement à cause de la spéciation complexe des phosphates. À l'aide d'un dispositif semblable, Leusbrock et al. ont obtenu des valeurs de solubilité pour différents sels de nitrates et chlorures [58, 62], et de sulfates et phosphates [67].

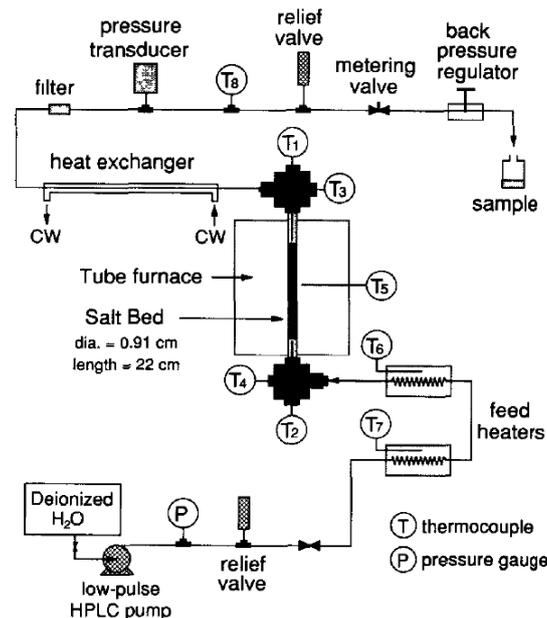


Figure 12 : Schéma du dispositif utilisé par Armellini et Tester [60].

La méthode par précipitation a été privilégiée par Hodes et al. [70, 77], qui ont utilisé un montage constitué d'une cellule sous pression (25 MPa) à l'intérieur de laquelle se trouve un cylindre chauffé (cf. figure 13). Leurs mesures consistaient à faire circuler une solution saline de concentration donnée dans la cellule, tout d'abord à 250 °C, puis à des températures de plus en plus élevées (chauffe progressive de 4 °C / h). Le cylindre quant à lui est chauffé séparément de manière à être 10 °C plus chaud que le fluide circulant.

Ainsi, à partir d'une certaine température, la précipitation a lieu uniquement sur la surface du cylindre, et la température du cylindre correspond à la température de saturation de la solution. La nucléation est détectée soit visuellement à travers des fenêtres en saphir, soit en constatant une brusque augmentation de la température du cylindre (due à l'atténuation du transfert thermique provoquée par la présence d'une couche solide à sa surface). Ce montage a notamment permis d'obtenir quelques points de solubilité pour le sulfate de sodium et le sulfate de potassium.

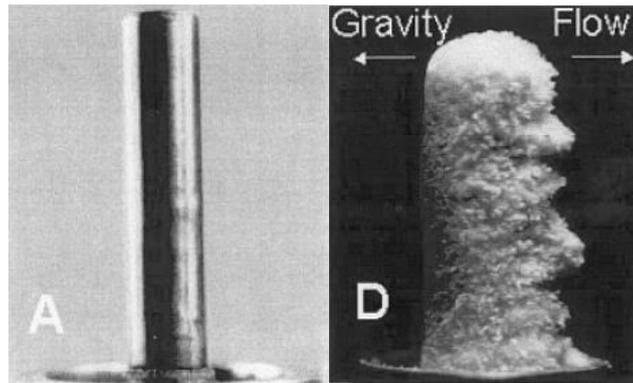


Figure 13 : Photos du cylindre utilisé par Hodes et al. [70, 77], avant et après précipitation.

Enfin, sur le même principe, un dispositif a été étudié par Rogak et Teshima [72], puis Khan [78] et Khan et Rogak [64]. Il s'agit d'un réacteur d'oxydation hydrothermale tubulaire (figure 14), utilisé pour des mesures de solubilité de Na_2SO_4 et Na_2CO_3 . Le principe de ces mesures est le suivant : une solution d'une concentration supérieure à la solubilité attendue est injectée en entrée du réacteur ; lorsque la solution arrive dans la section test (maintenue à une température fixe), elle devient sursaturée et les sels précipitent. La concentration de cette solution, mesurée en sortie par conductimétrie, est égale à la solubilité du sel à la température de la section test.

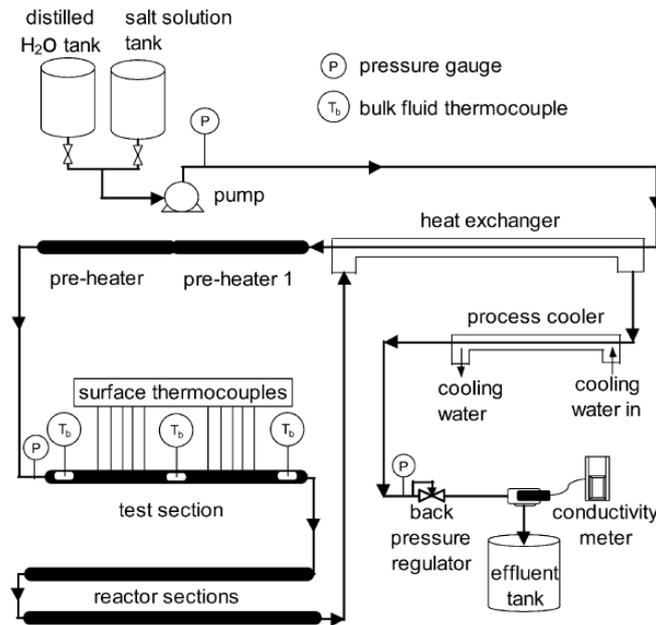


Figure 14 : Schéma du pilote utilisé par Rogak, Teshima et Khan [64, 72, 78].

- *Détermination des changements de phase*

D'autres méthodes existent, basées sur la détection des changements de phase, soit visuellement, soit par analyse calorimétrique.

Ainsi, Armellini et Tester [52], puis Di Pippo [76] ont pu visualiser les changements de phase de solutions de NaCl et Na₂SO₄ par une méthode statique, grâce à une cellule haute pression à fenêtres saphir. Leurs expériences consistaient à introduire dans la cellule une solution saline de concentration connue, puis à augmenter progressivement la température. L'apparition d'une nouvelle phase est alors détectée visuellement ou *via* une photodiode. En effet, la nucléation de bulles de gaz ou de particules de sel a pour effet d'assombrir le fluide (cf. figure 15). Cette méthode est intéressante dans la mesure où elle permet de déterminer tous les changements de phase susceptibles de se produire, et non uniquement la précipitation. Cependant, le fait de se baser sur des mesures optiques pour détecter les changements de phase induit une certaine imprécision, car la nouvelle phase peut ne pas être immédiatement visible à l'échelle macroscopique.

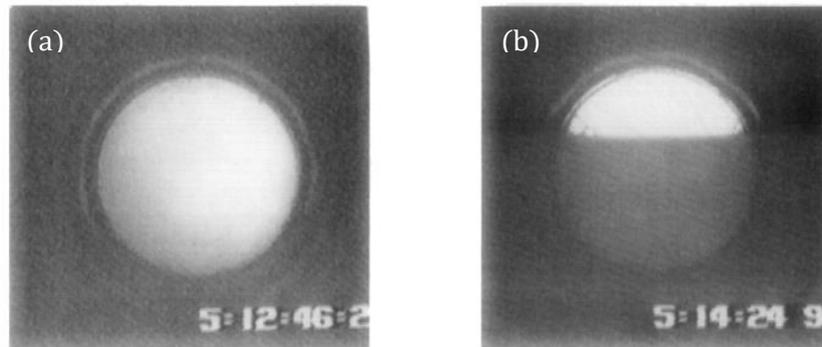


Figure 15 : Photos de la cellule optique lors d'une expérience menée à 25 MPa avec une solution à 3 % massique de NaCl. (a) nucléation des premières bulles de vapeur ($T = 390\text{ °C}$) ; (b) équilibre diphasique vapeur-liquide ($T = 392\text{ °C}$). Armellini et Tester [52].

Une meilleure précision peut être obtenue avec des méthodes calorimétriques, telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet de mesurer les variations de capacité thermique induites par les changements de phase. En particulier, Reimer et Vogel [79] et Rouff et al. [80] disposent d'un appareil de DSC adapté aux hautes pressions et températures à l'aide duquel ils ont pu notamment déterminer les températures de changements de phase de solutions de K_2HPO_4 . Leurs mesures ont consisté à chauffer progressivement une solution saline de la température ambiante jusqu'à environ 500 °C. Durant cette chauffe, la chaleur dégagée ou absorbée par le creuset est enregistrée sous la forme d'une courbe représentant l'évolution du transfert thermique en fonction de la température. Sur cette courbe les changements de phase apparaissent sous la forme de pics exo- ou endothermiques (cf. figure 16) ; la position de ces pics permet alors de connaître les températures des changements de phase.

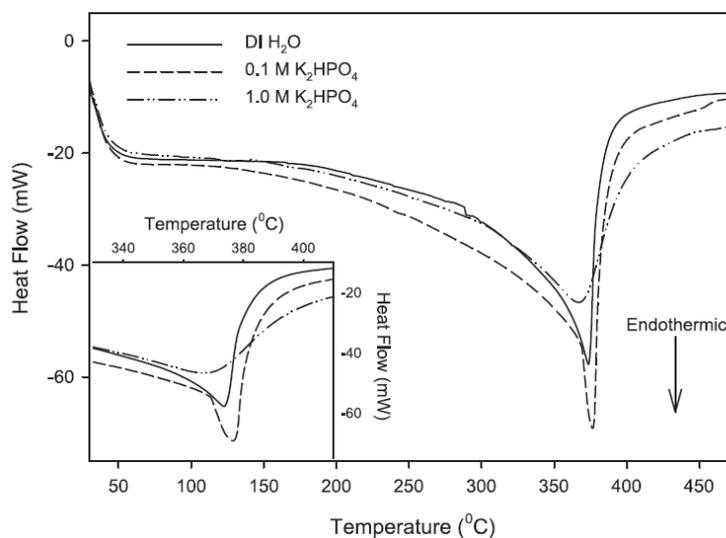


Figure 16 : Courbes obtenues par DSC avec des solutions de K_2HPO_4 (Rouff et al. [80]).

- *Études qualitatives sur la précipitation et le dépôt dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale*

Des études ont également été réalisées afin d'examiner plus spécifiquement la précipitation et le comportement des sels générés par la précipitation dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale.

Les cellules optiques haute pression permettent une visualisation directe des phénomènes se produisant dans les réacteurs, et donc notamment de la précipitation et du dépôt. Par exemple, Armellini et Tester [52, 53] ont placé un tube d'injection en vis-à-vis d'une fenêtre en saphir de manière à observer, visuellement ou par transmission laser, la précipitation qui s'opère dès la sortie de ce tube (cf. figure 17). Grâce à un rinçage à l'azote de la cellule en fin d'expérience, il leur a également été possible de récupérer le dépôt formé, et d'effectuer des observations au microscope électronique à balayage.

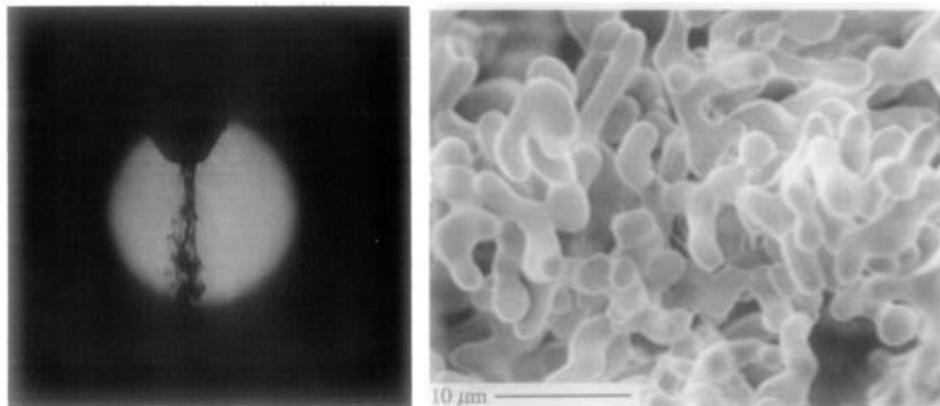


Figure 17 : Visualisation de la précipitation d'une solution de sulfate de sodium à 3 % massique, et observation au MEB des dépôts générés (Armellini et Tester [52]).

Une autre méthode, mise en œuvre par Peterson et al. [81], consiste à utiliser la radiographie aux neutrons pour visualiser l'intérieur du réacteur. Cette méthode leur a permis de constater l'effet de l'injection de solutions de sulfate de sodium et de phosphate de potassium sur l'écoulement dans le réacteur. Cependant, pour des raisons de contraste, la précipitation n'est observable par cette méthode que lorsqu'elle est très importante.

À l'aide d'une autre méthode d'analyse *in situ*, la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), Voisin et al. [74] ont pu estimer la taille moyenne de cristallites de

carbonate de sodium, et constater que cette taille (20 μm) n'évoluait pas avec le temps, démontrant ainsi l'absence de croissance cristalline.

Étant donné que l'observation de l'intérieur d'un réacteur d'oxydation hydrothermale n'est possible que *via* des dispositifs expérimentaux souvent complexes et coûteux, certains travaux se contentent d'évaluer l'impact de la précipitation en faisant circuler une solution saline dans un réacteur d'oxydation hydrothermale « classique », et en réalisant un suivi des paramètres les plus facilement mesurables (température dans le réacteur, concentration ou pH de l'effluent en sortie). C'est le cas notamment de Kawasaki et al. [82] et de Khan et Rogak [83], ces derniers ayant également récupéré les dépôts générés lors de l'expérience, de manière à pouvoir les observer et les analyser ultérieurement.

1.2.2.2. Dispositifs et méthodes pour la gestion de la précipitation dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale

La précipitation étant, au même titre que la corrosion, un inconvénient majeur de l'oxydation hydrothermale, de nombreuses solutions ont été proposées pour éviter ce problème ou en limiter les conséquences néfastes. Les revues de Marrone et al. [84] et Xu et al. [85] dressent un inventaire exhaustif de ces solutions, en différenciant d'un côté les techniques opératoires spécifiques, et de l'autre les concepts de réacteurs adaptés à la gestion de la précipitation.

Dans la première catégorie se trouve notamment le fonctionnement à très haute vitesse d'écoulement (supérieure à 1 m/s) [86] ou très haute pression (de 50 MPa à 100 MPa) [87], ou encore l'utilisation d'additifs. Par exemple, l'ajout d'un sel supplémentaire peut dans certains cas modifier le comportement de la solution qui passe d'un comportement de type 2 à un comportement de type 1, moins problématique [56, 88]. Le point commun de ces techniques est qu'elles visent à empêcher la précipitation ou le dépôt dans le réacteur. D'autres techniques, à l'inverse, sont utilisées *a posteriori*, pour retirer le dépôt formé et empêcher le bouchage du réacteur. Elles reposent en général sur l'utilisation de pièces mécaniques (brosses [86], racloirs rotatifs [89]) qui sont utilisées épisodiquement pour nettoyer les parois du réacteur. Dans

certains cas, ce nettoyage est simplement effectué par rinçage à l'eau ou avec une solution acide [90].

Afin de minimiser ces mesures préventives ou curatives qui peuvent générer des inconvénients additionnels, des concepts spécifiques de réacteurs ont été développés.

Le premier de ces concepts à avoir été développé est le procédé MODAR [91], proposé dès les années 1980. Ce type de réacteur consiste en un réservoir cylindrique vertical composé d'une partie supérieure supercritique où a lieu la réaction d'oxydation, et d'une partie inférieure sous-critique où les sels produits dans la partie haute sédimentent et se re-dissolvent, pour être récupérés sous forme de saumure (cf. figure 18). Néanmoins la gestion des transferts thermiques est rendue difficile par l'existence d'un fort gradient thermique entre les parties hautes et basses du réacteur. De plus la saumure produite au fond du réservoir peut entraîner des problèmes de corrosion dans cette zone du réacteur.

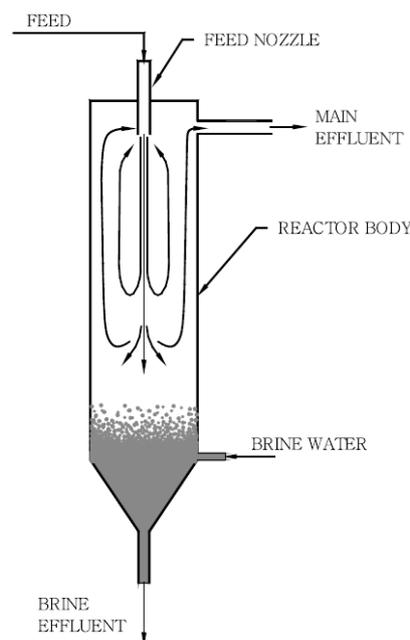


Figure 18 : Schéma du procédé MODAR (Marrone et al. [84], d'après Hong et al. [92]).

Afin de limiter les problématiques de précipitation et de corrosion des parois externes des réacteurs, de nombreux concepts, basés sur le principe de la double enveloppe, ont été mis en œuvre. Ils permettent soit le maintien en suspension des particules de sel, soit leur re-dissolution.

Par exemple, le réacteur à paroi poreuse [93] comporte une enveloppe interne poreuse (cf. figure 19) au travers de laquelle un flux d'eau est injecté, entraînant un transfert de matière radial vers le centre du réacteur, ce qui empêche le dépôt des particules solides. Ces particules sont ainsi maintenues en suspension jusqu'à la sortie du réacteur.

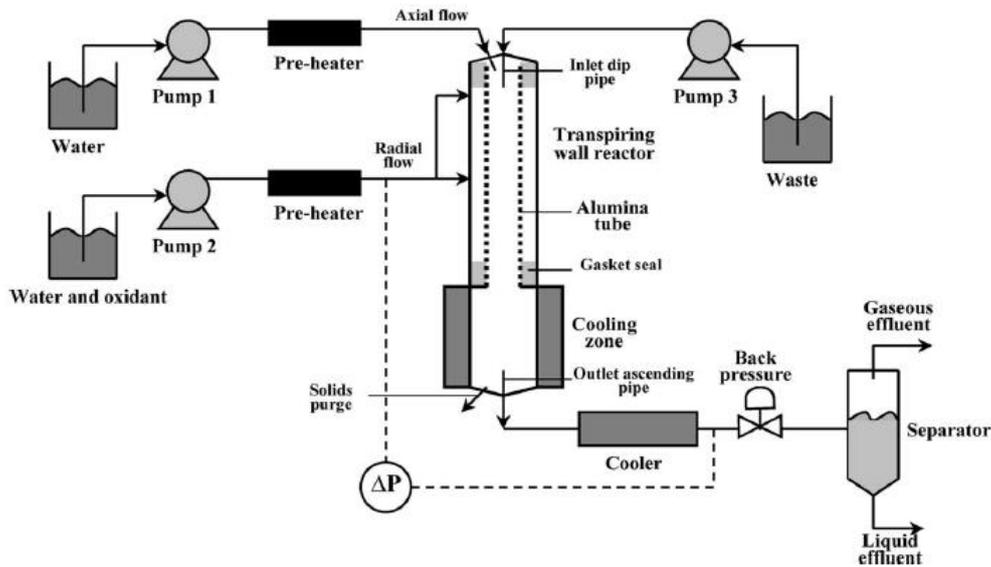


Figure 19 : Schéma d'un réacteur à paroi poreuse développé par le CEA (Fauvel et al. [93]).

Le concept de réacteur double enveloppe agité développé au CEA (réacteurs POSCEA 2 et DELIS/DELOS : figure 20) [2, 94] utilise lui aussi le concept de double enveloppe, mais se distingue par l'ajout d'un agitateur qui engendre un écoulement turbulent, ce qui tend à la fois à limiter le dépôt des particules issues de la précipitation des espèces inorganiques, et à augmenter l'efficacité des transferts de matière et de chaleur, permettant ainsi une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel.

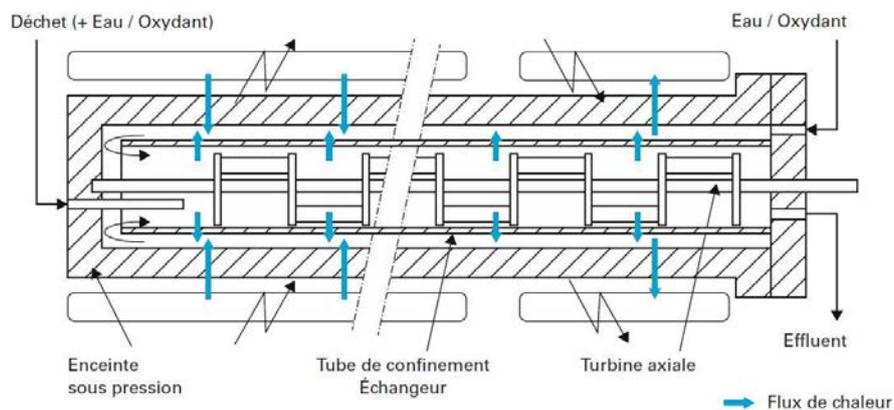


Figure 20 : Schéma de principe d'un réacteur double enveloppe agité (Turc et Leybros [95]).

Un autre concept de réacteur à double enveloppe est le Cooled-Wall Reactor (CWR), développé par Cocero et Martinez [96]. Il comporte une enveloppe externe refroidie qui favorise la présence d'un film liquide contre la paroi et empêche ainsi les particules solides de s'y fixer.

Parmi les concepts de réacteur moins couramment rencontrés, notons le réacteur à lit fluidisé, développé par SRI International [97], qui utilise un lit de particules fluidisées à la fois pour catalyser la réaction d'oxydation et pour contrôler la précipitation des espèces minérales. Le réacteur à écoulement réversible (« reverse flow reactor ») breveté par Abitibi-Price [98], est quant à lui un réacteur tubulaire dont l'avantage réside dans le fait de pouvoir fonctionner dans les deux sens, c'est-à-dire que le sens de l'écoulement peut être inversé, ce qui permet de re-dissoudre les sels déposés sur les parois. Enfin, une approche originale de la problématique du dépôt des espèces inorganiques a été effectuée par Halff et Reid [99]. Elle consiste à utiliser un dispositif centrifuge habituellement destiné à la séparation de solides comme réacteur d'oxydation hydrothermale.

La gestion de la précipitation des espèces minérales dans les procédés d'oxydation hydrothermale constitue une problématique importante dans l'optique d'un développement à l'échelle industrielle de tels procédés. Par conséquent, ce sujet a fait l'objet de recherches théoriques, afin de mieux comprendre le comportement des sels dans l'eau à hautes pressions et températures. Certains travaux ont notamment permis de distinguer deux types de comportements possibles selon les espèces considérées, alors que d'autres se sont attachés à déterminer la solubilité de composés inorganiques dans les conditions de l'oxydation hydrothermale. Au-delà de ces travaux théoriques, des avancées ont été réalisées sur le plan de la conception de réacteurs d'oxydation hydrothermale mieux adaptés à la gestion de la précipitation des sels.

La simulation numérique est parfois utilisée en soutien de ces travaux expérimentaux, ou bien dans une optique plus prédictive afin de faciliter l'optimisation de la géométrie des réacteurs et le changement d'échelle des procédés existants. Un état de l'art de l'utilisation de ces outils numériques dans le contexte de l'oxydation hydrothermale sera réalisé dans la section suivante.

1.3. Simulation numérique dans le contexte de l'oxydation hydrothermale

1.3.1. Simulation de procédés d'OHT

Du fait des conditions extrêmes (en pression et température) requises pour l'oxydation hydrothermale, les études expérimentales y sont relativement complexes. Les possibilités techniques pour l'observation directe des phénomènes se produisant à l'intérieur des réacteurs sont notamment bien moins nombreuses qu'aux conditions ambiantes. La possibilité d'utiliser un outil numérique en soutien à certains travaux expérimentaux est donc particulièrement attractive.

En fonction du type de réacteur étudié, de l'objectif de la simulation et des moyens disponibles, différents types de simulations peuvent être mis en œuvre. Lorsque l'étude se focalise sur les performances du procédé considéré dans sa globalité, ce sont généralement des logiciels de simulation de procédés qui sont utilisés. Par exemple, Cocero et al. [35] et Lavric et al. [15] ont eu recours au logiciel ASPEN Plus pour analyser les performances énergétiques de leurs procédés d'oxydation hydrothermale. Dans ce cas, seules des équations globales de conservation de la masse et de l'énergie sont résolues, sur la base d'un schéma de procédé.

Mais dès lors que l'on souhaite étudier les phénomènes se produisant dans le réacteur, il devient nécessaire d'en simuler *a minima* l'hydraulique et la thermique, ces différents phénomènes étant fortement couplés. La simulation de ce type de phénoménologie nécessite la prise en compte d'un système d'équations aux dérivées partielles, dont la résolution numérique est effectuée par des logiciels de mécanique des fluides numérique (ou CFD, pour Computational Fluid Dynamics), capables de résoudre des systèmes complexes d'équations différentielles (équations de Navier-Stokes, ainsi que d'autres équations de conservation en fonction des phénomènes pris en compte).

La mécanique des fluides numérique peut être employée pour modéliser l'écoulement dans des réacteurs de géométries et de complexités très diverses. Ainsi, Oh et al. [100] ont implémenté un modèle d'écoulement réactif au sein d'un réacteur réservoir de type MODAR, grâce à une simulation 2D-axisymétrique. La température et

le rendement de réaction prédits par le modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Un tel modèle a permis d'établir, par des calculs lagrangiens de trajectoires de particules, des hypothèses sur les zones préférentielles d'accumulation des particules solides.

Les réacteurs de type tubulaire ont également fait l'objet de plusieurs travaux de simulation, par Moussière et al [101], et Zhou et al. [102] notamment. Cependant, c'est pour la simulation de réacteurs plus complexes que la mécanique des fluides numérique se révèle utile, en permettant la prise en compte des phénomènes de turbulence, de mélange d'espèces et de réactivité, en plus de la thermohydraulique. Les réacteurs à paroi poreuse, par exemple, ont fait l'objet de plusieurs travaux de simulation, par Lieball [18], Abeln et al. [103] et Bermejo et al. [104] notamment. Un exemple de résultats obtenus par ces derniers est présenté figure 21.

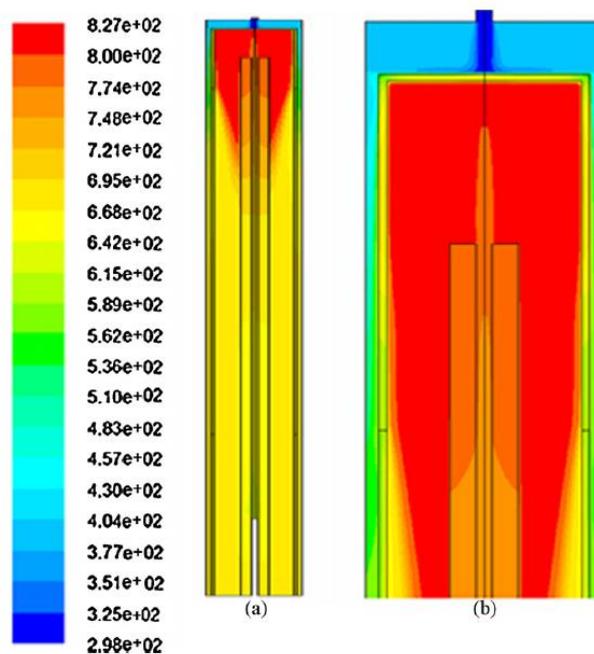


Figure 21 : Contours de température (en K) obtenus par Bermejo et al.[104]. (a) Réacteur dans son ensemble. (b) Agrandissement de la partie supérieure du réacteur.

Le réacteur double enveloppe agité développé au CEA a lui aussi été modélisé par mécanique des fluides numérique, tout d'abord par Moussière [3], qui a mis en place des simulations bidimensionnelles et tridimensionnelles pour l'écoulement réactif dans le réacteur POSCEA 2. Cet écoulement est diphasique dans la réalité (présence de zones sous-critique et donc d'eau liquide dans le réacteur), mais l'hypothèse d'une phase unique, homogène a été faite dans le modèle. Cette approximation a d'ailleurs conduit à des écarts entre résultats numériques et expérimentaux. Ensuite, Leybros [4] a adapté

ce modèle de manière à décrire un écoulement diphasique eau supercritique – particules solides. Le modèle développé par Moussière constitue la base du présent travail de thèse, il sera donc décrit plus en détail par la suite (section V.1).

La simulation numérique s'avère également utile lorsqu'il s'agit d'effectuer des études paramétriques, permettant d'affiner des conditions opératoires ou d'aider à concevoir la géométrie d'un réacteur. C'est justement ce qu'ont voulu faire Zhou et al. [105] en simulant différentes configurations pour un réacteur d'oxydation hydrothermale à injection coaxiale. Les paramètres variables étaient les suivants : température et débit à l'injection, et orientation du réacteur (écoulement vers le haut ou vers le bas). Un exemple des différences observées avec deux configurations différentes est présenté figure 22. Cette étude paramétrique leur a permis de faire le choix d'une nouvelle configuration de réacteur permettant d'obtenir de meilleurs taux de conversion.

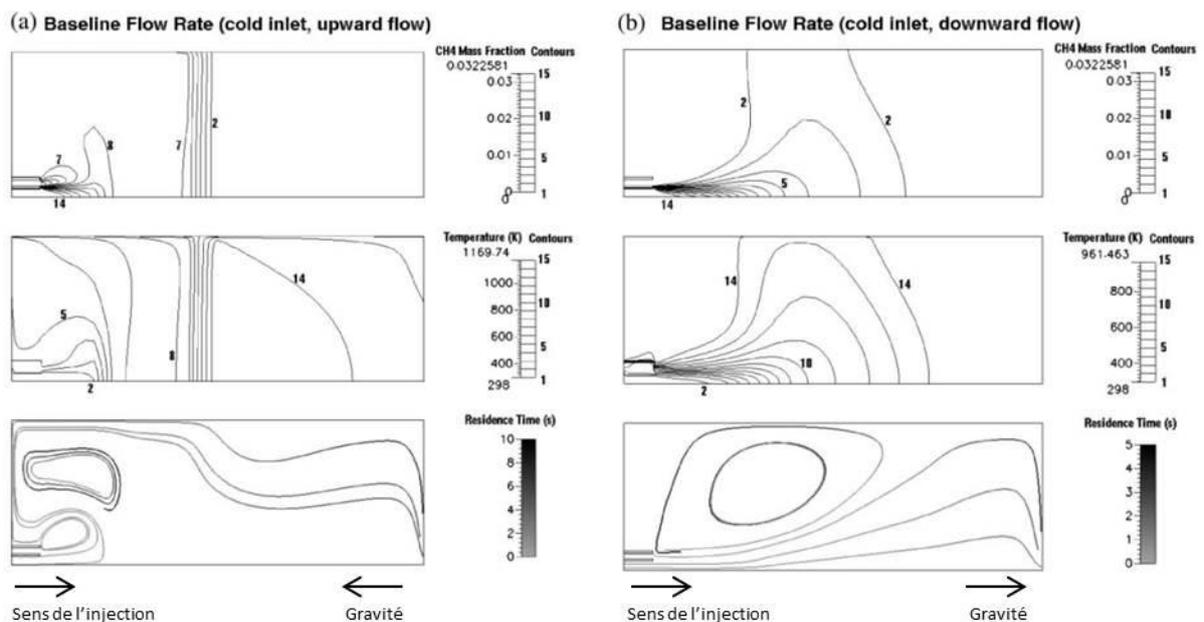


Figure 22 : Résultats de simulations réalisées par Zhou et al. [105] dans deux configurations différentes (injection vers le haut (à gauche) ou vers le bas (à droite)).

De manière similaire, Queiroz et al. [21] ont étudié l'influence de divers paramètres géométriques (diamètre et longueur du tube d'injection) et opératoires (débits et températures d'injection) sur le comportement de la flamme hydrothermale générée dans le réacteur étudié. Il ressort de cette étude que l'utilisation d'un tube d'injection plus long augmente la température de la flamme, mais provoque également sa

déformation à cause de la proximité de la paroi supérieure du réacteur. De plus, cette étude a montré qu'un diamètre du tube d'injection trop important génèrait de la turbulence qui rendait la flamme instable.

Ma et al. [106] ont pour leur part mis à profit la mécanique des fluides numérique pour évaluer l'impact d'un changement d'échelle d'un procédé de synthèse hydrothermale de nanoparticules sur son comportement et ses performances. Ils ont notamment mis en évidence que le mélange des espèces était légèrement moins efficace dans le réacteur à l'échelle pilote que dans le réacteur à l'échelle laboratoire.

Dans certains cas, l'étude se situe plutôt au niveau du choix des modèles à utiliser pour représenter au mieux un phénomène précis. Par exemple, plusieurs études [107-110] se sont attachées à étudier l'influence du modèle de turbulence sur la simulation du transfert thermique au sein des fluides supercritiques. Il en ressort que parmi les modèles de turbulence testés, seuls certains ont été capables de décrire les différents « modes » de transfert thermique observés expérimentalement : selon les conditions opératoires, il se produit au voisinage du point critique une amélioration du transfert thermique ou au contraire une dégradation de celui-ci.

Selon le même principe, Sierra-Pallares et al. [22] ont pu démontrer à l'aide de l'outil numérique que le modèle de micro-mélange « Eddy Dissipation Concept » représentait de manière bien plus satisfaisante que d'autres modèles le comportement d'une flamme hydrothermale (notamment sa température, comme le montre la figure 23) dans un réacteur d'OHT continu fonctionnant à 25 MPa.

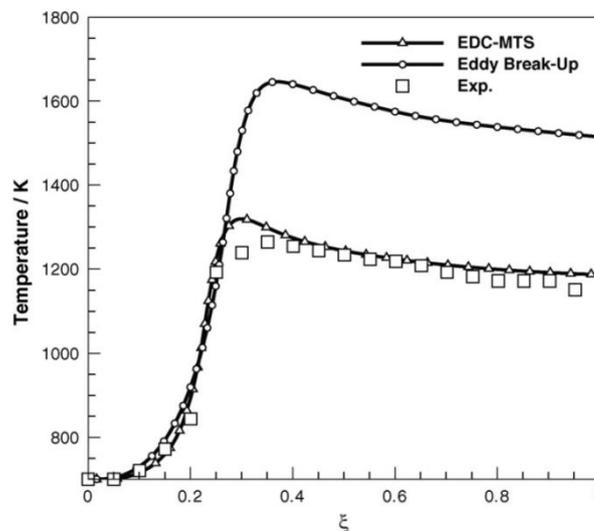


Figure 23 : Températures prédites numériquement en utilisant les modèles EDC et EBU, comparées à des points expérimentaux (Sierra-Pallares et al. [22]).

L'établissement de modèles de simulation numérique peut enfin permettre d'évaluer le comportement de réacteurs selon des situations dégradées, et ainsi se substituer à l'expérience pour éviter toute détérioration d'un équipement. Ainsi, Benjumea et al. [111] et Dutournié et al. [112] ont développé des modèles dédiés à la description de phénomènes transitoires (changement rapide de température d'injection, ou de concentration du déchet par exemple). Ce type de simulation instationnaire, rare dans la littérature car difficile à mettre en place (problèmes de convergence ou de stabilité), est particulièrement intéressant car il permet de décrire le comportement de l'écoulement lors des phases de démarrage et d'arrêt du réacteur, ou bien encore les conséquences d'un dysfonctionnement soudain de certains composants.

1.3.2. Simulation de la précipitation et du dépôt dans l'eau supercritique

Si la précipitation des sels a été largement étudiée sur le plan expérimental, il existe très peu de travaux de simulation de ce phénomène dans le contexte de l'oxydation hydrothermale. La première étude numérique du comportement des sels dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale date de 1999, avec les travaux de Rogak et Teshima [72], qui se sont directement intéressés au processus de dépôt, sans chercher à simuler la cinétique de nucléation. Ainsi, leur simulation consistait à exprimer le transfert de matière entre une espèce saline présente en solution et une couche solide à la paroi du réacteur, en fonction de la différence entre la concentration en sel dissous et la solubilité du sel à la paroi (cf. figure 24). Par cette méthode, les seules données expérimentales nécessaires sont la solubilité du sel étudié (les auteurs ont utilisé des données de la littérature) et le diamètre des particules considérées. Sur ce dernier point, du fait de l'absence de données disponibles dans la littérature, les auteurs ont effectué une étude de sensibilité en testant différents diamètres. Malgré la simplicité de cette simulation, l'épaisseur de dépôt prédite par le modèle correspondait bien à celle observée expérimentalement. Par contre, la position de ce dépôt dans la longueur du réacteur n'était pas prédite correctement par la simulation.

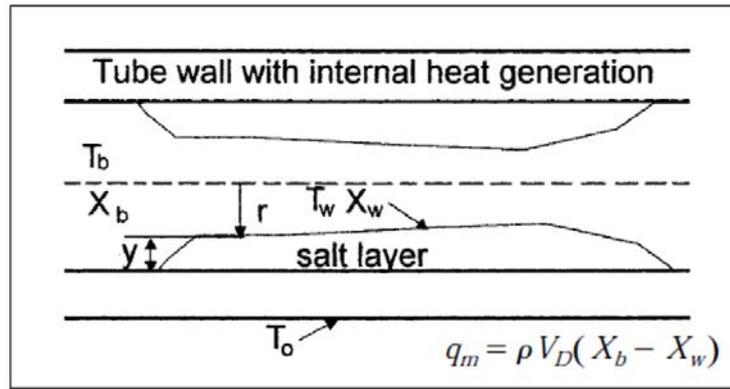


Figure 24 : Schéma de principe de la simulation développée par Rogak et Teshima [72] (q_m est le transfert de masse entre l'écoulement et la paroi, X_b et X_w les fractions massiques en sel respectivement dans le fluide et à la paroi, et V_d la vitesse de dépôt).

Hodes et al. [70] ont mis en place une simulation très semblable à celle de Rogak et Teshima, afin de simuler le dépôt salin dans un dispositif spécifique (décrit au paragraphe I.2.2.1). Cependant, les résultats prédits par ce modèle se sont révélés assez éloignés des résultats expérimentaux (écarts de 16 % à 345 % sur l'épaisseur maximale du dépôt, selon les cas). Selon les auteurs, ces différences importantes doivent être attribuées à l'absence de prise en compte de la porosité de la couche saline.

Khan [78] a ensuite développé un modèle plus abouti de simulation de la précipitation du carbonate de sodium et du sulfate de sodium (sels de type 2) dans un réacteur d'oxydation hydrothermale. Celui-ci prend en compte l'hydrodynamique (mélange d'un flux d'eau pure et d'un flux de solution saline), le transfert thermique (entre les deux flux liquides injectés, mais aussi entre le dépôt solide et l'écoulement fluide), la nucléation des particules puis leur croissance et agglomération, et enfin le dépôt de ces particules de sel aux parois du réacteur, pris en compte *via* une vitesse de dépôt issue de la littérature [113]. La prise en compte de ces différents phénomènes se traduit numériquement par un système d'équations de conservation, qui a été résolu sur une géométrie à une dimension. La figure 25 présente les résultats prédits par ce modèle : taille, nombre et fraction massique de particules en fonction de la position longitudinale dans le réacteur. Il y a donc bien production de particules solides, cependant les tailles prédites (0,16 μm maximum) sont bien en deçà des tailles réelles observées (jusqu'à 400 μm), possiblement à cause d'une prise en compte insuffisante de l'agglomération, seule l'agglomération péricinétique ayant été considérée.

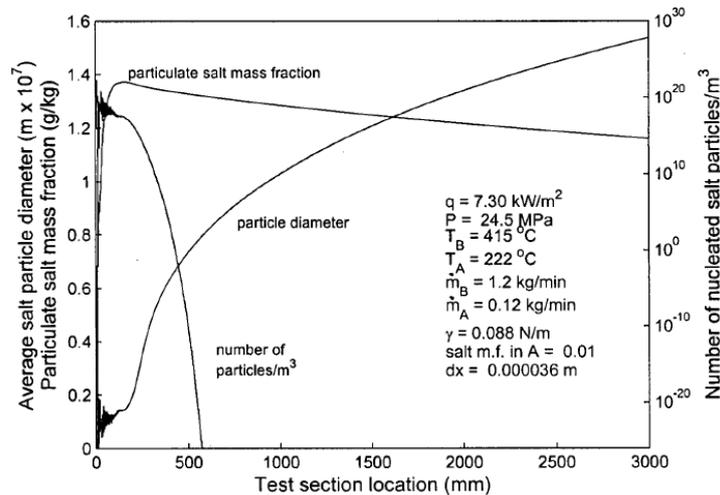


Figure 25 : Résultats numériques obtenus par Khan [78] : diamètre moyen des particules, nombre de particules, et fraction massique en particules en fonction de la position dans la longueur du réacteur.

Pour valider sa simulation, Khan s'est principalement intéressé aux résultats de température à la paroi, car c'est la seule grandeur physique qui était relevée en cours d'expérience (contrairement aux tailles de particules qui étaient observées *a posteriori*). Sur ce point, le modèle numérique est performant, puisqu'il est notamment capable de représenter fidèlement l'augmentation de la température due à l'apparition d'une couche saline en paroi.

Ainsi, les quelques simulations existantes de la précipitation dans des réacteurs d'oxydation hydrothermale sont assez limitées, dans la mesure où elles reposent sur des géométries très simplifiées à une seule dimension, et où l'ensemble des phénomènes liés à la précipitation (nucléation, agglomération, sédimentation, re-dissolution...) ne sont pas toujours pris en compte. Pour trouver des exemples de simulations plus détaillées de la précipitation dans l'eau supercritique, il semble donc nécessaire d'élargir le champ de recherche à d'autres domaines d'application.

La simulation des procédés de synthèse hydrothermale de particules a pour objet la description de la précipitation, et de l'évolution de la population de particules générée. Les conditions de pression et température étant proches de celles rencontrées dans les procédés d'oxydation hydrothermale, il est intéressant de passer en revue certaines des études réalisées sur ce sujet.

Le point commun de ces différents travaux de simulation est l'utilisation d'une équation de bilan de population afin de prédire au mieux la distribution de taille des particules synthétisées. L'approche la plus simple est celle utilisée par Masoodiyeh et al.

[114]; elle consiste à considérer un système statique à l'équilibre (solution à température, pression, concentration données, à l'équilibre thermodynamique), et à lui appliquer une équation de bilan de population, ensuite résolue par la méthode des moments afin d'obtenir une distribution de taille de particules. Chen et al. [115] ont réalisé un travail semblable, à la nuance près qu'un modèle de réaction chimique a été couplé au modèle de bilan de population (cf. figure 26).

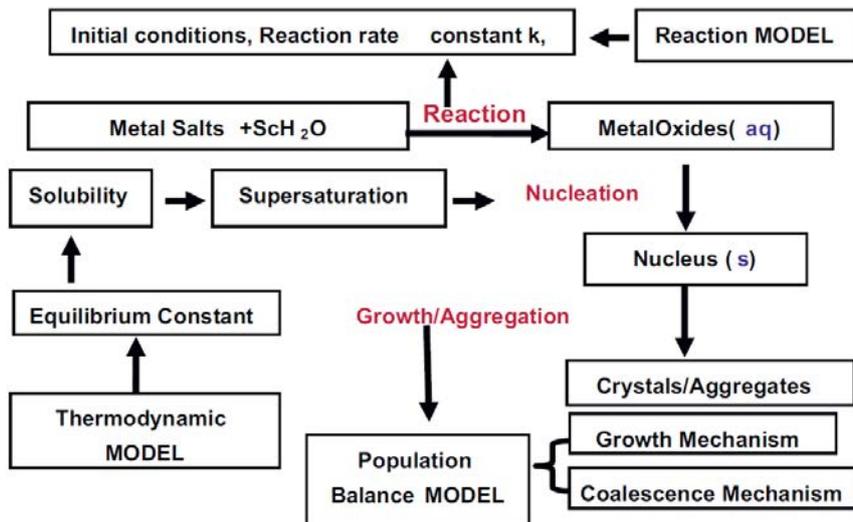


Figure 26 : Schéma de principe de la simulation de Chen et al. [115].

Mais, en général, l'équation de bilan de population est couplée à de la mécanique des fluide numérique. La précipitation et le transport des particules dépendent en effet de l'écoulement, et inversement la présence de particule peut modifier l'écoulement ; il existe donc un couplage entre ces deux phénomènes.

Ainsi, Leybros et al. [116] ont simulé la précipitation de l'oxyde de zinc au sein d'un réacteur continu de synthèse hydrothermale de particules, dont la géométrie, plutôt complexe, a été représentée à l'aide d'un maillage tridimensionnel de 820 000 mailles. Ce type de simulation permet de connaître la distribution de taille de particules en chaque maille du modèle, et donc en couplant ce résultat à l'hydrodynamique, de visualiser par exemple l'évolution de la taille des particules au cours de leur séjour dans le réacteur (figure 27).

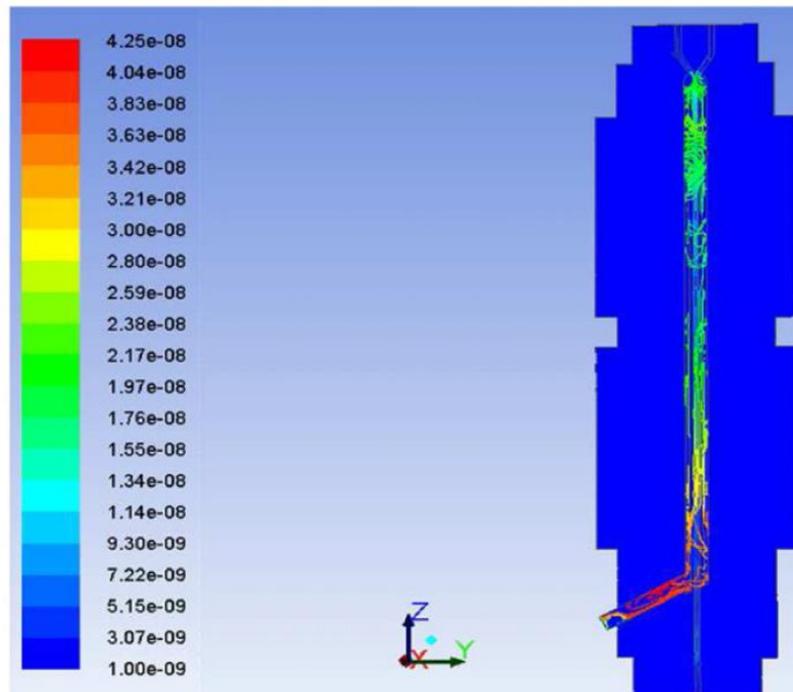


Figure 27 : Exemple de résultat obtenu par Leybros et al. [116] : trajectoires des particules, colorées selon leurs diamètres moyens (en mètre).

Des simulations similaires ont été mises en place par Sierra-Pallares et al. [117] et Zhou et al. [118], qui se sont notamment focalisés sur l'influence de l'hydrodynamique sur la taille des particules créées. Ainsi, ce dernier a pu constater numériquement qu'un mélange plus rapide entraînait une vitesse de nucléation plus importante et donc des particules plus petites (cf. figure 28).

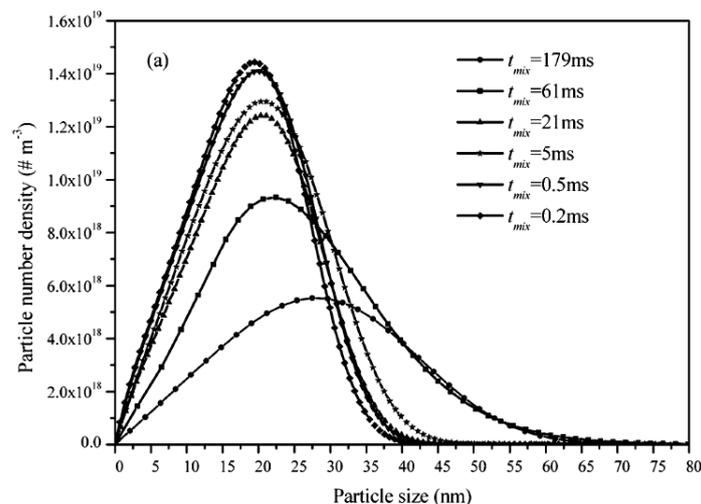


Figure 28 : Distributions de taille de particules prédites par les simulations de Zhou et al. [118], pour différents temps caractéristiques de mélange.

I.4. Conclusion

Les spécificités de l'eau supercritique permettent à l'oxydation hydrothermale d'être une technologie attractive pour le traitement des déchets organiques grâce à des temps de réaction très faibles, mais elles sont également à l'origine d'un des principaux inconvénients de cette technologie : la précipitation des espèces minérales. Dans le cadre de cette thèse, ce phénomène de précipitation sera étudié, et par conséquent une attention particulière sera également apportée à l'évolution des propriétés thermodynamiques dans les réacteurs d'OHT.

Les fortes variations des propriétés thermodynamiques de l'eau, notamment au voisinage du point critique, ont fait émerger la nécessité d'utiliser une approche par équation d'état, afin de garantir la précision du calcul sans être excessivement coûteux en temps de calcul. Les équations d'état de type VTPR (Volume-Translated Peng-Robinson) sont les plus couramment utilisées dans les travaux de la littérature, notamment du fait de leur caractère ajustable et de sa relative simplicité. C'est donc *a priori* l'équation d'état qui sera retenue pour nos simulations, ce qui nécessitera un travail d'ajustement des paramètres de cette équation ainsi que de la loi de mélange associée, sur des données expérimentales (déjà existantes dans la littérature, ou bien obtenues par des expériences *ad hoc*).

La précipitation se produisant dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale peut se décomposer en deux étapes principales : la nucléation, puis l'agglomération des nucléi. La croissance cristalline est négligée, car elle se produit sur des temps caractéristiques longs par rapport au temps de séjour dans le réacteur [74]. L'ensemble du processus de précipitation est gouverné par le paramètre fondamental qu'est la sursaturation, elle-même dépendante de la solubilité. La mesure de la solubilité des sels étudiés dans l'eau, aux températures représentatives de l'oxydation hydrothermale, est donc un prérequis indispensable pour tout modèle décrivant des phénomènes de précipitation. Par ailleurs, l'existence de deux grands types de sels, différenciés selon la forme de leur diagramme de phase, a été soulignée. Il sera donc intéressant de mesurer les solubilités de sels appartenant à ces deux catégories, afin de vérifier si les méthodes expérimentales

choisies permettent de constater ces différences. La revue des travaux de la littérature sur la détermination de solubilités en conditions de hautes pressions et températures a permis de choisir les méthodes expérimentales qui seront mises en œuvre dans ce but. Il s'agit de deux méthodes statiques couplées à des méthodes analytiques : la conductimétrie sera privilégiée pour les hautes températures, et la calorimétrie pour les températures au voisinage et en-dessous de la transition supercritique.

Les autres données requises pour la création de notre modèle sont relatives aux phénomènes de nucléation et de dépôt. Afin d'acquérir ces données, un dispositif spécifique, permettant de récupérer des dépôts salins générés en conditions hydrothermales, sera mis en place dans un réacteur continu. L'objectif de ce dispositif sera à la fois d'obtenir des informations qualitatives sur la précipitation et le dépôt dans un réacteur continu d'oxydation hydrothermale (zones préférentielles de dépôt), et de déterminer la taille et la morphologie des particules générées. Pour cette étude, ainsi que pour les travaux de simulation, un sel de type 2, le carbonate de sodium, sera utilisé. Le comportement de ce type de sel est en effet plus simple, avec une précipitation directe depuis la phase fluide, et sera donc plus aisé à prendre en compte dans la simulation numérique.

Enfin, un dernier état de l'art a permis de constater que des simulations de procédés d'oxydation hydrothermale de complexités diverses ont été développées au cours des ans. Il existe ainsi de nombreux exemples de modèles numériques capables de décrire correctement l'écoulement, la thermique et les réactions chimiques, dans des réacteurs de géométries très variées. En revanche, la précipitation des sels est rarement prise en compte, et les quelques travaux existants sont anciens et peu élaborés (modèles à une dimension, simplification importante du processus de précipitation). L'intégration de la précipitation à une simulation bi- ou tri-dimensionnelle par mécanique des fluides numérique d'un réacteur d'oxydation hydrothermale n'a donc à notre connaissance jamais été effectuée. Dans le dernier chapitre de ce document, il s'agira donc de mettre en œuvre une telle intégration, en utilisant les différentes informations expérimentales collectées (solubilités, tailles de particules...).

Chapitre II :

**Choix et ajustement d'un
modèle thermodynamique
pour la description des
propriétés de mélanges dans
les conditions de l'OHT**

Chapitre II. Choix et ajustement d'un modèle thermodynamique pour la description des propriétés de mélanges dans les conditions de l'OHT

Pour simuler un écoulement par mécanique des fluides numérique, il est nécessaire que les propriétés physiques des espèces considérées soient décrites le plus précisément possible. En effet, ces propriétés (masse volumique, enthalpie, entropie, capacité thermique massique, viscosité, conductivité thermique...) interviennent dans les équations de conservation qui constituent le cœur du modèle numérique. La masse volumique, en particulier, est présente dans toutes ces équations de conservation. Il en ressort qu'une erreur sur cette propriété peut se répercuter sur l'ensemble des phénomènes décrits par la simulation (thermohydraulique, réaction chimique...).

Pour représenter ces propriétés, différentes approches sont possibles : la première consiste à utiliser directement des données tabulées, telles que des données NIST (National Institute of Standards and Technology) [119] ou IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) [9]. Cette approche est très précise car elle s'appuie directement sur des données expérimentales fiables, cependant elle nécessite des appels très fréquents de fichiers par le code numérique, ce qui entraîne des temps de calcul relativement longs. Pour des procédés isobares, il est possible d'alléger cette démarche en approchant les données tabulées par des interpolations dépendantes de la température. Cela permet de diminuer nettement le temps de calcul en restant précis, mais les interpolations ainsi obtenues ne sont valables qu'à une seule pression. Enfin, la dernière approche, couramment utilisée, est le recours à des équations d'état. Ces équations sont généralement valables sur une gamme de pressions

et de températures relativement large, et elles peuvent être couplées à des lois de mélange pour décrire des mélanges non-idéaux.

II.1. Démarche générale

II.1.1. Définition du domaine d'étude à partir des conditions de fonctionnement du procédé étudié

Le procédé pilote utilisé actuellement par le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination pour l'étude expérimentale de l'oxydation hydrothermale est décrit sur la figure 29.

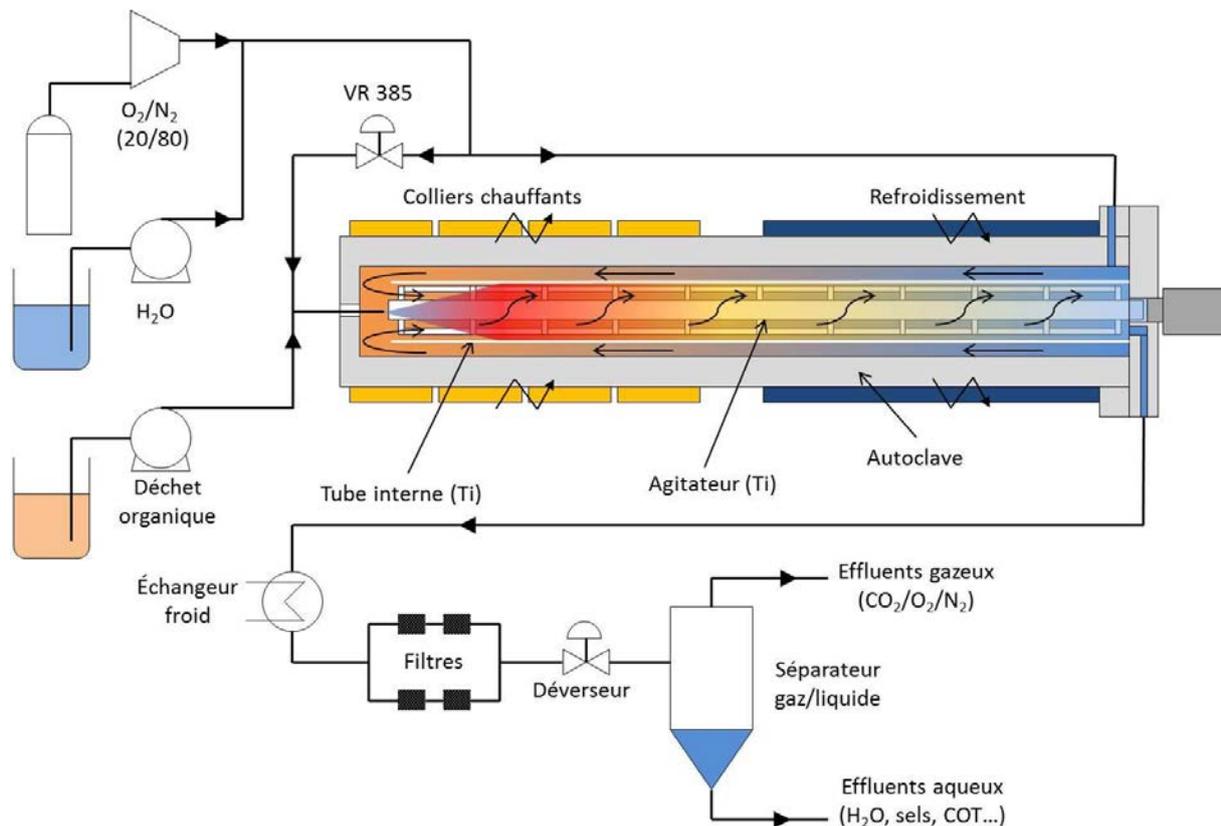


Figure 29 : Schéma de principe du procédé DELIS.

Ce réacteur comporte deux injections de fluides. Celle située coté froid du réacteur injecte un mélange eau/air à la température ambiante et à la pression opératoire de 30 MPa. Le débit d'injection peut varier entre $3,4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ et $13,8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, mais un débit de $7,4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ est généralement privilégié pour obtenir des performances d'oxydation

optimales. Côté chaud du réacteur, une pompe pousse-seringue permet d'injecter le déchet organique directement dans la zone réactive du réacteur, à un débit optimal de $175 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$.

Le réacteur en lui-même est constitué d'un autoclave en acier inoxydable 316L de 1,06 m de long et 27,5 mm de diamètre interne, chauffé sur la première moitié de sa longueur *via* des coquilles chauffantes, et refroidi par circulation d'eau froide sur la deuxième moitié. À l'intérieur de cet autoclave est placé un tube en titane de diamètre égal à 25 mm, de manière à libérer un espace annulaire entre le tube interne et les parois de l'autoclave. C'est dans cet espace que le mélange eau/air se réchauffe progressivement en s'écoulant en direction de la zone chaude du réacteur. À l'extrémité (coté « chaud ») de cet espace annulaire, un trou d'un diamètre de 1 mm dans le tube en titane permet au mélange eau/air de pénétrer à l'intérieur du tube en titane, et ainsi d'entrer en contact avec le déchet organique. Un agitateur en titane est placé au centre du tube, permettant par sa rotation à 200 tours par minute un mélange plus homogène des fluides, et le maintien en suspension d'éventuelles particules. La réaction a lieu dans les premiers centimètres du tube ; les produits de réaction sont ensuite entraînés vers la zone froide du réacteur, et se refroidissent progressivement par échange à contre-courant avec le mélange eau/air circulant dans l'espace annulaire. La pression dans le réacteur est régulée en permanence à 30 MPa par un déverseur.

La pression est donc constante à 30 MPa dans le réacteur, mais la température varie de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à environ $800 \text{ }^\circ\text{C}$, température estimée au cœur de la zone réactive [119]. Ainsi, l'approche choisie devra être capable de décrire l'évolution des propriétés thermodynamiques d'un mélange représentatif de l'écoulement sur l'ensemble de cet intervalle de température. Pour établir ce mélange modèle, qui sera celui considéré lors des simulations par mécanique des fluides numérique, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont effectuées. Ainsi, dans les conditions optimales de fonctionnement du procédé pour l'oxydation du dodécane [3], le déchet organique représente seulement 2,7 % de la masse des fluides injectée dans le réacteur. De plus, il est oxydé presque immédiatement après son injection, et nettement avant la transition supercritique/sous-critique où se produit la précipitation des sels et qui est donc au cœur de notre travail ; il n'est donc pas présent dans la majeure partie du réacteur. Par conséquent, nous avons

décidé de ne pas prendre en considération le déchet organique dans cette étude thermodynamique ; seuls l'eau, l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone seront pris en compte. L'objectif principal de ce chapitre est de choisir, et d'ajuster sur des données expérimentales, une équation d'état capable de décrire l'évolution de la masse volumique d'un mélange $H_2O/N_2/O_2/CO_2$ de composition variable, à 30 MPa et entre 30 °C et 800 °C.

II.1.2. Démarche pour le choix du modèle thermodynamique

L'équation d'état choisie aura vocation à être utilisée dans des simulations de mécanique des fluides numérique potentiellement complexes ; elle doit donc être d'expression suffisamment simple pour ne pas alourdir les calculs. Par conséquent, seules des équations d'état de type cubique, qui permettent le calcul du volume molaire en fonction de la pression et de la température par la résolution d'une équation du troisième degré, ont été considérées. Parmi ces dernières, les plus couramment utilisées dans la littérature sont Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), et ses variantes à translation de volume (VTPR). Ces trois équations d'état ont donc été comparées les unes aux autres sur leur capacité à calculer avec la meilleure précision possible la masse volumique des corps purs étudiés. Les données expérimentales ayant servi de base à ces comparaisons sont issues des bases de données du NIST [119].

À l'issue de cette étude comparative, l'équation d'état la plus satisfaisante est sélectionnée. Un travail d'ajustement des paramètres du modèle peut alors être mené, de manière à approcher du mieux possible les données de référence.

Cette étude se focalise principalement sur la masse volumique, qui est considérée comme étant prioritaire étant donné qu'elle influe fortement sur tous les aspects de la simulation. Mais un modèle thermodynamique complet doit également pouvoir décrire d'autres propriétés utiles pour la simulation de l'écoulement : l'enthalpie, l'entropie, la capacité thermique, la viscosité et la conductivité thermique. Pour ces propriétés, l'acquisition de données expérimentales à des conditions de hautes pression et température serait plus délicate. Il ne nous a donc pas été possible de procéder de la même manière que pour la masse volumique, en ajustant certains paramètres sur des

données expérimentales. Par conséquent, une approche plus simple, consistant à approcher les propriétés de corps purs par des fonctions mathématiques, puis à utiliser des lois de mélange idéales, est mise en œuvre.

II.2. Détermination expérimentale de points d'équilibre température/masse volumique à 30 MPa

Le choix et l'ajustement d'une équation et d'une loi de mélange pour la description de la masse volumique dans un réacteur d'oxydation hydrothermale nécessitent donc des données expérimentales de référence. Pour les corps purs, la base de données du NIST [119] est très complète : à nos conditions, les valeurs de masse volumique, mais aussi d'enthalpie, entropie, capacité thermique, viscosité, conductivité thermique, sont disponibles pour tous les corps purs que nous considérons (eau, azote, oxygène et dioxyde de carbone). Elle ne comporte cependant pas de données pour les mélanges. Ce type de données (masse volumique de mélanges H₂O/N₂/O₂/CO₂ à hautes pressions et températures) est en effet très rare dans la littérature. Le tableau 4 liste des travaux de la littérature portant sur des mélanges eau/air, eau/azote, eau/oxygène ou eau/dioxyde de carbone ; cependant, toutes ces études ont été réalisées à des pressions très variables (de 2 MPa à 286 MPa) ; les points à 30 MPa sont par conséquent très peu nombreux.

Espèces	Auteurs	Gamme de température	Gamme de pression	Gamme de masse volumique
H ₂ O/air	Japas et Frank [120]	347-400 °C	27-280 MPa	168-744 kg.m ⁻³
H ₂ O/N ₂	Abdulagatov et al. [121]	250-390 °C	2-69 MPa	10-506 kg.m ⁻³
	Japas et Frank [122]	207-400 °C	15-286 MPa	88-754 kg.m ⁻³
H ₂ O/O ₂	Japas et Frank [120]	199-400 °C	19-280 MPa	119-838 kg.m ⁻³
N ₂ /CO ₂	Yang et al. [123]	25-150 °C	11-31 MPa	84-319 kg.m ⁻³

Tableau 4 : Données expérimentales de masse volumique pour des mélanges d'intérêt pour l'OHT.

Compte tenu du manque de données disponibles, le choix est fait de réaliser des mesures par un dispositif *ad hoc*, présenté dans la section suivante.

II.2.1. Matériels et méthodes

II.2.1.1. Présentation du dispositif expérimental utilisé

Le réacteur utilisé pour les mesures de points d'équilibre T- ρ à 30 MPa consiste en un autoclave de volume 0,6 L, sur lequel sont connectées deux lignes d'injection dédiées respectivement à l'injection d'eau et de gaz (cf. figure 30). L'autoclave, en Inconel 625, est conçu pour une pression d'utilisation de 30 MPa, et une température comprise entre 15 °C et 600 °C. La pression est mesurée *via* un capteur de pression KELLER (précision : 0,25 %), et la température à l'aide d'un thermocouple de type K (précision : 0,4 %) introduit dans un doigt de gant. Ces valeurs de pression et température sont affichées sur un coffret électronique, qui permet également la régulation de la température du réacteur *via* des colliers chauffants et un système de refroidissement par air comprimé. La ligne d'injection d'eau est constituée d'une pompe HPLC JASCO PU-4180 (débit de 0,5 mL/min à 10 mL/min, pression jusqu'à 70 MPa), séparée du réacteur par une vanne manuelle (VM1). La ligne d'injection des gaz se décompose en une ligne dédiée à l'injection du mélange gazeux contenu dans une bouteille de gaz *via* un détendeur et une vanne manuelle (VM2), et une ligne d'évent. Une vanne de purge (VM4) est également présente en dessous du réacteur pour la vidange de l'eau.

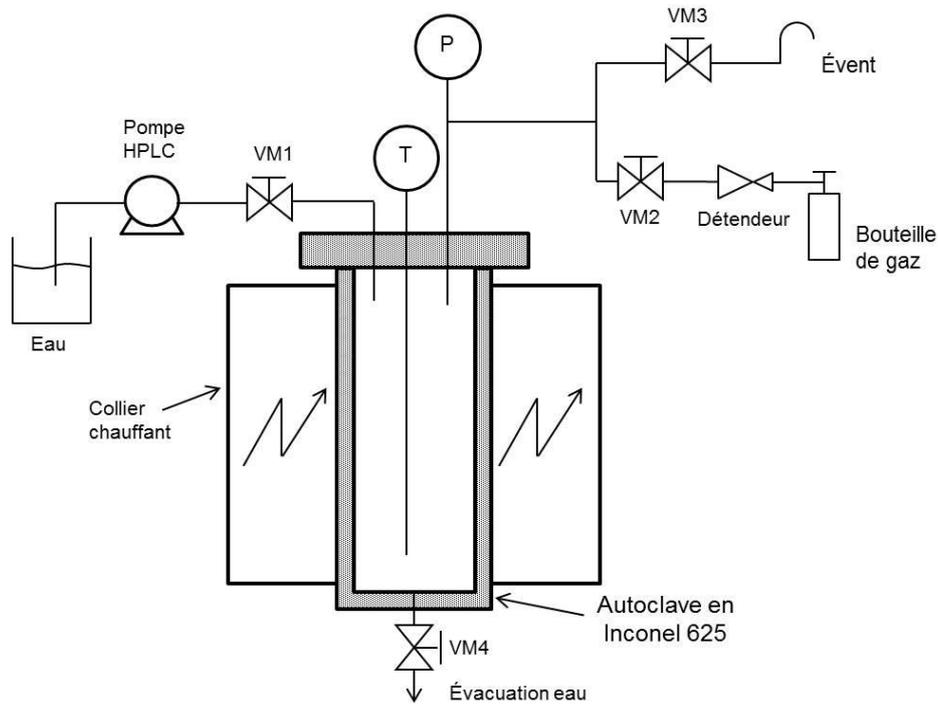


Figure 30 : Schéma du dispositif expérimental

Le volume contenu entre les vannes VM1-4 constitue le volume de fluide sous pression considéré lors des différents calculs effectués pour la préparation des essais et l'exploitation des résultats, il a donc été mesuré précisément en préambule à cette campagne expérimentale. Ce volume mesuré est de 618 mL ; il sera utilisé par la suite pour le calcul de la densité apparente dans le réacteur.

Les fluides mis en œuvre sont d'un côté de l'eau déminéralisée, et de l'autre différents mélanges de gaz. Les compositions des mélanges ont été déterminées de manière à être représentatives des compositions rencontrées dans un procédé d'OHT double enveloppe agité. Ainsi, le premier mélange considéré est un mélange eau/air permettant de décrire l'entrée du réacteur, en amont de la zone réactive. Les deux autres mélanges étudiés sont des mélanges azote/dioxyde de carbone à deux compositions molaires différentes (85 % N₂ / 15 % CO₂ et 91 % N₂ / 9 % CO₂), pour représenter la zone aval du réacteur. Ces deux derniers mélanges ne contiennent pas d'oxygène, ce qui constitue un léger écart à la réalité, notamment dans le cas 91/9. Cependant, les fractions molaires en oxygène correspondantes sont faibles ; de plus l'oxygène étant un gaz diatomique thermodynamiquement proche de l'azote, il n'a pas été jugé utile de le considérer dans ce cas.

II.2.1.2. Protocole expérimental

Avec un autoclave tel que celui présenté figure 30, les expériences se font à volume constant, et donc à densité apparente constante. Ainsi, lors de l'acquisition de points d'équilibre T- ρ , la masse volumique, de même que la composition du mélange, est un paramètre d'entrée pour chaque expérience. L'objectif de chaque essai est alors de déterminer la température à l'équilibre correspondant à une pression de 30 MPa.

Au total, dix compositions différentes ont été considérées (cf. tableau 5). Pour chacune de ces compositions, les mesures ont été faites pour plusieurs densités différentes (quatre en moyenne), afin de pouvoir obtenir des tendances d'évolution de cette grandeur en fonction de la température.

Mélange considéré	Compositions testées (H ₂ O/N ₂ /O ₂ /CO ₂ , en % molaires)	Masses volumiques testées (kg.m ⁻³)
Eau/air	31 / 55 / 14 / 0	132
	51 / 39 / 10 / 0	115 - 134 - 152 - 173 - 180 - 223
	71 / 23 / 6 / 0	127 - 136 - 155 - 174
	81 / 15 / 4 / 0	137 - 157 - 177
Eau/N ₂ /CO ₂	30 / 64 / 0 / 6	121 - 140 - 180
	50 / 46 / 0 / 4	120 - 140 - 180
	70 / 27 / 0 / 3	120 - 140 - 180
Eau/N ₂ /CO ₂	30 / 60 / 0 / 10	120 - 140 - 160 - 180
	50 / 43 / 0 / 7	118 - 140 - 160 - 185 - 285
	73 / 23 / 0 / 4	122 - 138 - 158 - 183

Tableau 5 : Récapitulatif des compositions mises en œuvre.

Ainsi, pour chaque essai, une composition et une valeur de masse volumique sont choisies *a priori*. Il est alors possible de calculer, à partir de ces valeurs, les données d'entrée nécessaires : volume d'eau à injecter, et pression de gaz à introduire dans le réacteur. En effet, la connaissance de la densité apparente souhaitée et du volume du réacteur (plus précisément le volume sous pression) permet de calculer simplement la masse totale à injecter dans le réacteur. En fonction de la composition souhaitée, les masses respectives d'eau et de gaz sont ensuite obtenues. Cependant, les valeurs

nécessaires en tant que données d'entrée pour les expériences sont, dans le cas de l'eau, le volume à injecter (directement déduit de la masse *via* la masse volumique de l'eau à 1 bar et 30°C), et dans le cas du mélange gazeux, la pression cible à obtenir dans le réacteur. Cette pression est déduite de la masse de gaz en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson, qui est très précise pour de tels mélanges de gaz diatomiques à des pressions jusqu'à 20 MPa. La masse volumique calculée par cette équation est en effet très proche (écart moyen de 0,8 %) des valeurs expérimentales de Lemmon et al. [124], dans le cas de l'air. Ces calculs sont cependant dépendants de la température, par conséquent une même température de 30 °C est imposée au début de chaque essai, lors de l'injection des fluides.

La procédure adoptée est la suivante : les vannes VM2 et VM4 sont fermées au début des expériences, puis le volume d'eau souhaité est injecté grâce à la pompe HPLC. Les vannes VM1 et VM3 sont alors fermées, la vanne VM2 ouverte, et le gaz est injecté en ouvrant progressivement le détendeur. Lorsque la pression cible est atteinte, la vanne VM2 puis le détendeur sont refermés. Durant l'injection, la température du réacteur est réglée à 30 °C. Une fois l'autoclave rempli avec les quantités souhaitées d'eau et de gaz, les colliers chauffants sont activés et la montée en température débute. Il en résulte une augmentation de la pression dans le réacteur, jusqu'à obtenir la pression visée de 30 MPa. La consigne de température est alors ajustée, de manière à obtenir un palier de pression durant une dizaine de minutes. Les valeurs de température et de pression sont relevées toutes les deux minutes durant cette phase de stabilisation ; c'est ensuite la température moyenne mesurée lors de ce palier (cf. figure 31) qui sera choisie comme température d'équilibre, l'écart-type autour de cette moyenne permettant pour sa part d'évaluer l'incertitude de la mesure.

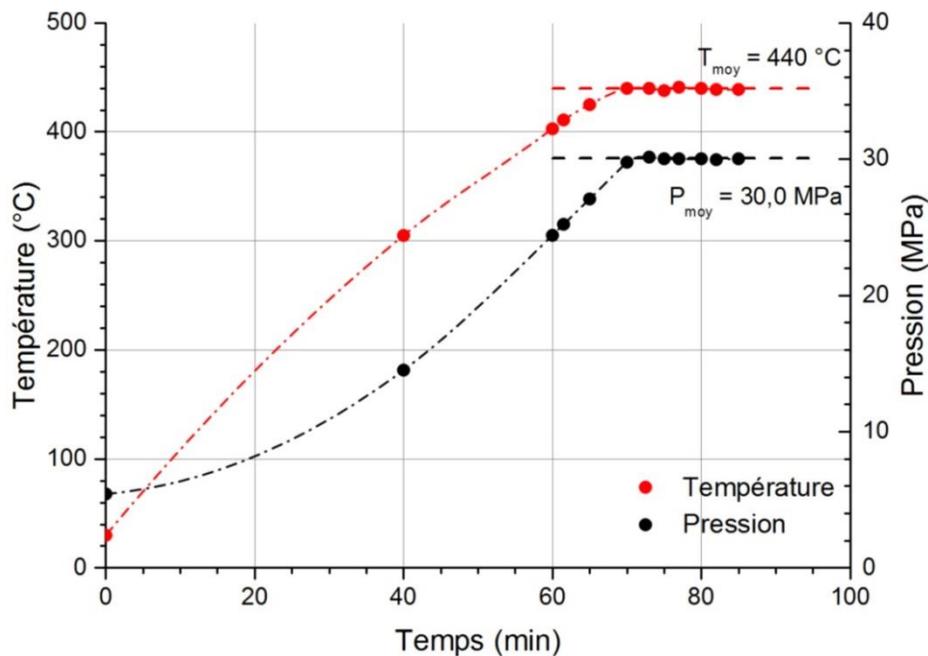


Figure 31 : Exemple de relevé de pression et température (conditions de l'essai : masse volumique 140 kg.m^{-3} , mélange 70 %mol. eau / 30 %mol. air). Les paliers de pression et de température sont mis en évidence par les lignes en pointillés.

L'autoclave est ensuite refroidi jusqu'à 30 °C , et après un temps de stabilisation de la température, la pression est comparée avec la pression initiale, afin de déceler d'éventuelles fuites. Lorsqu'un écart de pression est constaté, la masse volumique apparente est alors recalculée à partir de cette nouvelle valeur de pression, et la différence entre cette valeur recalculée et la valeur initiale correspond à l'incertitude de mesure.

Les vannes VM3 et VM4 sont ensuite ouvertes pour évacuer le mélange. Le volume d'eau récupéré est mesuré et comparé au volume initial. Cependant, contrairement à la pression de gaz, le volume d'eau était généralement inchangé. Dans les rares cas où une différence a été constatée, cela a été pris en compte dans le calcul de l'incertitude sur la densité.

II.2.2. Résultats

II.2.2.1. Mélanges eau/air

Les premières mesures de points d'équilibres température – densité à 30 MPa ont été réalisées pour des mélanges eau/air à quatre compositions différentes, avec des

fractions molaires en eau variant entre 31 % et 81 % (cf. tableau 5). Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 32 et en annexe 1 (tableau 21).

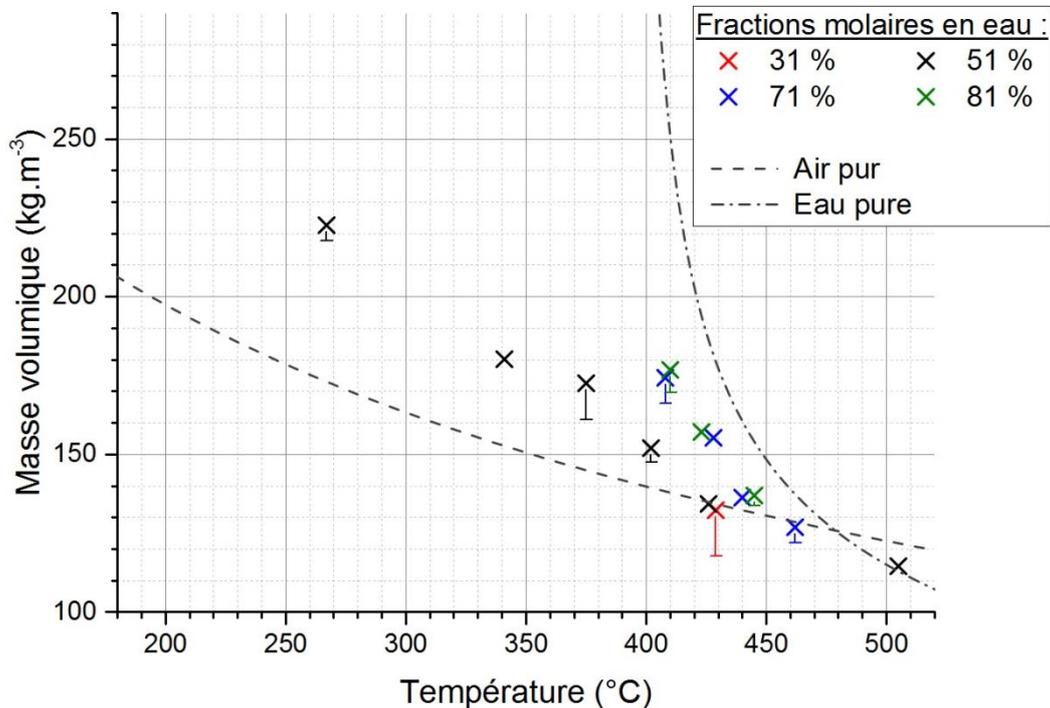


Figure 32 : Points expérimentaux d'équilibres T-ρ à 30 MPa pour les mélanges eau/air. Les masses volumiques de l'air (calculée par l'équation PR) et de l'eau (données NIST) sont présentées pour comparaison.

Les tendances obtenues sont cohérentes : la masse volumique diminue avec la température, et augmente avec la fraction en eau pour des températures inférieures à 450 °C. Pour des températures supérieures à 450 °C, les valeurs de masse volumique diffèrent peu quelle que soit la composition eau/air. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de la masse volumique de l'eau pure relativement à celle de l'air : bien que l'eau soit nettement plus dense que l'air à température ambiante, cette tendance s'inverse au-delà d'une température d'environ 480 °C.

II.2.2.2. Mélanges eau/azote/dioxyde de carbone

Alors que l'étude des mélanges eau/air avait pour but d'être représentatif de l'entrée du réacteur, lorsque le déchet organique n'est pas encore oxydé, l'utilisation de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone vise à représenter la partie aval du réacteur, au sein de laquelle le déchet est entièrement converti en CO₂.

Pour chacun des deux mélanges gazeux azote/dioxyde de carbone mis en œuvre, trois fractions en eau différentes (respectivement 30 ; 50 ; 70 %mol. et 30 ; 50 ; 73 %mol.) ont été fixées. Le résultat des mesures effectuées pour ces différentes compositions est visible sur la figure 33, ainsi que dans le tableau 22 et le tableau 23 en annexe 1.

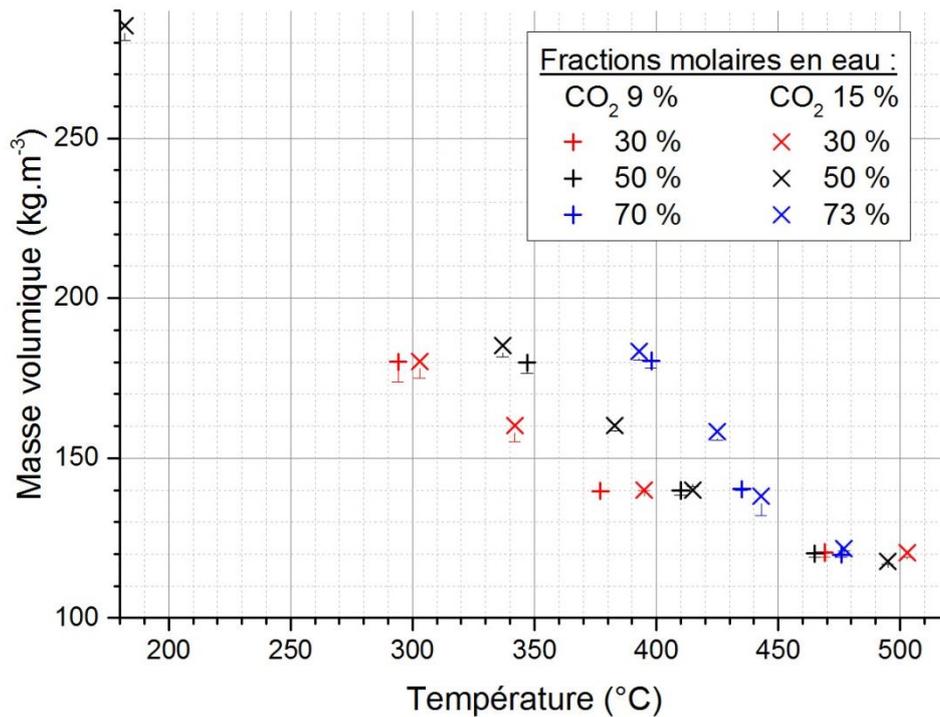


Figure 33 : Points d'équilibres T-p à 30 MPa de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone de compositions différentes.

Les tendances obtenues sont semblables à celles des mélanges eau/air : la densité diminue avec la température, et augmente avec la fraction molaire en eau (jusqu'à 450 °C). L'influence du ratio N₂/CO₂ est faible, mais globalement les masses volumiques semblent légèrement plus basses lorsque la fraction molaire en CO₂ dans le mélange gazeux est de 9 %, ce qui est cohérent avec le fait que le dioxyde de carbone ait une densité plus élevée que l'azote sur toute la gamme de température considérée.

Ces résultats expérimentaux de masses volumiques de divers mélanges eau/air et eau/azote/dioxyde de carbone sont utilisés par la suite comme références expérimentales pour l'ajustement du couple équation d'état / loi de mélange qui sera mis en œuvre dans le modèle numérique.

II.3. Choix et ajustement d'une équation d'état et d'une loi de mélange pour la masse volumique

La mise en place de l'équation d'état vouée à être utilisée dans la simulation numérique de l'oxydation hydrothermale pour modéliser la masse volumique de mélanges eau/azote/oxygène/dioxyde de carbone à 30 MPa et entre 30 °C et 800 °C s'est faite selon une démarche en deux temps. Une étude comparative entre différentes équations d'état issues de la littérature a tout d'abord été réalisée, afin de faire ressortir le modèle le mieux adapté, par comparaison avec des données de référence. Le modèle choisi comportant des paramètres ajustables (translation de volume et paramètres d'interaction binaire), un travail d'optimisation a ensuite été effectué, de manière à minimiser les écarts entre les résultats numériques et les points expérimentaux sur l'ensemble du domaine de travail considéré

II.3.1. Comparaison de différentes équations d'état

Un état de l'art des modèles permettant de calculer la masse volumique de corps purs et mélanges à hautes pression et température a été réalisé dans le premier chapitre de ce manuscrit (I.1.1.2). Parmi ces modèles, les équations d'état cubiques se distinguent par leurs expressions mathématiques relativement simples (par rapport aux modèles basés sur l'enthalpie libre, par exemple), ce qui les rend attractives dans l'optique d'un couplage avec des simulations par mécanique des fluides numérique.

Trois équations d'état cubiques, présentées dans la section I.1.1.2 de ce document, ont donc été mises en œuvre dans des calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel SIMULIS Thermodynamics : PR, SRK et VTPR. Dans le cas de l'équation VTPR, une corrélation proposée par Ahlers et Gmehling [125] a été utilisée dans un premier temps pour obtenir des valeurs pour les translations de volume (éq. 29).

$$c = 0,252 \frac{RT_c}{P_c} (1,5448Z_c - 0,4024) \quad (\text{éq. 29})$$

Cette étude préliminaire vise à comparer ces différentes équations de la littérature pour en faire ressortir la plus intéressante pour la prédiction de la masse volumique à

des conditions caractéristiques de nos procédés d'oxydation hydrothermale. Le travail d'ajustement sera réalisé dans un second temps, sur ce modèle uniquement.

Les trois équations d'état sélectionnées ont donc été comparées sur leur aptitude à représenter la masse volumique des quatre corps purs considérés dans notre travail. L'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone sont tous correctement modélisés par ces trois équations, comme le montre la figure 34 pour l'azote. De manière plus quantitative, les écarts entre résultats calculés et données de référence sont également évalués en calculant l'erreur relative en chaque point selon l'équation (éq. 30) ; puis la moyenne de ces erreurs sur l'ensemble du domaine de température (éq. 31) donne l'erreur relative moyenne (appelée AARD pour Average Absolute Relative Deviation).

$$\text{Erreur relative } (T_i) = 100 * \frac{|\rho_{VTPR}(T_i) - \rho_{NIST}(T_i)|}{\rho_{NIST}(T_i)} \quad (\text{éq. 30})$$

$$\text{AARD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\rho_{VTPR}(T_i) - \rho_{NIST}(T_i)|}{\rho_{NIST}(T_i)} \quad (\text{éq. 31})$$

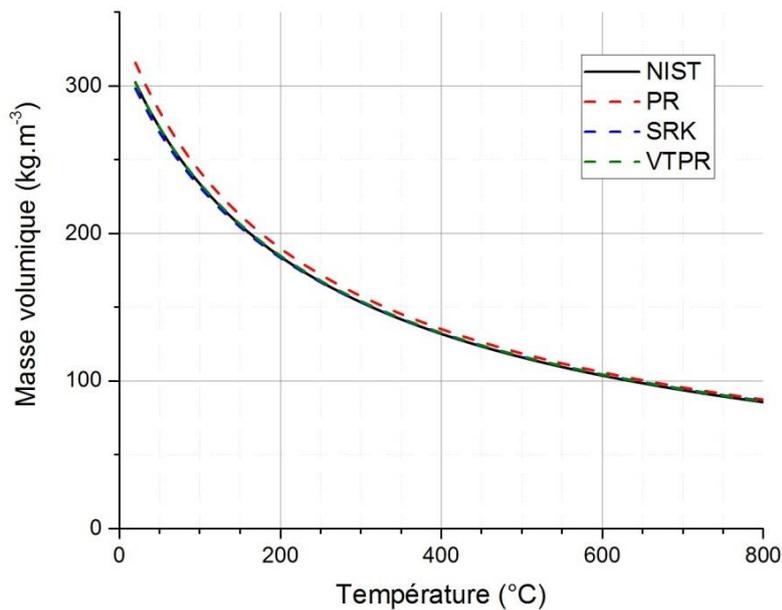


Figure 34 : Masse volumique de l'azote en fonction de la température (couleur : calculs par équations d'état ; noir : valeurs NIST de référence).

Pour l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone, l'erreur relative reste inférieure à 5 %, quelle que soit l'équation d'état utilisée. Les équations SRK et VTPR sont certes légèrement plus précises que PR, mais les écarts sont très faibles dans tous les cas par rapport aux données du NIST.

Ces faibles écarts s'expliquent par le fait que les températures pseudo-critiques de l'azote (environ $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$) et de l'oxygène ($-79\text{ }^{\circ}\text{C}$) ne sont pas dans notre domaine d'étude ; l'évolution de leur masse volumique en fonction de la température entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ est donc monotone, ce qui rend l'ajustement plus aisé. La température pseudo-critique du dioxyde de carbone ($87\text{ }^{\circ}\text{C}$) fait en revanche bien partie de ce domaine, mais sa pression critique ($7,4\text{ MPa}$) très inférieure à notre pression opératoire a pour effet d'amortir fortement les variations des propriétés au niveau de la température pseudo-critique. Le travail d'ajustement en est donc facilité.

Dans le cas de l'eau, au contraire, sa température critique est au cœur de notre domaine d'étude, et donc les propriétés thermodynamiques, dont la masse volumique, subissent des variations importantes au voisinage de cette température. La masse volumique de l'eau est donc nettement moins bien représentée par les équations d'état cubiques choisies (cf. figure 35).

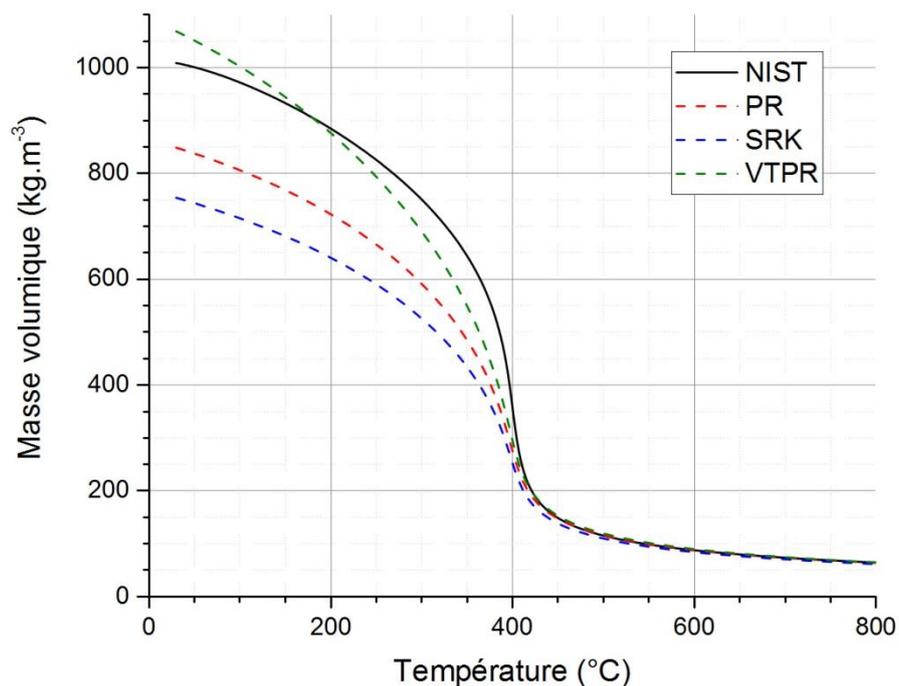


Figure 35 : Masse volumique de l'eau en fonction de la température (couleur : calculs par équations d'état ; noir : valeurs NIST de référence).

Les erreurs relatives maximales pour les modèles SRK, PR et VTPR sont respectivement de 35 %, 29 %, et 22 %, à chaque fois au niveau de la température pseudo-critique. L'équation VTPR est la plus précise, avec un AARD de 4,3 % (contre

16,4 % pour SRK, et 10,0 % pour PR). De plus, cette équation possède comme paramètre ajustable la translation de volume c , qui n'a pas été optimisée dans le cadre de cette première étude. Au terme de ce travail comparatif sur la capacité des trois équations d'état sélectionnées à décrire l'évolution de la masse volumique des corps purs à 30 MPa et de 30 °C à 800 °C, l'équation VTPR ressort donc comme la plus avantageuse, du fait de sa précision mais aussi de la possibilité de l'optimiser *via* la translation de volume.

Cette équation d'état doit ensuite être couplée à une loi de mélange. Parmi les lois de mélanges présentées au paragraphe I.1.1.2, la loi quadratique sera privilégiée, les autres équations étant trop complexes dans l'optique d'une implémentation dans une simulation numérique. Le modèle VTPR/quadratique ainsi obtenu est doublement ajustable : au niveau de la translation de volume et des paramètres d'interaction binaire. Le travail d'ajustement de ces paramètres devra donc permettre d'améliorer nettement sa précision.

II.3.2. Ajustement du modèle thermodynamique sur les données expérimentales

II.3.2.1. Démarche

Le travail d'ajustement de l'équation d'état VTPR couplée à une loi de mélange quadratique se déroule en deux temps : une étape d'ajustement des translations de volume de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone sur des données de corps purs ; puis une étape d'optimisation de la translation de volume de l'eau et des paramètres d'interaction binaire à partir des données expérimentales de mélanges obtenues lors des expériences décrites dans la section II.2. Le paramètre de translation de volume de l'eau est traité séparément, car les fortes variations de la masse volumique de l'eau nécessitent l'utilisation d'une translation de volume dépendante de la température. Or cette dépendance en température facilite non seulement l'ajustement sur la masse volumique de l'eau pure, mais elle constitue également un paramètre supplémentaire sur lequel jouer pour améliorer l'ajustement sur les données de mélange. La translation de volume de l'eau résulte donc d'un compromis entre une représentation correcte de l'eau pure et l'amélioration de l'ajustement sur les mélanges.

Ces ajustements sont réalisés par minimisation de l'AARD. Dans le cas des corps purs (à l'exception de l'eau), il s'agit simplement de rechercher, pour chaque espèce, la valeur de translation de volume permettant d'obtenir l'AARD le plus petit. La même méthode est employée pour les mélanges, si ce n'est que l'ajustement se fait sur plusieurs paramètres d'interaction binaire en même temps : par exemple les k_{ij} de l'eau, de l'azote et de l'oxygène sont ajustés simultanément de manière à minimiser l'AARD par rapport aux données expérimentales obtenues pour les mélanges eau/air.

Une contrainte est par ailleurs imposée aux paramètres d'interaction binaires lors de leur ajustement : nous avons choisi de les borner entre -1,5 et 1,5, afin d'éviter la problématique de terme attractif négatif qui peut survenir pour des valeurs de k_{ij} trop élevées.

II.3.2.2. Résultat de l'ajustement

- *Translations de volume de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone*

Le résultat de ce travail de minimisation de l'AARD pour l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone est rassemblé sur la figure 36 et dans le tableau 6.

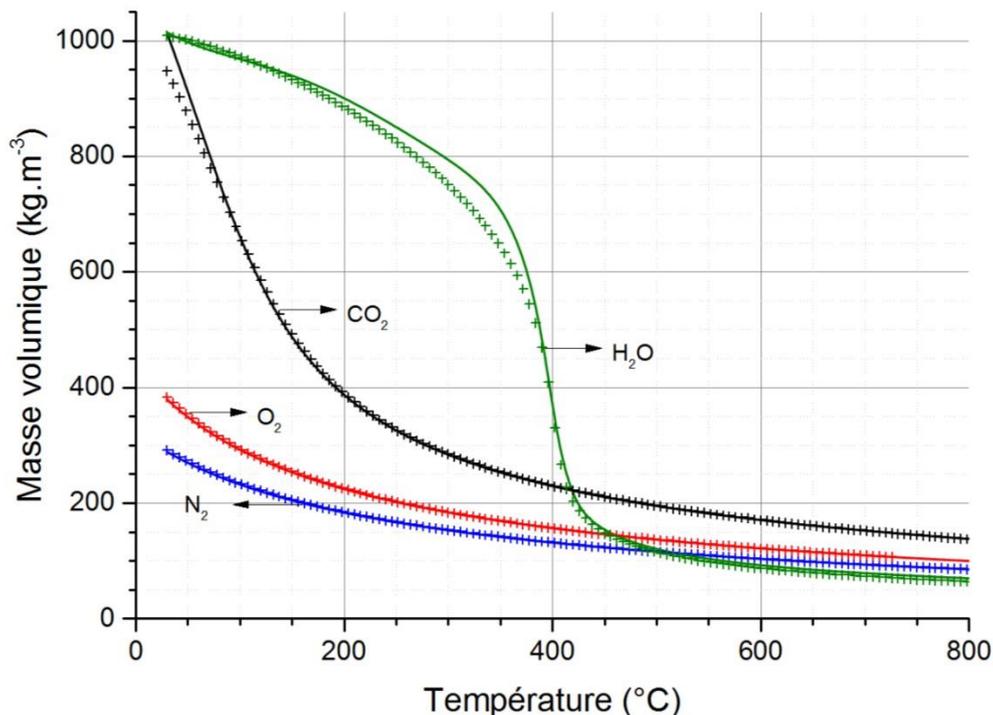


Figure 36 : Masses volumiques des différents corps purs considérés en fonction de la température. Croix : points NIST ; lignes continues : VTPR avec translations de volume choisies.

Corps pur	c optimal ($10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	AARD (%)
Azote	-4,7600	0,29
Oxygène	-3,1345	0,26
Dioxyde de carbone	1,6169	0,62

Tableau 6 : Translations de volume optimales pour N_2 , O_2 et CO_2 .

- *Translation de volume de l'eau*

Pour l'eau, l'utilisation d'une translation de volume constante conduisait à un AARD de 4,76 %, avec des écarts trop importants (environ 23 %) au niveau de la température pseudo-critique. Pour remédier à ces imprécisions, il a été décidé d'utiliser une translation de volume dépendante de la température. Pour établir la fonction décrivant cette dépendance en température, la démarche suivante est adoptée : l'équation d'état Peng-Robinson est utilisée pour calculer le volume molaire v_{PR} entre 30 °C et 800 °C, puis cette valeur est soustraite en chaque point (tous les 1 °C) à la valeur de référence v_{NIST} . Le résultat de cette opération est un ensemble de points représentant les translations de volumes « idéales » qui permettraient d'ajuster parfaitement l'équation VTPR aux données NIST (cf. figure 37). L'étape suivante consiste alors à trouver une fonction mathématique permettant d'approcher du mieux possible cet ensemble de points. La fonction choisie est la somme d'un polynôme de degré 5 et d'une fonction sigmoïde asymétrique :

$$c(T) = c_1(T) + c_2(T) \quad (\text{éq. 32})$$

où :

$$c_1(T) = \sum_{i=0}^5 A_i T^i \quad (\text{éq. 33})$$

et :

$$c_2(T) = C_0 + A \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-T+T_0-w_1/2}{w_2}\right)} \right) * \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-T+T_0+w_1/2}{w_3}\right)} \right) \quad (\text{éq. 34})$$

Les paramètres A_i , C_0 , A , T_0 , w_i sont choisis dans un premier temps de manière à approcher au maximum les points de translation de volume « idéale » (par la fonction en

rouge sur la figure 37), ce qui permet d'obtenir des résultats très satisfaisants pour le calcul de la masse volumique de l'eau pure (AARD de 0,42 %).

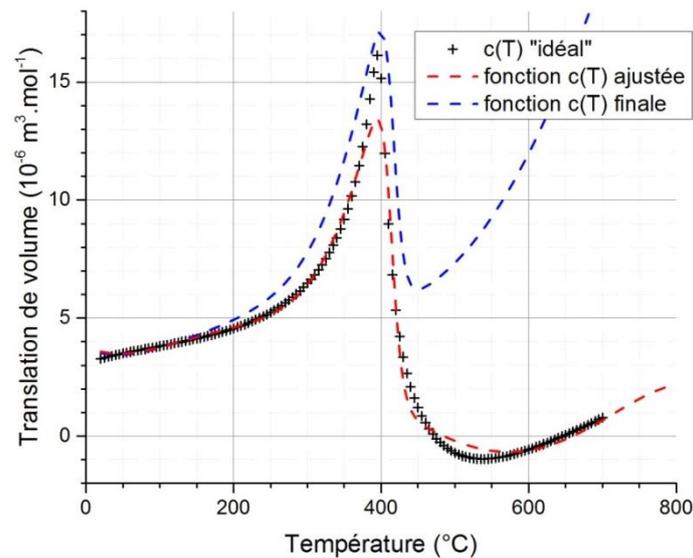


Figure 37 : Translation de volume "idéale" calculée par différence entre PR et NIST (points), et fonctions d'ajustement (ligne pointillée rouge : ajustement optimal sur ces points ; ligne pointillée bleue : ajustement finalement choisi).

Cependant, il a été constaté *a posteriori* que cette solution n'était pas optimale pour les mélanges : en modifiant les paramètres de la fonction $c(T)$, il était possible d'améliorer nettement les résultats sur les mélanges. Or la priorité de ce travail est d'obtenir une bonne description des mélanges, par conséquent nous avons choisi de modifier légèrement la fonction $c(T)$ dans ce but (fonction en bleu sur la figure 37). La masse volumique finalement obtenue avec cette version modifiée de la fonction $c(T)$ reste proche des données NIST (cf. figure 36), avec un AARD de 5,11 %, mais surtout une erreur maximale de 10 %, au lieu de 23 % avec une translation de volume constante.

- *Mélanges*

Concernant l'ajustement des paramètres d'interaction binaire, ce sont les points expérimentaux de masses volumiques de mélanges acquis précédemment qui ont servi de références. Aucune donnée expérimentale n'étant disponible pour ajuster le coefficient d'interaction du binaire oxygène/dioxyde de carbone, celui-ci a été fixé à zéro. Ce terme a de toute manière une importance assez limitée étant donné que les deux espèces concernées ne sont jamais présentes simultanément dans le réacteur en proportions importantes.

Étant donné que le nombre de points de comparaison est bien moins important que pour les corps purs, les compositions pour lesquelles nous disposons du plus grand nombre de points expérimentaux ont été choisies pour réaliser l'optimisation des paramètres d'interaction binaire.

Par exemple, pour les mélanges eau/air, c'est la composition 51 %mol. d'eau / 49 %mol. d'air qui a servi de référence pour optimiser les paramètres k_{H_2O/N_2} , k_{H_2O/O_2} , et k_{N_2/O_2} . Les valeurs optimales sont précisées dans le tableau 7, et les écarts moyens obtenus sont détaillés dans le tableau 8. La figure 38 permet de constater que le modèle optimisé approche correctement les points expérimentaux.

Binaire	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/O ₂	H ₂ O/CO ₂	N ₂ /O ₂	N ₂ /CO ₂
k_{ij} optimal	-1,00	-1,50	0,96	1,50	1,50

Tableau 7 : Bilan des paramètres d'interaction binaire obtenus après ajustement.

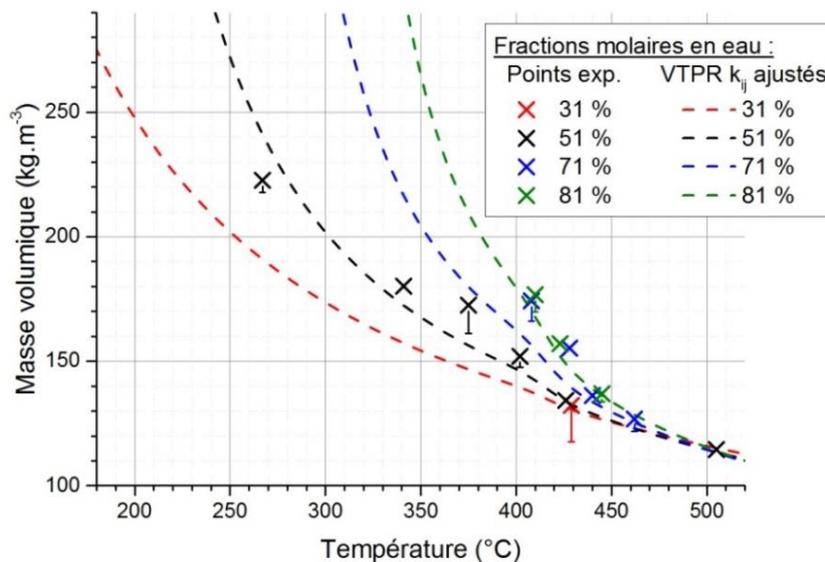


Figure 38 : Masse volumique de mélanges eau/air de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).

La figure 39, quant à elle, permet de visualiser le résultat du modèle thermodynamique ajusté sur toute la gamme de température (30 °C – 800 °C). Ceci permet de constater que les valeurs de masses volumiques calculées par le modèle aux basses et hautes températures paraissent cohérentes, bien que l'ajustement n'ait été fait que sur des valeurs expérimentales à températures situées plutôt au milieu de la gamme choisie. Ce graphique présente également les masses volumiques calculées par le modèle

avec des paramètres d'interaction binaire augmentés ou diminués de 10 %. Ceci permet de visualiser l'influence de ces paramètres sur le résultat final.

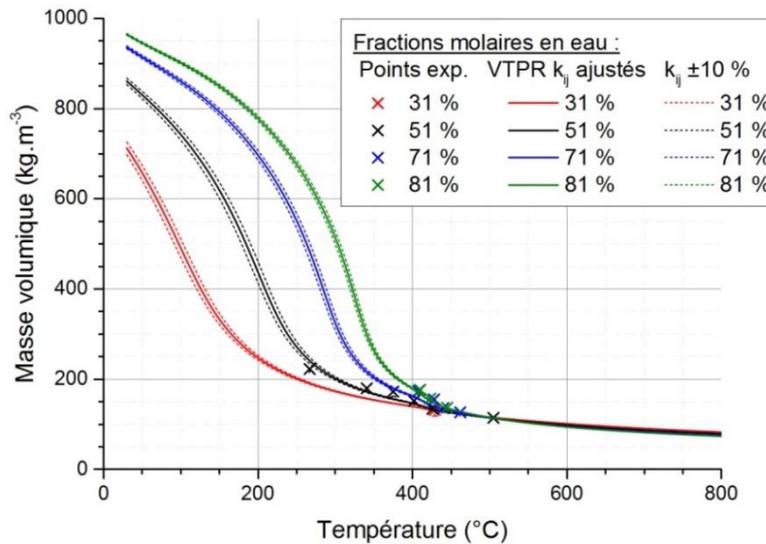


Figure 39 : Masse volumique de mélanges eau/air entre 30 °C et 800 °C. Les lignes pointillées représentent l'influence d'une variation de 10 % des k_{ij} .

Les deux autres paramètres d'interaction binaire (k_{H_2O/CO_2} et k_{N_2/CO_2}) ont été ajustés de manière similaire en se basant sur les points expérimentaux du mélange eau/azote/dioxyde de carbone comportant 50 %mol. d'eau, 43 %mol. d'azote et 7 %mol. de dioxyde de carbone (cf. tableau 5). Les valeurs optimales obtenues pour ces paramètres sont détaillées dans le tableau 7, et les erreurs moyennes engendrées pour chacune des compositions sont spécifiées dans le tableau 8.

Fraction molaire en eau	~30 %	~50 %	~70 %	81 %
Air	1,25 %	4,49 %	5,78 %	2,95 %
N ₂ /CO ₂ 9 %	3,16 %	3,93 %	6,80 %	-
N ₂ /CO ₂ 15 %	3,14 %	8,67 %	7,98 %	-

Tableau 8 : Erreurs moyennes (AARD) obtenues avec les paramètres d'interaction binaire optimaux, pour chacune des compositions étudiées.

Le résultat de cette optimisation est représenté graphiquement sur la figure 40. De même que pour les mélanges eau/air, les tendances d'évolution de la masse volumique en fonction de la température et de la composition sont bien représentées.

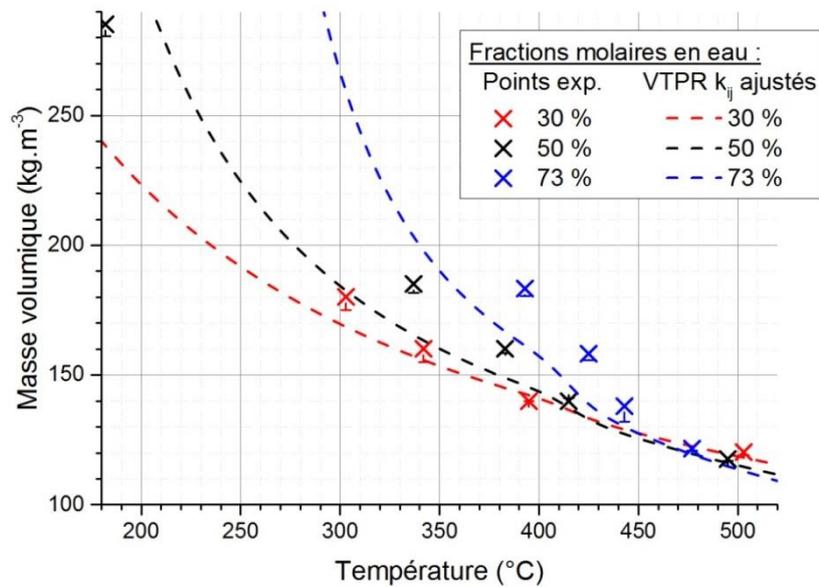


Figure 40 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (15 %) de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).

Sur l'ensemble de la gamme de température (figure 41), les résultats semblent également cohérents. La figure 41 permet également de constater que l'influence des paramètres d'interaction binaire est moindre pour ces mélanges que pour les mélanges eau/air (une variation de 10 % de ces paramètres ne modifie quasiment pas la masse volumique calculée).

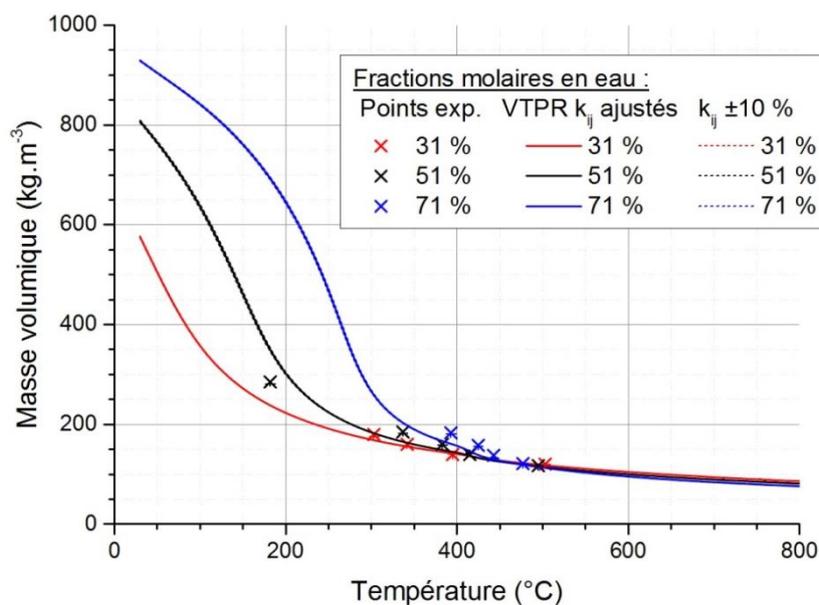


Figure 41 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone entre 30 °C et 800 °C. Les lignes pointillées représentent l'influence d'une variation de 10 % des k_{ij} .

Enfin, le modèle thermodynamique VTPR/quadratique optimisé a également été appliqué au mélange eau/azote/dioxyde de carbone avec une fraction molaire de 9 % de CO₂ dans le mélange gazeux. L'objectif est de vérifier le caractère prédictif du modèle sur d'autres compositions de mélanges. La figure 42 et le tableau 8 permettent de constater que cet objectif est bien atteint : les écarts obtenus ne sont pas plus importants que pour les mélanges sur lesquels les ajustements avaient été effectués.

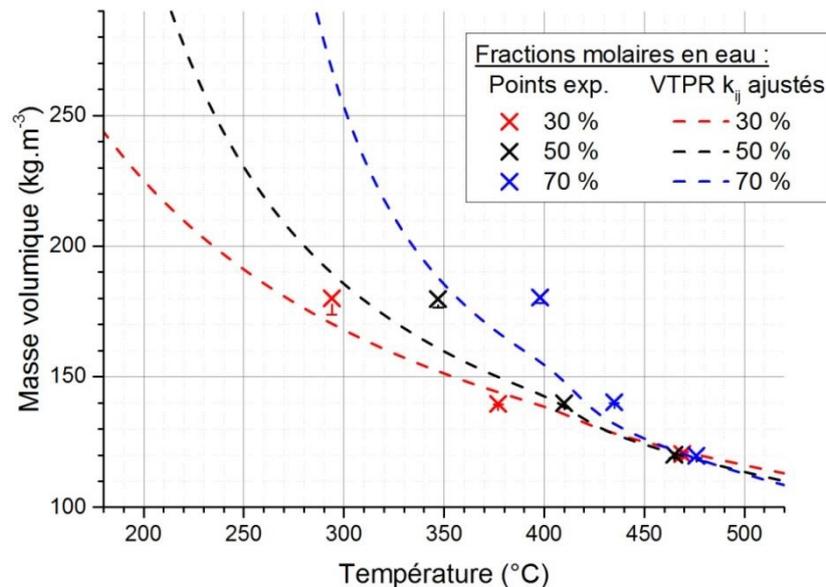


Figure 42 : Masse volumique de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (9 % mol.) de différentes compositions : comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la version optimisée de VTPR (lignes pointillées) et les résultats expérimentaux (croix).

In fine, le choix de ce modèle thermodynamique et son ajustement sur des données expérimentales ont permis une amélioration conséquente de la précision des résultats numériques. Le tableau 9 permet de constater le gain obtenu par rapport à une équation équivalente, mais sans aucun paramètre ajustable (en l'occurrence l'équation de Peng-Robinson couplée à une loi de mélange idéale). Quel que soit le mélange considéré, le modèle VTPR/quadratique optimisé permet d'améliorer très nettement la précision des résultats numériques.

Mélange :	Eau/air	Eau/N ₂ /CO ₂ (9 %)	Eau/N ₂ /CO ₂ (15 %)
Erreur moyenne avec le modèle optimisé (%) :	4,30	4,63	6,76
Erreur moyenne avec PR/mélange idéal (%) :	13,03	7,93	8,17

Tableau 9 : Erreurs moyennes obtenues pour les différents mélanges étudiés, avec le modèle VTPR/quadratique et avec un modèle non optimisé (PR/mélange idéal).

II.4. Approche mise en œuvre pour les autres propriétés

Le modèle thermodynamique qui sera implémenté dans le code numérique devra préciser les équations à utiliser pour le calcul de la masse volumique, mais aussi des autres propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie et la capacité thermique massique, et les propriétés de transport que sont la viscosité et la conductivité thermique.

Lorsqu'une équation d'état cubique est utilisée pour le calcul de la masse volumique, il est possible de dériver de cette équation l'enthalpie (éq. 35), l'entropie (éq. 36) et la capacité thermique massique (éq. 37), *via* des équations théoriques [126].

$$H = H_{id} + RT \left(\int_V^{+\infty} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \right] \frac{dV}{V} + 1 - Z \right) \quad (\text{éq. 35})$$

$$S = S_{id} + R \left(\int_V^{+\infty} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V - 1 + Z \right] \frac{dV}{V} - \ln(Z) \right) \quad (\text{éq. 36})$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{éq. 37})$$

Ces équations paraissent cependant complexes dans l'optique d'une implémentation dans un modèle numérique. Pour la viscosité et la conductivité thermique, la méthode de TRAPP, proposée par Ely et Hanley [127, 128] est souvent utilisée pour le calcul des propriétés de mélanges contenant des hydrocarbures et des gaz tels que l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone. Cette méthode est toutefois déconseillée lorsque le mélange contient de l'eau, et que la température réduite est supérieure à 0,925 (c'est-à-

dire à l'approche de la température critique). Elle ne pourra donc pas être utilisée dans nos conditions.

De plus, dans le cadre de cette thèse, il est considéré que la masse volumique a une importance de premier ordre par rapport à ces autres propriétés. Par conséquent, ces dernières n'ont pas été traitées spécifiquement ; l'utilisation de modèles relativement complexes tels que ceux présentés ci-dessus ne sera donc pas privilégiée.

Ces propriétés ont donc finalement été représentées par des fonctions mathématiques approchant du mieux possible des données de référence à 30 MPa, issues de la base de données du NIST. Ensuite, pour le calcul des propriétés du mélange, des lois de mélange de type « idéal » ont été employées :

$$\phi_m = \sum y_i \phi_i \quad (\text{éq. 38})$$

Étant donné que l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone ont des comportements similaires dans nos conditions, des fonctions de formes identiques (polynômes), différant uniquement par leurs coefficients, ont été utilisées pour ces trois corps purs. Pour l'eau en revanche, des fonctions spécifiques, généralement plus complexes, ont dû être recherchées.

Les ajustements obtenus sont généralement satisfaisants, avec des AARD de quelques pourcents seulement, sauf pour le Cp, la viscosité et la conductivité thermique de l'eau, qui sont difficiles à décrire avec des fonctions mathématiques simples. Le détail de ces ajustements est présenté dans le tableau 10 et sur la figure 43.

Propriété thermodynamique \ Corps pur	H ₂ O	N ₂	O ₂	CO ₂
Cp	11,7	0,17	0,11	0,98
Enthalpie	1,7	0,4	0,5	1,7
Entropie	1,2	0,29	0,29	2,2
Viscosité	20,7	0,09	0,20	7,4
Conductivité thermique	17,2	0,07	0,13	3,8

Tableau 10 : Erreurs moyennes par rapport aux données NIST (AARD, en %) obtenues lors des ajustements pour les différents corps purs et les différentes propriétés considérés.

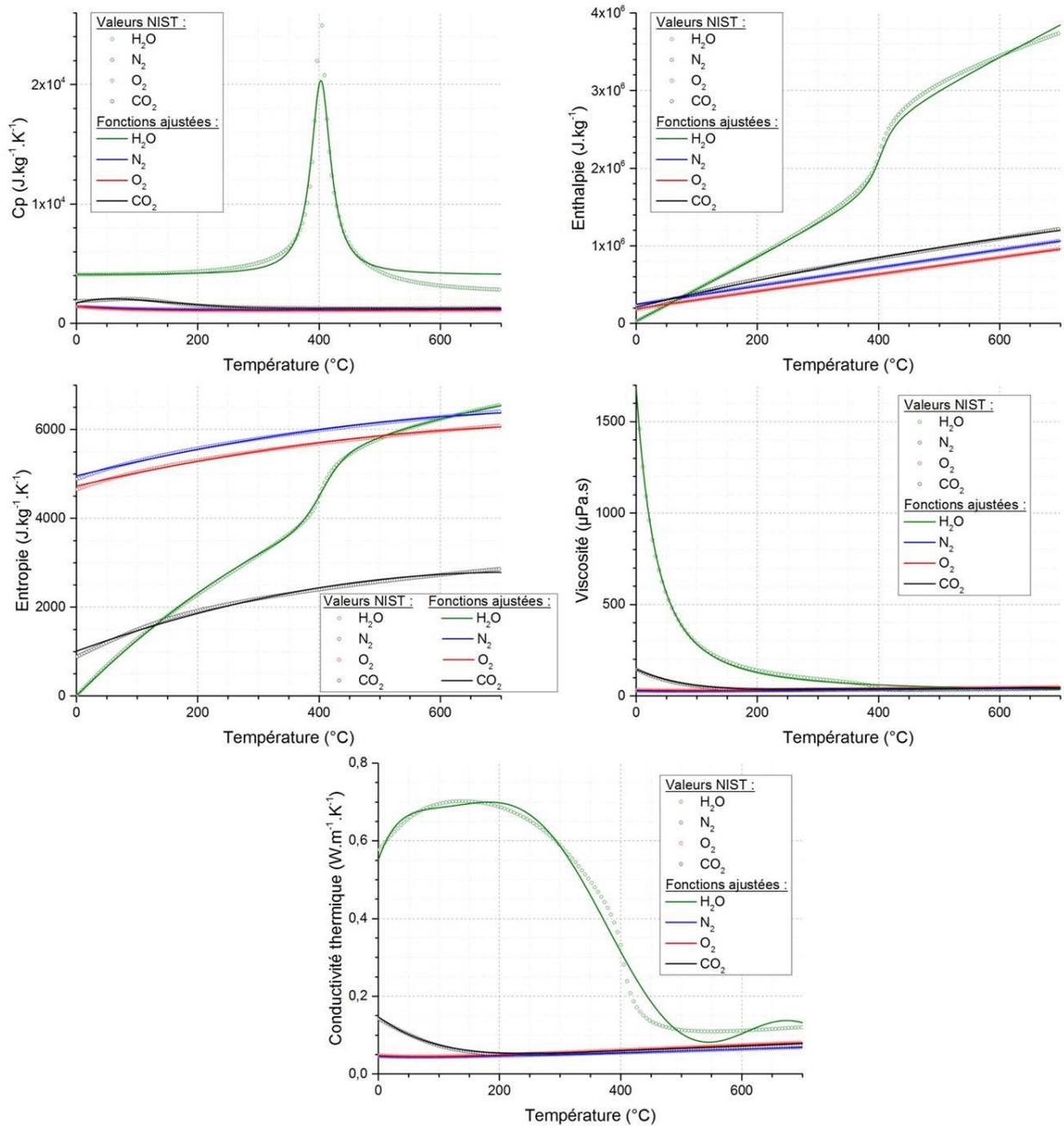


Figure 43 : Données NIST pour les propriétés (C_p , enthalpie, entropie, viscosité et conductivité thermique) de l'eau, de l'azote, de l'oxygène et du dioxyde de carbone à 30 MPa, et fonctions ajustées sur ces points.

II.5. Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur le choix d'un modèle thermodynamique constitué d'une équation d'état et d'une loi de mélange, apte à décrire avec une précision acceptable l'évolution de la masse volumique dans toute la gamme de température et de

composition considérée. Un tel modèle nécessite des données expérimentales de référence fiables, utiles à la fois pour valider ce choix et pour ajuster le modèle choisi. En l'absence de telles données dans la littérature à nos conditions opératoires, un dispositif expérimental spécifique a été mis en place pour obtenir des données de masse volumique à 30 MPa en fonction de la température, pour divers mélanges caractéristiques de l'oxydation hydrothermale.

L'équation d'état VTPR a été choisie à l'issue d'une étude comparative, grâce à sa précision supérieure aux équations SRK et PR pour le calcul de la masse volumique des corps purs. Elle a ensuite été couplée à la loi de mélange « quadratique ». Le modèle ainsi obtenu est intéressant pour son caractère ajustable *via* les paramètres de translation de volume et les paramètres d'interaction binaire. Ce modèle a ainsi été ajusté par un travail de minimisation des écarts entre les résultats numériques et les données expérimentales de référence.

Outre cette description améliorée de la masse volumique, le modèle complet intègre également les autres propriétés thermodynamiques (C_p , enthalpie, entropie) et de transport (viscosité, conductivité thermique). Des fonctions mathématiques approchant les propriétés de corps pur ont été choisies, puis des lois de mélange idéales sont utilisées.

L'implémentation de ce modèle thermodynamique dans le code numérique sera détaillée dans le chapitre V de ce manuscrit. Cependant, avant de se préoccuper de ces aspects numériques, certaines problématiques liées à l'autre axe d'étude de cette thèse, la précipitation des espèces minérales, seront abordées. Ainsi, le chapitre suivant présente les méthodes mises en œuvre et les résultats obtenus en ce qui concerne la détermination de la solubilité de ces espèces minérales dans l'eau sous- et supercritique.

Chapitre III :

**Détermination de la solubilité
de sels de type 1 et 2 en
conditions hydrothermales**

Chapitre III. Détermination de la solubilité de sels de type 1 et 2 en conditions hydrothermales

Dans un réacteur d'oxydation hydrothermale, la précipitation des sels est induite par une sursaturation élevée, elle-même liée à la solubilité très faible des espèces minérales dans l'eau supercritique. Ainsi, deux cas sont possibles selon que le sel soit déjà présent en solution dans le déchet injecté ou bien qu'il soit généré lors de la réaction d'oxydation d'un déchet organique hétéroatomique. Dans le premier cas (n°1 sur la figure 44), c'est l'augmentation de la température au cours du séjour dans la partie amont du réacteur qui va provoquer le franchissement de la limite de solubilité et l'arrivée dans une zone métastable où la solution est sursaturée ; la précipitation a alors lieu afin de ramener la solution à l'équilibre. Dans le second cas (n°2 sur la figure 44) l'espèce saline est produite directement dans une zone de température supérieure à la température d'équilibre, ce qui provoque immédiatement une sursaturation très importante, et donc la précipitation d'une grande quantité de particules solides, jusqu'au retour à l'équilibre. Quelle que soit la méthode choisie pour simuler ce phénomène (par simple modélisation du transfert de masse ou bien *via* une équation de bilan de population), une bonne connaissance de la solubilité est donc nécessaire.

Dans tous les cas, les particules solides générées par la précipitation seront amenées à se dissoudre ensuite partiellement ou totalement, du fait de la diminution de la température dans la partie aval du réacteur. Ce phénomène de dissolution est encore une fois dépendant de l'évolution de la solubilité des sels considérés en fonction de la température.

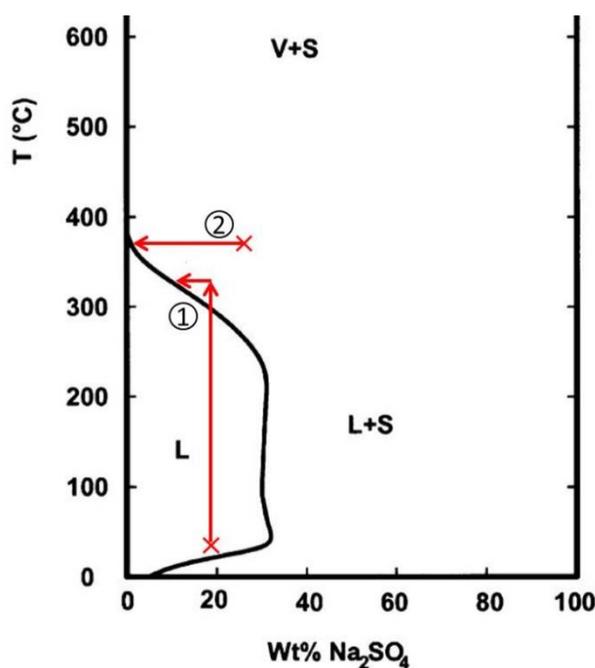


Figure 44 : Représentation schématique des deux mécanismes possibles de précipitation dans les réacteurs d'OHT, pour le sel de type 2 Na_2SO_4 .

L'objectif de ce chapitre est d'acquérir des données de solubilité et des informations sur les équilibres entre phases des sels modèles étudiés : le carbonate de sodium (sel de type 2 dans la classification de Valyashko [49]) et le phosphate de potassium (sel de type 1). Il s'agit de sels qui peuvent être générés lors de l'oxydation de déchets dodécane/TBP. Ces données seront acquises pour des températures comprises entre 320 $^{\circ}\text{C}$ et 500 $^{\circ}\text{C}$, à 30 MPa.

III.1. Matériels et méthodes

Deux méthodes expérimentales différentes sont mises en œuvre. Ce sont deux méthodes statiques, qui consistent à provoquer la précipitation d'une solution saline par une chauffe isochore, puis à mesurer soit la concentration en sel de la phase liquide après précipitation (pour la méthode conductimétrique), soit la température de précipitation (pour la méthode calorimétrique). Ces deux méthodes sont chacune utilisées sur une partie seulement du domaine de température. En effet, la calorimétrie haute pression ne peut détecter la précipitation que lorsqu'elle se produit à partir de la phase liquide, donc à une température inférieure à 374 $^{\circ}\text{C}$. La méthode

conductimétrique, pour sa part, s'est avérée difficile à mettre en œuvre pour des températures inférieures à environ 380 °C.

Les produits utilisés sont le carbonate de sodium anhydre, de pureté supérieure à 99,9 % (VWR), et le phosphate de potassium anhydre, de pureté 97 % (Alfa Aesar).

III.1.1. Détermination de la solubilité par conductimétrie

Le premier dispositif mis en œuvre pour effectuer des mesures de solubilité en conditions hydrothermales est présenté sur la figure 45. Il s'agit de l'autoclave détaillé dans la section II.2.1.1, à l'intérieur duquel une enveloppe en titane a été ajoutée, afin de protéger les parois de l'autoclave des saumures potentiellement corrosives. Cette enveloppe en titane est légèrement flexible, ce qui lui permet de compenser les éventuels écarts de pression entre les volumes interne et externe. Le volume mesuré moyen des différentes enveloppes utilisées est de 125 mL, mais du fait de cette flexibilité des variations de ± 15 mL ont été constatées après essai.

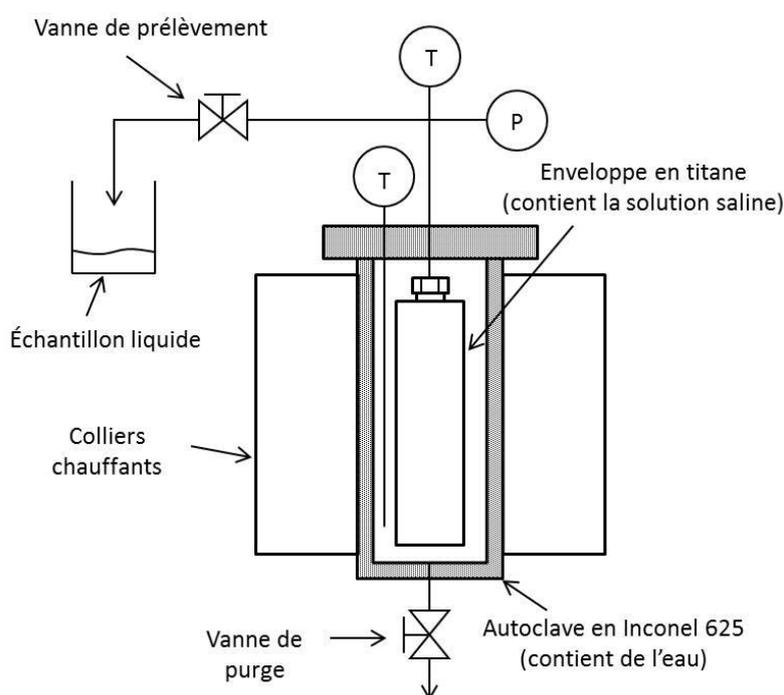


Figure 45 : Schéma du dispositif utilisé.

Lors des expériences de mesures de solubilité, l'enveloppe interne est remplie, à température et pression ambiantes, de solution saline ; le volume externe (c'est-à-dire le volume compris entre l'enveloppe en titane et les parois de l'autoclave) étant pour sa

part rempli d'eau déminéralisée. La concentration de la solution saline est choisie de manière à être nettement supérieure à la solubilité attendue (cette hypothèse est ensuite vérifiée à l'issue de chaque expérience).

Les dispositifs de mesure de température et de pression sont les mêmes que lors des expériences réalisées au chapitre II, si ce n'est qu'un thermocouple de type K (incertitude de mesure 0,4 %) a été rajouté à l'intérieur de l'enveloppe en titane. Afin de minimiser la différence de pression entre les volumes interne et externe, ceux-ci sont remplis, à la pression atmosphérique, avec un même taux de remplissage en liquide (rapport entre le volume d'eau — respectivement de solution — et le volume de l'autoclave — respectivement de l'enveloppe interne). Chaque expérience est effectuée avec un taux de remplissage spécifique, de manière à obtenir différentes densités apparentes et ainsi atteindre la pression cible de 30 MPa à des températures variées. Plus précisément, le fait de varier les taux de remplissage de 15 %vol. à 60 %vol. nous a permis d'obtenir des équilibres statiques à 30 MPa pour des températures comprises entre 380 °C et 500 °C. La présence d'air dans les enveloppes en titane est négligée, puisque les taux de remplissage mis en œuvre conduisent à des fractions molaires en air inférieures à 0,5 %.

Une fois que les deux récipients sont remplis avec les quantités souhaitées d'eau et de solution, l'autoclave est hermétiquement refermé. Une consigne de température est appliquée *via* un coffret électronique commandant la régulation en température des colliers chauffants qui entourent le réacteur. Lorsque la température à l'intérieur de l'enveloppe dépasse la température d'apparition de la phase solide, la solution devient sursaturée et précipite donc. À partir de ce moment, l'intérieur de l'enveloppe en titane est à l'équilibre entre la phase liquide (ou fluide supercritique) saturée et la phase solide. Du fait de l'augmentation de température, la pression augmente également dans l'autoclave et dans l'enveloppe en titane. Quand la pression dans l'enveloppe atteint 30 MPa, la température est stabilisée durant 10 à 15 minutes, durée permettant l'établissement d'un équilibre thermodynamique et la sédimentation des particules au fond de l'enveloppe interne. Un échantillon de la phase liquide est alors prélevé en point haut du réacteur, et sa concentration est ensuite mesurée par conductimétrie. Cette concentration est égale à la solubilité du sel dans l'eau aux conditions de pression et température auxquelles le prélèvement a eu lieu. Effectuer la mesure de concentration à

pression et température ambiantes n'influe pas sur le résultat final, car la solubilité des sels étudiés dans l'eau est significativement plus élevée aux conditions ambiantes que dans le domaine supercritique. La concentration en sel dans l'échantillon n'évolue donc pas après le prélèvement.

Les mesures de concentration en sel sont effectuées grâce à un conductimètre HORIBA LAQUAtwin (incertitude de mesure : 2 %). Les droites d'étalonnage relatives au carbonate de sodium et au phosphate de potassium sont présentées en annexe 3 (figure 78 et figure 79), avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,999 et 0,995.

Les concentrations en sel (en %mass.) sont donc déduites des conductivités (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) à l'aide des équations (éq. 39) et (éq. 40) :

- Pour le carbonate de sodium :

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,45 \cdot 10^{-5} \times \sigma^{1,12} \quad (\text{éq. 39})$$

- Pour le phosphate de potassium :

$$C_{\text{K}_3\text{PO}_4} = 4,08 \cdot 10^{-5} \times \sigma^{1,06} \quad (\text{éq. 40})$$

Il est important de noter que ce dispositif est limité aux mesures à des températures élevées (supérieures à 380 °C), car les taux de remplissage élevés (supérieurs à 60 %vol.) qui seraient nécessaires pour atteindre 30 MPa à des températures plus basses entraîneraient une montée en pression plus rapide et une stabilisation plus difficile au moment du prélèvement, et en conséquence, des incertitudes de mesures accrues. De plus, du fait de l'inertie thermique des colliers chauffants et des parois du réacteur, la température, et donc la pression, continuent généralement d'augmenter pendant quelques temps une fois la consigne de température stabilisée. Lors des expériences réalisées avec les taux de remplissage les plus élevés, cela a conduit à des pressions mesurées de l'ordre de 31 MPa durant quelques secondes. Le dispositif étant équipé d'un disque de rupture à 34 MPa avec une marge d'incertitude de $\pm 10\%$, atteindre de telles pressions, même transitoirement, est donc problématique.

III.1.2. Détermination de la solubilité et des équilibres entre phases par calorimétrie haute pression

Par conséquent, un deuxième dispositif expérimental a été mis en œuvre afin de réaliser les mesures de solubilité à plus basses températures. Ce dispositif consiste en un calorimètre différentiel à balayage (DSC) adapté aux hautes pressions : le modèle Sensys Evo de SETARAM. Le principe d'un tel appareil est de chauffer progressivement un creuset fermé contenant un échantillon de solution saline, et de mesurer la chaleur dégagée en fonction de la température afin de détecter des phénomènes exo- ou endothermiques. Ces signaux exo- ou endothermiques sont symptomatiques de changements de phase. Le calorimètre utilise un capteur de type Calvet, qui est capable de détecter jusqu'à 94 % du flux de chaleur dégagé par le creuset (contre moins de 50 % pour un capteur classique). Ce dispositif calorimétrique statique permet de détecter les températures de précipitation d'échantillons de concentrations variées, mais il se distingue de la méthode conductimétrique statique par sa capacité à détecter également d'autres changements de phase éventuels.

La précipitation des sels est caractérisée par un pic endothermique, qui apparaît à une température différente selon la concentration de la solution [79, 129]. À partir des résultats de mesures à différentes concentrations, il est donc possible de déterminer l'évolution de la solubilité en fonction de la température, dans le domaine sous-critique. Il est important de noter que ce dispositif ne permet ni de contrôler, ni de mesurer la pression lors de l'expérience. Cependant, celle-ci peut être estimée *a posteriori* à partir de la densité apparente à l'intérieur du creuset (calculée comme le rapport de la masse de solution versée dans le creuset sur le volume interne de celui-ci) et de la température, sur la base des données thermodynamiques du NIST [119].

Lors de ces travaux expérimentaux, les solutions salines sont préparées en dissolvant une masse de sel connue (précision : 0,01 mg) dans un volume donné d'eau déminéralisée, ce qui résulte en une incertitude sur la concentration des échantillons d'environ 1,9 %. La masse de solution à injecter dans le creuset est calculée en estimant dans un premier temps la température à laquelle la précipitation aurait lieu (à partir de points déjà acquis lors d'expériences préliminaires, notamment), puis en calculant la masse volumique requise afin d'atteindre une pression de 30 MPa à cette température. Le but de cette démarche est d'obtenir des résultats à des pressions les plus proches

possible de notre pression d'étude de 30 MPa, de manière à pouvoir les comparer aux résultats obtenus par la première méthode présentée. La masse calculée est alors pesée avec une précision de 0,01 mg et versée dans un creuset en Incoloy de $128,6 \pm 0,5 \mu\text{L}$ capable de résister à des pressions jusqu'à 50 MPa à 600 °C. Pour chaque mesure, un creuset vide est également utilisé, comme référence, de manière à soustraire du signal de flux thermique la contribution du creuset. Les creusets sont généralement chauffés à une vitesse de 5 °C/min de 30 °C à 280 °C (domaine de température où aucune transition de phase n'est attendue), puis à 1 °C/min de 280 °C à 400 °C. Pour certains essais (ceux avec les densités apparentes les plus élevées), la température maximale a dû être abaissée afin de ne pas dépasser la pression maximale d'utilisation des creusets. Les flux thermiques mesurés sont analysés à l'aide du logiciel Calisto (SETARAM, France) de manière à identifier les pics ou les « marches » caractéristiques des changements de phase.

III.2. Résultats

III.2.1. Solubilité et équilibres de phase du carbonate de sodium

III.2.1.1. Validation du dispositif conductimétrique

Préalablement aux mesures de solubilité à l'aide du dispositif conductimétrique statique, des essais de validation de celui-ci ont été conduits. Ces essais ont été réalisés à une pression de 25 MPa, à laquelle plusieurs travaux de détermination de la solubilité du carbonate de sodium ont déjà été effectués [50, 63, 64]. La gamme de température de ces essais préliminaires (371°C – 423 °C) a été choisie pour être la plus large possible, en tenant compte des limites inhérentes au dispositif utilisé.

Le résultat des expériences de validation est présenté sur la figure 46. Les résultats obtenus sont en accord avec les données de référence de la littérature, notamment dans le domaine de forte diminution de la solubilité, entre 370 °C et 400 °C. Au-delà de 400 °C cependant, ces résultats s'éloignent significativement des points de référence (à la fois ceux de Khan et Rogak [64] et ceux de Li et Gloyna [63]).

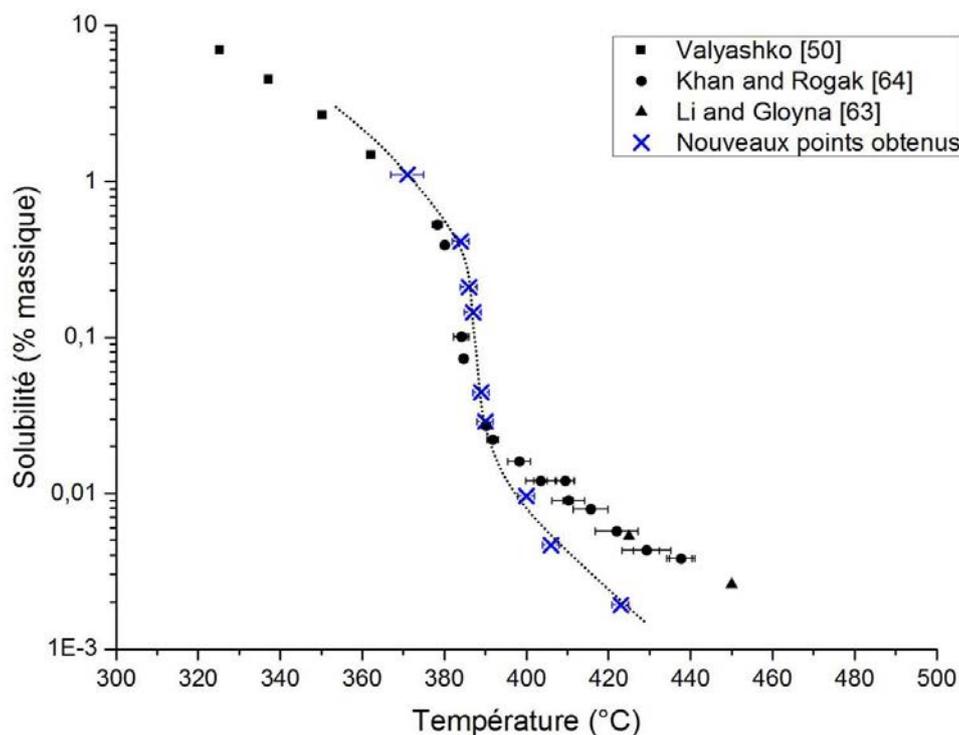


Figure 46 : Solubilité du carbonate de sodium en fonction de la température, à 25 MPa : comparaison entre les résultats obtenus à l'aide du dispositif conductimétrique et des résultats de la littérature.

Cette différence peut probablement s'expliquer par le fait que ces deux travaux de la littérature utilisaient des dispositifs continus, au contraire de l'approche statique choisie dans la présente étude. Ceci a une conséquence sur le « chemin » thermodynamique suivi par la solution saline : dans les travaux de Khan et Rogak [64] et Li et Gloyna [63], celle-ci était chauffée de manière isobare (à 25 MPa), par conséquent l'eau ne pouvait être que liquide ou supercritique. En revanche, la méthode statique présentée ici soumet la solution à une chauffe isochore, ce qui signifie que selon la quantité de liquide initialement versée dans l'autoclave et l'enveloppe, une vaporisation de l'eau est possible. Ce phénomène peut se produire pour les densités apparentes les plus basses (celles permettant d'atteindre la pression cible aux températures les plus élevées), et ainsi provoquer une précipitation totale du carbonate de sodium dissous (la solubilité des sels étant extrêmement faible dans la vapeur d'eau). Même si ces précipités doivent ensuite se re-dissoudre lors de l'entrée dans le domaine supercritique, il est possible que cette re-dissolution soit trop lente pour que l'équilibre de concentration correspondant à la solubilité soit atteint au moment du prélèvement. La concentration en sel dans la phase liquide serait alors plus faible que la concentration à l'équilibre (solubilité), d'où les écarts constatés par rapport aux valeurs de la littérature.

Dans l'ensemble, ces résultats (détaillés également dans le tableau 11) confirment la validité du premier dispositif envisagé pour les mesures de solubilité de sels en conditions hydrothermales.

Température (°C)	Pression (MPa)	Solubilité (%mass.)
371 ± 4	25,2 ± 0,1	1,178 ± 0,028
384 ± 2	25,1 ± 0,1	0,438 ± 0,012
386 ± 2	24,9 ± 0,1	0,223 ± 0,009
387 ± 2	25,0 ± 0,1	0,153 ± 0,008
389 ± 2	25,0 ± 0,1	0,047 ± 0,001
390 ± 2	25,0 ± 0,1	0,031 ± 0,001
400 ± 2	25,1 ± 0,1	0,010 ± 0,001
406 ± 2	25,0 ± 0,1	0,0049 ± 0,0001

Tableau 11 : Solubilité du Na₂CO₃ en fonction de la température, à 25 MPa.

III.2.1.2. Mesures par conductimétrie à 30 MPa

Le montage statique mettant en œuvre des mesures par conductimétrie a donc pu être utilisé afin d'obtenir de nouvelles valeurs de solubilité du carbonate de sodium dans l'eau à 30 MPa et entre 381 °C et 492 °C. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 47, ainsi que dans le tableau 12.

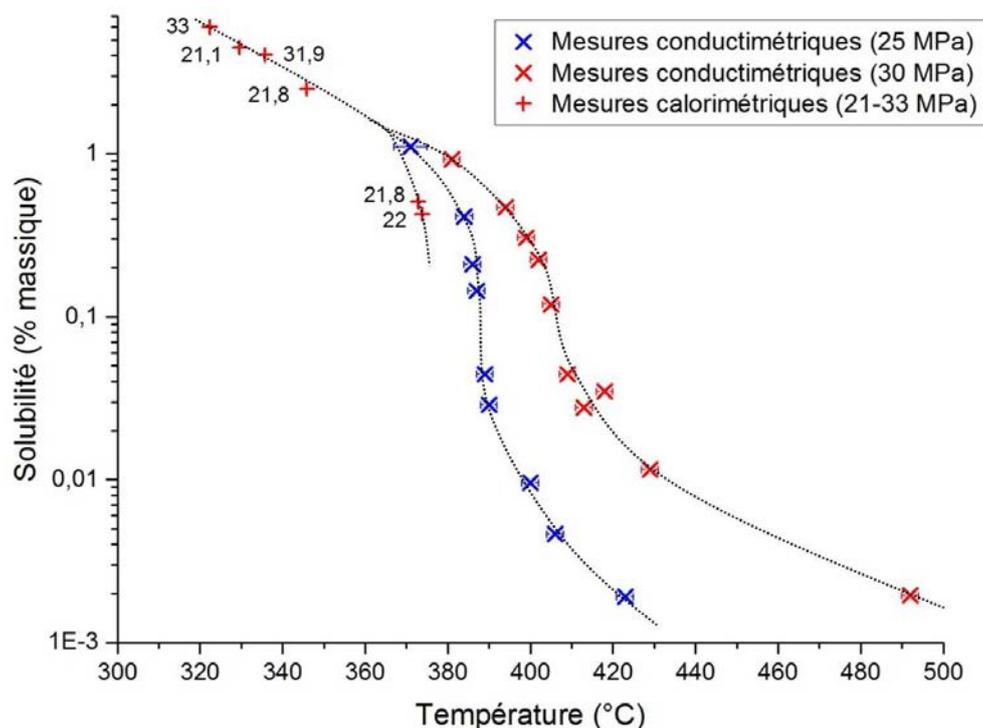


Figure 47 : Solubilité du carbonate de sodium en fonction de la température (en bleu les points à 25 MPa, en rouge les nouveaux points obtenus à 30 MPa par la méthode conductimétrique (croix « X »), et à pressions variables par HP-DSC (croix « + »)).

Température (°C)	Pression (MPa)	Solubilité (%mass.)
381 ± 2	29,9 ± 0,1	0,952 ± 0,023
394 ± 2	30,0 ± 0,1	0,486 ± 0,013
399 ± 2	30,1 ± 0,1	0,317 ± 0,010
402 ± 2	30,1 ± 0,1	0,233 ± 0,009
405 ± 2	29,9 ± 0,1	0,124 ± 0,007
409 ± 2	30,1 ± 0,1	0,047 ± 0,001
413 ± 2	30,0 ± 0,1	0,029 ± 0,001
418 ± 2	30,0 ± 0,1	0,037 ± 0,001
429 ± 2	30,0 ± 0,1	0,012 ± 0,001
492 ± 2	29,5 ± 0,1	0,0021 ± 0,0001

Tableau 12 : Solubilité du Na_2CO_3 en fonction de la température, à 30 MPa.

Ces nouveaux points de solubilité à 30 MPa suivent la même tendance que ceux obtenus à 25 MPa. La chute de solubilité au niveau de la température pseudo-critique est toutefois plus progressive, et les points sont légèrement décalés vers les hautes

températures. Ce point était prévisible, étant donné que la constante diélectrique de l'eau chute à des températures plus élevées lorsque la pression augmente.

III.2.1.3. Mesures par calorimétrie

L'objectif des mesures par calorimétrie était à la fois d'acquérir des données quantitatives dans le domaine sous-critique (explicitées figure 47 et tableau 13), où la méthode conductimétrique ne pouvait pas être appliquée, et d'obtenir des informations qualitatives sur la nature des changements de phase subis par les échantillons salins lors d'une chauffe isochore.

Concentration de l'échantillon (%mass.)	Température de précipitation (°C)	Pression calculée (MPa)
0,43 ± 0,01	373,8 ± 0,2	22,0 ± 0,1
0,51 ± 0,01	372,8 ± 0,2	21,8 ± 0,1
2,50 ± 0,05	345,9 ± 0,2	21,8 ± 0,2
4,04 ± 0,08	335,7 ± 0,2	31,9 ± 0,2
4,49 ± 0,09	329,6 ± 0,2	21,1 ± 0,2
5,98 ± 0,12	322,3 ± 0,2	33,0 ± 0,2

Tableau 13 : Résultats des analyses par HP-DSC de solutions de Na_2CO_3 .

Les signaux de flux thermiques relevés lors de ces analyses calorimétriques sont présentés sur la figure 48. Dans la plupart des cas, deux événements thermiques sont constatés : un pic endothermique (plus ou moins marqué), et une marche exothermique. Ils correspondent respectivement à la précipitation de la phase solide et à l'entrée dans le domaine supercritique. Le pic endothermique survient à des températures de plus en plus basses lorsque la concentration en carbonate de sodium augmente ; ceci est cohérent avec la diminution de la solubilité en fonction de la température observée à la fois dans la littérature et lors de nos premières mesures par conductimétrie. De même, la température de transition supercritique semble diminuer lorsque la concentration en sel augmente, même si la tendance est un peu moins nette.

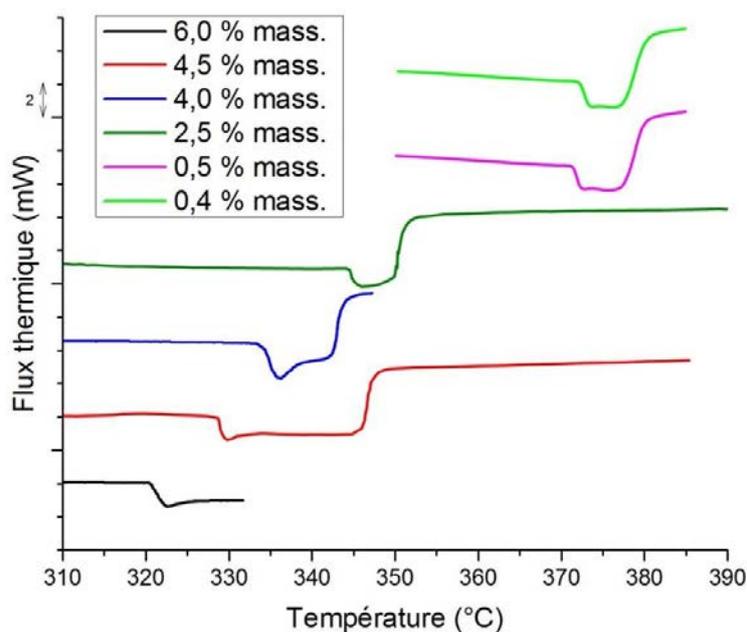


Figure 48 : Signaux de flux thermiques obtenus par HP-DSC pour des solutions de Na_2CO_3 de concentrations variées.

Parmi les nouveaux points de solubilité acquis, ceux obtenus aux plus basses températures (entre 322 °C et 346 °C) prolongent de manière cohérente la tendance décrite par les mesures conductimétriques, malgré les écarts de pression (qui ne semblent pas avoir une influence importante dans ce domaine de température). Ces points-ci sont également en accord avec les points obtenus par Valyashko [50] visibles sur la figure 46. Les deux points acquis aux températures les plus élevées (372,8 °C et 373,8 °C) sont pour leur part éloignés des points obtenus par la méthode conductimétrique, mais cela est en accord avec le décalage déjà observé entre les mesures conductimétriques à 25 MPa et à 30 MPa : lorsque la pression augmente, la chute de solubilité est décalée vers les hautes températures. La pression calculée pour les deux points considérés étant d'environ 22 MPa, la position de ces deux points semble donc logique.

Ainsi, cette seconde méthode expérimentale, mettant en œuvre des analyses par calorimétrie haute pression, a bien permis de compléter les résultats obtenus par la méthode conductimétrique en acquérant des points de solubilité dans le domaine sous-critique (de 322 °C à 374 °C). D'un point de vue plus qualitatif, l'analyse des signaux de flux thermique a confirmé que le seul changement de phase subi par une solution de carbonate de sodium chauffée jusqu'à des conditions hydrothermales était une

précipitation directe depuis une phase liquide homogène, comme attendu pour un sel de type 2.

III.2.2. Solubilité et équilibres de phase du phosphate de potassium

III.2.2.1. Mesures par conductimétrie

Les points de solubilité du phosphate de potassium dans l'eau supercritique à 30 MPa acquis à l'aide du dispositif statique mettant en œuvre des mesures par conductimétrie sont présentés sur la figure 49 et le tableau 14. Comme dans le cas du carbonate de sodium, la tendance générale est une diminution de la solubilité avec la température, avec notamment une chute très importante autour de la température pseudo-critique. Cette chute est légèrement plus brusque que pour le carbonate de sodium : la solubilité baisse de deux ordres de grandeur dans un intervalle de 20 °C (de 1 %mass. à 0,01 %mass. entre 400 °C et 420 °C), alors qu'un intervalle d'environ 40 °C était nécessaire pour une diminution comparable dans le cas du carbonate de sodium (entre 380 °C et 420 °C). Ceci est caractéristique des différences en terme d'équilibres entre phases des sels de type 1 et 2 [130].

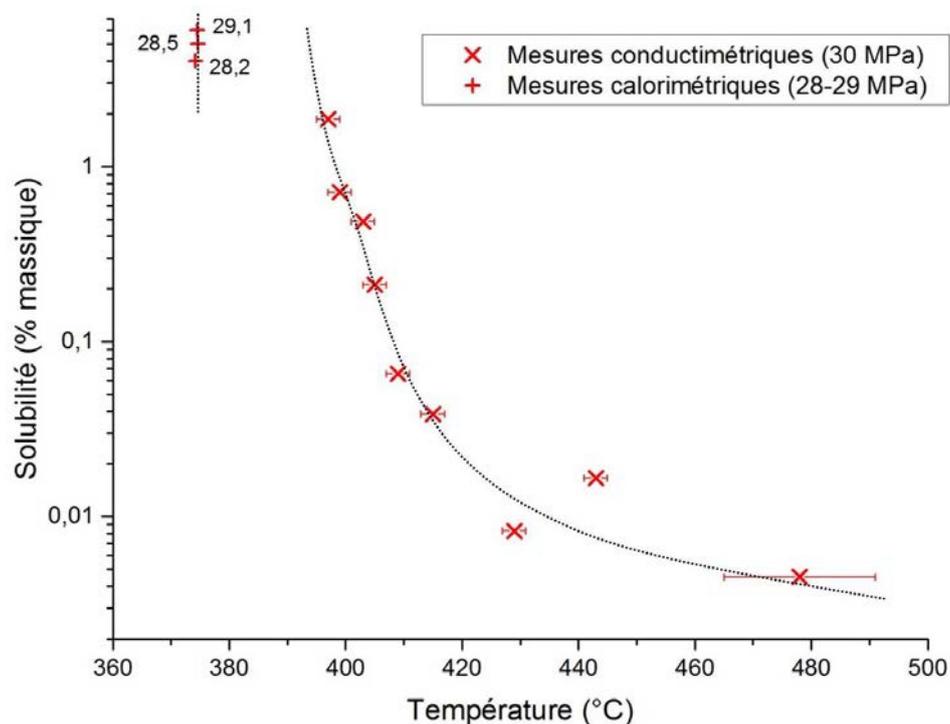


Figure 49 : Solubilité du phosphate de potassium en fonction de la température.

Température (°C)	Pression (MPa)	Solubilité (%mass.)
397 ± 2	30,0 ± 0,1	1,869 ± 0,093
399 ± 2	30,1 ± 0,1	0,715 ± 0,018
403 ± 2	30,0 ± 0,1	0,485 ± 0,013
405 ± 2	30,0 ± 0,1	0,212 ± 0,009
409 ± 2	30,1 ± 0,1	0,066 ± 0,002
415 ± 2	30,1 ± 0,1	0,038 ± 0,001
429 ± 2	30,0 ± 0,1	0,0083 ± 0,0002
443 ± 2	30,0 ± 0,1	0,017 ± 0,001
478 ± 13	27,3 ± 0,1	0,0045 ± 0,0001

Tableau 14 : Solubilité du K_3PO_4 en fonction de la température, à 30 MPa.

III.2.2.2. Mesures par calorimétrie

Les signaux thermiques obtenus par calorimétrie (figure 50) diffèrent sensiblement de ceux qui avaient été acquis pour le carbonate de sodium. Ils se distinguent par une marche endothermique, aux alentours de 374 °C, immédiatement suivie par la marche exothermique caractéristique du passage dans la zone supercritique. Aucun autre évènement thermique n'est observé ; notamment, le signal ne comporte pas de pic endothermique, ce qui indique l'absence d'un phénomène de précipitation directe depuis la phase liquide. En accord avec les travaux de Reimer et Vogel [79], la marche endothermique a été attribuée à l'apparition d'une phase liquide hautement concentrée en sel. Cette transition de phase est tout-à-fait cohérente avec le diagramme de phase d'un sel de type 1, qui comporte en effet une zone de coexistence entre une phase peu dense et une saumure liquide dans cette gamme de température.

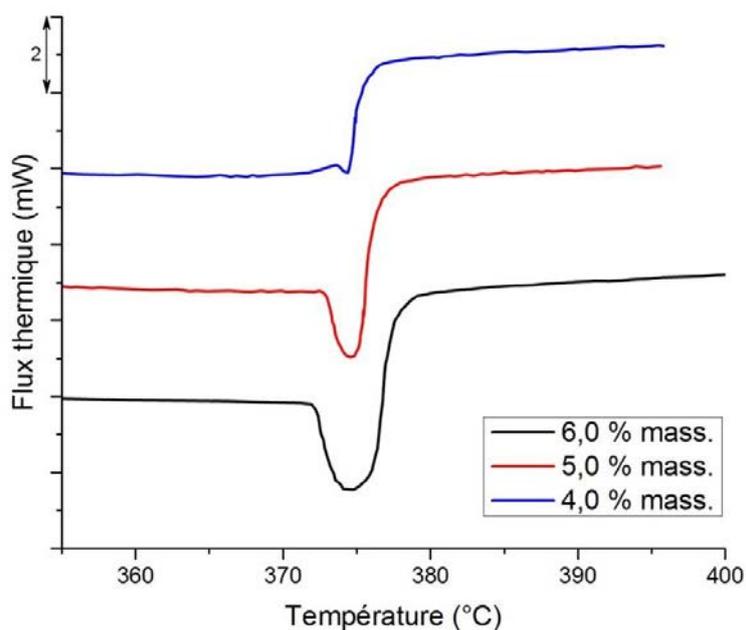


Figure 50 : Signaux de flux thermiques obtenus par HP-DSC pour des solutions de K_3PO_4 de concentrations variées.

Concentration de l'échantillon (%mass.)	Température de précipitation (°C)	Pression calculée (MPa)
$4,02 \pm 0,08$	$374,2 \pm 0,2$	$28,2 \pm 0,1$
$5,02 \pm 0,10$	$374,6 \pm 0,2$	$28,5 \pm 0,1$
$6,01 \pm 0,11$	$374,5 \pm 0,2$	$29,1 \pm 0,2$

Tableau 15 : Résultats des analyses par HP-DSC de solutions de K_3PO_4 .

Les résultats de ces mesures calorimétriques sont détaillés figure 49 et tableau 15. Cette fois ci, il n'y a pas de continuité entre les résultats des mesures conductimétriques et calorimétriques. Les points obtenus par calorimétrie sont en effet décalés d'une vingtaine de degrés en dessous de la tendance dessinée par les résultats conductimétriques. Cela s'explique par le fait que les deux méthodes employées ne se focalisent pas sur la même transition de phase : la méthode conductimétrique mesure la concentration de la phase fluide saturée après précipitation de la phase solide (transition vapeur + liquide \rightarrow fluide supercritique + solide, ou fluide supercritique \rightarrow fluide supercritique + solide), alors que la méthode calorimétrique détecte ici l'apparition d'une phase liquide concentrée qui coexiste avec une phase vapeur (transition liquide \rightarrow vapeur + liquide). Les systèmes binaires de type 1 se distinguent en effet par l'existence d'une région intermédiaire dans leur diagramme de phase

(cf. figure 51b), entre la phase liquide homogène et la zone d'équilibre entre le fluide supercritique et le solide précipité. Les deux méthodes mises en œuvre sont complémentaires et permettent donc de détecter les deux transitions qui se produisent lors de la chauffe d'un binaire eau/sel de type 1 jusqu'aux conditions supercritiques (cf. figure 51a).

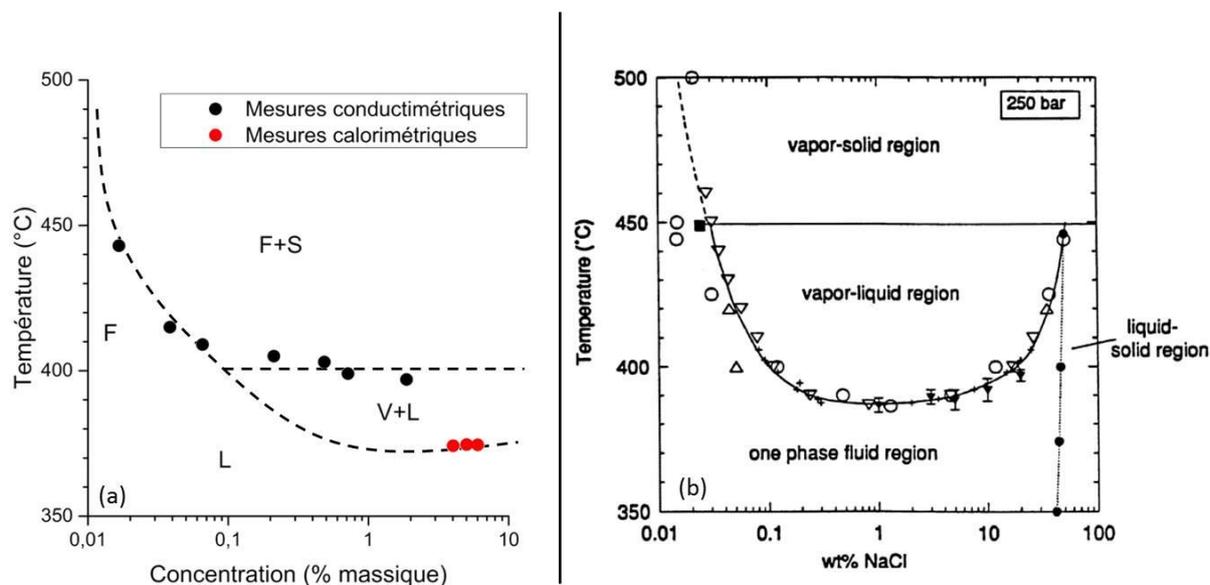


Figure 51 : Comparaison entre les données d'équilibres de phase acquises pour le K_3PO_4 (a) et le diagramme de phase typique d'un sel de type 1 (b ; ici NaCl pour l'exemple, source : DiPippo et al. [71]).

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les solubilités respectives du carbonate de sodium et du phosphate de potassium dans l'eau sous- et supercritique ont été mesurées, par deux méthodes statiques analytiques. La première méthode, validée à 25 MPa par comparaison avec des données de la littérature, consiste à mesurer par conductimétrie la concentration en sel de la phase liquide saturée après précipitation dans un autoclave. Les solubilités des deux sels étudiés, représentatifs de comportements différents selon la classification de Valyashko, ont ensuite été acquises à 30 MPa et entre 380 °C et 500 °C. Il a été observé dans les deux cas une diminution de la solubilité avec la température, plus abrupte dans le cas du phosphate de potassium (sel de type 1) que pour le carbonate de sodium (sel de type 2).

En complément à ces mesures conductimétriques, limitées aux températures supercritiques, des analyses par DSC haute pression ont été menées à des températures moins élevées (320 °C à 374 °C). Pour le carbonate de sodium, cette seconde méthode a permis la confirmation de la tendance générale d'évolution de la solubilité, y compris dans le domaine sous-critique. Dans le cas du phosphate de potassium, cette méthode a permis d'identifier une transition de phase caractéristique des sels de type 1 : l'apparition d'une saumure très concentrée en sels.

Ainsi, les expériences décrites dans ce chapitre ont à la fois permis d'obtenir des données de solubilité inédites pour le carbonate de sodium et le phosphate de potassium à nos conditions d'intérêt (températures comprises entre 322 °C et 492 °C, et pression de 30 MPa), et de mettre en évidence les comportements différents de ces deux sels pour ce qui est de leurs équilibres de phase (conformément à leur classification en sels de types 1 et 2 selon la théorie de Valyashko). Dans le cadre de cette thèse, l'obtention de valeurs de solubilité de ces sels modèles dans l'eau sous- et supercritique est une étape essentielle pour l'acquisition de données d'entrée dans l'optique d'une simulation par mécanique des fluides numérique de la précipitation des espèces minérales dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale. L'étape suivante, détaillée dans le prochain chapitre, consistera à obtenir des informations supplémentaires sur la précipitation se produisant dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale, telles que la taille et la morphologie des précipités.

Chapitre IV :

Étude de la précipitation des sels dans un réacteur continu d'OHT

Chapitre IV. Étude de la précipitation des sels dans un réacteur continu d'OHT

Les données de solubilité présentées dans le chapitre précédent sont fondamentales dans l'optique d'une simulation de la précipitation dans les réacteurs d'OHT, puisqu'elles permettent de calculer le champ de sursaturation dans le réacteur, et donc de connaître les zones où la précipitation sera susceptible de se déclencher. Cependant, la mise en place d'un modèle numérique capable de prédire l'apparition de particules solides puis leur évolution dans le réacteur (dépôt sur les parois de la zone chaude ou maintien en suspension suivi d'une re-dissolution dans la partie froide) nécessite *a minima* la connaissance de la taille et de la morphologie des particules.

Un dispositif permettant de récupérer des dépôts salins formés en conditions hydrothermales a donc été mis en place. Les expériences réalisées avec ce dispositif consistent à injecter une saumure concentrée dans le réacteur, qui est amenée à précipiter du fait des conditions de hautes pression et température au sein du réacteur. La géométrie spécifique du dispositif, ainsi que le protocole suivi, permettent de conserver les précipités sous forme solide, et ainsi de pouvoir les caractériser *a posteriori*. La masse de sel déposée, ainsi que les concentrations en sel des solutions injectées et des effluents, sont mesurées dans l'optique de réaliser des bilans massiques.

À l'issue de ces expériences, les zones préférentielles de dépôt peuvent être identifiées. Les bilans massiques, et notamment la mesure de la masse déposée selon l'emplacement dans le réacteur, permettent de préciser ces renseignements. Des analyses sont effectuées sur des échantillons de ce dépôt, ce qui renseigne sur la taille des particules et leur morphologie.

IV.1. Matériel et méthodes

IV.1.1. Dispositif expérimental

Le banc d'essai mis en place pour l'étude de la précipitation repose sur le procédé d'oxydation hydrothermale utilisé par le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (décrit au cours de la section II.1.1), qui a été adapté à cet effet. Les modifications qui ont été apportées visent à assurer un maintien des espèces précipitées dans la zone chaude du réacteur, afin d'éviter leur re-dissolution. Les éléments internes (tube en titane et agitateur) ont été remplacés par un dispositif illustré par la figure 52.



Figure 52 : Photographie d'une partie des demi-coquilles (extrémités coté chaud).

Ce dispositif est constitué de deux demi-coquilles en acier inoxydable 316L, qui forment une fois rassemblées un tube à chicanes de la longueur du réacteur, d'un diamètre externe de 27 mm et interne de 12 mm. Des chicanes sont disposées régulièrement dans la partie chaude du réacteur. Un fritté en inox est également présent 50 mm après la dernière chicane, dans la zone de transition entre la zone chaude et la zone froide. Son rôle est de retenir les particules en suspension qui n'auraient pas été stoppées par les chicanes.

Les lignes d'injection ont également été modifiées de manière à ce que l'écoulement soit monodirectionnel (cf. figure 53).

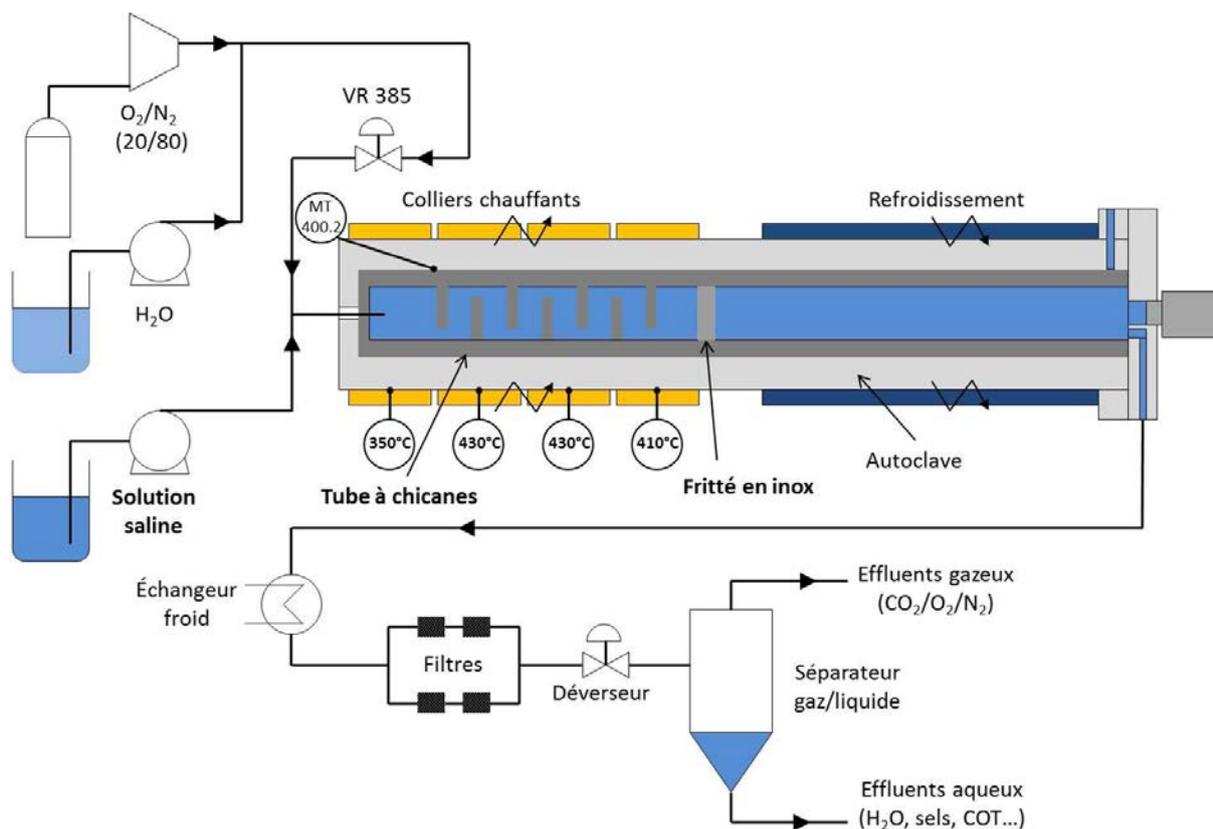


Figure 53 : Schéma du réacteur dans sa configuration modifiée.

IV.1.2. Protocole expérimental

Le principe général des expériences était d'injecter une solution saline concentrée dans le réacteur à des conditions de pression et température élevées, de manière à induire la précipitation des sels. La difficulté est alors de conserver l'intégralité des précipités formés jusqu'à l'ouverture du réacteur, après refroidissement et dépressurisation. Quelques essais préliminaires (n°1 à 4 dans le tableau 16) ont d'ailleurs été nécessaires afin de trouver les conditions convenables pour la récupération de dépôt.

La première étape de ce protocole consiste à établir un régime thermohydraulique permanent dans le réacteur en y injectant de l'eau à un débit de 1 à 5 kg.h⁻¹. Dans le même temps, les colliers chauffants sont mis en route, avec les consignes de température suivantes : 350 °C, 430 °C, 430 °C et 410 °C. Ces consignes ont été choisies à partir des données de solubilité acquises au chapitre III, de manière à ce que la précipitation se déroule au cœur de la zone chaude du réacteur, mais qu'elle ne débute pas dès l'entrée dans le réacteur (pour éviter un colmatage du tube d'injection). La

pompe pousse-seringue est également démarrée, à un débit de 320 g.h^{-1} , qui est suffisamment faible pour éviter que les particules soient trop facilement entraînées par l'écoulement. Dans un premier temps, elle n'injecte que de l'eau pure. Une fois que le régime permanent en écoulement d'eau pure est atteint (température stabilisée dans le réacteur, et pression égale à 30 MPa), la pompe d'alimentation en eau est arrêtée. Le maintien de la pression dans le réacteur est alors assuré par la pompe pousse-seringue. Le béccher d'eau qui alimentait cette pompe est alors remplacé par un béccher rempli d'une solution de 50 g/L de carbonate de sodium.

L'écoulement de solution saline est maintenu pendant 60 à 160 minutes, selon les essais. Cette durée est choisie pour que les précipités aient le temps de s'accumuler sur les parois du tube à chicanes, mais sans pour autant conduire à un bouchage du réacteur.

À l'issue de cette période d'injection de solution saline, la pompe pousse-seringue est stoppée, et de l'air est alors immédiatement injecté dans le réacteur pendant plusieurs heures, à un débit de 1 à 5 kg.h^{-1} . L'injection d'air sous pression permet d'évacuer toute présence d'eau dans le réacteur, tout en conservant les dépôts salins aux parois. La température et la pression sont maintenues élevées, pour éviter une re-dissolution induite par la présence d'eau liquide. À la fin de la période de séchage seulement, le processus de refroidissement/dépressurisation est déclenché.

Après ouverture du réacteur et extraction du tube à chicanes, les dépôts salins sont soit re-dissous pour quantifier la masse de sel déposée et effectuer des bilans matière, soit prélevés pour des caractérisations par microscope électronique à balayage (MEB). Pour ces caractérisations, un microscope Jeol JSM-6490 fonctionnant sous une tension d'accélération de 20 kV est utilisé.

IV.2. Résultats expérimentaux

Le sel choisi pour cette étude est le carbonate de sodium, sel de type 2. Le tableau 16 présente un bilan de tous les essais réalisés, avec les conditions opératoires correspondantes. Outre les essais préliminaires, deux types d'essais, avec des objectifs différents, sont mis en œuvre. Des bilans massiques (essais n°5 à 7) sont effectués en quantifiant la masse de sel injectée en solution, déposée sous forme solide, ou évacuée

sous forme dissoute. Ils doivent notamment permettre de quantifier la masse de sel déposée en fonction de la position dans le réacteur. D'autres essais (n°8 à 10) visent à récupérer des dépôts salins sur les demi-coquilles prévues à cet effet, afin d'obtenir, par observation visuelle et caractérisations analytiques, des informations qualitatives sur la nature des précipités, l'importance du dépôt et son emplacement dans le réacteur.

IV.2.1. Bilans massiques et informations sur la vitesse de précipitation

Les essais n°5 à 8 ont été effectués dans le but de mesurer la quantité de sel déposé. La procédure de ces essais a été adaptée de manière à pouvoir réaliser un bilan massique : des prélèvements en sortie de réacteur, suivis de mesures de concentration par conductimétrie, ont été effectués à intervalles réguliers durant la période d'injection de la solution saline. La solution évacuée du réacteur lors du séchage a également été récupérée afin d'évaluer la masse de sel ainsi engagée. Ensuite, la masse de dépôt solide présente dans le tube à l'issue de chacun des essais a été mesurée par dissolution du dépôt dans un volume connu d'eau, puis en mesurant par conductimétrie la concentration de la solution ainsi préparée. Pour connaître plus finement la répartition du dépôt en fonction de la position dans le réacteur, ce travail de dissolution a été fait séparément pour différentes sections du tube : dans un premier temps, seule l'extrémité (coté injection) du tube était plongée dans l'eau, jusqu'à la seconde chicane, afin de ne dissoudre que le dépôt présent sur cette section. La section comprise entre la deuxième et la troisième chicane était ensuite traitée de la même manière, puis de même la section entre les chicanes 3 et 4, puis enfin le reste du tube.

Essai n°	Concentration de la solution (g/L)	Débit d'injection (mL/h)	Consignes colliers chauffants (°C)	Durée d'injection	Durée de séchage	Masse de sel déposée (g)
1	50	320	350-430-430-410 °C	non mesurée	< 2h	2,4 ^(a)
2	20	320	350-430-430-410 °C	non mesurée	2h	0,2 ^(a)
3	35	320	350-430-430-410 °C	1h13	non mesurée	0
4	50	200	350-430-430-410 °C	non mesurée	9h30	2,7 ^(a)
5	50	320	350-430-430-410 °C	~2h40	19h	12,1 ^(b)
6	50	320	350-430-430-410 °C	2h	19h30	14,1 ^(b)
7	50	320	350-430-430-410 °C	1h30	21h	5,8 ^(b)
8	50	320	350-430-430-410 °C	1h20	26h30	6,1 ^(a)
9	50	320	350-430-430-410 °C	1h09	5h30	5,4 ^(a)
10	50	320	350-430-430-410 °C	1h12	6h10	6,6 ^(a)

Tableau 16 : Récapitulatif des essais de dépôt de carbonate de sodium effectués.

(a) récupération du dépôt par grattage, puis pesée. (b) Re-dissolution de la totalité du dépôt, puis mesure de concentration.

N° de l'essai	Masse de sel injecté (g)	Masse de sel sortie réacteur (g)	Masse de sel chicanes 0-2 (g)	Masse de sel chicanes 2-3 (g)	Masse de sel chicanes 3-4 (g)	Masse de sel reste du tube (g)	Masse de sel séchage (g)	Masse de sel rinçage (g)	Bilan massique (%)
5	30,9	2,2	1,2	7,1	2,1	1,7	5,8	non mesurée	35,0
6	28,7	0,9	3,4	3,1	6,2	1,4	5,0	9,0	2,2
7	23,6	0,5	0,2	3,6	2,7	0,6	6,3	4,7	21,3

Tableau 17 : Bilan détaillé des expériences avec bilans massiques.

Trois essais différents ont donc été effectués, avec trois durées d'injection de solution saline différentes : environ 160 min, 120 min et 90 min. Le but était en effet d'évaluer l'influence de la durée d'injection sur la masse de sel déposée, et ainsi d'évaluer un ordre de grandeur de la vitesse de dépôt.

Le détail des masses mesurées dans les différentes sections, et les bilans massiques calculés à partir de ces données, se trouvent dans le tableau 17. Le bilan massique est calculé comme l'écart relatif entre la masse de sel injectée, et celle récupérée au total (en sortie du réacteur pendant l'essai, sur le tube sous forme solide, ou lors du séchage et du rinçage) :

$$\text{Bilan massique (\%)} = \frac{m_{\text{injectée}} - m_{\text{récupérée}}}{m_{\text{injectée}}} * 100 \quad (\text{éq. 41})$$

Un bilan massique satisfaisant n'a été obtenu que lors de l'essai n°6 (2,2 % d'écart). L'essai n°5 se distingue par un temps d'injection long, et donc une quantité importante de sel accumulé à l'intérieur du tube à chicanes. Cette accumulation a provoqué des bouchages du réacteur (au niveau de la chicane n°3) en fin d'essai, ce qui s'est traduit par des arrêts intempestifs de la pompe d'injection durant plusieurs minutes. Ainsi le temps réel d'injection (temps de fonctionnement de la pompe) est nettement plus faible que le temps relevé dans le tableau 16 et utilisé pour le calcul de la masse de sel injectée. Celle-ci a donc très probablement été surestimée. Par ailleurs, lors de cet essai, le sel restant sur les parois et les tubulures du réacteur en fin d'expérience n'a pas été récupéré par un rinçage, comme cela a été fait ensuite pour les essais suivants. Dans le cas de l'essai n°7, aucun problème expérimental particulier n'a été rencontré, mais il est possible que le rinçage du réacteur n'ait pas été suffisamment long pour récupérer la totalité du sel restant dans celui-ci.

Finalement, seul l'essai n°6 présentant un bilan massique satisfaisant, toute comparaison quantitative entre ces trois expériences est délicate. La comparaison des essais n°6 et 7 permet toutefois de constater que 7 g de sel supplémentaires ont été déposés lors de l'essai n°6, par rapport à l'essai n°7, en 30 min d'injection supplémentaires, soit 0,23 g/min. Or 320 mL/h de solution de carbonate de sodium à 50 g/L sont injectés lors de ces deux expériences, soit 0,27 g/min de carbonate de sodium. Cela tendrait à prouver que la plus grande partie du carbonate de sodium injecté précipite et se dépose dans le réacteur. Cette hypothèse, plutôt vraisemblable

étant donnée la très forte diminution de la solubilité du carbonate de sodium au-delà de la température critique, doit cependant être étayée par le résultat des mesures de concentration en sortie de réacteur.

L'évolution de la concentration en carbonate de sodium de l'effluent en sortie est décrite sur la figure 54. Un comportement similaire est obtenu pour les essais 6 et 7 : la concentration en sortie en carbonate de sodium est nulle pendant environ 50 min, puis une augmentation très forte de la concentration en sel a lieu sur un intervalle de temps réduit (environ 10 min). La concentration mesurée atteint alors un plateau, compris entre 3,1 g/L et 3,6 g/L selon les essais.

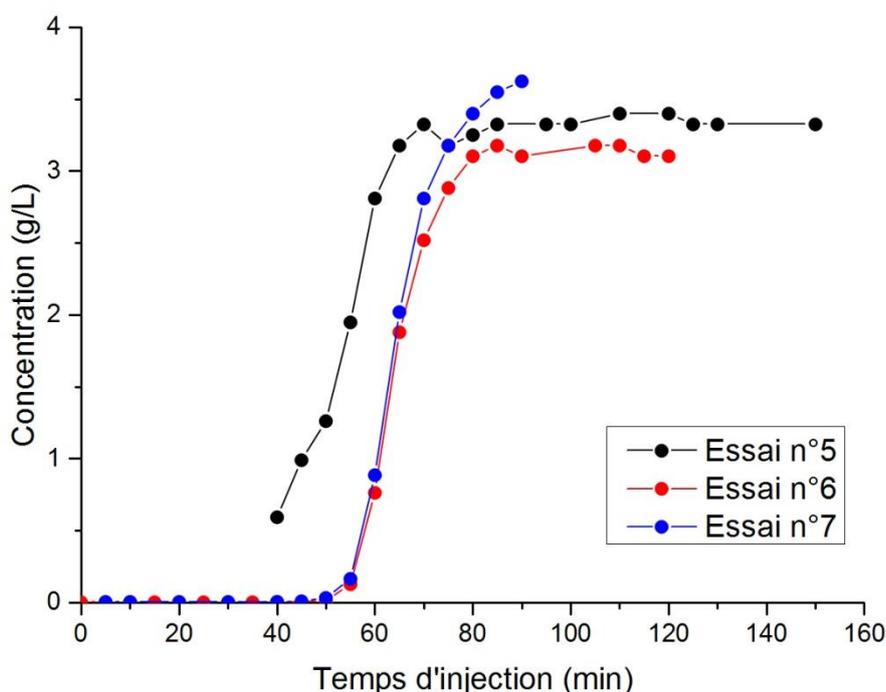


Figure 54 : Évolution de la concentration en Na_2CO_3 en sortie du réacteur, en fonction du temps.

Ce comportement peut être interprété de la manière suivante : au moment de l'injection de la solution concentrée à l'entrée du réacteur, le flux de sortie n'est encore que de l'eau pure, ce qui explique la concentration nulle mesurée à ce moment-là. La solution pénètre alors dans la zone chaude du réacteur et précipite. La phase solide générée se dépose sur les parois du tube, et la phase liquide à la sortie de la zone chaude est une solution bien moins concentrée qu'en entrée de réacteur, dont la concentration dépend de la température maximale rencontrée dans la zone chaude. Il faut ensuite le temps que cette solution peu concentrée soit transportée jusqu'à la sortie du réacteur, ce

qui explique que l'augmentation de la concentration de l'effluent de sortie ne soit détectée que 50 min environ après le début de l'injection. La concentration en sortie atteint alors un plateau qui persiste jusqu'à la fin de l'injection de solution, puisque la concentration de l'effluent de sortie dépend de la température maximale atteinte dans le réacteur, qui est stable.

Le plateau n'est pas obtenu à la même concentration pour les trois essais, ce qui reflète des températures maximales différentes lors de ces essais, malgré des conditions opératoires identiques. Cependant, selon les données de solubilité du carbonate de sodium à 30 MPa acquises dans le chapitre précédent (figure 47), ces écarts de concentration correspondent à des différences de température très réduites (à peine quelques degrés : 398,8 °C pour le premier essai, 398,1 °C pour le deuxième et 397,1 °C pour le troisième).

Ces relevés de concentration de l'effluent de sortie du réacteur ont également mis en évidence que le phénomène de précipitation en conditions hydrothermales se déroulait selon une cinétique très rapide par rapport au temps de passage dans la zone chaude du réacteur. En effet, le fait que la concentration détectée en sortie atteigne directement un plateau traduit le fait que la concentration passe très rapidement de 50 g/L à environ 3 g/L dans la zone chaude du réacteur, puisque cette diminution de concentration n'est pas détectée en sortie. Par ailleurs, le signal obtenu est quasiment en forme d'échelon, avec une concentration égale à zéro au départ, puis une augmentation très rapide jusqu'à une concentration maximale qui demeure ensuite constante. Ce type de signal est caractéristique d'un écoulement quasi-piston, avec une légère non-idéalité probablement due à certains éléments capacitifs situés en aval du réacteur (filtres, séparateur notamment).

La cinétique ne peut toutefois pas être quantifiée à partir de ces relevés de concentration. En revanche, il est possible d'évaluer des vitesses de dépôt à partir des mesures de masses de sel déposées par tranches. À partir des données acquises lors de l'essai n°6, l'équation (éq. 42) a ainsi permis d'obtenir les vitesses de dépôts présentées dans le tableau 18.

$$v_{dép} = \frac{m_{dép}}{t_{inj} S_{dép}} \quad (\text{éq. 42})$$

Section considérée	Chicanes 1-2	Chicanes 2-3	Chicanes 3-4	Chicane 4 jusqu'au fritté
Vitesse de dépôt (g.m ⁻² .h ⁻¹)	414	912	1824	59

Tableau 18 : Vitesses de dépôt calculées à partir des données de l'essai n°6

IV.2.2. Récupération et observation visuelle des dépôts salins

La mise en œuvre du dispositif à chicanes et de la procédure décrite dans la section IV.1.2 a permis de récupérer du dépôt formé par la précipitation en condition hydrothermale. La figure 55 illustre le résultat obtenu lors de l'essai n°8. Un dépôt salin est effectivement présent sur les 25 premiers centimètres du tube, particulièrement entre les deuxièmes et troisièmes chicanes. Ce dépôt résulte d'une accumulation de particules au niveau des parois, due d'une part à la précipitation de particules solides, et d'autre part à leur transport par l'écoulement.

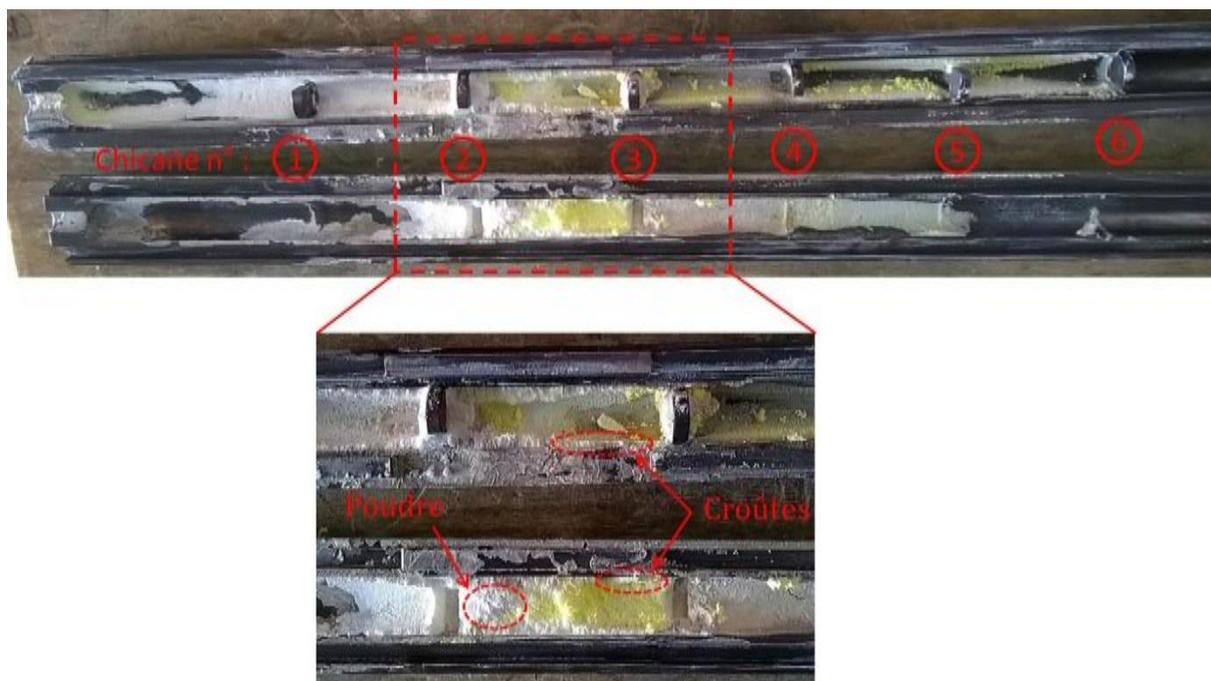


Figure 55 : Dépôt salin obtenu après précipitation dans le dispositif à chicanes.

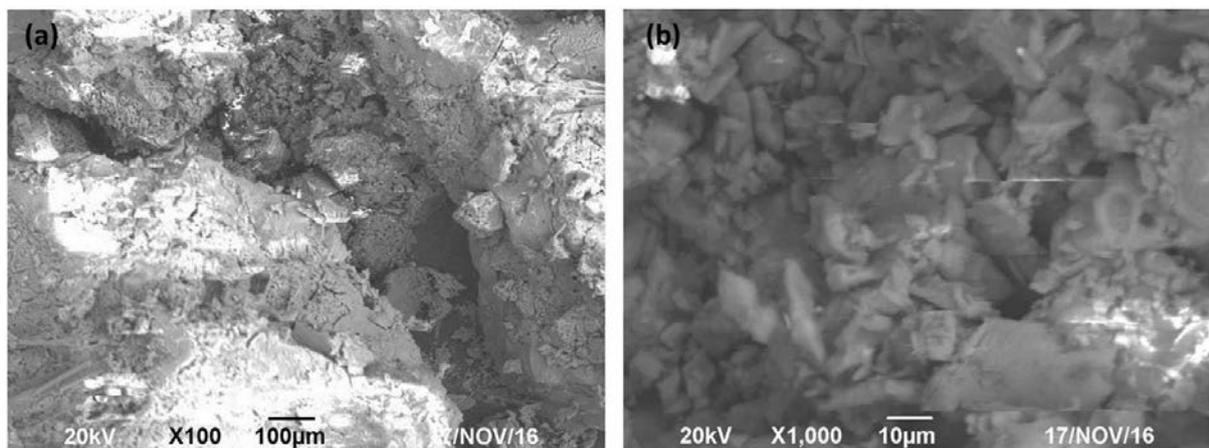
Ainsi, la limite entre les deux premiers colliers chauffants (à des températures respectives de 350 °C et 430 °C) se trouve au niveau de la deuxième chicane ; la solution saline subit ainsi une hausse rapide de température dans cette zone, qui provoque le franchissement de la limite de solubilité. La forte chute de la solubilité du carbonate de

sodium dans ce domaine de température (cf. figure 47) entraîne donc une précipitation importante, d'où le dépôt abondant constaté en ce point du tube à chicanes. Ensuite, au-delà de la troisième chicane, la concentration en sel de la solution est fortement abaissée à cause de cette forte précipitation en amont ; de ce fait, la quantité de solide générée est moins importante à partir de ce point, même si la température demeure élevée. Une partie des particules générée plus en amont peut toutefois être transportée jusqu'à cette zone ; ceci expliquerait la présence d'une petite quantité de dépôt au niveau des chicanes 4 à 6. À partir du quatrième collier chauffant, la température diminue et donc la solubilité augmente, rendant toute nouvelle précipitation impossible. Au contraire, il peut se produire une re-dissolution d'éventuelles particules solides transportées par l'écoulement.

IV.2.3. Caractérisation des dépôts

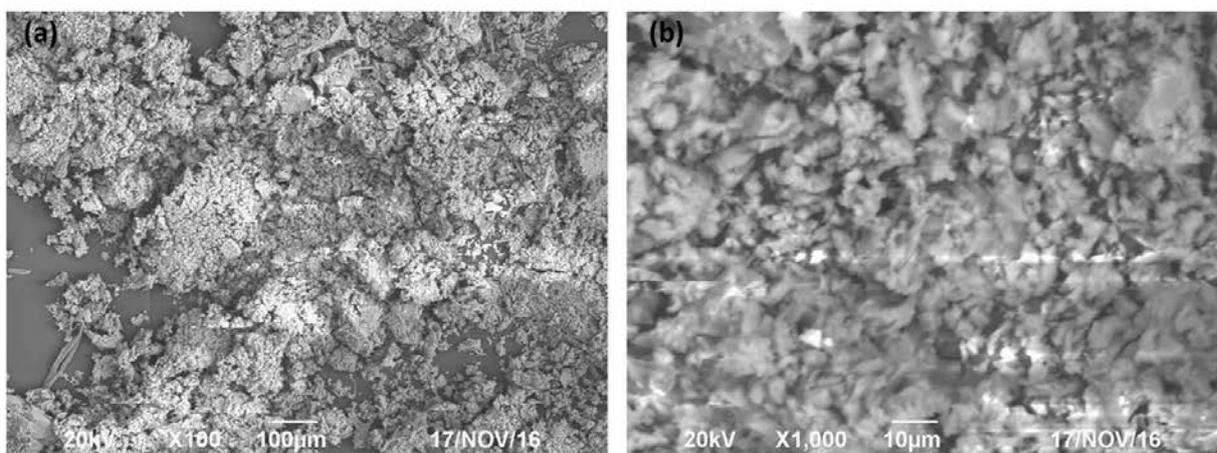
L'examen des dépôts au microscope s'est focalisé sur deux types d'échantillons : des « croûtes » très compactes présentes au contact des parois du réacteur, et des échantillons plus fins, sous forme de poudre, qui se trouvaient plutôt au centre du tube (cf. figure 55).

Le résultat de l'observation au microscope électronique à balayage des « croûtes » est présenté sur la figure 56. Des blocs de grande taille (de l'ordre du millimètre) sont visibles sur la figure 56a. Ils semblent formés par l'agglomération de nombreuses particules plus petites, ce qui est confirmé par la figure 56b, sur laquelle ces particules primaires sont nettement visibles. Celles-ci sont de formes et dimensions assez variées, mais la plupart des particules ont un diamètre de 1 μm à 10 μm , et une forme polyédrique plutôt compacte.



*Figure 56 : Photographies MEB d'un échantillon de type « croûte ».
(a) grossissement X100 (b) grossissement X1000.*

De même, la figure 57 présente le résultat des observations microscopiques effectuées sur les poudres récupérées au centre du tube à chicanes. Sur la figure 57a, l'agglomération semble bien moins importante que pour les « croûtes », et les agglomérats formés sont moins gros et moins compacts ; il s'agit vraisemblablement plutôt d'agrégats, sans ponts cristallins entre les particules. Les particules primaires, visibles sur la figure 57b, sont assez semblables à ceux présent dans les « croûtes », avec une taille légèrement inférieure (de 1 μm à 5 μm).



*Figure 57 : Photographies MEB d'un échantillon de type « poudre ».
(a) grossissement X100 (b) grossissement X1000.*

Ainsi, l'analyse au microscope des dépôts prélevés à l'issue des expériences de précipitation dans le dispositif à chicanes a permis de déterminer la taille et la forme des particules générées par la précipitation. L'importance de l'agglomération a également été mise en évidence, notamment sur les échantillons prélevés à proximité de la paroi du tube, où des agglomérats compacts de taille millimétrique sont formés. Ce phénomène

semble moins important au centre du tube, probablement du fait de l'historique différent des particules qui s'y trouvent : celles-ci ont précipité plus tardivement, et les agrégats n'ont pas eu suffisamment de temps pour se consolider.

IV.3. Conclusion

Les mesures de solubilité réalisées dans le chapitre III étaient une étape nécessaire dans l'optique de simuler la précipitation dans un réacteur d'oxydation hydrothermale. Elles permettaient en effet de connaître les zones où la précipitation était susceptible d'avoir lieu, en fonction de la température et de la concentration en sel. Cependant, des informations sur le mécanisme de précipitation en lui-même, ainsi que sur la taille et le comportement des particules solides générées, étaient nécessaires. Pour cela, un dispositif spécifiquement dédié à l'étude de la précipitation dans un réacteur d'oxydation hydrothermale a été mis en place. Ce dispositif, qui consiste en un tube à chicanes pouvant être extrait du réacteur et ouvert afin d'observer le dépôt produit, a été présenté en détail dans ce chapitre, de même que la procédure mise en œuvre pour générer puis récupérer du dépôt sur les parois de ce tube.

Des essais de bilans massiques ont été réalisés, permettant notamment de quantifier les masses de dépôts générés dans différentes sections du tube à chicanes, à partir desquelles une vitesse de dépôt par section a été calculée. D'un point de vue plus général, il a été souligné que la précipitation s'opérait selon une cinétique très rapide, mais qui n'a pas pu être quantifiée. Par conséquent, ce phénomène sera modélisé dans le chapitre suivant comme un transfert immédiat de la phase liquide vers la phase solide.

L'observation visuelle des tubes à chicanes à l'issue des expériences a permis d'évaluer la répartition des dépôts dans le réacteur ainsi que leur aspect. Des observations au microscope électronique ont ensuite permis d'identifier la morphologie et la taille moyenne (5 μm) des particules formées lors de la précipitation, ce qui est une information utile en vue de la simulation numérique. Une agglomération importante des particules primaires a également été mise en évidence.

L'étude réalisée dans ce chapitre s'est focalisée sur la carbonate de sodium, qui est un sel de type 2. Ce choix a été fait en prévision du travail de simulation numérique, car ce type de sel a un comportement plus simple : il n'y a qu'une seule transition de phase à considérer, ce qui n'est pas le cas pour les sels de type 1. À terme, observer expérimentalement le comportement d'un sel de type 1 dans le dispositif mis en œuvre lors de cette étude pourra également être intéressant.

Chapitre V :

**Implémentation de la
simulation numérique à partir
des données expérimentales**

Chapitre V. Implémentation de la simulation numérique à partir des données expérimentales

L'un des objectifs de la thèse est de mettre en place un modèle de mécanique des fluides numérique capable de représenter le phénomène de précipitation des sels dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale. Des informations expérimentales ont été acquises dans ce but au cours des chapitres III et IV : évolution de la solubilité des sels en fonction de la température, taille et morphologie des particules générées lors de la précipitation. Ces études ont également souligné que la précipitation se produisait généralement dans le voisinage du point pseudo-critique. Or, les propriétés thermodynamiques des fluides sont souvent mal décrites dans cette zone de température ; c'est notamment le cas pour le modèle implémenté au cours de thèses antérieures [3, 4, 131] par le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination : il utilise des interpolations sur des données de corps purs, et des lois de mélange idéales. Cela conduit à des erreurs parfois importantes, notamment sur la masse volumique. Pour cette raison, il nous a paru nécessaire de mettre en place une approche plus précise sur ce sujet, ce qui a été décrit au cours du chapitre II.

Après une présentation du modèle initial et de ses limites, ce chapitre s'intéressera dans un premier temps à la mise en œuvre numérique de ces améliorations. Ainsi, l'implémentation de l'équation VTPR choisie et optimisée pour une bonne représentation de la densité de mélanges $H_2O/N_2/O_2/CO_2$ à 30 MPa et de 30 °C à 800 °C sera détaillée, et le résultat de cette implémentation sera comparé au modèle initial. De même, la démarche suivie pour prendre en compte la précipitation des espèces inorganiques sera exposée, puis des résultats de simulations intégrant ce phénomène de précipitation seront présentés, et comparés à certains résultats expérimentaux.

V.1. Description du modèle initial

Les travaux antérieurs à cette thèse [3, 131] se sont attachés à faire ressortir les équations et modèles les mieux adaptés à la description des écoulements au sein du procédé d'OHT double enveloppe agité décrit dans la section II.1.1 de ce document. Il s'agissait notamment de choisir dans un premier temps le formalisme adéquat, étant donné les caractéristiques du fluide et de l'écoulement, pour les équations de Navier-Stokes, et dans un second temps de sélectionner un modèle de turbulence adapté.

V.1.1. Équations générales de la mécanique des fluides

La mise en place d'une modélisation numérique d'un écoulement nécessite *a minima* de résoudre les équations de conservation de la masse (éq. 43) et de la quantité de mouvement (éq. 44). Ces équations, complétées par l'équation de conservation de l'énergie (éq. 45) dans les cas où la température joue un rôle dans l'écoulement, sont appelées équations de Navier-Stokes. Elles constituent la base théorique de la mécanique des fluides dans la mesure où leur résolution permet de connaître les propriétés (vitesse, masse volumique, température...) d'un fluide en tout point de l'écoulement, ainsi que leur évolution dans le temps à partir de conditions initiales fixées. Ces équations peuvent s'écrire de manière plus ou moins simplifiée selon les caractéristiques du fluide et de l'écoulement. Dans le modèle actuel, le fluide est considéré comme étant newtonien (déformation proportionnelle à la contrainte) et isotrope (propriétés physiques invariantes en fonction de la direction), puisque l'eau et les gaz sont des fluides newtoniens et isotropes. Par ailleurs, l'hypothèse d'un écoulement incompressible est effectuée. Cette hypothèse, valide pour des nombres de Mach inférieurs à 0,3, permet de considérer une dérivée particulaire de la masse volumique nulle, et donc de simplifier les équations de conservation. Dans le réacteur d'OHT considéré, les vitesses d'écoulement sont inférieures à $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ (d'après les simulations de Moussière [3]), alors que la vitesse du son est au minimum de 400 m.s^{-1} [119]; le nombre de Mach est donc toujours très inférieur à 0,3. Ainsi, les équations utilisées sur la base de ces hypothèses s'écrivent de la manière suivante :

- conservation de la masse :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{éq. 43})$$

- conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \mu \vec{\nabla}^2 (\vec{u}) \quad (\text{éq. 44})$$

- conservation de l'énergie :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) + \beta T \frac{DP}{Dt} + \Phi \quad (\text{éq. 45})$$

Lorsque le fluide considéré est un mélange de N espèces, N-1 équations de transport des fractions massiques doivent également être résolues, selon l'équation (éq. 46) valable pour un écoulement incompressible et turbulent. La fraction massique de la dernière espèce est obtenue par différence, la somme des fractions devant être égale à 1.

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})(\rho Y_i) = \vec{\nabla} \cdot \left(\left(\rho D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \vec{\nabla} Y_i \right) + S_i \quad (\text{éq. 46})$$

V.1.2. Modèle de turbulence

Les simulations réalisées à partir du modèle de Moussière [3] ont montré que le nombre de Reynolds était de l'ordre de 10^4 dans un réacteur double enveloppe agité en fonctionnement nominal. De plus, l'écoulement présent dans ce type de réacteur est fortement rotationnel avec des détachements (liés à la géométrie et à l'agitation), ce qui favorise le déclenchement de la turbulence à des Reynolds peu élevés (quelques dizaines). L'écoulement sera donc considéré comme turbulent.

Un écoulement turbulent possède les caractéristiques suivantes :

- Il évolue apparemment de façon aléatoire et chaotique, ce qui explique qu'il soit généralement décrit par des grandeurs moyennées.
- Il comporte des structures (tourbillons) de tailles très différentes, qui interagissent entre elles par un processus de « cascade énergétique » (ou cascade de Kolmogorov) [132].
- Il permet une diffusion (massique ou thermique) bien plus efficace que pour un écoulement laminaire.

Il existe différentes méthodes de prise en compte de la turbulence dans un modèle numérique :

- La simulation numérique directe (DNS : Direct Numerical Simulation) résout les équations de Navier-Stokes jusqu'aux plus petites échelles de la turbulence, permettant ainsi une description précise de l'écoulement turbulent. Cette méthode nécessite un maillage extrêmement fin de la zone de calcul, et donc une grande puissance de calcul.

- La simulation des grandes échelles (LES : Large Eddy Simulation) est moins contraignante quant à la finesse du maillage à utiliser. En effet, seules les grosses structures sont calculées directement, et les plus petites sont modélisées grâce à un modèle de « sous-maille ». Actuellement, cette approche est principalement utilisée en aérodynamique externe pour la prédiction des coefficients aérodynamiques, et en combustion turbulente pour intégrer plus finement dans la modélisation le lien entre le mélange turbulent de composants et leurs cinétiques réactionnelles. Le but de nos recherches n'étant pas de se focaliser sur de telles problématiques, la méthode LES ne sera pas privilégiée.

- Enfin, l'approche statistique (dite RANS pour Reynolds Averaged Navier-Stokes) consiste à décomposer les grandeurs caractéristiques de l'écoulement en une part moyenne et une part fluctuante. Les équations de Navier-Stokes sont alors réécrites en tenant compte de cette décomposition, mais le problème devient alors non fermé, i.e. avec plus d'inconnues que d'équations. Il existe ensuite de nombreux modèles permettant de fermer le système d'équations ; ceux-ci seront décrits plus loin dans le document.

Cette approche statistique est plus légère d'un point de vue numérique que les méthodes DNS et LES, ce qui explique qu'elle soit très utilisée industriellement. Elle peut cependant se révéler imprécise, surtout lorsque le modèle de fermeture choisi est trop simple, ou mal adapté aux caractéristiques de l'écoulement.

Dans le cas de la simulation numérique de l'OHT, nous sommes en présence d'un modèle couplant des problématiques d'hydrodynamique, de thermique et

potentiellement de réactivité chimique. Par conséquent, pour ne pas alourdir ce modèle, la turbulence sera traitée *via* une approche de type RANS.

Avec cette approche, une décomposition dite de Reynolds est appliquée aux équations de Navier-Stokes afin d'obtenir des équations moyennées. Ces équations moyennées comportent un terme supplémentaire, appelé tenseur des contraintes de Reynolds. Ce tenseur introduit 6 grandeurs supplémentaires, qui font que le système des équations de Navier-Stokes moyennées n'est plus fermé. Il est donc nécessaire d'ajouter des équations pour exprimer ces inconnues en fonction de valeurs connues : c'est le rôle des modèles de turbulence.

L'approche la plus courante (dite hypothèse de Boussinesq) pour expliciter le tenseur des contraintes de Reynolds consiste à l'exprimer en fonction des gradients de vitesse moyens et deux nouvelles grandeurs : la viscosité turbulente, μ_t , et l'énergie cinétique turbulente k .

Cette approche permet de réduire le nombre d'inconnues : au lieu des 6 contraintes de Reynolds, il ne reste plus que la viscosité turbulente et l'énergie cinétique turbulente à déterminer. Cela se fait généralement par l'introduction de nouvelles équations de transport, qui varient selon le modèle choisi.

Des travaux antérieurs [3] ont permis d'identifier le modèle $k-\omega$ SST comme étant le plus performant (parmi les modèles à deux équations) pour simuler les écoulements turbulents dans les réacteurs double enveloppe agités. C'est donc le modèle qui sera privilégié l'ensemble des simulations présentées par la suite. Ce modèle repose sur la résolution d'équations de transport pour l'énergie cinétique turbulente (éq. 47) et la dissipation spécifique ω (éq. 48).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - Y_k \quad (\text{éq. 47})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + G_\omega - Y_\omega + D_\omega \quad (\text{éq. 48})$$

La viscosité turbulente est ensuite calculée par l'expression suivante :

$$\mu_t = \alpha^* \rho \frac{k}{\omega} \quad (\text{éq. 49})$$

Comme tous les modèles de turbulence, le modèle $k-\omega$ SST doit être adapté à proximité des parois, zone dans laquelle les effets de viscosité se font plus fortement

sentir, amortissant ainsi la turbulence. Ce modèle résout les équations de transport des grandeurs turbulentes (sous une forme adaptée) jusqu'à la paroi, à condition que le maillage soit suffisamment fin. Si ce n'est pas le cas, une fonction de paroi est utilisée. Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes est effectué en fonction de la valeur du paramètre adimensionnel y^+ , défini par l'équation suivante :

$$y^+ = \frac{u_\tau y}{\nu} \quad (\text{éq. 50})$$

où u_τ est la vitesse de frottement, qui correspond à la vitesse à proximité immédiate de la paroi (première maille), et définie comme :

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (\text{éq. 51})$$

V.1.3. Géométrie utilisée pour les simulations

La géométrie considérée lors des simulations numériques est constituée du réacteur en lui-même et de ses éléments internes. Deux types de volumes sont donc présents dans le modèle : un volume fluide (l'intérieur du réacteur), au sein duquel les équations de la mécanique des fluides sont résolues, et plusieurs volumes solides (parois du réacteur, tube interne, et agitateur) dans lesquels seule la conduction thermique est considérée. Ces différents volumes sont maillés, constituant ainsi un maillage tridimensionnel d'environ un million de cellules (figure 58).

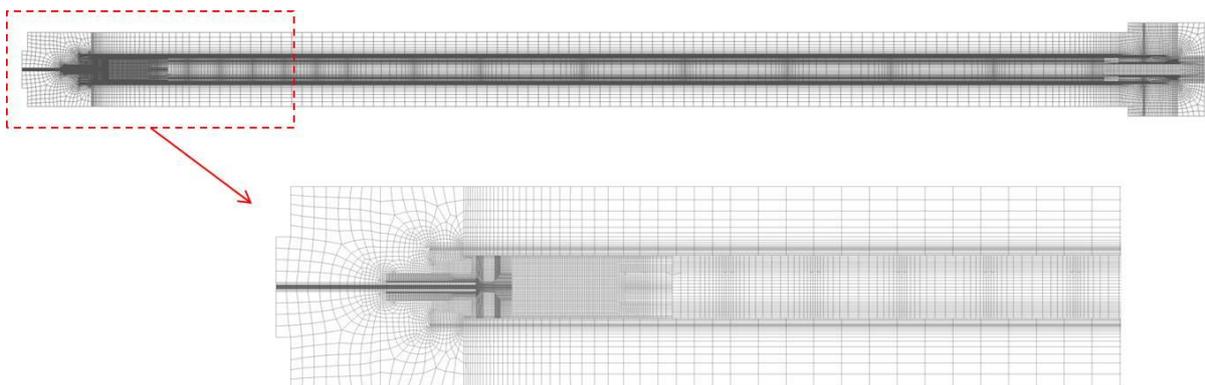


Figure 58 : Coupe longitudinale du maillage utilisé par le modèle initial : vue globale, et zoom sur la zone réactive.

La prise en compte du mouvement rotatif de l'agitateur se fait par l'approche « Moving Reference Frame » (MRF). Pour cela, le maillage est divisé en deux zones, avec une zone statique et une zone mobile. Le maillage reste fixe dans les deux zones, mais les

équations résolues dans la zone mobile sont modifiées pour intégrer un terme supplémentaire de vitesse rotative. Cette approche possède l'avantage de permettre la prise en compte de la rotation de l'agitateur même dans des calculs réalisés en mode stationnaire.

V.1.4. Modèles choisis initialement pour la prise en compte de la phénoménologie de l'écoulement

Les propriétés des espèces présentes dans les simulations (eau, oxygène, azote, dioxyde de carbone et dodécane) sont implémentées sous la forme d'interpolations linéaires à partir de données tabulées issues de la base de données du NIST [119]. Les variations parfois importantes des propriétés thermodynamiques (masse volumique, capacité thermique, conductivité thermique) en fonction de la température sont ainsi prises en considération.

Le mélange des différentes espèces est ensuite supposé idéal, c'est-à-dire que chaque propriété du mélange est calculée par la somme pondérée par les fractions massiques des propriétés des corps purs.

Le modèle initial intègre également la réaction chimique d'oxydation du dodécane. Un mécanisme réactionnel en trois étapes est considéré, avec un composé intermédiaire identifié expérimentalement comme étant l'acide acétique [131]. L'interaction entre la réaction chimique et la turbulence est prise en compte par le modèle « Eddy Dissipation Concept » (EDC), qui fait l'hypothèse que la réaction chimique a lieu lorsque les réactifs sont intimement mélangés, c'est-à-dire au sein des tourbillons les plus petits.

Le modèle ainsi obtenu présente des écarts de l'ordre de 15 % entre les températures calculées et les températures obtenues expérimentalement. Des recalages ont ensuite été réalisés par Moussière [3] en faisant varier le coefficient de transfert thermique à la paroi et la température d'injection, de manière à se rapprocher des points expérimentaux. Cette approche est empirique et ne conduit pas à une description correcte du mélange réactif dans le procédé.

Les écarts constatés au niveau des températures dans le réacteur pourraient être dus à l'hypothèse d'un écoulement monophasique dans l'ensemble du réacteur. Cette hypothèse n'est pas correcte dans les zones froides du réacteur, où le fluide est diphasique (eau liquide et $O_2/N_2/CO_2$ gazeux), ce qui modifie le transfert thermique pariétal. Deux méthodes sont envisageables pour traiter ce problème : effectuer des simulations en diphasique (Euler-Euler) avec un modèle thermodynamique évolué permettant de prendre en compte deux phases pour les températures sous-critiques et une seule phase en supercritique ; ou bien modifier le coefficient de transfert thermique (*via* des corrélations du nombre de Nusselt, par exemple [133]).

L'approche très simple considérée pour la description des propriétés thermodynamiques du fluide a également un effet négatif sur la précision des résultats. Le fait de considérer un mélange idéal conduit notamment à des erreurs importantes sur la masse volumique, comme la figure 59 permet de le constater. La masse volumique prédite en faisant l'hypothèse d'un mélange idéal a été calculée pour un mélange de 50 %mol. d'eau et 50 %mol. d'air, et comparée aux résultats expérimentaux et numériques acquis dans le chapitre II. La masse volumique est très nettement sur-évaluée dans le domaine sous-critique, avec des écarts proches de 100 % par rapport aux valeurs expérimentales. Or la masse volumique est une grandeur fondamentale dans les simulations de mécanique des fluides numérique, dans la mesure où elle apparaît dans la plupart des équations de conservation. De telles erreurs sur cette propriété sont donc problématiques.

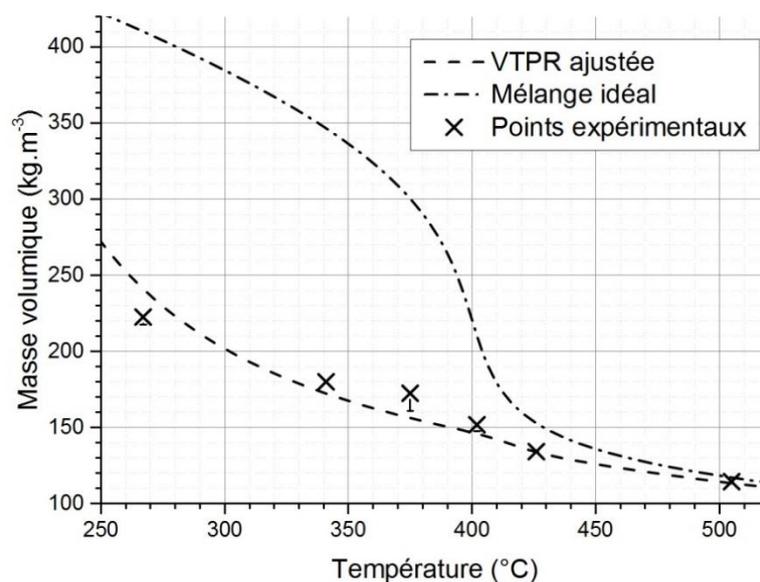


Figure 59 : Masse volumique d'un mélange eau (50 %) / air (50 %) calculée par l'approche "mélange idéal" utilisée par Moussière, comparée à l'équation d'état VTPR ajustée et aux points expérimentaux.

La mise en place numérique d'un modèle de prédiction des propriétés thermodynamiques plus performant sera donc détaillée dans la section suivante. La prise en compte de la précipitation des espèces minérales dans le modèle numérique, thème non abordé dans les travaux de Moussière [3], sera ensuite présentée.

V.2. Amélioration de la simulation thermohydraulique : implémentation de l'équation d'état VTPR

V.2.1. Présentation de la méthode mise en œuvre

Comme indiqué au chapitre II, le modèle VTPR couplé à une loi de mélange quadratique est tout particulièrement adapté à la description de la masse volumique de mélanges eau/N₂/O₂/CO₂ à 30 MPa et entre 30 °C et 800 °C. Il s'agit désormais de l'intégrer à la simulation numérique des procédés d'oxydation hydrothermale du CEA.

Pour cela, un modèle thermodynamique complet (comprenant l'expression de la masse volumique, mais aussi des autres grandeurs thermodynamiques : capacité thermique, enthalpie, entropie, viscosité, conductivité thermique) est implémenté dans le logiciel Fluent. Le fichier permettant le couplage du modèle thermodynamique au logiciel est présenté dans l'annexe 4. Son principe général est le suivant : la masse volumique du mélange est calculée en fonction de la température, de la pression et de la composition, par l'équation d'état VTPR sous sa forme cubique (éq. 52).

$$Z_{bis}^3 - (1 - B_m)Z_{bis}^2 + (A_m - 3B_m^2 - 2B_m)Z_{bis} - (A_mB_m - B_m^2 - B_m^3) = 0 \quad (\text{éq. 52})$$

où :

$$Z_{bis} = \frac{P(v + c)}{RT} \quad (\text{éq. 53})$$

et donc :

$$\rho = \frac{M}{\frac{Z_{bis}RT}{P} - c} \quad (\text{éq. 54})$$

Dans l'équation (éq. 52), les paramètres A_m et B_m sont calculés à partir des paramètres A_i et B_i des corps purs, grâce à la loi de mélange quadratique détaillée dans

le chapitre II (éq. 3). C'est ici que les paramètres d'interaction binaire déterminés dans la section II.3.2.2 de ce document ont été utilisés.

Les autres propriétés thermodynamiques sont calculées par les fonctions mathématiques déterminées dans la section II.4.

Des simulations numériques sont alors réalisées afin de comparer les résultats produits par le modèle thermodynamique amélioré à ceux obtenus avec le modèle initial.

V.2.2. Comparaison du modèle thermodynamique amélioré avec le modèle antérieur

Les conditions aux limites adoptées pour ces calculs sont représentatives des conditions réelles de fonctionnement des réacteurs d'oxydation hydrothermale du CEA (cf. tableau 19). Une différence notable subsiste cependant : puisque le dodécane ne fait pas partie des espèces considérées dans notre modèle thermodynamique, du dioxyde de carbone a été injecté à la place de celui-ci. Le débit a été calculé de manière à obtenir une quantité de dioxyde de carbone équivalente à celle qui serait produite par l'oxydation du dodécane.

Débit d'injection « déchet »	Composition injection « déchet »	Débit d'injection eau/air	Composition massique injection eau/air	Consignes colliers chauffants	Rotation agitateur
544 g/h	100 % CO ₂	7380 g/h	35,9 % eau / 50,6 % N ₂ / 13,5 % O ₂	430-418- 383-302 °C	200 tr/min

Tableau 19 : Conditions aux limites des calculs.

Les calculs sont effectués en mode stationnaire, avec prise en compte de la thermohydraulique, de la turbulence (modèle k- ω SST) et de la conservation des espèces. La réaction chimique de combustion n'est pas considérée, afin de se focaliser sur l'effet des modèles de description des propriétés thermodynamiques. Néanmoins, le dégagement de chaleur provoqué par la réaction est pris en compte *via* un terme source de puissance thermique de 425 W, appliqué au niveau de la zone réactionnelle supposée.

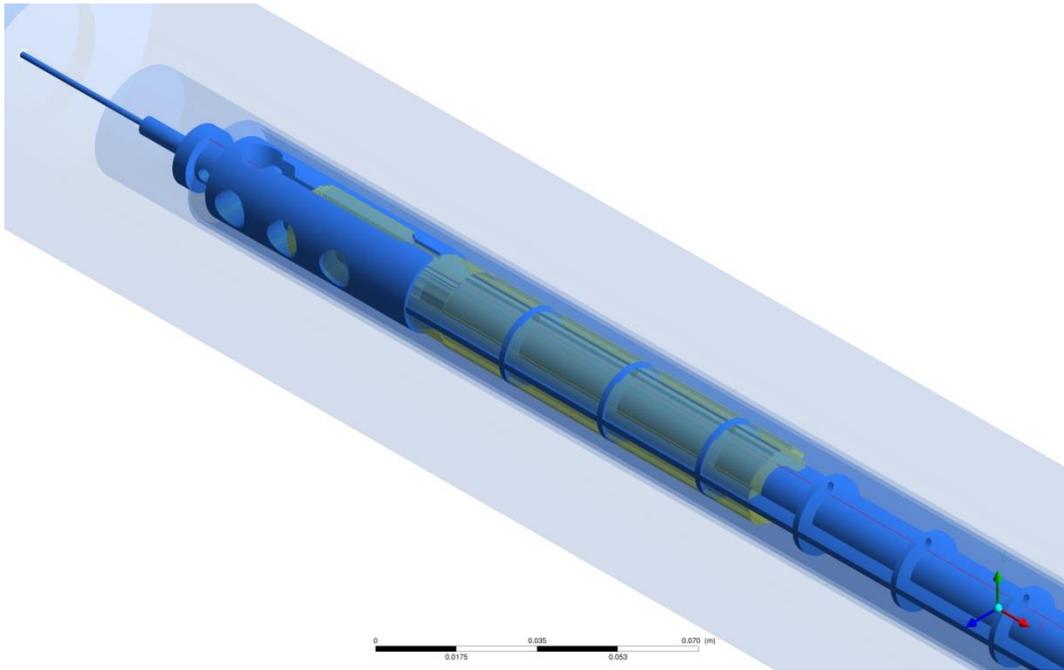


Figure 60 : Aperçu du volume défini pour le dégagement de chaleur (en jaune).

Deux simulations, identiques à l'exception du modèle utilisé pour la description des propriétés thermodynamiques, sont donc mises en place. Pour la première, les propriétés sont décrites par le modèle initial, alors que pour la seconde, le modèle amélioré VTPR / loi de mélange quadratique est utilisée. La géométrie et le maillage utilisés pour ces simulations sont ceux décrits au paragraphe V.1.3.

Les résultats de ces simulations permettent de constater des différences assez notables entre les deux cas. Par exemple, la température dans la zone chaude du réacteur est nettement plus élevée pour le modèle initial que pour le modèle évolué (cf. figure 61). Cette tendance du modèle initial à surestimer la température dans la zone réactive, par rapport aux mesures expérimentales, a été notée par Moussière [3].

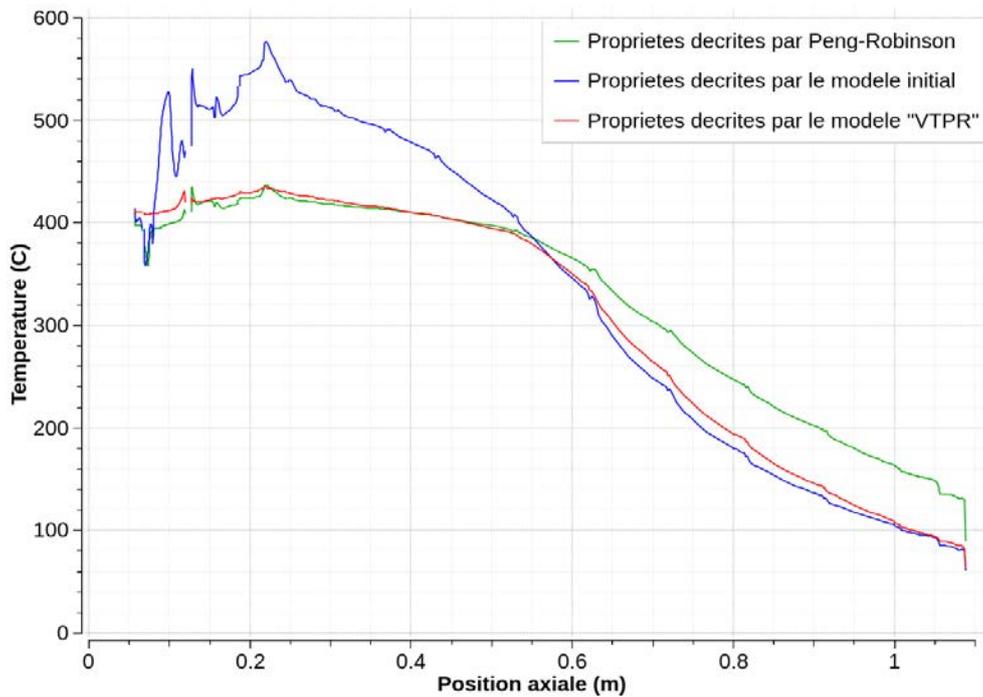


Figure 61 : Profil de température le long d'une ligne (visible sur la figure 60) située à 6 mm de l'axe du réacteur.

Le modèle VTPR semble corriger ce défaut, en prédisant des températures inférieures d'une centaine de degrés. Plus en amont du réacteur, dans la zone sous-critique, l'écart entre les deux modèles est plus réduit. À des fins de comparaison, une simulation a également été réalisée avec l'équation d'état de Peng-Robinson. Il est intéressant de constater que les températures obtenues avec ce modèle sont proches de celles prédites par le modèle évolué VTPR dans la zone chaude, puis s'en éloignent légèrement dans la zone froide. En effet, l'équation PR est réputée assez précise pour la prédiction de la masse volumique dans le domaine supercritique, ce qui tend à valider le modèle VTPR dans ce domaine (même si la masse volumique n'est bien sûr pas la seule propriété qui influe sur le calcul des températures, c'est celle qui diffère le plus par rapport à l'approche initiale). Cette équation est ensuite plus approximative dans le domaine sous-critique (comme la plupart des équations cubiques non translatées) ; il n'est donc pas négatif de constater un léger écart au niveau des températures prédites dans la zone froide. Quoiqu'il en soit, une erreur dans la zone froide du réacteur serait moins problématique par rapport au phénomène de précipitation des sels, qui se déroule dans la partie chaude du procédé.

Les performances de ces différentes simulations en ce qui concerne le temps de calcul ont également été évaluées. Il en ressort que le modèle VTPR n'est que légèrement

plus lent que l'approche par interpolation utilisée par Moussière : 6,1 s/itération contre 5,6 s/itération, et qu'il est plus rapide que le modèle utilisant l'équation de Peng-Robinson (7,5 s/itération). Le nombre d'itération nécessaires pour faire converger le calcul étant équivalent dans chacun des cas, le gain en précision ne se fait donc pas au détriment d'une augmentation importante du temps de calcul.

Outre la température (cf. figure 62), d'autres grandeurs physiques sont affectées par le changement de modèle thermodynamique. Des écarts importants sont notamment constatés sur la masse volumique (figure 63).

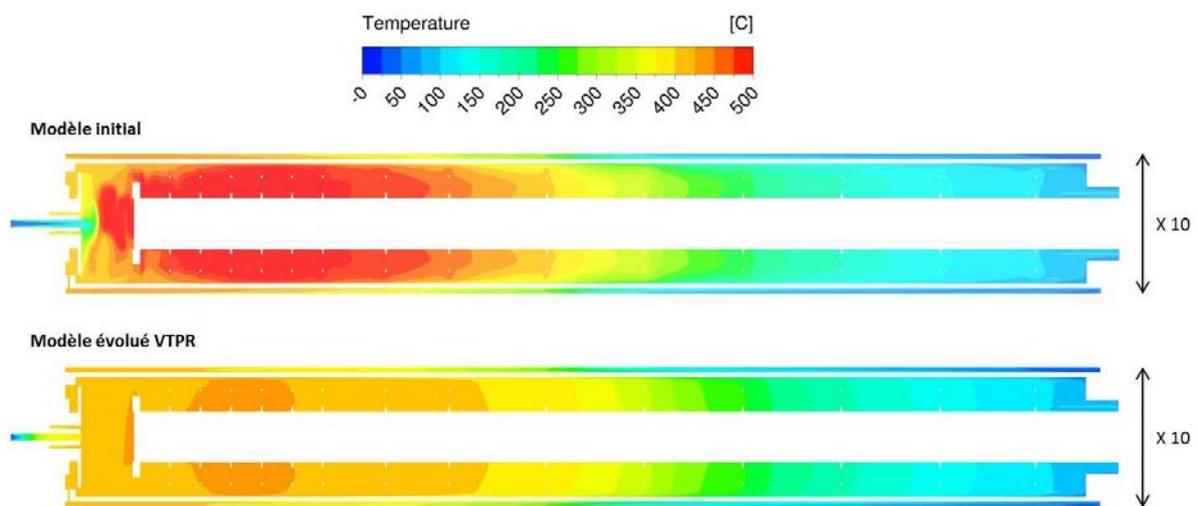


Figure 62 : Température prédite dans le réacteur, pour les deux cas étudiés.

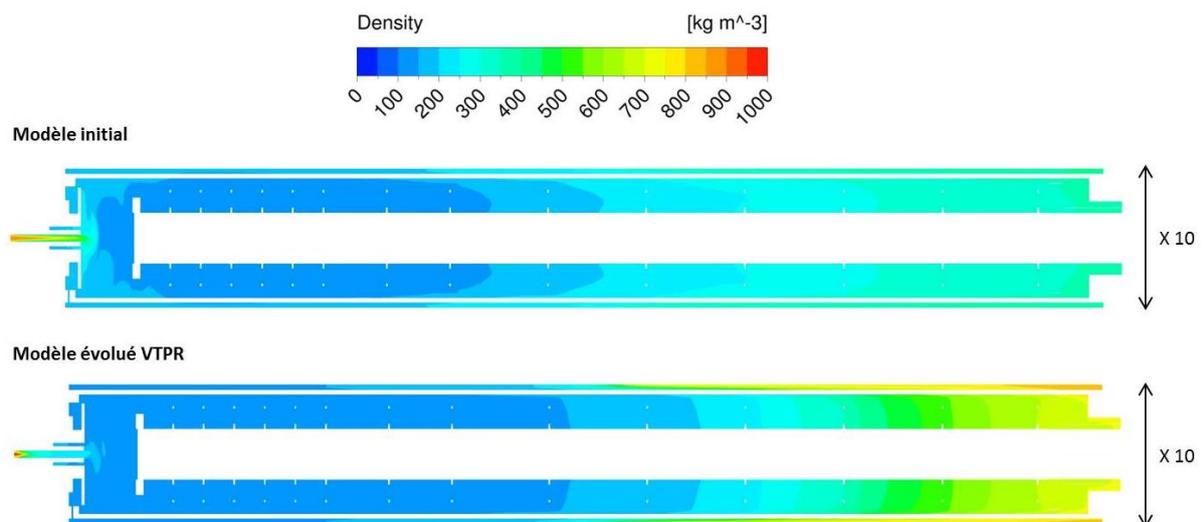
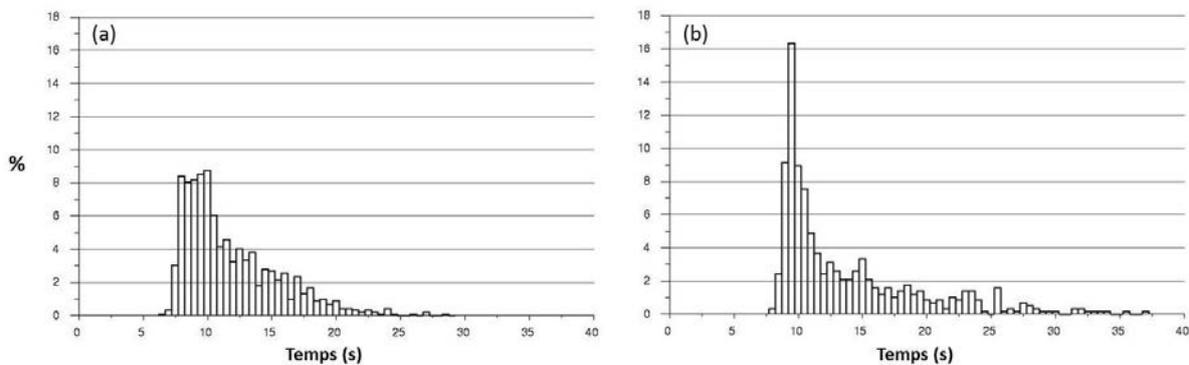


Figure 63 : Masse volumique prédite dans le réacteur, pour les deux cas étudiés.

L'amélioration du calcul de densité des mélanges, et en particulier la correction de leur surestimation par le modèle initial, a un impact direct sur les temps de passage dans la zone réactionnelle, ce qui est à considérer dans le cas d'une simulation de la combustion, mais également dans l'optique de la prise en compte de la précipitation.

L'implémentation dans Fluent permet, par une approche lagrangienne, d'accéder à une évaluation de la distribution de temps de séjour du déchet à traiter. Pour cela, des lâchers de particules inertes (traceurs du fluide) sont réalisés à partir de deux cas résolus en stationnaire : l'un utilisant le modèle initial, et l'autre le modèle évolué VTPR. Environ 1000 particules, sans tailles ni masses, sont lâchées simultanément (injection impulsionnelle) depuis l'entrée du réacteur dédiée à l'injection du déchet. Leurs trajectoires sont calculées à partir du champ de vitesse obtenu en stationnaire, sans qu'aucune interaction avec le fluide ne soit considérée. En particulier, l'effet stochastique de la turbulence sur la trajectoire des particules n'est pas pris en compte. Les particules sont ensuite comptées au niveau d'une surface, définie *a priori* à partir du champ de température, à partir de laquelle la température devient sous-critique. Les particules parvenues au niveau de cette surface sont alors classées en fonction de leur temps de séjour, sous la forme d'un graphique par classes (figure 64).



**Figure 64 : Distribution des temps de séjour dans la zone supercritique du réacteur.
(a) modèle initial (b) modèle évolué VTPR.**

Deux distributions bien différentes sont ainsi obtenues : la distribution est plus aplatie avec le modèle initial (figure 64a) qu'avec le modèle VTPR (figure 64b). Ainsi, de même que les champs de température, les temps de séjour dans le réacteur sont sensibles au modèle thermodynamique utilisé. Ces résultats ne seront pas analysés de manière plus quantitative, car les bilans obtenus lors de ces lâchers de particules n'étaient pas satisfaisants (environ 20 % des particules injectées restaient « coincées » dans la zone chaude du réacteur). Pour obtenir des bilans satisfaisants, la prise en

compte de l'effet stochastique de la turbulence serait indispensable, en permettant une dispersion plus importante des trajectoires, ce qui diminuerait le nombre de particules piégées dans des recirculations.

V.3. Prise en compte de la précipitation dans le modèle numérique

V.3.1. Présentation de l'approche choisie

À partir des données expérimentales acquises dans les chapitres III et IV (solubilité en fonction de la température, taille et forme des nucléi), il est envisagé de prendre en compte la précipitation et la re-dissolution du carbonate de sodium dans les conditions de l'oxydation hydrothermale. Le choix a été fait de simuler le comportement d'un sel de type 2, qui se traduit par une précipitation directe à partir de la phase fluide, ce qui est plus simple à implémenter que la précipitation en deux étapes caractéristique d'un sel de type 1.

En l'absence de données cinétiques quantitatives, mais en sachant tout de même que celle-ci est extrêmement rapide, nous avons choisi comme première approche de simulation de considérer que le fluide était en permanence à l'équilibre thermodynamique localement, c'est-à-dire qu'en chaque cellule de calcul la concentration devait être égale ou inférieure (en l'absence de particules solides) à la solubilité.

Ainsi, la démarche générale mise en œuvre est la suivante :

- Les données de solubilité du carbonate de sodium sont approchées par une fonction mathématique qui calcule, pour chaque maille du domaine, la solubilité en fonction de la température. Ceci permet d'obtenir le champ de solubilité dans le réacteur.
- La sursaturation absolue est alors calculée en chaque maille à partir des champs de solubilité et de concentration en carbonate de sodium.
- L'équilibre thermodynamique est simulé par l'établissement d'un terme source de transfert de masse entre la phase fluide et la phase solide, qui va permettre de générer des particules solides (précipitation) là où la sursaturation est positive,

et au contraire de les faire disparaître (re-dissolution) lorsque la sursaturation absolue devient négative. Le terme source, défini par l'équation (éq. 55), a pour effet de ramener rapidement le système à l'équilibre (c'est-à-dire à une sursaturation nulle). En première approche, ce même terme a été utilisé pour la précipitation et pour la re-dissolution.

$$S_{tm} = K_{tm}(C - C_{\text{éq}}) \quad (\text{éq. 55})$$

K_{tm} est une constante d'amortissement, permettant d'éviter une génération trop brusque de phase solide, qui pourrait être une source d'instabilité pour le code numérique.

- Les calculs de simulation sont alors réalisés selon l'approche Euler/Euler, en précisant l'existence de deux transferts de masse possibles entre les phases (précipitation et re-dissolution).

Le fichier comprenant les différentes fonctions évoquées (fonction de définition de la solubilité et macro de calcul du terme source de transfert entre phases) est joint en annexe 6.

Pour prendre en compte le caractère diphasique de l'écoulement, deux types d'approches sont possibles : l'approche Euler-Lagrange et l'approche Euler-Euler.

La première approche consiste à résoudre les équations pour la phase fluide ; puis, à partir de la solution obtenue pour cette première phase, les trajectoires des particules solides sont calculées individuellement par la résolution des équations du mouvement. Cette approche devient coûteuse en temps de calcul dès lors que le nombre de particules considérées est important, ou qu'un grand nombre de pas de temps est nécessaire à la convergence (en cas de recirculations par exemple) ; elle peut cependant s'avérer cruciale pour calculer des trajectoires de particules.

Dans l'approche Euler-Euler, la phase solide n'est plus considérée comme une somme d'entités discrètes, mais au contraire comme un continuum, de la même manière que la phase fluide. Étant donné que le volume occupé par une phase ne peut pas l'être par l'autre, la notion de fraction volumique est introduite pour caractériser la portion occupée par chaque phase, au sein de chaque cellule du domaine de calcul. Les différentes équations de conservation sont alors résolues pour chaque phase. Cette approche Euler-Euler sera utilisée lors des simulations prenant en compte la

précipitation et la re-dissolution par des transferts de matière. L'approche lagrangienne s'avérera également utile par la suite pour étudier l'accumulation des particules.

V.3.2. Ajustement d'une fonction sur les points de solubilité

Les données expérimentales de solubilité du carbonate de sodium acquises au chapitre III sont représentées dans le code numérique sous la forme d'une fonction calculant la solubilité en fonction de la température. Notre choix s'est porté sur la fonction log-normale (éq. 56), qui permet d'approcher convenablement les points expérimentaux (cf. figure 65), tout en restant d'expression assez simple.

$$C_{\text{éq}}(T) = y_o + \frac{A}{wT\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\ln \frac{T}{x_c}\right)^2}{2w^2}\right) \quad (\text{éq. 56})$$

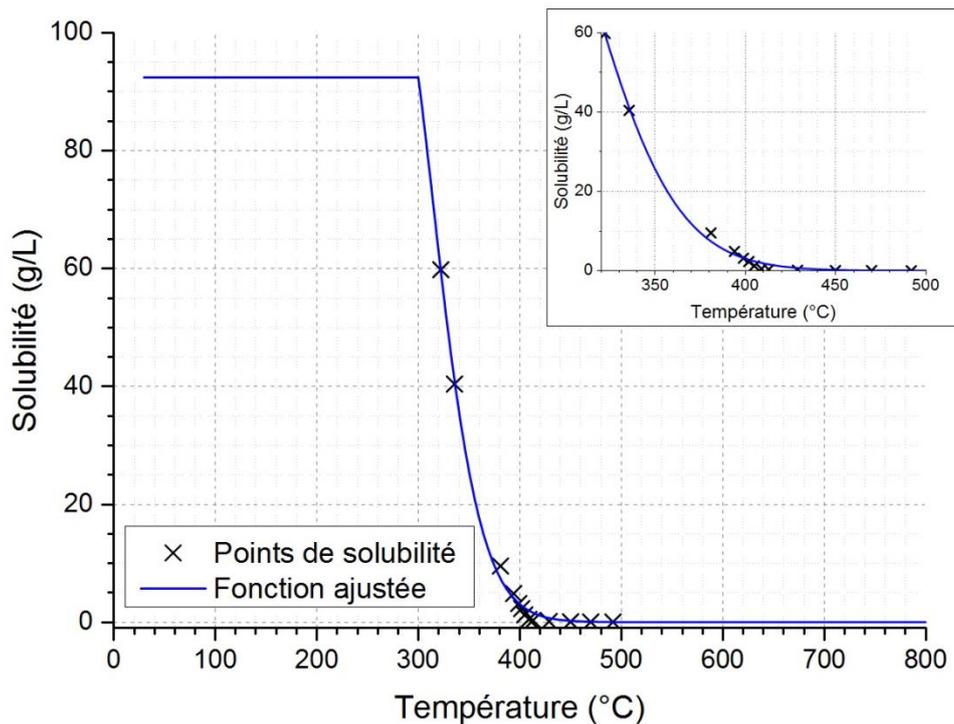


Figure 65 : Ajustement des points de solubilité du carbonate de sodium à 30 MPa.

Cette fonction n'est cependant pas suffisante. En effet, elle a été choisie pour sa capacité à approcher les points expérimentaux, qui se trouvent dans une gamme de température finalement assez restreinte par rapport aux températures qui peuvent être rencontrées dans un réacteur double enveloppe agité (de la température ambiante à environ 800 °C). Malgré l'absence de données de solubilité pour les températures

inférieures à 300 °C et supérieures à 500 °C, il faut s'assurer que les valeurs renvoyées par la fonction sur toute la gamme de température sont vraisemblables. C'est le cas au-delà de 500 °C, puisque les valeurs calculées par la fonction log-normale restent très faibles, et sont donc cohérentes avec la tendance constatée pour les points expérimentaux. Cela n'est en revanche pas le cas pour la fonction log-normale en dessous de 300 °C, donc le choix a été fait de tronquer cette fonction à cette température, et de faire l'hypothèse d'une solubilité constante pour les températures inférieures à 300 °C (cf. figure 65). Cette hypothèse n'aura pas d'impact sur les simulations à venir, car les concentrations rencontrées seront toujours inférieures à ce palier (lors des expériences de précipitation du chapitre IV par exemple, la concentration en entrée était de 50 g/L).

V.3.3. Implémentation de la précipitation et de la re-dissolution dans le modèle de mécanique des fluides numérique

V.3.3.1. Simulations eulériennes utilisant l'approche par transferts de masse

Des simulations ont été conduites pour vérifier la faisabilité de notre approche de prise en compte de la précipitation et de la re-dissolution, détaillée dans la section V.3.1.

Ces calculs ont été menés sur une géométrie bidimensionnelle de réacteur tubulaire détaillée figure 66.

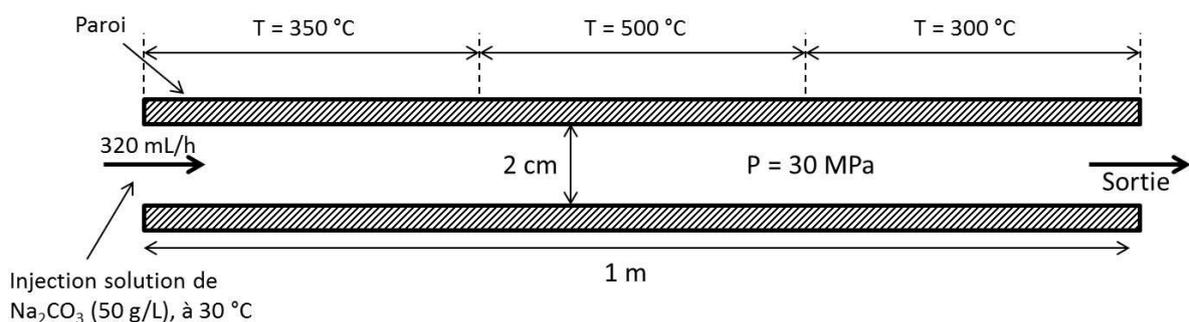


Figure 66 : Schéma de la géométrie et des conditions aux limites utilisées.

Les conditions ont été choisies en se basant sur les données de solubilité acquises au chapitre III, de manière à pouvoir observer la précipitation et la re-dissolution. En effet, l'entrée de la solution dans la zone chauffée à 500 °C devrait provoquer l'apparition de la phase solide (par transfert de masse liquide → solide), puis les solides transportés plus

en aval dans la zone plus froide devraient se re-dissoudre (transfert inverse : solide → liquide).

Le fluide simulé est constitué d'une phase fluide constituée d'eau et de carbonate de sodium dissous, et d'une phase « solide » correspondant au carbonate de sodium précipité. La résolution des équations de conservation pour ces deux phases se fait selon l'approche eulérienne décrite dans la section précédente. Pour ces premières simulations, la gravité n'est pas prise en compte.

La simulation a été faite en mode transitoire, afin de mieux appréhender les différentes étapes du processus de précipitation / re-dissolution. La figure 67 présente l'évolution de la fraction massique en phase solide, à différents pas de temps. Les champs de températures aux mêmes moments du calcul sont également présentés figure 68. La première image permet de constater que la précipitation débute en effet dès l'arrivée dans la zone chauffée à 500 °C. Après seulement 10 s, la chauffe des parois n'a pas encore diffusé au cœur de la zone fluide, donc l'apparition de solides n'a lieu qu'à proximité de la paroi. Dans un second temps (30 s), des particules solides apparaissent également plus au centre du réacteur, puisque la température y devient suffisamment élevée. La quasi-totalité de ces solides se re-dissolvent ensuite dans la partie aval, plus froide. Après 100 s, un équilibre entre génération de phase solide dans la zone chaude et disparition de cette phase dans la partie aval plus froide finit par s'établir.

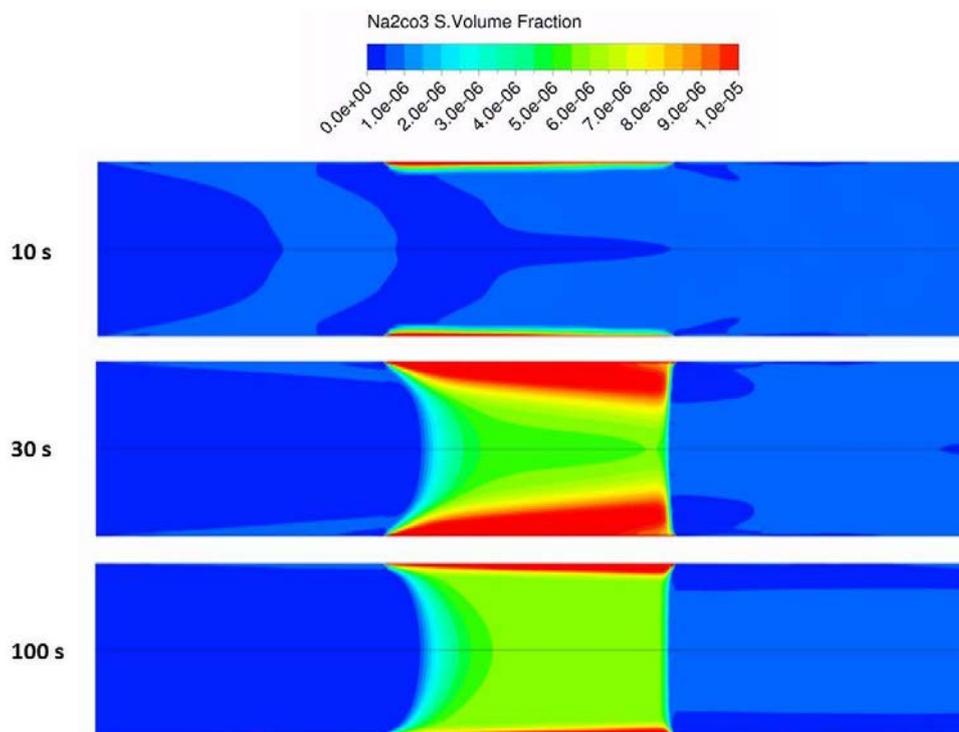


Figure 67 : Champs de fraction volumique en phase solide, à différents temps du calcul transitoire (10 s, 30 s et 100 s).

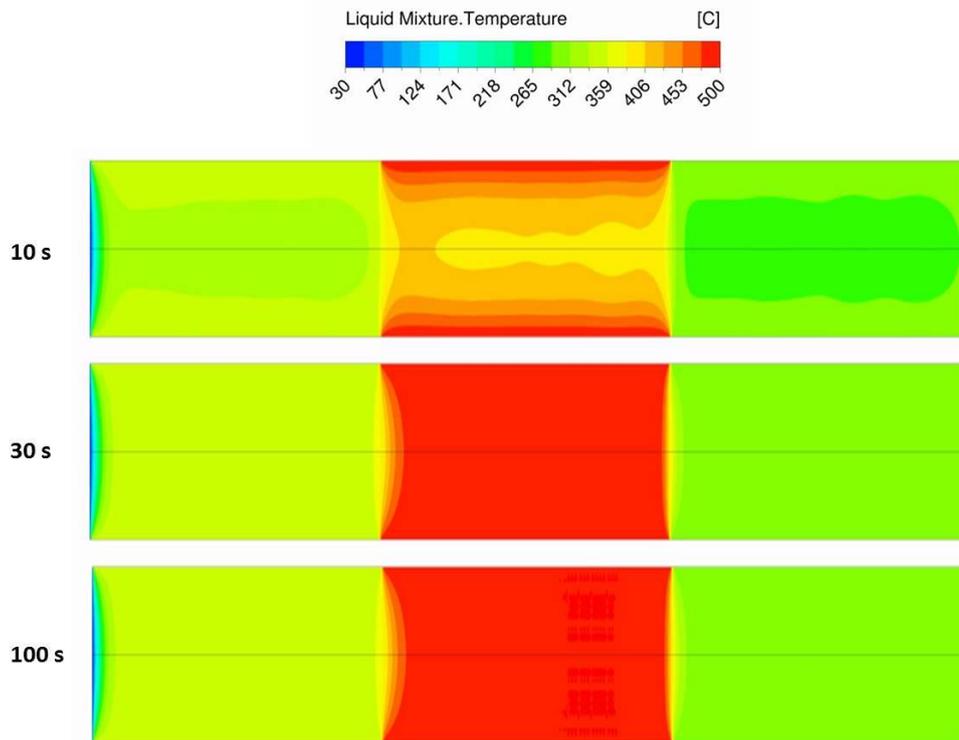


Figure 68 : Champs de température, à différents temps du calcul transitoire.

Les figure 69 et figure 70 permettent de visualiser plus nettement les zones où la précipitation et la re-dissolution ont lieu. Ces zones, assez peu étalées, sont représentatives de cinétiques assez rapides : la valeur maximale obtenue pour le transfert de la phase fluide vers la phase solide ($7,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) correspond à une génération de $4,3 \cdot 10^{22}$ particules de carbonate de sodium par mètre cube et par seconde, ce qui est par exemple nettement plus rapide que les vitesses de nucléation d'environ $6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ obtenues par les simulations de Voisin et al. [74] (réalisées dans des conditions hydrothermales également). Cet écart est certainement dû à des différences au niveau des champs de température (et donc de sursaturation) ou des tailles de particules (une taille de $5 \mu\text{m}$ a été utilisée ici pour calculer cette vitesse de nucléation, alors que les travaux de Voisin et al. faisaient état d'une taille moyenne de 20 nm). La différence constatée entre nos résultats et ceux de Voisin et al. pourrait donc être atténuée en modifiant la taille des particules, ou encore en ajustant la constante K_{tm} de l'équation (éq. 55), choisie de manière empirique dans un premier temps.

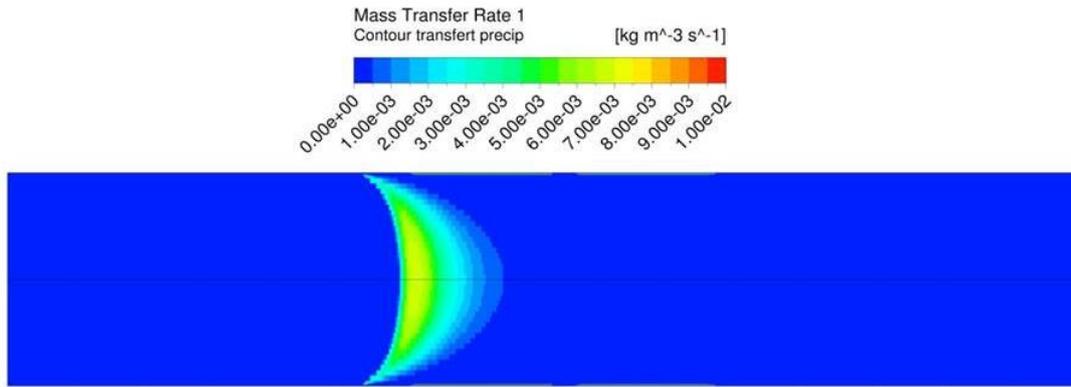


Figure 69 : Taux de transfert massique de la phase liquide vers la phase solide.

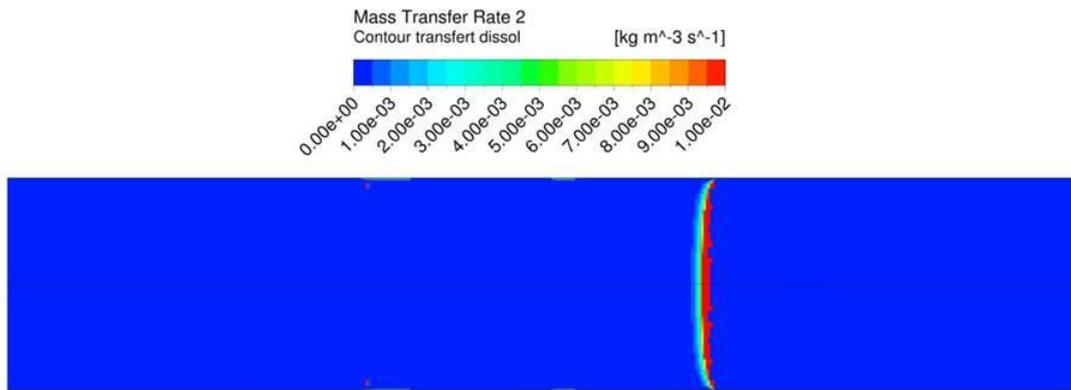


Figure 70 : Taux de transfert massique de la phase solide vers la phase liquide.

Dans l'ensemble, les résultats de cette simulation sur une géométrie 2D simplifiée confirment le bon fonctionnement des fonctions codées pour le calcul de la sursaturation absolue et des termes sources de transfert de masse, et plus généralement de l'approche mise en œuvre pour prendre en compte la précipitation et la redissolution dans les conditions de l'oxydation hydrothermale.

V.3.3.2. Simulations lagrangiennes pour l'étude de l'accumulation des particules solides dans le dispositif à chicanes

Dans un second temps, nous avons souhaité décrire numériquement le comportement de particules solides au sein d'une géométrie tridimensionnelle représentative du dispositif expérimental utilisé dans le chapitre IV, afin d'étudier plus spécifiquement l'accumulation et le dépôt des particules.

Une telle description par la méthode eulérienne étant plus complexe à mettre en œuvre et plus statistique dans son interprétation, la solution retenue consiste à utiliser

une approche Euler-Lagrange : des particules sont lâchées à un certain point du réacteur, et le suivi de leurs trajectoires permet de mettre en évidence d'éventuelles zones d'accumulation. À la différence du suivi lagrangien réalisé dans la section V.2.2, il s'agit ici de particules « physiques » sphériques, qui ont une masse et un diamètre, et sont donc soumises aux forces de gravité et de trainée. Une équation du mouvement (éq. 57) est donc résolue pour chaque particule.

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} = \frac{\vec{u} - \vec{u}_p}{\tau_r} + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho)}{\rho_p} \quad (\text{éq. 57})$$

τ_r est le temps de relaxation de la particule, calculé selon l'équation (éq. 58) :

$$\tau_r = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \frac{24}{C_D Re} \quad (\text{éq. 58})$$

où C_D est le coefficient de trainée, calculé pour une particule sphérique par l'équation (éq. 59), qui utilise les constantes a_1 , a_2 et a_3 proposées par Morsi et Alexander [134].

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2} \quad (\text{éq. 59})$$

Pour qu'une comparaison soit possible par rapport aux expériences de dépôt réalisées au cours du chapitre IV, la géométrie et les conditions aux limites utilisées pour ces simulations sont identiques à l'expérience (cf. figure 71).

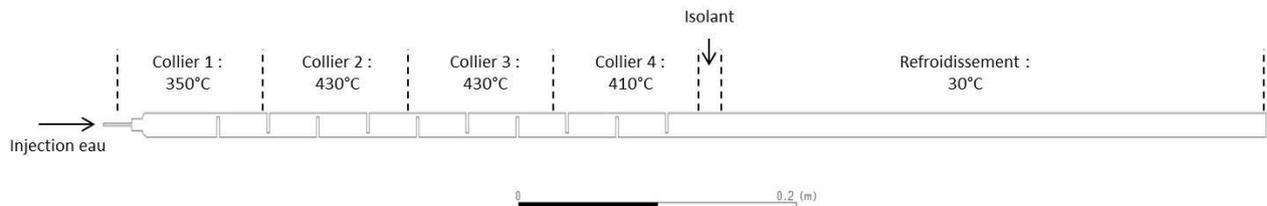


Figure 71 : Géométrie et conditions aux limites utilisées pour la simulation du dépôt dans le dispositif à chicanes (coupe longitudinale).

Seule la zone fluide a été maillée. Le maillage tétraédrique ainsi obtenu comporte environ 950 000 mailles (cf. figure 72).

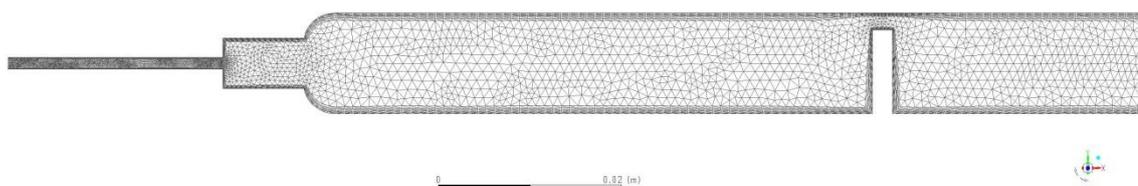


Figure 72 : Aperçu du maillage mis en oeuvre (coupe longitudinale).

À la différence des simulations eulériennes de la section précédente, la phase fluide n'est ici composée que d'une seule espèce : l'eau, décrite par le modèle thermodynamique VTPR. La gravité est activée, ainsi que la turbulence *via* le modèle $k-\omega$ SST. La phase solide est pour sa part constituée de particules discrètes de diamètres constants (pas de distribution de taille), avec une masse volumique de $2532 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (masse volumique du carbonate de sodium solide à conditions ambiantes). L'interaction particules / parois est prise en compte par une condition aux limites de type « réflexion » avec un coefficient de restitution de 0,5, ce qui signifie que les particules sont renvoyées par les parois, mais avec une énergie réduite de moitié à chaque contact. En revanche, l'effet stochastique de la turbulence sur la trajectoire des particules n'est pas considéré.

Les simulations sont transitoires, pour que le couplage entre les particules et le fluide soit pris en compte : à chaque pas de temps, la trajectoire des particules solide est recalculée. Le temps initial de ces calculs transitoires est une simulation de la phase continue, convergée préalablement en stationnaire ; les champs de vitesse et de température sont donc déjà établis au départ des calculs lagrangiens. La surface à partir de laquelle les particules sont injectées (figure 73) est une iso-surface de sursaturation : la sursaturation absolue, calculée à partir du champ de température, y est égale à zéro. Ceci permet de prendre en compte le fait que la précipitation débute lorsque la sursaturation absolue devient positive, malgré l'impossibilité d'utiliser l'approche par transfert de masse.

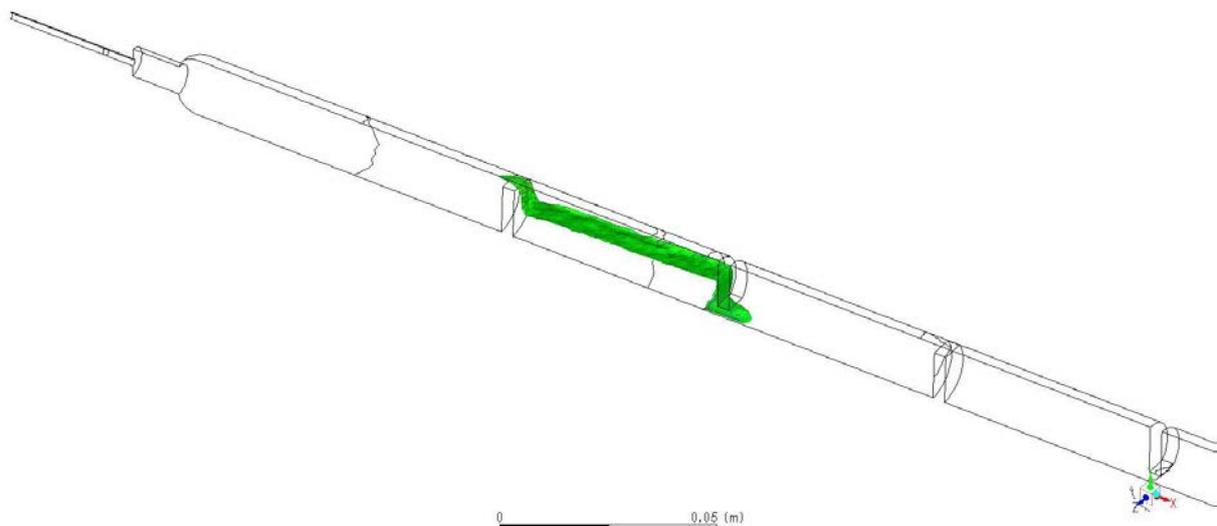


Figure 73 : Surface d'injection des particules.

Le résultat d'un lâcher continu de particules de 5 µm de diamètre durant 60 s est représenté sur la figure 74. Avec cette taille de particule correspondant à la taille mesurée expérimentalement, l'effet de la gravité est peu visible, et certaines particules sont entraînées assez loin en aval du réacteur (elles restent cependant dans la première partie, chauffée, du réacteur).

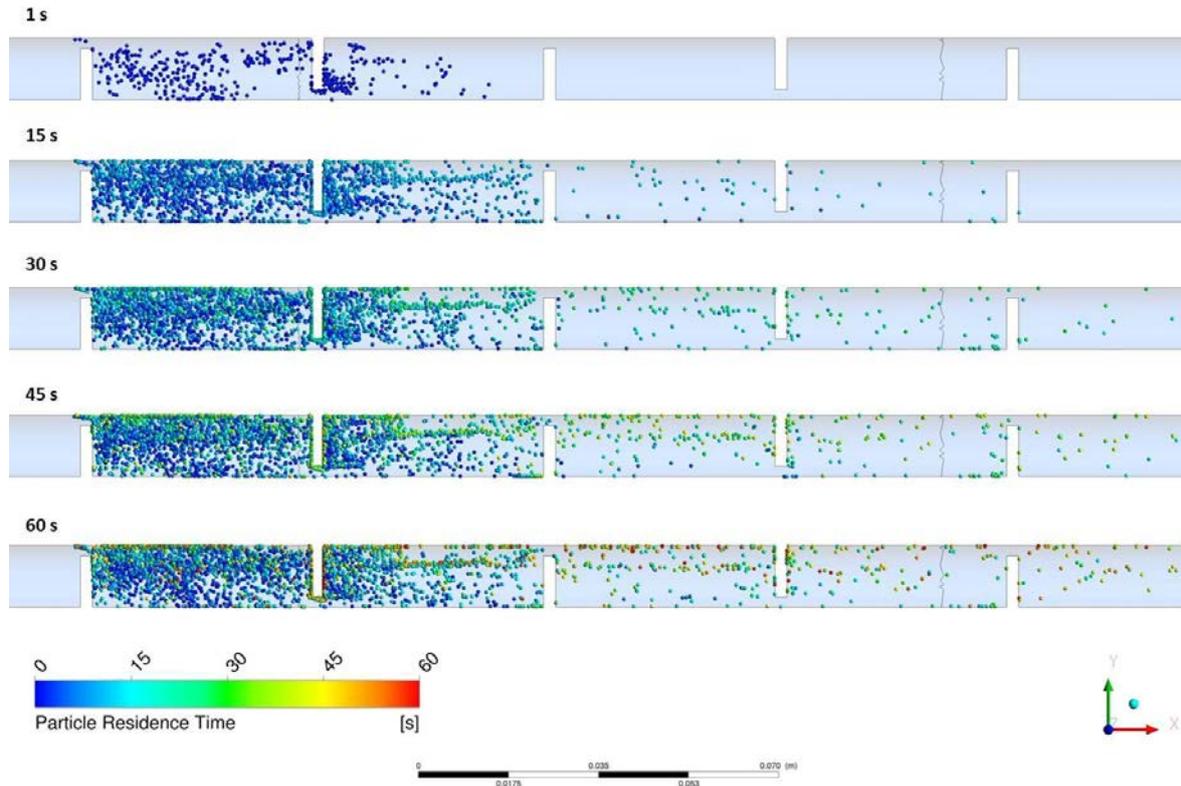


Figure 74 : Particules solides (diamètre : 5 µm) dans le réacteur à différents temps après l'injection. La couleur correspond au temps de séjour de chaque particule.

Le calcul du nombre de Stokes (éq. 60) permet d'expliquer ce comportement : avec un diamètre de 5 µm, le nombre de Stokes maximum obtenu dans le réacteur est de $2 \cdot 10^{-3}$, ce qui indique que les particules suivent les lignes de courant du fluide.

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 u_f}{18 \mu_f L_c} \quad (\text{éq. 60})$$

D'autres tailles de particules, permettant d'obtenir des nombres de Stokes plus élevés, sont ensuite testées (cf. tableau 20). Des comportements différents devraient ainsi être constatés, et une comparaison qualitative avec les dépôts obtenus expérimentalement pourrait permettre d'évaluer la taille des agglomérats une minute après la nucléation.

Taille de particule (μm)	5	20	50
Nombre de Stokes moyen	7.10^{-5}	0,001	0,007
Nombre de Stokes maximum	0,002	0,03	0,2

Tableau 20 : Tailles de particules considérées et nombres de Stokes correspondants.

L'emplacement des zones d'accumulation lors de lâchers de particules de diamètres respectifs $20 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ est visible sur la figure 75 et la figure 76.

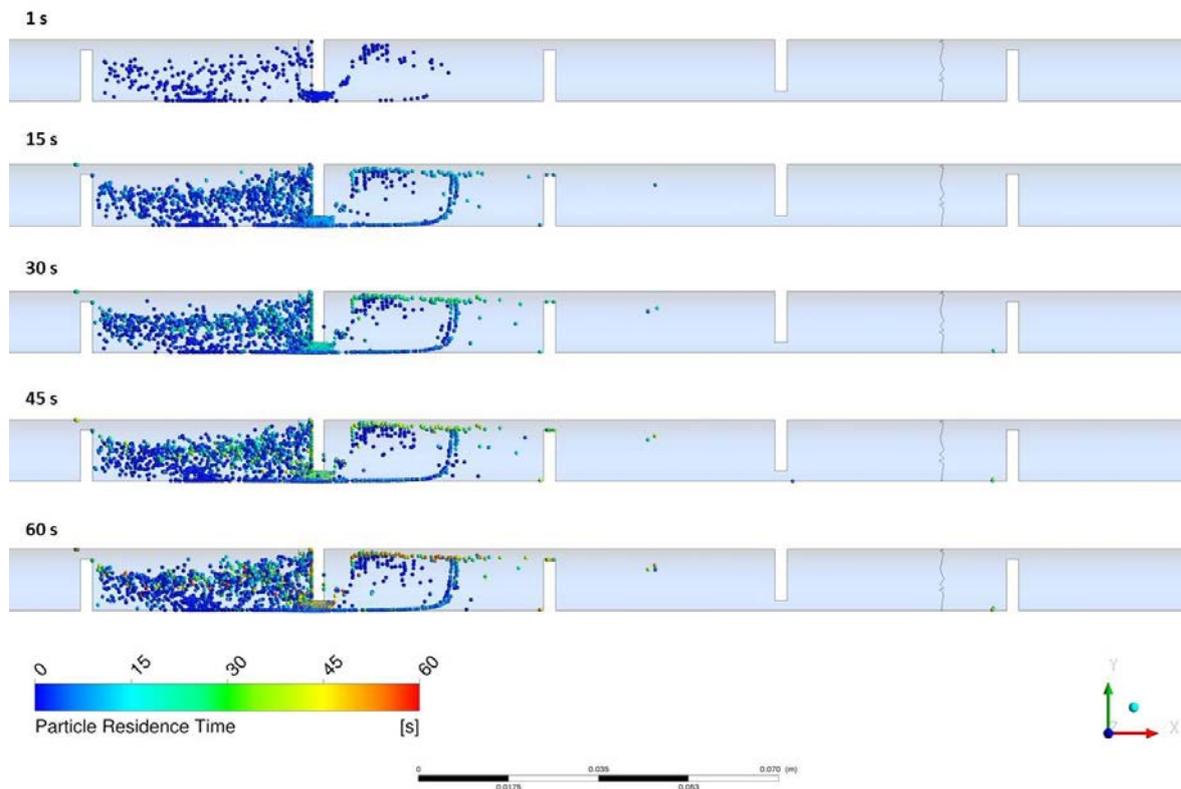


Figure 75 : Particules solides (diamètre : $20 \mu\text{m}$) dans le réacteur à différents temps après l'injection. La couleur correspond au temps de séjour de chaque particule.

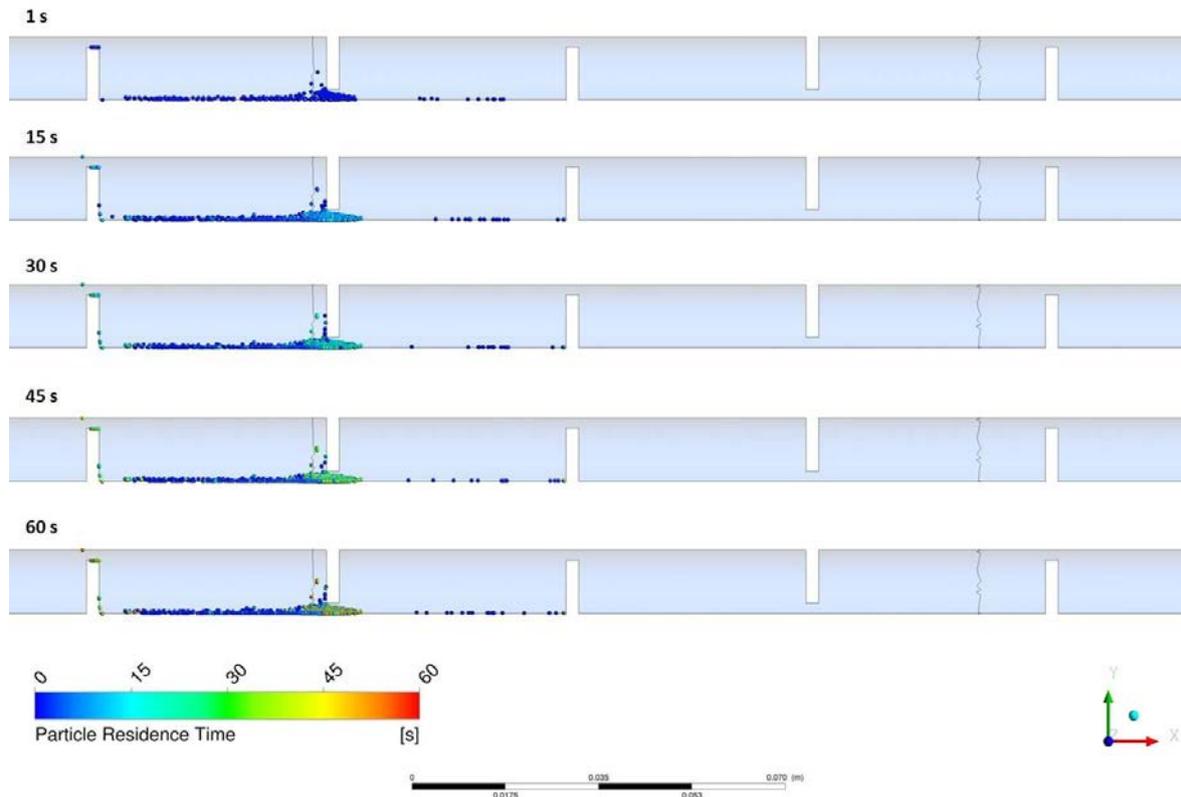


Figure 76 : Particules solides (diamètre : $50 \mu\text{m}$) dans le réacteur à différents temps après l'injection. La couleur correspond au temps de séjour de chaque particule.

Lorsque la taille des particules augmente, celles-ci suivent en effet de moins en moins l'écoulement, et ont tendance à s'accumuler plus rapidement, généralement vers le bas du tube. Avec un diamètre de $50 \mu\text{m}$ l'effet de la gravité est très notable, ce qui est cohérent avec le nombre de Stokes proche de 1. Sur les résultats expérimentaux, l'effet de la gravité ne semblait pas si important : du dépôt était également observé sur la paroi supérieure du tube. Parmi les tailles de particules testées, c'est le diamètre de $20 \mu\text{m}$ qui permet d'approcher au mieux l'aspect du dépôt constaté expérimentalement.

Cependant, ces résultats numériques prédisent tous une accumulation importante entre les chicanes 1 et 2, ce qui ne correspond pas à l'expérience (le dépôt était généralement plus important entre les chicanes 2 et 3). Ceci peut-être dû au choix de la surface d'injection : celle-ci s'étale de la première à la deuxième chicane. En réalité, les particules dans cette zone sont donc autant susceptibles de précipiter que de se redissoudre, et c'est seulement au passage de la deuxième chicane que la température devient suffisamment élevée pour que les particules restent sous forme solide. D'autres hypothèses effectuées pour ces simulations peuvent également expliquer cet écart avec

l'expérience. Tout d'abord, les interactions particules / parois sont décrites par un paramètre d'amortissement empirique, qui pourrait être ajusté pour se rapprocher des observations expérimentales. Ensuite, le fait de ne pas prendre en compte l'effet stochastique de la turbulence peut avoir un impact sur les trajectoires calculées, notamment en empêchant en partie les particules de s'échapper des recirculations créées par les chicanes. Enfin, il faudrait ajouter à la modélisation des particules solides l'effet de la couche limite visqueuse à proximité des parois, qui y modifie leurs trajectoires, empêchant notamment les particules fines de faible énergie d'impacter les parois.

V.4. Conclusion

Ce chapitre a donc permis une première mise en œuvre numérique des différentes informations acquises dans les chapitres précédents.

Dans un premier temps, l'équation d'état VTPR couplée à une loi de mélange a été implémentée dans le code numérique. Outre la densité, calculée par l'approche équation d'état / loi de mélange, les autres propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie, C_p , viscosité et conductivité thermique) sont également implémentées. Le modèle ainsi obtenu a été testé sur une géométrie 3D représentative d'un réacteur double enveloppe agité. Il en est ressorti que notre modèle thermodynamique exhibe des performances de temps de calcul équivalentes à celles du modèle initial, et qu'il semble plus précis, en corrigeant notamment certains défauts constatés lors des simulations effectuées par Moussière [3] (températures surestimées dans la zone chaude). Cette correction a un impact non négligeable sur les distributions de temps de séjour dans la zone chaude du réacteur. Des mesures expérimentales de distributions de temps de séjour dans un réacteur d'OHT seraient utiles afin d'évaluer si la distribution prédite par le modèle amélioré permet de se rapprocher de la réalité expérimentale. Il serait également intéressant d'étudier l'impact de ce nouveau modèle thermodynamique sur la combustion.

La dernière partie de ce chapitre était dédiée à la prise en compte de la précipitation du carbonate de sodium (sel de type 2) dans le modèle numérique. L'approche mise en œuvre dans un premier temps, qui consiste à représenter la précipitation comme un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide, et inversement la re-dissolution comme un transfert de la phase solide vers la phase liquide, a été présentée. Des simulations de validation de cette approche ont été réalisées sur une géométrie bidimensionnelle, et les résultats obtenus sont satisfaisants, puisque des particules solides sont effectivement générées dans les zones les plus chaudes du domaine, et re-dissoutes lorsque la température diminue suffisamment. Une méthode lagrangienne a ensuite été choisie pour évaluer l'accumulation des particules solides sur une géométrie représentative du tube à chicanes utilisé dans le chapitre IV. Des simulations réalisées avec différentes tailles de particules ont permis de mettre en évidence l'influence de ce paramètre, *via* le nombre de Stokes, dans le comportement des particules. Cette approche, telle qu'elle a été mise en œuvre, repose toutefois sur une estimation *a priori* de la zone de nucléation, et ne prend pas en compte la re-dissolution.

À l'avenir, il serait donc intéressant de généraliser l'approche eulérienne sur des simulations 3D, puisque cela permettrait une comparaison plus quantitative avec les résultats du chapitre IV, par exemple entre la masse de solide créée calculée par la simulation, et celle mesurée expérimentalement. Un travail plus poussé pourrait également être réalisé sur les interactions entre les particules solides et le fluide, mais aussi entre les particules solides et les parois du réacteur. Enfin, à terme, cette approche de simulation pourra être appliquée à une géométrie de réacteur double enveloppe agité, de manière à acquérir des informations sur le comportement des solutions salines dans un tel réacteur.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les écoulements présents dans les réacteurs d'OHT, en se focalisant notamment sur les propriétés thermodynamiques des mélanges, et sur la précipitation des espèces minérales. La démarche suivie sur ces deux aspects consistait à partir d'une étude expérimentale pour acquérir des données permettant ensuite d'améliorer la modélisation numérique de l'OHT.

Étant donné que le phénomène de précipitation est lié à l'évolution des propriétés de l'eau, notamment à proximité de la température pseudo-critique, une représentation satisfaisante de ces propriétés était un prérequis à l'implémentation de ce phénomène dans un modèle numérique. Notre travail s'est donc intéressé à l'amélioration de la description de ces propriétés, et plus particulièrement de la masse volumique des mélanges caractéristiques de l'oxydation hydrothermale. Pour cela, l'approche par équation d'état a été privilégiée, plutôt que des méthodes par interpolation sur des données tabulées. Le modèle sélectionné, constitué d'une équation d'état VTPR et de la loi de mélange quadratique, a ensuite été ajusté sur des données expérimentales acquises par des expériences d'équilibre P-T- ρ menées dans un autoclave à volume constant. Le modèle ainsi obtenu permet de s'approcher très nettement des données expérimentales.

Il s'agissait ensuite d'acquérir les données expérimentales nécessaires à l'implémentation de la précipitation dans le modèle numérique. En premier lieu, la solubilité de deux sels modèles, le carbonate de sodium et le phosphate de potassium, a été mesurée par deux techniques analytiques différentes, l'une utilisant la conductimétrie et l'autre la calorimétrie haute pression. Dans le cas du carbonate de sodium, sel de type 2 d'après Valyashko, les deux méthodes se sont révélées complémentaires, chacune étant fonctionnelle sur un domaine de température. Pour le phosphate de potassium, ces deux techniques ont mis en évidence deux transitions de phase différentes.

Des expériences ont ensuite été réalisées au sein d'un dispositif spécifique permettant de récupérer des sels générés en conditions hydrothermales. Les sels ainsi récupérés ont pu être analysés au microscope électronique à balayage, ce qui a permis d'observer la morphologie des particules et leur taille moyenne de 5 μm environ. Par ailleurs, des bilans massiques ont confirmé la cinétique très rapide de la précipitation.

Ces différentes informations expérimentales ont finalement été mises à profit dans le dernier chapitre de ce document. L'équation VTPR couplée à une loi de mélange quadratique a été implémentée avec succès, puis comparée avec le modèle initial. Le nouveau modèle corrige notamment une imprécision du modèle initial, qui surestimait les températures dans la zone chaude du réacteur, sans pour autant être plus coûteux en temps de calcul. La simulation de la précipitation s'est faite en deux temps : une approche eulérienne, intégrant une description de la précipitation et de la re-dissolution par un terme source de transfert de masse, a d'abord été mise en place sur une géométrie bidimensionnelle, avec des résultats cohérents. Des lâchers de particules ont ensuite été réalisés en lagrangien au sein d'une géométrie tridimensionnelle correspondant au dispositif à chicanes utilisé au chapitre IV, afin de visualiser les zones d'accumulation des particules.

Cependant, ces premières simulations de la précipitation en OHT devront être approfondies. En particulier, l'approche eulérienne devra être étendue à une géométrie représentative d'un réacteur double enveloppe agité, pour évaluer les phénomènes de précipitation et re-dissolution pouvant se produire dans les réacteurs utilisés par le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination. Le sujet des interactions entre les particules et le fluide (forces de trainée et de portance, effet de la turbulence) pourra être approfondi, de même que les interactions particules/parois. Par ailleurs, les simulations effectuées ne considéraient qu'une seule taille de particule ; pour être plus représentatif il faudrait considérer des populations de particules avec une certaine distribution en taille, qui serait amenée à évoluer par le phénomène d'agglomération, par exemple. Pour cela, l'approche par équation de bilan de population pourrait être privilégiée. Le travail réalisé aux chapitres IV et V sur un sel de type 2 pourrait également être étendu aux sels de type 1 (qui comportent une zone de coexistence liquide-vapeur dans leurs diagrammes de phase), afin d'observer

expérimentalement le comportement d'un tel sel dans un réacteur continu, puis de décrire ce comportement dans le cadre d'une simulation numérique.

Sur le plan de la simulation des propriétés thermodynamiques, une étude similaire à celle effectuée sur la masse volumique pourrait être généralisée aux autres propriétés : l'enthalpie, la capacité thermique, la viscosité... En effet, le fait de considérer un mélange idéal pour ces propriétés génère probablement des erreurs.

Enfin, d'autres phénomènes mal ou non pris en compte par le modèle actuel n'ont pas été abordés lors de cette thèse. Il serait notamment intéressant d'étudier la transition sous-critique / supercritique et d'améliorer le modèle numérique sur ce point, par exemple en considérant le caractère diphasique du fluide en sous-critique, ou encore en prenant en compte les modifications induites par la transition sur le coefficient de transfert thermique.

Bibliographie

- [1] C. Jousset-Dubien, Étude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1996.
- [2] Y. Calzavara, C. Jousset-Dubien, H.A. Turc, E. Fauvel, S. Sarrade, A new reactor concept for hydrothermal oxidation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 31 (2004) 195-206.
- [3] S. Moussière, Étude par simulation numérique des écoulements turbulents réactifs dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : application à un réacteur agité double enveloppe, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille 3, 2006.
- [4] A. Leybros, Etude de la destruction de systemes polyphasiques en milieu eau supercritique, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille 3, 2009.
- [5] M. Perrut, Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en oeuvre, *Techniques de l'ingénieur*, (2010).
- [6] F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing : Applications to polymers and wastes treatment, *Revue de l'institut français du pétrole*, 53 (1998) 71-98.
- [7] E. Schmidt, *Properties of Water and Steam in SI-Units*, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [8] T. Tassaing, P.A. Garrain, D. Begue, I. Baraille, On the cluster composition of supercritical water combining molecular modeling and vibrational spectroscopic data, *The Journal of chemical physics*, 133 (2010) 034103.
- [9] W. Wagner, A. Kruse, *The industrial standard IAPWS-IF97 for the thermodynamic properties and supplementary equations for other properties - Properties of water and steam*, Springer Verlag, Heidelberg, 1997.
- [10] G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno, The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids, *Nature Physics*, 6 (2010) 503-507.
- [11] A.R. Imre, U.K. Deiters, T. Kraska, I. Tiselj, The pseudocritical regions for supercritical water, *Nuclear Engineering and Design*, 252 (2012) 179-183.
- [12] D.T. Banuti, Crossing the Widom-line – Supercritical pseudo-boiling, *The Journal of Supercritical Fluids*, 98 (2015) 12-16.
- [13] V.I. Anikeev, A. Yermakova, J. Manion, R. Huie, Kinetics and thermodynamics of 2-propanol dehydration in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 32 (2004) 123-135.

-
- [14] S. Dabiri, G. Wu, M.T. Timko, A.F. Ghoniem, Mixing of single-component hydrocarbon droplets and water at supercritical or near-critical conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 67 (2012) 29-40.
- [15] E.D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck, V. Pleşu, V. Lavric, Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process, *Energy Conversion and Management*, 46 (2005) 1345-1364.
- [16] A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, O. Boutin, Supercritical water oxidation of Ion Exchange Resins in a stirred reactor: Numerical modelling, *Chemical Engineering Science*, 69 (2012) 170-180.
- [17] A.H. Farrokh-Niae, H. Moddarress, M. Mohsen-Nia, A three-parameter cubic equation of state for prediction of thermodynamic properties of fluids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 (2008) 84-95.
- [18] K. Lieball, Numerical Investigation on a Transpiring Wall Reactor for Supercritical Water Oxidation, Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.
- [19] C. Narayanan, C. Frouzakis, K. Boulouchos, K. Príkopský, B. Wellig, P. Rudolf von Rohr, Numerical modelling of a supercritical water oxidation reactor containing a hydrothermal flame, *The Journal of Supercritical Fluids*, 46 (2008) 149-155.
- [20] A. Raghavan, A.F. Ghoniem, Simulation of supercritical water-hydrocarbon mixing in a cylindrical tee at intermediate Reynolds number: Formulation, numerical method and laminar mixing, *The Journal of Supercritical Fluids*, 92 (2014) 31-46.
- [21] J.P.S. Queiroz, M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Numerical study of the influence of geometrical and operational parameters in the behavior of a hydrothermal flame in vessel reactors, *Chemical Engineering Science*, 112 (2014) 47-55.
- [22] J. Sierra-Pallares, M. Teresa Parra-Santos, J. García-Serna, F. Castro, M. José Cocero, Numerical modelling of hydrothermal flames. Micromixing effects over turbulent reaction rates, *The Journal of Supercritical Fluids*, 50 (2009) 146-154.
- [23] G. Brunner, *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [24] P. Ungerer, C. Batut, Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée, *Revue de l'institut français du pétrole*, 52 (1997) 609-623.
- [25] N. Voros, S. Stamataki, D. Tassios, Effect of Translation on the Prediction of Saturated Densities of Binary Mixtures with a Peng-Robinson Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 96 (1994) 51-63.
- [26] K. Magoulas, D. Tassios, Thermophysical properties of n-alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones, *Fluid Phase Equilibria*, 56 (1990) 119-140.
- [27] W.-R. Ji, D.A. Lempe, Density improvement of the SRK equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 130 (1997) 49-63.
- [28] J.S. Lopez-Echeverry, S. Reif-Acherman, E. Araujo-Lopez, Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics, *Fluid Phase Equilibria*, 447 (2017) 39-71.
- [29] J.P.S. Queiroz, On the Development of Computational Tools for the Modeling and Simulation of SCWO Process Intensified by Hydrothermal Flames, Thèse de doctorat, Universidad de Valladolid, 2014.
-

- [30] J.-N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilibria*, 224 (2004) 285-304.
- [31] M.L. Michelsen, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 60 (1990) 213-219.
- [32] A. Anderko, K.S. Pitzer, Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (1993) 1657-1680.
- [33] X. Courtial, N. Ferrando, J.-C. de Hemptinne, P. Mougin, Electrolyte CPA equation of state for very high temperature and pressure reservoir and basin applications, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142 (2014) 1-14.
- [34] M.D. Bermejo, A. Martín, M.J. Cocero, Application of the Anderko–Pitzer EoS to the calculation of thermodynamical properties of systems involved in the supercritical water oxidation process, *The Journal of Supercritical Fluids*, 42 (2007) 27-35.
- [35] M.J. Cocero, E. Alonso, M.T. Sanz, F. Fdz-Polanco, Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 24 (2002) 37-46.
- [36] M.D. Bermejo, M.J. Cocero, F. Fernández-Polanco, A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water, *Fuel*, 83 (2004) 195-204.
- [37] P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (2004) 1-29.
- [38] W. Habicht, N. Boukis, G.n. Franz, E. Dinjus, Investigation of Nickel-Based Alloys Exposed to Supercritical Water Environments, *Microchimica Acta*, 145 (2004) 57-62.
- [39] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 15 (1999) 205-227.
- [40] C. Sun, R. Hui, W. Qu, S. Yick, Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2508-2523.
- [41] P. Kritzer, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, 83 (2001) 207-214.
- [42] P.A. Marrone, G.T. Hong, Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 51 (2009) 83-103.
- [43] A. Mersmann, Calculation of interfacial tensions, *Journal of Crystal Growth*, 102 (1990) 841-847.
- [44] H. Muhr, J.-P. Leclerc, E. Plasari, A Rapid Method for the Determination of Growth Rate Kinetic Constants: Application to the Precipitation of Aluminium Trihydroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 675-681.
- [45] M. Aoun, E. Plasari, R. David, J. Villermaux, A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 1161-1180.

-
- [46] F. Salvatori, H. Muhr, E. Plasari, J.-M. Bossoutrot, Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate, *Powder Technology*, 128 (2002) 114-123.
- [47] I. Seyssiecq, S. Veessler, D. Mangin, J.P. Klein, R. Boistelle, Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 5565-5578.
- [48] M.J. Hounslow, A Discretized Population Balance for Continuous Systems at Steady State, *AIChE Journal*, 36 (1990) 106-116.
- [49] V.M. Valyashko, Studies of Water-Salt Systems at Elevated Temperatures and Pressures, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 81 (1977) 388-396.
- [50] V.M. Valyashko, Phase equilibria in water-salt systems: some problems of solubility at elevated temperature and pressure, in: D.d.G. Jones, R.W. Staehle (Eds.) *High Temperature and High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, 1973, pp. 153.
- [51] V.M. Valyashko, Phase Equilibria in Binary and Ternary Hydrothermal Systems, in: V.M. Valyashko (Ed.) *Hydrothermal Experimental Data*, John Wiley & Sons, 2008, pp. 1-133.
- [52] F.J. Armellini, J.W. Tester, Experimental Methods for Studying Salt Nucleation and Growth from Supercritical Water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 4 (1991) 254-264.
- [53] F.J. Armellini, J.W. Tester, G.T. Hong, Precipitation of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Water from Sub- to Supercritical Conditions: 150 to 550°C, 100 to 300bar, *The Journal of Supercritical Fluids*, 7 (1994) 147-158.
- [54] M. Schubert, J.W. Regler, F. Vogel, Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type 1 salts, *The Journal of Supercritical Fluids*, 52 (2010) 99-112.
- [55] M. Schubert, J.W. Regler, F. Vogel, Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 2. Type 2 salts and mixtures of two salts, *The Journal of Supercritical Fluids*, 52 (2010) 113-124.
- [56] M. Schubert, J. Aubert, J.B. Müller, F. Vogel, Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures, *The Journal of Supercritical Fluids*, 61 (2012) 44-54.
- [57] T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, D. Mateos, A. Kunegel, F. Cansell, C. Aymonier, Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 120 (2017) 18-31.
- [58] I. Leusbrock, S.J. Metz, G. Rexwinkel, G.F. Versteeg, Solubility of 1:1 Alkali Nitrates and Chlorides in Near-Critical and Supercritical Water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3215-3223.
- [59] J.F. Galobardes, D.R. Van Hare, L.B. Rogers, Solubility of sodium chloride in dry steam, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 26 (1981) 363-366.
- [60] F.J. Armellini, J.W. Tester, Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450-550°C and 100-250 bar, *Fluid Phase Equilibria*, 84 (1993) 123-142.
-

- [61] H. Higashi, Y. Iwai, K. Matsumoto, Y. Kitani, F. Okazaki, Y. Shimoyama, Y. Arai, Measurement and correlation for solubilities of alkali metal chlorides in water vapor at high temperature and pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 228-229 (2005) 547-551.
- [62] I. Leusbrock, S.J. Metz, G. Rexwinkel, G.F. Versteeg, The solubility of magnesium chloride and calcium chloride in near-critical and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 17-24.
- [63] L. Li, E.F. Gloyna, Separation of Ionic Species under Supercritical Water Conditions, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 1463-1477.
- [64] M.S. Khan, S.N. Rogak, Solubility of Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and their mixture in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 30 (2004) 359-373.
- [65] O.I. Martynova, Some problems of the solubility of involatile inorganic compounds in water vapor at high temperatures and pressures, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9 (1964) 587-592.
- [66] P. Dell'Orco, H. Eaton, T. Reynolds, S. Buelow, The Solubility of 1:1 Nitrate Electrolytes in Supercritical Water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 8 (1995) 217-227.
- [67] I. Leusbrock, S.J. Metz, G. Rexwinkel, G.F. Versteeg, The solubilities of phosphate and sulfate salts in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 54 (2010) 1-8.
- [68] W.T. Wofford, P. Dell'Orco, E.F. Gloyna, Solubility of potassium hydroxide and potassium phosphate in supercritical water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40 (1995) 968-973.
- [69] M.I. Ravich, F.E. Borovaya, Phase equilibria in the sodium sulfate-water system at high temperatures and pressures, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9 (1964) 520-532.
- [70] M. Hodes, P. Griffith, K.A. Smith, W.S. Hurst, W.J. Bowers, K. Sako, Salt solubility and deposition in high temperature and pressure aqueous solutions, *AIChE Journal*, 50 (2004) 2038-2049.
- [71] M.M. DiPippo, K. Sako, J.W. Tester, Ternary phase equilibria for the sodium chloride sodium-sulfate-water system at 200 and 250 bar up to 400°C, *Fluid Phase Equilibria*, 157 (1999) 229-255.
- [72] S.N. Rogak, P. Teshima, Deposition of Sodium Sulfate in a Heated Flow of Supercritical Water, *AIChE Journal*, 45 (1999) 240-247.
- [73] D. Shvedov, P. Tremaine, The Solubility of Sodium Sulfate and the Reduction of Aqueous Sulfate by Magnetite under Near-Critical Conditions, *Journal of Solution Chemistry*, 29 (2000) 889-904.
- [74] T. Voisin, A. Erriguible, G. Philippot, D. Ballenghien, D. Matéos, F. Cansell, B.B. Iversen, C. Aymonier, Investigation of the precipitation of Na_2SO_4 in supercritical water, *Chemical Engineering Science*, 174 (2017) 268-276.
- [75] M.A. Urusova, Phase equilibria in the sodium hydroxide-water and sodium chloride-water systems at 350-550 °C, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 19 (1974) 450-453.
- [76] M.M. DiPippo, Phase behavior of inorganic salts in sub- and supercritical water, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1998.

- [77] M. Hodes, Measurements and Modeling of Deposition Rates from Near-Supercritical, Aqueous, Sodium Sulfate and Potassium Sulfate Solutions to a Heated Cylinder, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1998.
- [78] M.S. Khan, Deposition of sodium carbonate and sodium sulfate in supercritical water oxydation systems and its mitigation, Thèse de doctorat, University of British Columbia, 2005.
- [79] J. Reimer, F. Vogel, High pressure differential scanning calorimetry of the hydrothermal salt solutions $K_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$ and $K_2HPO_4-H_2O$, RSC Advances, 3 (2013) 24503.
- [80] A.A. Rouff, S. Rabe, F. Vogel, Phase transitions in hydrothermal K_2HPO_4 solutions, The Journal of Supercritical Fluids, 57 (2011) 207-212.
- [81] A.A. Peterson, P. Vontobel, F. Vogel, J.W. Tester, Normal-phase dynamic imaging of supercritical-water salt precipitation using neutron radiography, The Journal of Supercritical Fluids, 49 (2009) 71-78.
- [82] S.-I. Kawasaki, T. Oe, S. Itoh, A. Suzuki, K. Sue, K. Arai, Flow characteristics of aqueous salt solutions for applications in supercritical water oxidation, The Journal of Supercritical Fluids, 42 (2007) 241-254.
- [83] M.S. Khan, S.N. Rogak, Deposition of Na_2CO_3 in Supercritical Water Oxidation Systems and its Mitigation, présenté à Engineering Conferences International, Santa Fe, 2003.
- [84] P.A. Marrone, M. Hodes, K.A. Smith, J.W. Tester, Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B: commercial/full-scale applications, The Journal of Supercritical Fluids, 29 (2004) 289-312.
- [85] D. Xu, C. Huang, S. Wang, G. Lin, Y. Guo, Salt deposition problems in supercritical water oxidation, Chemical Engineering Journal, 279 (2015) 1010-1022.
- [86] M. Modell, E.F. Kuharich, M.R. Rooney, Supercritical Water Oxidation Process of Organics with Inorganics, Brevet n° 5 252 224, Modell Development Corporation, USA, 1993.
- [87] B.R. Foy, K. Waldthausen, M.A. Sedillo, S.J. Buelow, Hydrothermal Processing of Chlorinated Hydrocarbons in a Titanium Reactor, Environmental Science & Technology, 30 (1996) 2790-2799.
- [88] D.A. Hazlebeck, Hydrothermal processing with phosphate additive, Brevet n° 6 238 568, General Atomics, USA, 2001.
- [89] D.A. Hazlebeck, K.W. Downey, M.H. Spritzer, Downflow Hydrothermal Treatment, Brevet n° 6 054 057, General Atomics, 2000.
- [90] L.D. Bond, C.C. Mills, P. Whiting, S.L. Koutz, D.A. Hazlebeck, K.W. Downey, Apparatus to remove inorganic scale from a supercritical water oxidation reactor, Brevet n° 5 660 822, USA, 1996.
- [91] M. Modell, Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water, Brevet n° 4 543 190, Modar, Inc., USA, 1985.
- [92] G.T. Hong, W.R. Killilea, T.B. Thomason, Method for solids separation in a wet oxidation type process, Brevet n° 4 822 497, Modar, Inc., USA, 1989.

- [93] E. Fauvel, C. Jussot-Dubien, P. Guichardon, G. Charbit, F. Charbit, S. Sarrade, A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water flow across the inner porous tube, *The Journal of Supercritical Fluids*, 28 (2004) 47-56.
- [94] C. Jussot-Dubien, G. Didier, H.-A. Turc, Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières, Brevet n° 02/30836, CEA, France, 2002.
- [95] H.A. Turc, A. Leybros, Oxydation hydrothermale de déchets organiques liquides, *Techniques de l'ingénieur*, CHV6010 (2017) 1-12.
- [96] M.J. Cocero, J.L. Martínez, Cool wall reactor for supercritical water oxidation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 31 (2004) 41-55.
- [97] D.S. Ross, I. Jayaweera, L. Nguyen, G.P. Hum, W.R. Haag, Environmentally acceptable waste disposal by hydrothermal decomposition of labile compounds, Brevet n° 95/02556, SRI International, USA, 1995.
- [98] P. Whiting, Reversible flow supercritical reactor and method for operating same, Brevet n° 5 667 698, Abitibi-Price Inc., USA, 1997.
- [99] A.H. Halff, A.F. Reid, Method for separation and removal of impurities from liquids, Brevet n° 5 372 725, USA, 1994.
- [100] C.H. Oh, R.J. Kochan, T.R. Charlton, A.L. Bourhis, Thermal-Hydraulic Modeling of Supercritical Water Oxidation of Ethanol, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 326-332.
- [101] S. Moussière, C. Jussot-Dubien, P. Guichardon, O. Boutin, H.A. Turc, A. Roubaud, B. Fournel, Modelling of heat transfer and hydrodynamic with two kinetics approaches during supercritical water oxidation process, *The Journal of Supercritical Fluids*, 43 (2007) 324-332.
- [102] L. Zhou, S. Wang, H. Ma, Y. Gong, D. Xu, Oxidation of Cu(II)-EDTA in supercritical water—Experimental results and modeling, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 286-295.
- [103] J. Abeln, M. Kluth, M. Böttcher, W. Sengpiel, Supercritical Water Oxidation (SCWO) Using a Transpiring Wall Reactor: CFD Simulations and Experimental Results of Ethanol Oxidation, *Environmental Engineering Science*, 21 (2004) 93-96.
- [104] M.D. Bermejo, Á. Martín, J.P.S. Queiroz, I. Bielsa, V. Ríos, M.J. Cocero, Computational fluid dynamics simulation of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 431-440.
- [105] N. Zhou, A. Krishnan, F. Vogel, W.A. Peters, A computational model for supercritical water oxidation of organic toxic wastes, *Advances in Environmental Research*, 4 (2000) 79-95.
- [106] C.Y. Ma, J.J. Liu, Y. Zhang, X.Z. Wang, Simulation for scale-up of a confined jet mixer for continuous hydrothermal flow synthesis of nanomaterials, *The Journal of Supercritical Fluids*, 98 (2015) 211-221.
- [107] S. He, W.S. Kim, J.H. Bae, Assessment of performance of turbulence models in predicting supercritical pressure heat transfer in a vertical tube, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51 (2008) 4659-4675.
- [108] M. Sharabi, W. Ambrosini, Discussion of heat transfer phenomena in fluids at supercritical pressure with the aid of CFD models, *Annals of Nuclear Energy*, 36 (2009) 60-71.

- [109] M. Bazargan, M. Mohseni, Algebraic zero-equation versus complex two-equation turbulence modeling in supercritical fluid flows, *Computers & Fluids*, 60 (2012) 49-57.
- [110] M. Mohseni, M. Bazargan, The effect of the low Reynolds number k-ε turbulence models on simulation of the enhanced and deteriorated convective heat transfer to the supercritical fluid flows, *Heat and Mass Transfer*, 47 (2011) 609-619.
- [111] J.M. Benjumea, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, F.J. Jiménez-Espadafor, E.J. Martínez de la Ossa, Simulation of supercritical water oxidation reactor in transitory state: Application to time-dependent processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 117 (2016) 219-229.
- [112] P. Dutournié, C. Aymonier, F. Cansell, J. Mercadier, Experiments and Simulations of Time-Dependent Phenomena in a Hydrothermal Oxidation Tubular Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 4708-4714.
- [113] P.G. Papavergo, A.B. Hedley, Particle deposition behavior from turbulent flows, *Chemical Engineering Research and Design*, 62 (1984) 275-295.
- [114] F. Masoodiyeh, M.R. Mozdianfard, J. Karimi-Sabet, Modeling zirconia nanoparticles prepared by supercritical water hydrothermal synthesis using population balance equation, *Powder Technology*, 317 (2017) 264-274.
- [115] M. Chen, C.Y. Ma, T. Mahmud, J.A. Darr, X.Z. Wang, Modelling and simulation of continuous hydrothermal flow synthesis process for nano-materials manufacture, *The Journal of Supercritical Fluids*, 59 (2011) 131-139.
- [116] A. Leybros, R. Piolet, M. Ariane, H. Muhr, F. Bernard, F. Demoisson, CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor, *The Journal of Supercritical Fluids*, 70 (2012) 17-26.
- [117] J. Sierra-Pallares, D.L. Marchisio, M.T. Parra-Santos, J. García-Serna, F. Castro, M.J. Cocero, A computational fluid dynamics study of supercritical antisolvent precipitation: Mixing effects on particle size, *AIChE Journal*, 58 (2012) 385-398.
- [118] L. Zhou, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, Impact of Mixing for the Production of CuO Nanoparticles in Supercritical Hydrothermal Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 481-493.
- [119] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, Thermophysical Properties of Fluid Systems, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- [120] M.L. Japas, E.U. Franck, High pressure phase equilibria and PVT-data of the water-oxygen system including water-air to 673 K and 250 MPa, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 89 (1985) 1268-1275.
- [121] I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, A.E. Ramazanova, P-V-T-x measurements of aqueous mixtures at supercritical conditions, *International Journal of Thermophysics*, 14 (1993) 231-250.
- [122] M.L. Japas, E.U. Franck, High pressure phase equilibria and PVT-data of the water-nitrogen system to 673 K and 250 MPa, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 89 (1985) 793-800.

- [123] X. Yang, M. Richter, Z. Wang, Z. Li, Density measurements on binary mixtures (nitrogen+carbon dioxide and argon+carbon dioxide) at temperatures from (298.15 to 423.15)K with pressures from (11 to 31)MPa using a single-sinker densimeter, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 91 (2015) 17-29.
- [124] E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, D.G. Friend, Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29 (2000) 331-385.
- [125] J. Ahlers, J. Gmehling, Development of an universal group contribution equation of state I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 191 (2001) 177-188.
- [126] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 2006.
- [127] J.F. Ely, H.J.M. Hanley, Prediction of transport properties. 1-Viscosity of fluids and mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 20 (1981) 323-332.
- [128] J.F. Ely, H.J.M. Hanley, Prediction of transport properties. 2-Thermal conductivity of pure fluids and mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22 (1983) 90-97.
- [129] K.G. Kravchuk, K. Tödheite, Solid-Liquid-Vapour Equilibria in Water-Salt Systems : A DTA Study at Elevated Temperatures and Pressures, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 193 (1996) 139-150.
- [130] M. Hodes, P.A. Marrone, G.T. Hong, K.A. Smith, J.W. Tester, Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research, *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (2004) 265-288.
- [131] G. Limousin, *Oxydation hydrothermale de déchets organiques contaminés*, Thèse de doctorat, 2003.
- [132] A.N. Kolmogorov, The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large reynolds numbers, *Proceedings of the Russian Academy of Science*, 30 (1941) 299-303.
- [133] I.L. Pioro, H.F. Khartabil, R.B. Duffey, Heat transfer to supercritical fluids flowing in channels—empirical correlations (survey), *Nuclear Engineering and Design*, 230 (2004) 69-91.
- [134] S.A. Morsi, A.J. Alexander, An Investigation on Particle Trajectories in Two-Phase Flow Systems, *Journal of Fluid Mechanics*, 55 (1972) 193-208.

Annexes

Annexe 1 : Détail des mesures de points d'équilibre température / masse volumique à 30 MPa

Fraction molaire en eau (%)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Température à 30 MPa (°C)
31	132 ± 14	429 ± 10
51	115	505 ± 6
	134	426 ± 3
	152 ± 4	402 ± 4
	173 ± 12	375 ± 3
	180	341 ± 4
	223 ± 5	267 ± 3
71	127 ± 5	462 ± 10
	136	440 ± 2
	155	428 ± 2
	174 ± 8	408 ± 1
81	137 ± 3	445 ± 1
	157	423 ± 2
	177 ± 7	410 ± 5

Tableau 21 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/air.

Fraction molaire en eau (%)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Température à 30 MPa (°C)
30	121 ± 2	469 ± 1
	140 ± 0	377 ± 3
	180 ± 6	294 ± 2
50	120 ± 1	465 ± 1
	140 ± 1	410 ± 1
	180 ± 3	347 ± 3
70	120 ± 1	476 ± 1
	140 ± 0	435 ± 1
	180 ± 2	398 ± 2

Tableau 22 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (mélange gazeux N₂ 91 % / CO₂ 9 %).

Fraction molaire en eau (%)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Température à 30 MPa (°C)
30	120 ± 1	503 ± 1
	140 ± 0	395 ± 1
	160 ± 5	342 ± 2
	180 ± 5	303 ± 3
50	118 ± 1	495 ± 2
	140 ± 1	415 ± 2
	160 ± 2	383 ± 3
	185 ± 4	337 ± 3
	285 ± 5	182 ± 4
73	122 ± 1	477 ± 1
	138 ± 6	443 ± 2
	158 ± 3	425 ± 2
	183 ± 3	393 ± 2

Tableau 23 : Températures mesurées à 30 MPa pour différentes compositions et masses volumiques de mélanges eau/azote/dioxyde de carbone (mélange gazeux N₂ 85 % / CO₂ 15 %).

Annexe 2 : Masse volumique des mélanges eau/air calculée par les différents modèles thermodynamiques testés

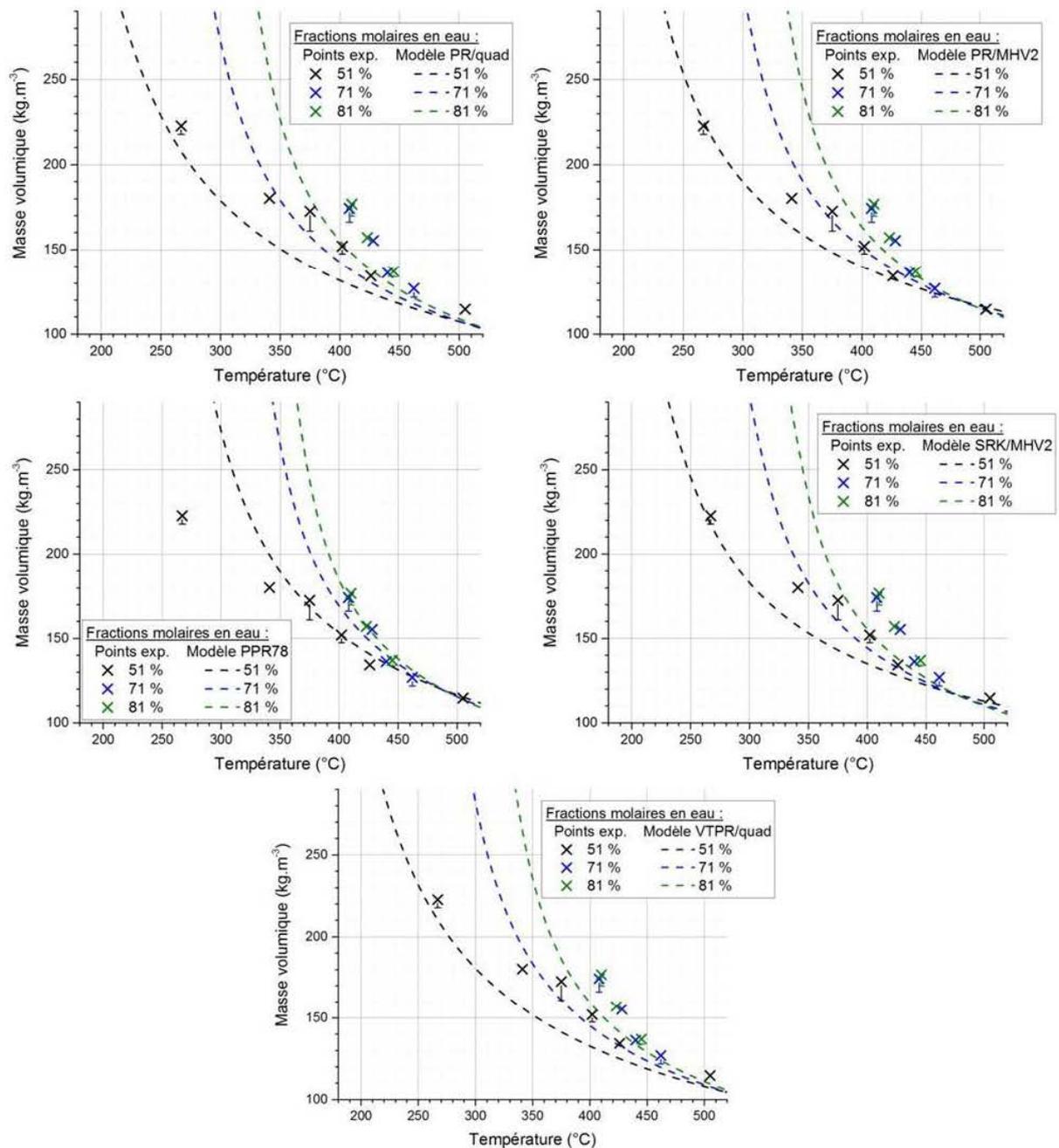


Figure 77 : Comparaison des différents modèles testés par rapport aux données expérimentales pour les mélanges eau/air.

Annexe 3 : Droites d'étalonnage de Na_2CO_3 et K_3PO_4

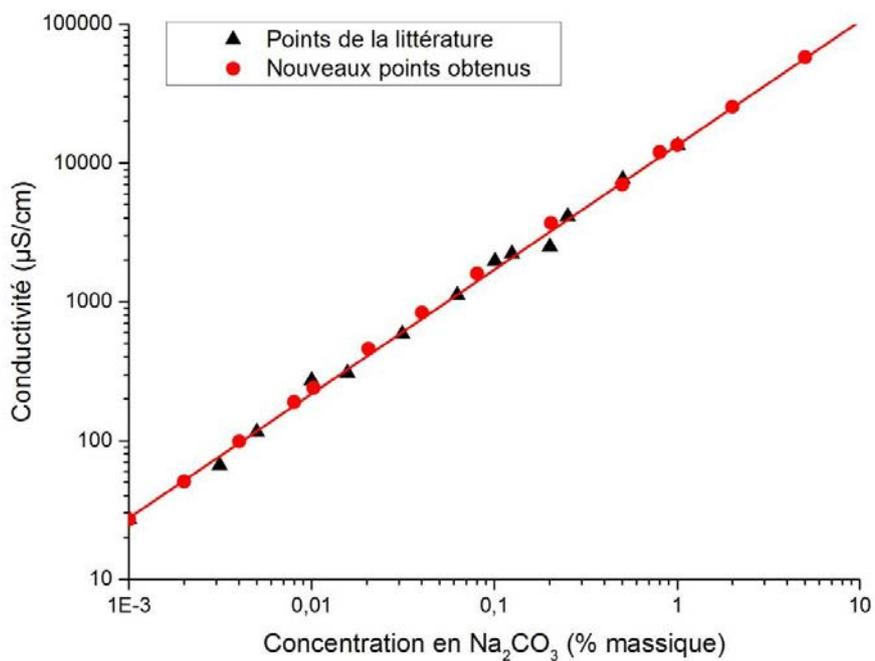


Figure 78 : Droite d'étalonnage pour le carbonate de sodium.
Des points de la littérature (Khan et Rogak [64]) ont été ajoutés à fin de comparaison.

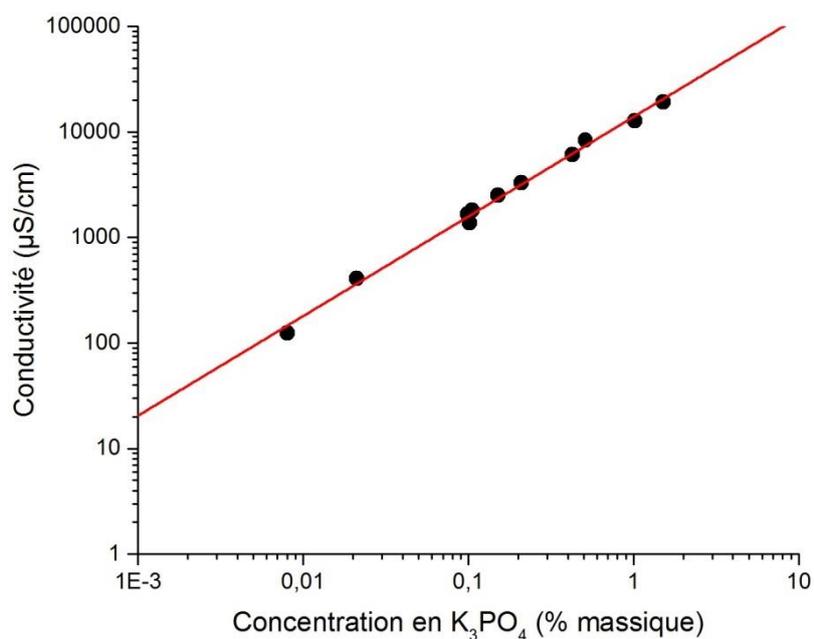


Figure 79 : Droite d'étalonnage pour le phosphate de potassium.

Annexe 4 : Code de calcul pour l'implémentation du modèle thermodynamique

```

/*****
/* User-Defined Function: Volume-Translated Peng-Robinson + loi      */
/* de mélange quadratique.                                          */
/*                                                                    */
/* Paramètres adaptés aux mélanges H2O+N2+O2+CO2.                  */
*****/

#include "udf.h"
#include "stdio.h"
#include "ctype.h"
#include "stdarg.h"

/*****
/* Définitions constantes et variables globales                      */
*****/

#if RP_DOUBLE
#define SMLL 1.e-20
#else
#define SMLL 1.e-10
#endif

#define NSPECIE_NAME 80
#define RGASU UNIVERSAL_GAS_CONSTANT/1000. /*8,31434 J.mol-1.K-1 */
#define PI 3.141592654
/* Saisie du nombre d'espèces du mélange */
#define n_specs 4

static int (*usersMessage)(char *,...);
static void (*usersError)(char *,...);

static double ref_p, ref_T;
static char gas[n_specs][NSPECIE_NAME];

/* Paramètres constants liés aux différentes propriétés */
static double mw[n_specs]; /* masses molaires */
static double tcrit[n_specs]; /* T critique */
static double pcrit[n_specs]; /* P critique */
static double omega[n_specs]; /* facteur acentrique */
static double vt[n_specs-1]; /* translation de volume */
static double kij[n_specs][n_specs]; /* coefficients d'interaction
                                     binaire */
static double hf[n_specs]; /* enthalpie de formation */
static double hh[3][n_specs-1]; /* coefficients pour l'enthalpie */
static double ss[3][n_specs-1]; /* coefficients pour l'entropie */
static double cp[7][n_specs-1]; /* coefficients pour le Cp */

```

```

static double mu[6][n_specs-1]; /* coefficients pour la viscosité */
static double lambda[6][n_specs-1]; /* coefficients pour la
                                     conductivité thermique */

/* Variables associées à l'équation VTPR */
static double a0[n_specs], b0[n_specs];

/* Fonctions appelées dans la partie "mélange" */
void Mw();
void Pcrit();
void Tcrit();
void Omega();
void VT();
void Kij();
void Hform();
void H_Parameters();
void S_Parameters();
void Cp_Parameters();
void Mu_Parameters();
void Lambda_Parameters();

double VTPREOS_VT_H2O(double temp);
double VTPREOS_Cp_H2O(double temp);
double VTPREOS_Cp(double temp, int i);
double VTPREOS_enthalpy_H2O(double temp);
double VTPREOS_enthalpy(double temp, int i);
double VTPREOS_entropy_H2O(double temp);
double VTPREOS_entropy(double temp, int i);
double VTPREOS_viscosity_H2O(double temp);
double VTPREOS_viscosity(double temp, int i);
double VTPREOS_thermal_conductivity_H2O(double temp);
double VTPREOS_thermal_conductivity(double temp, int i);

DEFINE_ON_DEMAND(I_do_nothing)
{
    /* This is a dummy function: must be included to allow for the
    use of the ANSYS FLUENT UDF compilation utility
    */
}

void Mixture_error(int err, char *f, char *msg)
{
    if (err)
        usersError("Mixture_error (%d) from function:
%s\n%s\n", err, f, msg);
}

/*****
/* Fonctions de mélange */
*****/

void MIXTURE_Setup(Domain *domain, cxboolean vapor_phase, char
*specielist, int (*messagefunc)(char *format,...), void
(*errorfunc)(char *format,...))
{

```

```

/* Cette fonction est appelée par Fluent après le chargement de
l'UDF.
Elle permet de spécifier le nom des espèces considérées, et
d'initialiser certains coefficients */

int i;
usersMessage = messagefunc;
usersError = errorfunc;
ref_p = ABS_P(RP_Get_Real("reference-pressure"),op_pres);
ref_T = 298.15;

Message0("\n MIXTURE_Setup: VTPR equation of State" " with
quadratic mixing rule \n");
Message0("\n MIXTURE_Setup: reference-temperature is %f \n",
ref_T);

if (ref_p == 0.0)
{
    Message0("\n MIXTURE_Setup: reference-pressure was not
set by user \n");
    Message0("\n MIXTURE_Setup: setting reference-pressure to
101325 Pa \n");
    ref_p = 101325.0;
}

/* Définition du nom des espèces*/
(void)strcpy(gas[0],"N2");
(void)strcpy(gas[1],"O2");
(void)strcpy(gas[2],"CO2");
(void)strcpy(gas[3],"H2O");

Message0("\n MIXTURE_Setup: RealGas mixture initialization
\n");
Message0("\n MIXTURE_Setup: Number of Species = %d
\n",n_specs);
for (i=0; i<n_specs; ++i)
{
    Message0("\n MIXTURE_Setup: Specie[%d] = %s
\n",i,gas[i]);
}

/* Renvoi des noms des espèces à Fluent sous la forme d'une
chaîne de caractères */
strcat(specielist,gas[0]);
for (i=1; i<n_specs; ++i)
{
    strcat(specielist," ");
    strcat(specielist,gas[i]);
}

/* Initialisations */
Mw();
Pcrit();
Tcrit();
Omega();
VT();

```

```

Kij();
Hform();
H_Parameters();
S_Parameters();
Cp_Parameters();
Mu_Parameters();
Lambda_Parameters();

for (i=0; i<n_specs; ++i)
{
    a0[i] = 0.45724*RGASU*RGASU*tcrit[i]*tcrit[i]/pcrit[i];
    b0[i] = 0.07780*RGASU*tcrit[i]/pcrit[i];
}
}

/* Masse molaire du mélange */
double MIXTURE_mw(double yi[])
{
    double MW;
    double sum=0.0;
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        sum += yi[i]/mw[i];
    }

    MW = 1.0/MAX(sum,SMLL) ;

    return MW*1000.; /* !!(Kg/Kmol)!! */
}

/* Translation de volume du mélange */
double MIXTURE_VT(double temp, double yi[])
{
    double vtm=0.0;
    double xi[n_specs];
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
    }

    for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
    {
        vtm += xi[i]*vt[i];
    }
    vtm += xi[3]*VTPREOS_VT_H2O(temp);

    return vtm; /* (m3/mol) */
}

/* (Pseudo-) facteur de compressibilité du mélange, calculé par
résolution de l'équation VTPR sous sa forme cubique */
double MIXTURE_Zbis(double temp, double press, double yi[])

```

```

{
  double xi[n_specs];
  double c1,c2,c3;
  double zbis,zbis1,zbis2,zbis3;
  double qq,qq3,sqq,rr,tt,dd;
  double alphafun_i,alphafun_j,A_i,A_j,B_k;
  int i,j,k;

  double A_m = 0.0;
  double B_m = 0.0;

  for (i=0; i<n_specs; ++i)
  {
    xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
  }

  for (i=0; i<n_specs; i++)
  {
    for (j=0; j<n_specs; j++)
    {
      alphafun_i = pow(1+(0.37464+1.54226*omega[i]-
0.26992*omega[i]*omega[i])*(1.-sqrt(temp/tcrit[i])),2.);
      A_i =
a0[i]*alphafun_i*press/(RGASU*RGASU*temp*temp);
      alphafun_j = pow(1+(0.37464+1.54226*omega[j]-
0.26992*omega[j]*omega[j])*(1.-sqrt(temp/tcrit[j])),2.);
      A_j =
a0[j]*alphafun_j*press/(RGASU*RGASU*temp*temp);
      A_m += xi[i]*xi[j]*(1.-kij[i][j])*sqrt(A_i*A_j);
    }
  }

  for (k=0; k<n_specs; k++)
  {
    B_k = b0[k]*press/(RGASU*temp);
    B_m += xi[k]*B_k;
  }

  c1 = B_m-1.;
  c2 = A_m-B_m*(3.*B_m+2.);
  c3 = B_m*(B_m*(1+B_m)-A_m);

  /* Résolution de l'équation cubique */

  qq = (c1*c1-3.*c2)/9.;
  rr = (2*c1*c1*c1-9.*c1*c2+27.*c3)/54.;
  qq3 = qq*qq*qq;
  dd = qq3-rr*rr;

  /* If dd < 0, then we have one real root */
  /* If dd >= 0, then we have three roots -> choose largest
  root */

  if (dd < 0.)
  {
    tt = -SIGN(rr)*(pow(sqrt(-dd)+fabs(rr),0.333333));
  }
}

```

```

        zbis = (tt+qq/tt)-c1/3.;
    }
    else
    {
        if (rr/sqrt(qq3)<-1)
        {
            tt = PI;
        }
        else if (rr/sqrt(qq3)>1)
        {
            tt = 0;
        }
        else
        {
            tt = acos(rr/sqrt(qq3));
        }
        sqq = sqrt(qq);
        zbis1 = -2.*sqq*cos(tt/3.)-c1/3.;
        zbis2 = -2.*sqq*cos((tt+2.*PI)/3.)-c1/3.;
        zbis3 = -2.*sqq*cos((tt+4.*PI)/3.)-c1/3.;
        zbis = (zbis1 > zbis2) ? zbis1 : zbis2;
        zbis = (zbis > zbis3) ? zbis : zbis3;
    }

    return zbis;
}

/* Masse volumique du mélange, calculée à partir de Zbis*/
double MIXTURE_density(cxboolean vapor_phase, double temp, double
press, double yi[])
{
    return (MIXTURE_mw(yi)/1000.)/((MIXTURE_Zbis(temp,press,yi)
*RGASU*temp/press)-MIXTURE_VT(temp,yi));
}

/* Dérivées du volume massique selon la température et la pression
*/
double MIXTURE_dvdp(double temp, double press, double yi[])
{
    double dvdp,vmass1,vmass2;
    double dP = 100. ;

    vmass1 = 1./MIXTURE_density(TRUE,temp,press+dP,yi);
    vmass2 = 1./MIXTURE_density(TRUE,temp,press,yi);

    dvdp = (vmass1-vmass2)/dP;
    return MIN(-SMLL,dvdp);
}
double MIXTURE_dvdt(double temp, double press, double yi[])
{
    double dvdt,vmass1,vmass2;
    double dT = 0.01;

    vmass1 = 1./MIXTURE_density(TRUE,temp+dT,press,yi);
    vmass2 = 1./MIXTURE_density(TRUE,temp,press,yi);
}

```

```
    dvdt = (vmass1-vmass2)/dT;

    return dvdt;
}

/* Capacité thermique massique isobare */
double MIXTURE_specific_heat(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    double cp=0.0;
    double xi[n_specs];
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
    }

    for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
    {
        cp += xi[i]*VTPREOS_Cp(temp, i);
    }
    cp += xi[3]*VTPREOS_Cp_H2O(temp);

    return cp; /* (J/Kg/K) */
}

/* Enthalpie sensible (H-Hf) */
double MIXTURE_enthalpy(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    double h=0.0;
    double xi[n_specs];
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
    }

    for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
    {
        h += xi[i]*VTPREOS_enthalpy(temp, i)-hf[i]/mw[i];
    }
    h += xi[3]*VTPREOS_enthalpy_H2O(temp)-hf[3]/mw[3];

    return h; /* (J/Kg) */
}

/* Entropie */
double MIXTURE_entropy(double temp, double density, double P, double
yi[])
{
    double s = 0.0 ;
    double xi[n_specs];
```

```

int i;

for (i=0; i<n_specs; ++i)
{
    xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
}

for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
{
    s += xi[i]*VTPREOS_entropy(temp, i);
}
s += xi[3]*VTPREOS_entropy_H2O(temp);

return s; /* (J/Kg/K) */
}

/* Viscosité */
double MIXTURE_viscosity(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    double mu = 0.0 ;
    double xi[n_specs];
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
    }

    for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
    {
        mu += xi[i]*VTPREOS_viscosity(temp, i);
    }
    mu += xi[3]*VTPREOS_viscosity_H2O(temp);

    return mu; /* (Pa.s) */
}

/* Conductivité thermique */
double MIXTURE_thermal_conductivity(double temp, double density,
double P, double yi[])
{
    double lambda = 0.0 ;
    double xi[n_specs];
    int i;

    for (i=0; i<n_specs; ++i)
    {
        xi[i] = MIXTURE_mw(yi)*yi[i]/(1000.*mw[i]);
    }

    for (i=0; i<n_specs-1; ++i)
    {
        lambda += xi[i]*VTPREOS_thermal_conductivity(temp, i);
    }
    lambda += xi[3]*VTPREOS_thermal_conductivity_H2O(temp);
}

```

```

    return lambda; /* (W.m-1.K-1) */
}

/* Vitesse du son */
double MIXTURE_speed_of_sound(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    double cp = MIXTURE_specific_heat(temp, density, P, yi);
    double dvdt = MIXTURE_dvdt(temp, P, yi);
    double dvdp = MIXTURE_dvdp(temp, P, yi);
    double v_mass = 1./density;
    double delta_c = -temp*dvdt*dvdt/dvdp;

    return sqrt(MAX(SMLL,cp/((delta_c-cp)*dvdp)))*v_mass; /* m/s */
}

/* Dérivées de la masse volumique selon la température et la
pression */
double MIXTURE_rho_t(double temp, double density, double P, double
yi[])
{
    return -density*density*MIXTURE_dvdt(temp, P, yi);
}
double MIXTURE_rho_p(double temp, double density, double P, double
yi[])
{
    return -density*density*MIXTURE_dvdp(temp, P, yi);
}

/* Dérivées de l'enthalpie selon la température et la pression */
double MIXTURE_enthalpy_t(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    return MIXTURE_specific_heat(temp, density, P, yi);
}
double MIXTURE_enthalpy_p(double temp, double density, double P,
double yi[])
{
    double v_mass = 1./density;
    double dvdt = MIXTURE_dvdt(temp, P, yi);

    return v_mass-temp*dvdt;
}

/*****
/* Définitions des propriétés et des coefficients des "fits" */
*****/

void Mw() /* masse molaire (Kg/mol) */
{
    mw[0] = 0.02801340; /*N2 */
    mw[1] = 0.03199880; /*O2 */
    mw[2] = 0.04400995; /*CO2*/
    mw[3] = 0.01801534; /*H2O*/
}

```

```
void Pcrit() /* P critique (Pa) */
{
    pcrit[0] = 33.98e5; /*N2 */
    pcrit[1] = 5066250.; /*O2 */
    pcrit[2] = 7.3834e6; /*CO2*/
    pcrit[3] = 220.64e5; /*H2O*/
}

void Tcrit() /* T critique (K) */
{
    tcrit[0] = 126.2; /*N2 */
    tcrit[1] = 155.; /*O2 */
    tcrit[2] = 304.; /*CO2*/
    tcrit[3] = 647.; /*H2O*/
}

void Omega() /* facteur acentrique */
{
    omega[0] = 0.040; /*N2 */
    omega[1] = 0.021; /*O2 */
    omega[2] = 0.225; /*CO2*/
    omega[3] = 0.348; /*H2O*/
}

void VT() /* translation de volume (m3/mol) */
{
    vt[0] = -4.7600e-6; /*N2*/
    vt[1] = -3.1345e-6; /*O2*/
    vt[2] = 1.6169e-6; /*CO2*/
}

void Kij() /* paramètres d'interaction binaire */
{
    kij[0][0] = 0.; /*N2/N2*/
    kij[0][1] = 0.96; /*N2/O2*/
    kij[0][2] = 1.5; /*N2/CO2*/
    kij[0][3] = -1.; /*N2/H2O*/

    kij[1][0] = 0.96; /*O2/N2*/
    kij[1][1] = 0.; /*O2/O2*/
    kij[1][2] = 0.; /*O2/CO2*/
    kij[1][3] = -1.5; /*O2/H2O*/

    kij[2][0] = 1.5; /*CO2/N2*/
    kij[2][1] = 0.; /*CO2/O2*/
    kij[2][2] = 0.; /*CO2/CO2*/
    kij[2][3] = 1.5; /*CO2/H2O*/

    kij[3][0] = -1.; /*H2O/N2*/
    kij[3][1] = -1.5; /*H2O/O2*/
    kij[3][2] = 1.5; /*H2O/CO2*/
    kij[3][3] = 0.; /*H2O/H2O*/
}

void Hform() /* enthalpie de formation (J/mol) */
```

```
{
    hf[0] = 0.; /*N2 */
    hf[1] = 0.; /*O2 */
    hf[2] = -3.9353235e+05; /*CO2*/
    hf[3] = -2.8583e+05; /*H2O*/
}

void H_Parameters() /* coefficients pour l'enthalpie */
{
    hh[0][0] = -89346.2052; /*N2 */
    hh[1][0] = 1238.61883;
    hh[2][0] = -0.05674;

    hh[0][1] = -120082.141; /*O2 */
    hh[1][1] = 1152.29463;
    hh[2][1] = -0.04591;

    hh[0][2] = -328880.35142; /*CO2 */
    hh[1][2] = 2145.1054;
    hh[2][2] = -0.59046;
}

void S_Parameters() /* coefficients pour l'entropie */
{
    ss[0][0] = 3896.85556; /*N2 */
    ss[1][0] = 4.40424;
    ss[2][0] = -0.00191;

    ss[0][1] = 3735.70344; /*O2 */
    ss[1][1] = 4.11776;
    ss[2][1] = -0.00178;

    ss[0][2] = -595.29698; /*CO2 */
    ss[1][2] = 6.81233;
    ss[2][2] = -0.00343;
}

void Cp_Parameters() /* coefficients pour le Cp */
{
    cp[0][0] = 4303.29173; /*N2 */
    cp[1][0] = -24.43875;
    cp[2][0] = 0.0819;
    cp[3][0] = -1.51152e-4;
    cp[4][0] = 1.59981e-7;
    cp[5][0] = 9.08624e-11;
    cp[6][0] = 2.14581e-14;

    cp[0][1] = 6935.35189; /*O2 */
    cp[1][1] = -49.79616;
    cp[2][1] = 0.17798;
    cp[3][1] = 3.41272e-4;
    cp[4][1] = 3.68505e-7;
    cp[5][1] = 2.11399e-10;
    cp[6][1] = 5.01688e-14;

    cp[0][2] = -35336.95596; /*CO2 */
}
```

```
    cp[1][2] = 380.69851;
    cp[2][2] = -1.52805;
    cp[3][2] = 3.11130e-3;
    cp[4][2] = 3.43643e-6;
    cp[5][2] = 1.96799e-9;
    cp[6][2] = 4.58891e-13;
}

void Mu_Parameters() /* coefficients pour la viscosité */
{
    mu[0][0] = 6.87425e-5; /*N2 */
    mu[1][0] = -3.69671e-7;
    mu[2][0] = 1.18062e-9;
    mu[3][0] = -1.72991e-12;
    mu[4][0] = 1.24974e-15;
    mu[5][0] = -3.5659e-19;

    mu[0][1] = 1.34096e-4; /*O2 */
    mu[1][1] = -8.61305e-7;
    mu[2][1] = 2.69917e-9;
    mu[3][1] = -4.00857e-12;
    mu[4][1] = 2.93055e-15;
    mu[5][1] = -8.44249e-19;

    mu[0][2] = 0.00168; /*CO2 */
    mu[1][2] = -1.23231e-5;
    mu[2][2] = 3.64366e-8;
    mu[3][2] = -5.31155e-11;
    mu[4][2] = 3.81938e-14;
    mu[5][2] = -1.08314e-17;
}

void Lambda_Parameters() /* coefficients pour la conductivité
                           thermique */
{
    lambda[0][0] = 0.10603; /*N2 */
    lambda[1][0] = -5.14095e-4;
    lambda[2][0] = 1.56614e-6;
    lambda[3][0] = -2.22367e-9;
    lambda[4][0] = 1.58691e-12;
    lambda[5][0] = -4.51404e-16;

    lambda[0][1] = 0.15602; /*O2 */
    lambda[1][1] = -9.16536e-4;
    lambda[2][1] = 2.80107e-6;
    lambda[3][1] = -4.00116e-9;
    lambda[4][1] = 2.85111e-12;
    lambda[5][1] = -8.0863e-16;

    lambda[0][2] = 1.09447; /*CO2 */
    lambda[1][2] = -0.00705;
    lambda[2][2] = 1.86393e-5;
    lambda[3][2] = -2.42015e-8;
    lambda[4][2] = 1.55553e-11;
    lambda[5][2] = -3.95774e-15;
}
```

```

/*****
/* Fonctions de corps purs
/*****

/* Translation de volume de l'eau */
double VTPREOS_VT_H2O(double temp)
{
    double T_cel, baseline, peak;

    const double A0_VT = 3.79395616e-6;
    const double A1_VT = -1.63323132e-8;
    const double A2_VT = 2.40863478e-10;
    const double A3_VT = -1.03943211e-12;
    const double A4_VT = 1.56710225e-15;
    const double A5_VT = -0.77028899e-18;

    const double C0_VT = 5.99460663e-9;
    const double T0_VT = 413.025956;
    const double A_VT = 3.06384414e-5;
    const double W1_VT = 1.01543e-17;
    const double W2_VT = 51.649534;
    const double W3_VT = 6.94982932;

    T_cel = temp-273.15;
    baseline = A0_VT+A1_VT*T_cel+A2_VT*T_cel*T_cel+A3_VT*
pow(T_cel,3.)+A4_VT*pow(T_cel,4.)+A5_VT*pow(T_cel,5.);
    peak = C0_VT + A_VT*(1./(1.+exp((-T_cel+T0_VT-
W1_VT/2.)/W2_VT)))*(1.-1./(1.+exp((-T_cel+T0_VT+W1_VT/2.)/W3_VT)));

    return baseline+peak;
}

/* Cp de l'eau */
double VTPREOS_Cp_H2O(double temp)
{
    const double y0_Cp = 4061.10476;
    const double x0_Cp = 676.09547;
    const double w_Cp = 39.45393;
    const double A_Cp = 1008448.73878;

    return y0_Cp+2.*A_Cp*w_Cp/(PI*(4.*(temp-x0_Cp)*(temp-
x0_Cp)+w_Cp*w_Cp)); /*(J/Kg-K)*/
}

/* Cp des autres corps purs */
double VTPREOS_Cp(double temp, int i)
{
    double Tbis = MAX(temp,273.15); /* T minorée par 0°C */

    return cp[0][i]+cp[1][i]*Tbis+cp[2][i]*Tbis*Tbis+cp[3][i]*
pow(Tbis,3)+cp[4][i]*pow(Tbis,4)+cp[5][i]*pow(Tbis,5)+cp[6][i]*
pow(Tbis,6); /*(J/Kg-K)*/
}

/* Enthalpie de l'eau */

```

```

double VTPREOS_enthalpy_H2O(double temp)
{
    const double y0_Cp = 4061.10476;
    const double x0_Cp = 676.09547;
    const double w_Cp = 39.45393;
    const double A_Cp = 1008448.73878;
    const double cte_H = -590918.88858;

    double Tbis = MAX(temp,273.15); /* T minorée par 0°C */

    return cte_H+y0_Cp*Tbis+(A_Cp/PI)*atan(2.*(Tbis-x0_Cp)/w_Cp);
/*(J/Kg)*/
}

/* Enthalpie des autres corps purs */
double VTPREOS_enthalpy(double temp, int i)
{
    double Tbis = MAX(temp,273.15); /* T minorée par 0°C */

    return hh[0][i]+hh[1][i]*Tbis+hh[2][i]*Tbis*Tbis; /*(J/Kg)*/
}

/* Entropie de l'eau */
double VTPREOS_entropy_H2O(double temp)
{
    const double A1_S = -13305.4125;
    const double A2_S = 7385.25746;
    const double L1_S = 25.6917455;
    const double L2_S = 677.820405;
    const double h1_S = 0.00141292;
    const double h2_S = 0.2231115;
    const double p_S = 0.93117624;

    double Tbis = MAX(temp,273.15); /* T minorée par 0°C */

    return A1_S+(A2_S-A1_S)*(p_S/(1.+pow(10.,(L1_S-
Tbis)*h1_S)))+(1.-p_S)/(1.+pow(10.,(L2_S-Tbis)*h2_S)); /*(J/Kg-K)*/
}

/* Entropie des autres corps purs */
double VTPREOS_entropy(double temp, int i)
{
    double Tbis = MAX(temp,273.15); /* T minorée par 0°C */

    return ss[0][i]+ss[1][i]*Tbis+ss[2][i]*Tbis*Tbis; /*(J/Kg-K)*/
}

/* Viscosité de l'eau */
double VTPREOS_viscosity_H2O(double temp)
{
    return 15.71628*exp(759.86198/(MAX(temp,273.15)-
110.55536))/1000000.;
}

/* Viscosité des autres corps purs */
double VTPREOS_viscosity(double temp, int i)

```

```

{
    return mu[0][i]+mu[1][i]*temp+mu[2][i]*temp*temp+mu[3][i]*
pow(temp,3)+mu[4][i]*pow(temp,4)+mu[5][i]*pow(temp,5);
}

/* Conductivité thermique de l'eau */
double VTPREOS_thermal_conductivity_H2O(double temp)
{
    double Tbis = MIN(MAX(temp,273.15),1073.15); /* T bornée entre
0 et 800°C */

    return (-34626.7+Tbis*(461.821+Tbis*(-2.5146+Tbis*(0.00735435+
Tbis*(-1.24276e-5+Tbis*(1.21101e-8+Tbis*(-6.30873e-12+Tbis*
1.35949e-15))))))/1000.;
}

/* Conductivité thermique des autres corps purs */
double VTPREOS_thermal_conductivity(double temp, int i)
{
    return lambda[0][i]+lambda[1][i]*temp+lambda[2][i]*temp*temp+
lambda[3][i]*pow(temp,3)+lambda[4][i]*pow(temp,4)+lambda[5][i]*
pow(temp,5);
}

/*****
/* Renvoi des valeurs utiles au solveur */
*****/

UDF_EXPORT RGAS_Functions RealGasFunctionList =
{
    MIXTURE_Setup, /* initialize */
    MIXTURE_density, /* density */
    MIXTURE_enthalpy, /* sensible enthalpy */
    MIXTURE_entropy, /* entropy */
    MIXTURE_specific_heat, /* specific_heat */
    MIXTURE_mw, /* molecular_weight */
    MIXTURE_speed_of_sound, /* speed_of_sound */
    MIXTURE_viscosity, /* viscosity */
    MIXTURE_thermal_conductivity, /* thermal_conductivity */
    MIXTURE_rho_t, /* drho/dT |const p */
    MIXTURE_rho_p, /* drho/dp |const T */
    MIXTURE_enthalpy_t, /* dh/dT |const p */
    MIXTURE_enthalpy_p, /* dh/dp |const T */
};

```

Annexe 5 : Code de calcul pour le transfert de matière entre phases

```

/*
Before using this UDF, activate 4 User-Defined Memories (UDM).
UDM-0 stores Absolute Supersaturation S_ABS = molar concentration of
solute - solubility [mol/m^3]
UDM-1 stores Nucleation mass transfer NUCL [kg.mol-1.s-1]
UDM-2 stores Dissolution mass transfer DISS [kg.mol-1.s-1]
UDM-3 stores Solubility SOL [mol/m^3]
*/

#include "udf.h"
#include "math.h"
#include "sg_mphase.h"

/*****
/* User inputs section */
*****/
#define Mw_na2co3 0.10599 /* Molecular Weight of Solute - Na2CO3
[kg/mol] */
#define Mw_h2o 0.0180152 /* Molecular Weight of Solvent - Water
[kg/mol] */

#define K_mt 0.1 /* mass transfer constant [kg.mol-1.s-1] */

#define min_T 273.15 /* Validity of solubility function: min.
temperature [K]*/
#define max_T 1073.15 /* Validity of solubility function: max.
temperature [K]*/
#define PI 3.14159265359
#define rho_na2co3 2532.0 /* Density of Na2CO3 (solid) [kg/m3]*/
#define SMLL 1e-6

/*****
/* Functions declaration */
*****/
static double calc_solubility(double temp); /* Solubility of Na2CO3
as a function of T */

/*****
/* Macro to enumerate UDMS */
*****/
enum UDM_names
{
/**< UDM-0 */ UDM_S_ABS,
/**< UDM-1 */ UDM_NUCL,
/**< UDM-2 */ UDM_DISS,
/**< UDM-3 */ UDM_SOL,

```

```

    /**< Max Nb */ N_REQUIRED_UDM
};

/*****
/* Macro to set UDM names
*****/
void my_set_UDM_names()
{
    Set_User_Memory_Name(0,"Absolute Supersaturation [mol/m^3]");
    Set_User_Memory_Name(1,"Nucleation Mass Transfer [kg.m^-3.s^-1]");
    Set_User_Memory_Name(2,"Dissolution Mass Transfer [kg.m^-3.s^-1]");
    Set_User_Memory_Name(3,"Solubility [mol/m^3]");
}

/*****
/* Macro to apply UDM names
*****/
DEFINE_ON_DEMAND(set_UDMs_naming)
{
    if (N_UDM < N_REQUIRED_UDM)
        Internal_Error("\n Not enough user-defined memories allocated\n");
    my_set_UDM_names();
}

/*****
/* Macro to reset the User Defined Memories (debugging for
/* instance)
*****/
DEFINE_ON_DEMAND(reset_UDM)
{
    Domain *d= Get_Domain(1);
    Thread *t;
    cell_t c;
    face_t f;
    int i;

    thread_loop_c(t, d)
    {
        begin_c_loop(c, t)
        {
            for (i= 0; i< N_REQUIRED_UDM; ++i)
            {
                C_UDMI(c, t, i)= 0.;
            }
        }
        end_c_loop(c, t)
    }

    thread_loop_f(t, d)
    {
        if(NNULLP(THREAD_STORAGE(t, SV_UDM_I)))
        {
            begin_f_loop(f, t)
            {

```

```

        for (i= 0; i< N_REQUIRED_UDM; ++i)
        {
            C_UDMI(f, t, i)= 0.;
        }
    }
    end_f_loop(c, t)
}
}

DEFINE_INIT(my_init_func, domain)
{
    Thread *tc;
    Thread **pt;

    mp_thread_loop_c(tc, domain, pt)
    {
        cell_t cell;
        begin_c_loop_int(cell, tc)
        {
            C_UDMI(cell, tc, UDM_S_ABS) = 0.; /* UDM_S_ABS stores Absolute
Supersaturation [mol.m-3]/
            C_UDMI(cell, tc, UDM_NUCL) = 0.; /* UDM_NUCL stores nucleation
mass transfer [kg.m-3.s-1 */
            C_UDMI(cell, tc, UDM DISS) = 0.; /* UDM DISS stores dissolution
mass transfer [kg.m-3.s-1 */
            C_UDMI(cell, tc, UDM_SOL) = 0.; /* UDM_SOL stores Solubility
[mol.m-3 */
        }
        end_c_loop_int(cell, tc)
    }
}

/*****
/* This function calculates Absolute Supersaturation and */
/* stores it in UDM-0 */
*****/
DEFINE_ADJUST(adjust_func, domain)
{
    Thread *tc;
    Thread **pt;
    double c_na2co3, T, S_ABS, SOL;

    mp_thread_loop_c(tc, domain, pt)
    {
        cell_t cell;
        Thread *tp = pt[P_PHASE];
        begin_c_loop_int(cell, tc)
        {
            c_na2co3 = C_YI(cell, tp, 0)*C_R(cell, tp)/Mw_na2co3; /* molar
concentration of solute*/
            T = C_T(cell, tp); /* Temperature of primary phase */
            SOL = calc_solubility(T);
            S_ABS = c_na2co3-SOL; /* Absolute Supersaturation */
            C_UDMI(cell, tc, UDM_S_ABS) = S_ABS; /* UDM_SABS stores
Absolute Supersaturation */

```

```

        C_UDMI(cell,tc,UDM_SOL) = SOL;          /* UDM_SOL stores
Solubility */
    }
    end_c_loop_int(cell,tc)
}
}

/*****
/* Mass transfer source terms (kg.m-3.s-1)          */
*****/
DEFINE_MASS_TRANSFER(nucl_source, cell, mixture_thread,
from_phase_index, from_spec_index, to_phase_index, to_spec_index)
{
    double mass_trans_nucl,T_flu,solubility,c_na2co3,S_ABS;
    Thread *flu, *sol;

    flu = THREAD_SUB_THREAD(mixture_thread, from_phase_index);
    sol = THREAD_SUB_THREAD(mixture_thread, to_phase_index);

    mass_trans_nucl = 0.0;

    T_flu = C_T(cell,flu);
    c_na2co3 = C_YI(cell,flu,from_spec_index)*C_R(cell,flu)/Mw_na2co3;
/* Na2CO3 molar concentration */
    solubility = calc_solubility(T_flu);
    S_ABS = c_na2co3-solubility;

    if (S_ABS > SMLL)
    {
        mass_trans_nucl = K_mt*S_ABS;
    }
    else
    {
        mass_trans_nucl = 0.0;
    }

    C_UDMI(cell,mixture_thread,UDM_NUCL) = mass_trans_nucl;
    return mass_trans_nucl;
}

DEFINE_MASS_TRANSFER(dissol_source, cell, mixture_thread,
from_phase_index, from_spec_index, to_phase_index, to_spec_index)
{
    double mass_trans_dissol,T_flu,solubility,c_na2co3,S_ABS;
    Thread *flu, *sol;

    sol = THREAD_SUB_THREAD(mixture_thread, from_phase_index);
    flu = THREAD_SUB_THREAD(mixture_thread, to_phase_index);

    mass_trans_dissol = 0.0;

    T_flu = C_T(cell,flu);
    c_na2co3 = C_YI(cell,flu,to_spec_index)*C_R(cell,flu)/Mw_na2co3;
/* Na2CO3 molar concentration */
    solubility = calc_solubility(T_flu);
    S_ABS = c_na2co3-solubility;

```

```
if (S_ABS < -SMLL && C_VOF(cell,sol)>SMLL)
{
    mass_trans_dissol = K_mt*S_ABS;
}
else
{
    mass_trans_dissol = 0.0;
}

C_UDMI(cell,mixture_thread,UDM_DISS) = mass_trans_dissol;
return mass_trans_dissol;
}

/*****
/* This function calculates Na2CO3 solubility (in mol/m^3) */
/* Validity : 273.15K<T<1073.15K */
*****/
double calc_solubility(double temp)
{
    double my_T, solubility_gL, solubility_molm3,
    my_T_celsius,y_0,A,w,x_c;

    y_0 = 0.00335216;
    A = 10578.10907;
    w = 0.13764;
    x_c = 282.08741;
    my_T = MIN(MAX(min_T,temp),max_T);
    my_T_celsius = my_T - 273.15;

    if (my_T_celsius < 300.0)
    {
        solubility_gL = 92.475;
    }
    else
    {
        solubility_gL = y_0 + (A/(sqrt(2.*PI)*w*my_T_celsius))*exp(-
pow(log(my_T_celsius/x_c),2)/(2.*w*w));
    }

    solubility_molm3 = solubility_gL/Mw_na2co3;

    return solubility_molm3;
}
```

RÉSUMÉ

L'Oxydation HydroThermale (OHT) est l'une des technologies mises en œuvre pour le traitement des déchets liquides organiques radio-contaminés. Grâce aux propriétés de l'eau supercritique, l'OHT permet d'obtenir une minéralisation complète des composés organiques, avec des temps de séjour très courts, dans des réacteurs continus et compacts. Un modèle thermohydraulique couplé à un modèle de cinétique de combustion a été précédemment développé par le CEA et implémenté sur la plateforme de mécanique des fluides numérique ANSYS Fluent. Dans l'objectif d'améliorer la description des écoulements dans ces réacteurs, des mesures de masse volumique de mélanges ont permis d'ajuster puis d'implémenter un modèle en accord avec les données expérimentales. La problématique de la précipitation des sels minéraux a également été traitée au cours de cette étude, en mettant en œuvre une méthodologie expérimentale permettant d'acquérir des données de solubilité de composés modèles, et aussi de collecter et de caractériser les dépôts obtenus lors de la précipitation de ces composés dans un dispositif continu *ad hoc*. Ce travail expérimental a été poursuivi par l'implémentation de ces phénomènes de précipitation et de dépôt au sein du modèle numérique.

MOTS-CLÉS

Oxydation hydrothermale, simulation numérique, précipitation, CFD, eau supercritique.

ABSTRACT

HydroThermal Oxidation (HTO) is one of the technologies applied for radio-contaminated organic liquid waste treatment. HTO uses the peculiar properties of supercritical water to achieve a complete destruction of organic compounds within very short residence times in continuous compact reactors. A thermohydraulic model, coupled with combustion kinetics, was previously developed by the CEA, and implemented using CFD software ANSYS Fluent. In order to improve the description of the flow in continuous HTO reactors, mixtures density measurements allowed to find a model fitting these experimental data. This model was consequently incorporated into the previous numerical simulation. The issue of mineral salts precipitation was also taken into account, by an experimental methodology allowing to acquire solubility data of model compounds, and also to collect and characterise the deposit obtained after precipitation of these compounds in an *ad hoc* continuous device. This experimental work was followed by the implementation of these precipitation and deposition phenomena in the numerical model.

KEYWORDS

Hydrothermal oxydation, numerical simulation, precipitation, CFD, supercritical water.