



**HAL**  
open science

# Etudes des phénomènes de précipitation en milieu supercritique : application aux traitements des déchets industriels

Thomas Voisin

► **To cite this version:**

Thomas Voisin. Etudes des phénomènes de précipitation en milieu supercritique : application aux traitements des déchets industriels. Matériaux. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0741 . tel-03881705

**HAL Id: tel-03881705**

**<https://theses.hal.science/tel-03881705>**

Submitted on 2 Dec 2022

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE  
DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Thomas VOISIN**

**Etude des phénomènes de précipitation en eau  
supercritique : application au traitement des déchets  
industriels**

Sous la direction de : Cyril AYMONIER et Arnaud ERRIGUIBLE

Soutenue le : 17 Novembre 2017

Jury :

M. Christophe COQUELET	Directeur de recherche, Mines Paristech	Président
M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB ( <i>directeur</i> ), Bordeaux	Examineur
M. Hervé MUHR	Directeur de recherche CNRS, LRGP, Nancy	Rapporteur
M. Jacques MERCADIER	Professeur, ENSGTI, Pau	Rapporteur
M. André KUNEGEL	Ingénieur ADEME, Angers	Examineur
M. François CANSELL	Professeur, Bordeaux INP	Examineur
M. David BALLENGHIEN	Ingénieur INNOVEOX	Invité



# Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le directeur du laboratoire, Mario MAGLIONE, pour m'avoir accueilli pendant ces 3 années de thèse au sein de l'ICMCB. Je tiens également à remercier mes deux rapporteurs, Jacques MERCADIER et Hervé MUHR, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et pour leur lecture attentive de ce manuscrit. J'aimerais ensuite remercier Christophe COQUELET, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour avoir présidé le jury de thèse. Mes sincères remerciements à François CANSSELL, pour l'aide, les conseils et le soutien à la thèse qu'il a pu apporter durant ces 3 ans, ainsi que David MATEOS pour avoir suivi avec intérêt mes travaux. Je remercie plus particulièrement David BALLENGHIEN, pour tous les échanges que l'on a pu avoir, les discussions scientifiques, l'opportunité d'effectuer des tests industriels avec son aide et pour le suivi attentif de mes travaux de thèse depuis les premiers jours. Je remercie également André KUNEGEL, pour avoir soutenu ce projet de thèse et pour le suivi régulier de l'avancée des travaux qu'il a pu avoir. Enfin, un grand merci à mes deux directeurs de thèse Arnaud ERRIGUIBLE et Cyril AYMONIER, pour m'avoir fait confiance pour ce projet de recherche, mais surtout pour avoir été d'un soutien indéfectible et d'une aide permanente tout au long de la thèse. Ces trois années passées avec eux m'auront beaucoup appris, tant au niveau scientifique qu'humain, et cela a été un plaisir de travailler ensemble.

J'aimerais ensuite remercier plus particulièrement les personnes du groupe 7 des fluides supercritiques, ou d'autres groupes, avec qui j'ai pu échanger et travailler : Fabien PALENCIA pour m'avoir aidé au développement de la mesure en ligne et pour tous ses conseils relatifs à Lyx ; Stéphane TOULIN pour les recherches bibliographiques et l'aide pour les livraisons et commandes ; Gilles PHILIPPOT pour m'avoir aidé à faire les expériences en synchrotron et pour toutes les discussions que l'on a pu avoir sur le sujet, mais également pour tous les bons moments passés ensembles ; Guillaume AUBERT pour toute l'aide technique qu'il apporte aux étudiants et sans qui les montages expérimentaux ne fonctionneraient pas aussi bien ; Samuel MARRE, Carole LECOUTRE et Yves GARRABOS pour les différentes discussions scientifiques et techniques ainsi que pour le matériel qu'ils ont pu me prêter ; Cédric SLOSTOWSKI pour son humour inégalable et nos discussions vidéoludiques ou cinématographiques ; Cyril (Jr.) QUILFEN pour ses connaissances des Vosges, du Congo et pour tous les afterwork passés ensemble ; Angela DUMAS et Marie CLAVERIE pour nous avoir ouvert l'esprit à la minéralogie et pour toute la fraîcheur qu'elles ont pu apporter au groupe ; Céline SANVOISIN et Samantha DJIBRI pour toutes l'aide et les discussions relatives au procédé Innoveox ; Mathias DA ROCHA, dit la mascotte, pour les parties de squash et de badminton animées ; Jean-Charles DESMOULIN pour les déjeuners, discussions et soirées ensembles ; Aimery AUXEMERY et Romain FAES pour ne jamais cesser de nous surprendre. Un très grand merci aux personnes du bureau E20A, passées et présentes, pour l'ambiance de travail exceptionnelle et les amitiés nées dans ces quelques m<sup>2</sup> : Tony VAUDEL pour sa coiffure impeccable et les nombreuses séances d'escalade ensemble ; Lucile HENRY pour sa rigueur, sa gaieté et son humour et enfin Baptiste GIROIRE, indéfectible voisin de bureau, pour tous les moments exceptionnels passés ensemble à discuter, travailler, déconner et toujours partager sans compter. L'ensemble de ces personnes ont participé, et participent encore, à cette

---

formidable dynamique de travail dans une atmosphère saine et collaborative, je souhaite donc aux nouveaux étudiants et arrivants (Maria DE MARCO, Fan ZHANG, Théo GAVOILLE, Cyrielle FAUVEAU, Anaïs CARIO, Luc AFINDOULI) de profiter de cette ambiance de travail unique.

J'aimerais enfin remercier : mes amis d'enfance Antoine, Dimitri, Hugo, Julien, Louis, Simon et William dont je reste toujours aussi proche malgré la distance et les années ; mes amis de CBP : Cyril, Grand cossu, Pinpin, Guigui, Arbat, Fredo et Kek pour ne jamais se sentir seul chez soi et avoir gardé le contact toutes ses années. Et pour finir, j'aimerais surtout remercier : Julie, ma moitié, pour m'avoir suivi à Bordeaux, avoir supporté ces trois années de thèse à mes côtés et pour l'amour et le réconfort qu'elle m'apporte au quotidien ; mon frère Etienne, pour me permettre de m'évader avec lui à chaque fois que l'on se voit, que ce soit à Fontainebleau ou à ski ; l'ensemble de ma famille, paternelle, maternelle, suisse, américaine et française pour le soutien inconditionnel dont elle fait preuve ; ma mère, qui m'a toujours soutenue et accompagnée dans tous mes projets ; et enfin mon père, emporté peu avant l'aboutissement de cette thèse, et sans qui je n'aurais jamais fait d'études longues...

---

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte et état de l'art sur la précipitation des sels dans l'eau supercritique</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction aux procédés OHSC . . . . .	7
1.1.1 L'eau supercritique . . . . .	7
1.1.2 Les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique (OHSC) . . . . .	9
1.2 Physico-chimie des électrolytes . . . . .	13
1.2.1 Notions de base . . . . .	13
a) Définition d'un électrolyte . . . . .	13
b) Ions en solution . . . . .	13
1.2.2 Solubilité et sursaturation . . . . .	16
a) Définitions . . . . .	16
1.3 Les équilibres Sel-Eau supercritique . . . . .	18
1.3.1 Classification des types de sels . . . . .	18
1.3.2 Mesures de solubilité et données existantes . . . . .	23
1.3.3 Solubilité et mélanges . . . . .	28
a) Les mélanges de sels . . . . .	28
b) Influence de gaz dissout(s) sur la solubilité des sels . . . . .	31
1.3.4 Modèles prédictifs de solubilité de sels . . . . .	33
a) Les équations d'interactions fluides modifiées . . . . .	33
b) L'apport du modèle de Born . . . . .	34
c) Modèles de solubilité semi-empiriques . . . . .	35
1.4 Conclusion . . . . .	37
<b>2 Etude de la solubilité des sels dans l'eau sous- et supercritique</b>	<b>39</b>

2.1	Méthodes de détection expérimentales des sels . . . . .	41
2.1.1	Méthodes spectroscopiques . . . . .	41
a)	Méthodes dosimétriques . . . . .	43
b)	Chromatographie . . . . .	43
c)	Méthodes conductimétriques et potentiométriques . . . . .	44
2.2	Dispositif de mesure de solubilité . . . . .	45
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	45
2.2.2	Etalonnage de la cellule conductimétrique . . . . .	47
2.2.3	Mesures de conductivité et de concentrations . . . . .	49
2.2.4	Méthode de mesures de la solubilité . . . . .	50
2.3	Mesure de solubilité de sels purs . . . . .	51
2.3.1	Solubilité du sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	52
a)	Données expérimentales . . . . .	52
b)	Loi semi-empirique de solubilité de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	52
2.3.2	Solubilité du chlorure de sodium $\text{NaCl}$ . . . . .	54
a)	Mesures expérimentales . . . . .	54
b)	Association d'ions dans l'eau supercritique . . . . .	57
2.3.3	Solubilité du phosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . . . . .	59
2.3.4	Solubilité de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$ . . . . .	63
2.4	Comportement des sels en présence d'oxygène . . . . .	66
2.5	Comportement des mélanges de sels . . . . .	69
2.5.1	Comportement du mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ . . . . .	69
2.5.2	Comportement des mélanges Sel- $\text{NaOH}$ . . . . .	71
a)	Système $\text{NaOH-NaCl}$ . . . . .	71
b)	Système $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	73
2.6	Validation du concept "soude fondue" . . . . .	76
2.6.1	Protocole expérimental . . . . .	76
2.6.2	Résultats . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Mécanismes de formation des sels</b>	<b>81</b>
3.1	Nucléation et croissance de particules . . . . .	83

3.1.1	Théorie classique de la nucléation (CNT) . . . . .	83
3.1.2	Croissance des particules . . . . .	85
3.1.3	Évolution des tailles de particules . . . . .	86
a)	Agrégation et agglomération . . . . .	86
b)	Brisure . . . . .	87
c)	Polymorphisme et phase métastable . . . . .	89
d)	Mûrissement . . . . .	89
3.1.4	Formation de particules en milieu supercritique . . . . .	90
3.2	Mesures synchrotron <i>in situ</i> . . . . .	90
3.2.1	Matériels et méthodes . . . . .	91
a)	Capillaire en saphir . . . . .	91
b)	Mesures de diffraction des RX aux grands angles . . . . .	91
3.2.2	Résultats . . . . .	94
a)	Sels purs . . . . .	94
b)	Mélanges de sels . . . . .	97
3.3	Observation en capillaire saphir . . . . .	101
3.3.1	Observation de la précipitation . . . . .	101
3.3.2	Observation de la soude fondue . . . . .	102
a)	Mélange Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH . . . . .	102
b)	Mélange NaCl-NaOH . . . . .	103
3.3.3	Conclusion . . . . .	103
3.4	Études des agrégats . . . . .	104
3.4.1	Montage de récupération des agrégats . . . . .	105
a)	Matériels et méthodes . . . . .	105
3.4.2	Tailles des agrégats et distribution en tailles . . . . .	106
a)	Agrégats de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	107
b)	Agrégats de NaCl . . . . .	112
c)	Déchet réel . . . . .	115
<b>4</b>	<b>Simulation numérique de la précipitation des sels en eau sous- et supercritique</b>	<b>123</b>
4.1	L'équation de bilan de population . . . . .	125



4.1.1	Méthode de résolution des moments . . . . .	126
	a) Méthode standard (SMOM) . . . . .	126
	b) Méthode de quadrature (QMOM) . . . . .	126
4.1.2	Reconstruction de la distribution des tailles . . . . .	127
4.2	Modélisation des paramètres de nucléation, croissance, agrégation et brisure . . .	128
4.2.1	Nucléation . . . . .	128
4.2.2	Croissance . . . . .	129
4.2.3	Agrégation . . . . .	129
4.2.4	Brisure . . . . .	132
4.3	Simulation de la taille finale de cristallites . . . . .	134
4.3.1	Approche simplifiée : résolution SMOM . . . . .	134
	a) Modèles et hypothèses . . . . .	134
	b) Résultats . . . . .	135
4.3.2	Approche complète : couplage CFD/PBE . . . . .	138
	a) Modèles et hypothèses . . . . .	138
	b) Résultats . . . . .	142
4.4	Simulation de l'agrégation . . . . .	144
4.4.1	Modèles et hypothèses . . . . .	144
4.4.2	Résultats . . . . .	146
	<b>Conclusion générale</b>	<b>153</b>
	<b>A Paramètres des relations de solubilité de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaCl</b>	<b>173</b>
	<b>B Cas tests de validation de la méthode QMOM</b>	<b>175</b>

# Liste des symboles

- 2SIP Pair d'ions à 2 molécules de solvant
- ADEME Agence de l'environnement et de la Maitrise de l'Energie
- AES Atomic Emission Spectroscopy
- BPR Back Pressure Regulator
- CCD Charge Coupled Device
- CFD Computational Fluid Dynamic
- CI Chromatographie Ionique
- CIP Contact Ion Pair
- CNT Classical Nucleation Theory
- CNTP Conditions Normales de Température et de Pression
- DCO Demande Chimique en Oxygène
- DLS Dynamic Light Scattering
- DRX Driffaction des Rayons X
- DTO Demande Totale en Oxygène
- ECS Electrode au Calomel Saturé
- EDS Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
- EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure
- fps frame per seconds
- FWHM Full Length at Half Maximum
- GC Gas Chromatography
- HKF Helgeson-Kirkham-Flowers
- HPLC High Pressure Liquid Chromatography
- I2M Institut de Mécanique et d'Ingénierie
- ICMCB Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICP Inductively Coupled Plasma  
IR Infrarouge  
LASER Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation  
MEB Microscopie Electronique à Balayage  
MS Mass Spectroscopy  
NIST National Institute of Standards and Technology  
OES Optical Emission Spectroscopy  
OHSC Oxydation Hydrothermale Supercritique  
OHT Oxydation Hydrothermale  
PDF Pair Distribution Function  
ppm Partie Par Million  
QMOM Quadrature Method Of Moments  
R-HKF Revisited Helgeson-Kirkham-Flowers  
RMN Résonance Magnétique Nucléaire  
SAA Sue-Adschiri-Arai  
SIP Pair d'ions à 1 molécule de solvant  
SMOM Standard Method Of Moments  
TVD Total Variation Diminishing  
UV Ultraviolet  
WAXS Wide Angle X-Ray Scattering  
 $\gamma_i$  coefficient d'activité de l'espèce i  
 $\lambda_D$  Longueur réciproque de Debye-Huckel  
 $\mu_i$  potentiel chimique de l'espèce i  
 $\beta_T$  coefficient d'expansion thermique  
 $\beta^*$  taux de collision  
 $\chi_T$  compressibilité isotherme  
 $\Delta G_i$  Energie libre de Gibbs de l'espèce i  
 $\gamma$  tension interfaciale  
 $\kappa$  paramètre de Debye-Huckel  
 $\lambda_T$  conductivité thermique  
 $\Phi$  flux de chaleur

$\beta$  terme d'agrégation

$\varphi$  énergie d'activation de l'agrégation

$\mu$  viscosité du fluide

$\varepsilon_d$  Constante diélectrique

$\Lambda$  Conductance molaire

$\lambda$  longueur d'onde

$\rho_p$  densité des particules

$\rho_w$  Densité de l'eau pure

$\sigma$  conductivité

$\omega$  paramètre de Born

$\theta$  angle de diffraction

$A_{hom}$  coefficient cinétique de nucléation homogène

$a_i$  terme de brisure

B ou  $B_0$  taux de nucléation

$B_a$  terme de naissance d'agrégation

$B_b$  terme de naissance de brisure

C Concentration

$C_i$  Concentration de l'ion i

$C_{sat}$  Concentration à saturation - Solubilité

$C_V$  capacité calorifique à volume constant

D diamètre de particule

$d_{10}$  diamètre moyen linéique de particule

$d_{21}$  diamètre moyen surfacique de particule

$d_{32}$  diamètre moyen volumique de particule

$D_{AB}$  coefficient de diffusion des particules dans l'eau

$D_a$  terme de mort d'agrégation

$D_b$  coefficient de diffusion

$D_b$  terme de mort de brisure

$D_w$  coefficient de diffusion (corrélation Wilke Chang)

$e_0$  charge élémentaire de l'électron dans le vide

F constante de Faraday

G Taux de croissance

I Force ionique

$I_c$  Intensité du courant

j ordre du moment

K Constante de cellule

$K_A$  Constante d'acidité

$K_B$  Constante de basicité

$k_b$  Constante de Boltzmann

$k_g$  Coefficient de transfert de matière

$K_s$  Produit de solubilité

$k_v$  facteur de forme volumique

L Taille caractéristique de la particule

$m_j$  moment d'ordre j

$n(L,t)$  fonction densité de population

$N_A$  Nombre d'Avogadro

$p_c$  Pression critique

$q_i$  charge coulombique de l'ion i

R Constante des gaz parfait

r rayon de particule

$r_B$  Rayon de Bjerrum

$R_e$  Résistance de la cellule conductimétrique

$R_f$  Résistance de référence

S sursaturation

T Température

t temps

$T_c$  Température critique

$U_e$  Tension aux bornes des électrodes

$U_f$  Tension de la résistance de référence

$V_m$  volume moléculaire

$W_{eff}$  efficacité de collision

$w_i$  poids de la somme d'intégration des moments

x fraction massique de sel dans l'eau

$X_{sat}$  fraction molaire à saturation

z valence atomique



# Introduction générale

L'étude et la protection de l'environnement sont progressivement devenues un sujet incontournable de la recherche au cours des dernières décennies. Parmi les nombreuses problématiques environnementales, celles du traitement et du recyclage des déchets, industriels comme ménagers, représentent un enjeu majeur du XXI<sup>e</sup> siècle, tant au niveau du développement de procédés industriels, que de la recherche de méthodes innovantes et efficaces. Parmi les nouvelles technologies de recyclage et de traitement de déchets, celles utilisant les milieux fluides supercritiques proposent des alternatives intéressantes. Utilisant des fluides simples (eau, CO<sub>2</sub>, éthanol...) à haute pression et haute température, les procédés supercritiques sont généralement considérés comme propres, ne produisant pas de déchets toxiques, et présentent des rendements et des temps de traitement inégalés. Que ce soit pour le recyclage de matériaux solides (composites carbone, panneaux solaires, cartes électroniques...), l'extraction de composés naturels (extractions au CO<sub>2</sub> supercritique), la synthèse de matériaux avancés (nanoparticules, céramiques, ...) ou bien la destruction de déchets toxiques, l'utilisation des fluides supercritiques et leurs applications se développent de manière significative depuis maintenant une vingtaine d'années. Parmi les applications de destruction de déchets toxiques se trouvent notamment les procédés d'Oxydation Hydrothermale SuperCritique (procédés OHSC) ou bien les procédés d'Oxydation HydroThermale (procédé OHT) lorsque le réacteur comporte une partie souscritique. Utilisant l'eau dans son domaine supercritique, c'est-à-dire à des températures supérieures à 374°C et une pression supérieure à 22,1 MPa, ces procédés couplent les propriétés spécifiques de l'eau supercritique (haute température, forte diffusivité, faible tension de surface, apolarité...) avec l'injection d'un oxydant (O<sub>2</sub>, Air...), afin de dégrader par oxydation les déchets ou produits concernés. Destinés aux déchets liquides modérément chargés en espèces organiques, ce type de procédé vise à traiter les produits non traitables par les stations d'épuration, et dont l'incinération n'est pas favorable. Les procédés OHSC présentent en revanche des efficacités de dégradation de la matière toxique de 99.99 %, et rejettent principalement de l'eau et des gaz inertes (CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>). De plus, les temps de résidence nécessaires à la dégradation totale des déchets sont de l'ordre de la seconde, tandis que l'exothermicité des réactions d'oxydation impliquées permet de réutiliser cette énergie dans le procédé afin d'abaisser son coût énergétique. Cependant, deux limitations majeures des procédés OHSC sont généralement pointées du doigt. La première limitation concerne les problèmes de corrosion des réacteurs utilisés, avec certains déchets contenant notamment des espèces chlorées ou plus généralement des halogènes. Ces espèces entraînent une dégradation progressive des alliages utilisés dans les pièces du procédé exposées aux hautes pressions et fortes températures. C'est pourquoi les procédés sont généralement fabriqués à partir de superalliages base Nickel tels que l'Inconel ou l'Hastelloy, qui



présentent une résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique. La seconde limitation est liée à la faible solubilité des composés inorganiques dans l'eau supercritique. En effet, au passage dans le domaine supercritique, la polarité de l'eau s'effondre, permettant de dissoudre les espèces organiques, qui sont alors plus facilement oxydées et détruites. Cependant, toutes les espèces inorganiques très solubles dans l'eau, voient leur solubilité chuter fortement dans l'eau supercritique, et précipitent abondamment sous forme solide. Ces précipitations engendrent des dépôts sur les parois des réacteurs, générant des surpressions qui entraînent rapidement l'arrêt complet du procédé. Les composés inorganiques concernés sont variés, allant des espèces métalliques, aux sels alcalins communément présents dans l'eau. Cependant, les comportements entre espèces métalliques et sels diffèrent légèrement, c'est pourquoi cette étude se limitera à l'étude de la précipitation des sels. Ce problème de précipitation des espèces inorganiques en conditions supercritiques est très connu, depuis le début des travaux de recherche et développement des procédés OHSC, il y a une trentaine d'années. Depuis, plusieurs innovations ont été proposées afin de contourner ou limiter le problème, principalement par le développement de nouvelles technologies et "designs" de réacteurs, souvent composés d'une partie en conditions supercritiques pour l'oxydation du déchet, et d'une partie en conditions souscritiques afin de dissoudre les espèces inorganiques précipitées (détaillé en 1.1). Pourtant, malgré les nombreuses recherches sur le sujet, il n'existe à ce jour aucune solution universelle au problème de précipitation des inorganiques en conditions hydrothermales supercritiques.

Dans ce contexte, cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre l'entreprise INNOVEOX, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). La société INNOVEOX a développé un procédé OHT utilisant le principe de la multi-injection d'oxydant pour la destruction de déchets aqueux industriels, l'objectif de la thèse est de proposer une nouvelle approche, pour s'affranchir du problème de précipitation des sels en eau supercritique : l'étude et la compréhension du phénomène de précipitation des sels. Le principe consiste à coupler l'aspect expérimental, en utilisant de nouveaux outils d'analyses *in situ*, avec la modélisation numérique, visant à simuler le phénomène de précipitation des sels en eau supercritique. L'intérêt de cette démarche est de mieux comprendre le phénomène, pour ensuite mieux le contrôler, et ainsi en limiter les effets au niveau du procédé OHSC, tout en permettant d'élargir la gamme de déchets admissibles pour cette technologie. La thèse s'articule autour de quatre parties.

Le premier chapitre concerne naturellement l'état de l'art sur le sujet. Après une rapide introduction sur les fluides supercritiques et leurs propriétés, puis sur les procédés OHSC et leurs développements au cours des décennies précédentes, les connaissances disponibles sur les équilibres sel-eau supercritique sont présentées en seconde partie de chapitre. Bien que le problème de précipitation des sels ne soit pas nouveau, il existe paradoxalement peu de données thermodynamiques sur le phénomène. Les aspects de recherche théoriques, comme expérimentaux, sont donc abordés tout au long du chapitre, afin de bien identifier les points clés du sujet, notamment celui de la solubilité.

L'étude de la solubilité des sels et mélanges de sels fait l'objet du second chapitre. Étude majoritairement expérimentale, elle concerne à la fois l'élaboration d'un système de mesure de la solubilité des sels en conditions hydrothermales proches du point critique et supercritiques,

et la détermination de lois empiriques de solubilité des sels étudiés, afin de disposer de données pour la modélisation. L'importance de la connaissance de la solubilité vient du fait que celle-ci est directement liée au paramètre de sursaturation, force motrice du phénomène de précipitation des sels sous forme solide, donc fondamentale pour permettre une simulation réaliste.

Le troisième chapitre quant à lui, se consacre à l'étude du mécanisme de précipitation lui-même, c'est-à-dire l'ensemble des étapes de nucléation, croissance et agrégation des sels. Pour mener à bien cette étude, différents montages expérimentaux de visualisation directe et d'analyse synchrotron *in situ* de la formation des cristaux de sels en conditions supercritiques sont utilisés, afin d'obtenir les données cinétiques de précipitation et les tailles de cristaux formés. Ces données sont nécessaires pour la modélisation finale. Un dernier montage expérimental est spécialement réalisé pour permettre l'étude de l'agrégation des sels en eau supercritique, et ainsi obtenir les tailles et morphologies des agrégats.

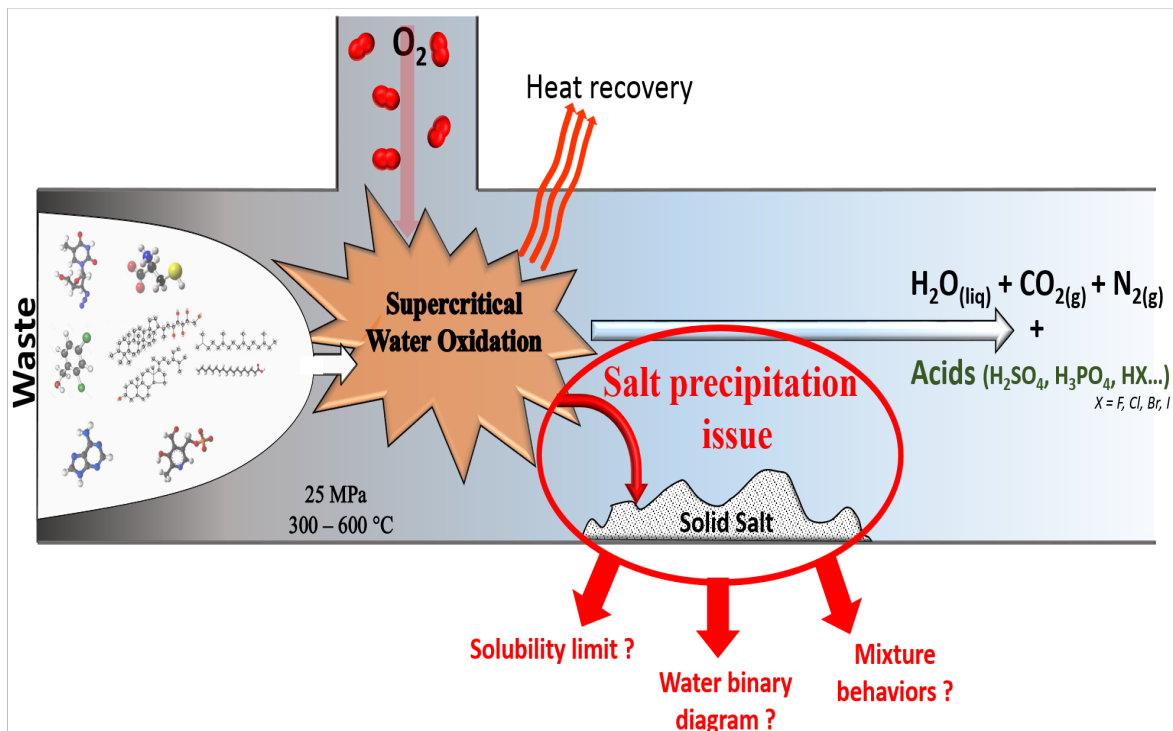
Enfin, l'ensemble des données expérimentales obtenues dans les deux chapitres précédents est utilisé afin de déterminer les paramètres manquants, nécessaires pour permettre la modélisation numérique de la précipitation en conditions hydrothermales supercritiques. Les modélisations sont réalisées étape par étape, couplant au fur et à mesure nucléation, croissance, hydrodynamique et agrégation, à l'aide de méthodes de résolutions numériques et d'un logiciel de mécanique des fluides numériques (CFD) développé à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M). Le but de ces simulations est à la fois de reproduire les résultats obtenus expérimentalement, mais également d'apporter de nouveaux éléments de compréhension et, d'un point de vue plus appliqué, de permettre de prévoir et d'anticiper la précipitation dans les procédés OHSC.

A partir d'un système chimique simple (du sel dans l'eau), ce sujet de thèse a permis d'aborder un grand nombre de domaines allant de la thermodynamique des électrolytes en solution, aux mécanismes de formations de nanocristaux, le tout dans un environnement aqueux aux propriétés souvent éloignées des fluides habituels.



# Chapitre 1

## Contexte et état de l'art sur la précipitation des sels dans l'eau supercritique



---

<b>1.1</b>	<b>Introduction aux procédés OHSC</b>	<b>7</b>
1.1.1	L'eau supercritique	7
1.1.2	Les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique (OHSC)	9
<b>1.2</b>	<b>Physico-chimie des électrolytes</b>	<b>13</b>
1.2.1	Notions de base	13
a)	Définition d'un électrolyte	13
b)	Ions en solution	13
1.2.2	Solubilité et sursaturation	16
a)	Définitions	16
<b>1.3</b>	<b>Les équilibres Sel-Eau supercritique</b>	<b>18</b>
1.3.1	Classification des types de sels	18
1.3.2	Mesures de solubilité et données existantes	23
1.3.3	Solubilité et mélanges	28
a)	Les mélanges de sels	28
b)	Influence de gaz dissout(s) sur la solubilité des sels	31
1.3.4	Modèles prédictifs de solubilité de sels	33
a)	Les équations d'interactions fluides modifiées	33
b)	L'apport du modèle de Born	34
c)	Modèles de solubilité semi-empiriques	35
<b>1.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>37</b>

## Introduction

Ce chapitre se consacre à la description des propriétés de l'eau supercritique, de ses différentes applications et utilisations, avec un développement approfondi pour le cas des procédés d'oxydation hydrothermale supercritique. Cette première approche permet d'introduire la problématique de ce sujet de thèse et ses enjeux. En seconde partie sont introduites les bases théoriques de la physico-chimie des ions en solution et de la notion de sursaturation, pour ensuite s'intéresser à l'état de l'art et aux données existantes concernant les sels dans l'eau supercritique.

## 1.1 Introduction aux procédés d'Oxydation Hydrothermale Supercritique (OHSC)

### 1.1.1 L'eau supercritique

Un fluide supercritique se définit comme un fluide utilisé à une pression et une température situées au-delà de sa température critique ( $T_c$ ) et de sa pression critique ( $p_c$ ). Au-delà du point critique d'un fluide, il n'y a plus de différenciation entre liquide et gaz, et une seule et même phase homogène est présente (c.f. Figure 1.1). Les fluides supercritiques, souvent utilisés

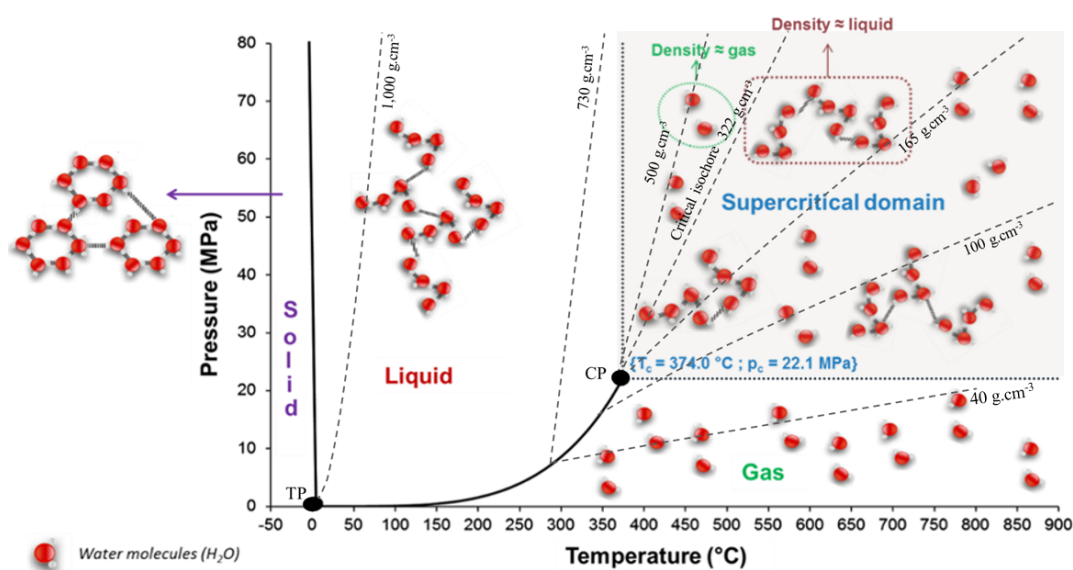


FIGURE 1.1 : Diagramme pression-température de l'eau. TP correspondant au point triple et CP au point critique. Les lignes en pointillés indiquent les isochores. (adaptée à partir de [1])

comme solvants, possèdent des propriétés mixtes entre un liquide et un gaz. L'intérêt premier des milieux fluides supercritiques est ainsi de bénéficier d'un milieu combinant les propriétés de réactivité et de diffusivité des gaz, tout en ayant une densité proche de celle d'un liquide, ce qui permet de travailler à plus haute concentration, et donc de diminuer les temps de réaction. Théoriquement, tout fluide peut être utilisé dans des conditions supercritiques, cependant certains sont plus souvent employés (c.f. Tableau 1.1). Citons notamment le cas du CO<sub>2</sub>, et de l'eau qui sont le plus régulièrement utilisés pour diverses applications. Le CO<sub>2</sub> supercritique, de par sa mise en œuvre simple du fait d'une faible pression et température critique, est très

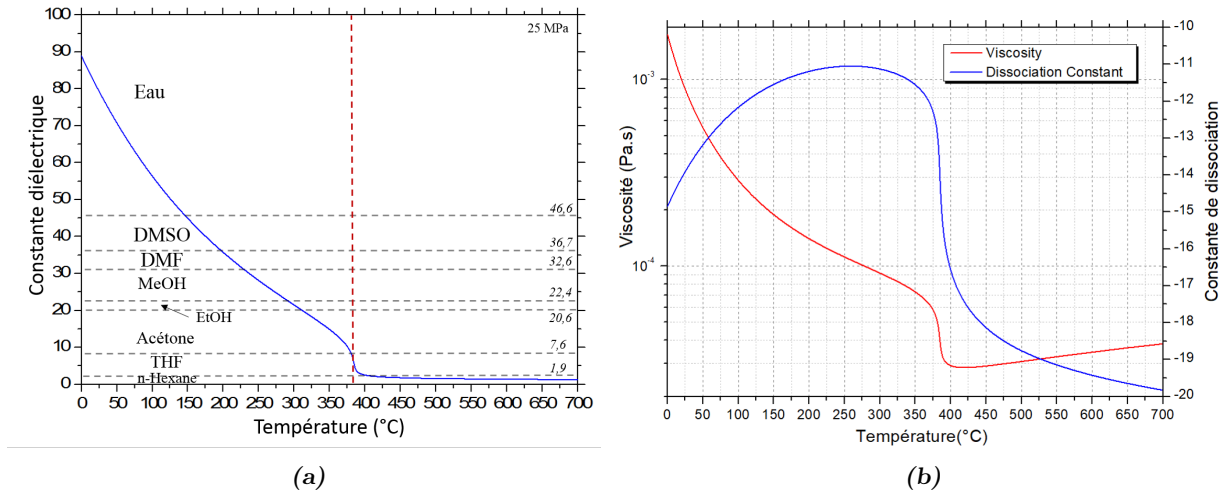


FIGURE 1.2 : Évolution de plusieurs propriétés de l'eau avec la température à 25 MPa et le passage en supercritique. (a) Evolution de la constante diélectrique (d'après [2]). (b) Evolution de la viscosité et de la constante de dissociation de l'eau d'après les valeurs du NIST.

employé comme solvant pour l'extraction en industrie.

L'eau possède des température et pression critiques élevées, et ses propriétés de solvation et de dissociation varient fortement en fonction des conditions d'utilisation, suivant que l'on soit en conditions souscritiques ou supercritiques. En effet, l'eau à température ambiante est très polaire, ce qui se traduit par une importante constante diélectrique  $\epsilon$ , qui varie fortement avec la température. Cette forte polarité fait de l'eau un solvant très dissociant pour les espèces inorganiques, qui vont alors être stabilisées préférentiellement sous forme d'ions. Or, cette propension de l'eau à dissocier les espèces inorganiques va radicalement changer en fonction des conditions de température et de pression. La variation de la valeur de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température permet notamment d'obtenir un pouvoir de solvation équivalent à d'autres solvants usuels (c.f. Figure 1.2 (a)).

Tableau 1.1 : Coordonnées critiques des fluides les plus utilisés, d'après les références du NIST.

Fluide	Eau	Ethanol	CO <sub>2</sub>	Acétone	Ammoniac	Hexane	Toluène	Cyclohexane	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
T <sub>c</sub> (°C)	373,95	241,56	30,98	234,95	132,25	234,67	318,6	280,45	-146,97	-118,57
P <sub>c</sub> (MPa)	22,06	6,27	7,38	4,7	11,33	3,03	4,13	4,08	3,4	5,04
$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )	322	273	468	273	225	233	292	271	313	436

Ces importantes variations des propriétés de l'eau vont ainsi amener, pour différentes gammes de température, des applications différentes. En effet, la diminution drastique de la constante diélectrique de l'eau, jusqu'à une valeur équivalente à celle de l'hexane lors du passage en supercritique, va ainsi permettre à l'eau supercritique de solubiliser les espèces organiques et non polaires. Ces caractéristiques inhabituelles sont notamment à l'origine des procédés de traitement de déchets par oxydation hydrothermale supercritique (c.f. 1.1.2), mais également du problème de précipitation des sels et des composés inorganiques. Une autre propriété intéressante est celle due aux changements de la constante de dissociation de l'eau avec la température (c.f. Figure 1.2 (b)). Avant de diminuer drastiquement en conditions supercritiques, la constante

de dissociation augmente lorsque la température se situe vers 250 °C. Cette augmentation apporte notamment tout son intérêt à l'utilisation de l'eau souscritique pour des applications nécessitant la présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{HO}^-$  [3]. Ces applications concernent notamment le recyclage de déchets solides ou composites, majoritairement inorganiques, afin de pouvoir séparer certains composants intimement liés (fibre/matrice, substrat/dépôt...).

Cependant, l'application principale qui nous intéresse dans ce chapitre est celle de l'oxydation hydrothermale supercritique, traitée dans la section suivante.

### 1.1.2 Les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique (OHSC)

Les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique (ou procédés OHSC) sont des procédés de recyclage et de traitement de déchets, dont le principe de fonctionnement a commencé à voir le jour il y a une trentaine d'années. Le principe de fonctionnement des procédés OHSC repose sur l'injection d'un déchet à traiter, généralement une charge organique dans l'eau, dans un système à haute pression et haute température. A cela est alors ajouté un oxydant ( $\text{O}_2$ , air ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) afin d'engendrer une réaction d'oxydation des espèces la plus complète possible, et ainsi éviter la formation de composés intermédiaires toxiques (c.f. Figure 1.3 (b)). Les conditions de traitement sont situées au-delà du point critique de l'eau (374 °C, 22,1 MPa) afin d'assurer une bonne homogénéité du mélange de l'ensemble des espèces, de diminuer les temps de réaction et d'augmenter les taux de conversion. Les conditions d'utilisation les plus couramment utilisées se situent généralement entre 400 et 600 °C pour une pression de 25 MPa.

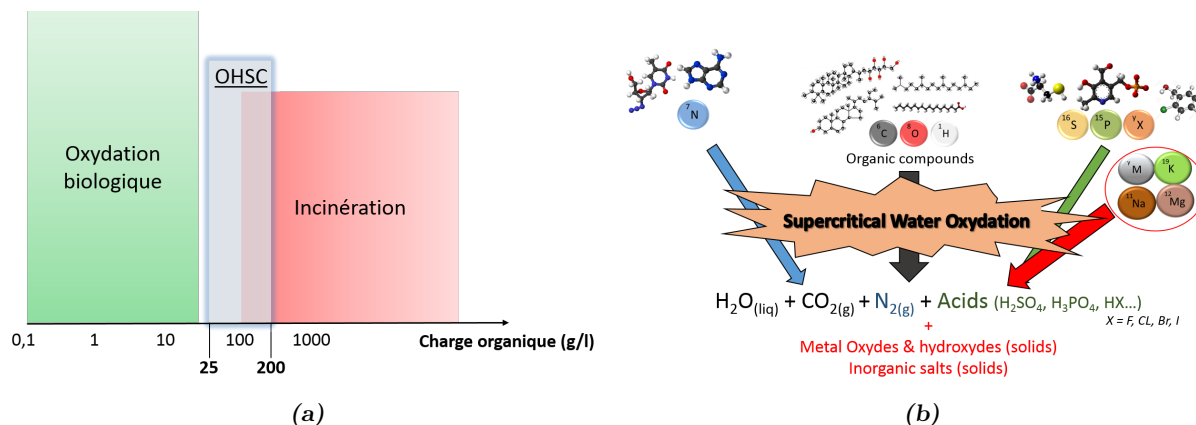


FIGURE 1.3 : (a) Représentation des différentes gammes de DCO de déchets et leur catégorie de recyclage. (b) Principe des procédés OHSC.

L'intérêt de ces procédés réside dans les changements des propriétés de solvation de l'eau supercritique. L'eau dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) est connue pour sa très faible capacité de solvation des espèces organiques (huiles, alcanes...), or cette propriété change radicalement avec le passage du point critique où l'eau devient alors un très bon solvant des molécules organiques et de la plupart des gaz, en particulier de l'oxygène. L'eau supercritique devient un milieu idéal pour la mise en oeuvre de réactions d'oxydation favorisant ainsi des cinétiques très rapides. De plus, les réactions d'oxydation étant exothermiques, une partie de l'énergie de réaction peut également être utilisée pour le procédé et ainsi le rendre autotherme lors de son fonctionnement, avec une possibilité de récupération de cette



énergie.

Il est donc important de traiter des déchets adaptés aux procédés OHSC afin de garantir une bonne exothermie d'oxydation. Le plus souvent, les déchets chimiques aqueux sont caractérisés par leur demande chimique en oxygène (DCO) ou leur demande totale en oxygène (DTO). Cette valeur correspond à la quantité d'oxygène nécessaire afin d'oxyder la totalité des espèces carbonées présentes (DCO) ou bien la totalité des espèces présentes (DTO) en solution. Afin de garder un bon contrôle du procédé, il est préférable de limiter la quantité d'espèces organiques ( $<200 \text{ g.L}^{-1}$ ). Au-delà, il est alors plus intéressant de traiter ces déchets à l'aide des procédés d'incinération classiques. De la même manière, une trop faible teneur en espèces organiques ( $<25 \text{ g.L}^{-1}$ ) serait inefficace et plutôt adaptée au traitement biologique des stations d'épuration. Cela laisse néanmoins une large fenêtre de déchets traitables par les procédés OHSC (c.f. Figure 1.3 (a)).

Un autre intérêt de l'OHSC par rapport aux procédés d'incinération réside dans le fait que, là où l'incinération produit des gaz nocifs ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,...) et des suies qui doivent ensuite être filtrés et traités, l'OHSC ne produit que des gaz inertes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) et des liquides facilement traitables (acides, bases...). En effet, les taux de dégradation de la matière organique atteignent souvent 99,99 % avec des temps de résidence de l'ordre de la minute [4, 5, 6]. En revanche, une des limitations majeures des procédés OHSC provient de la présence de composés inorganiques dans les déchets (alcalins, métaux...). Ces derniers étant généralement très solubles dans l'eau dans les CNTP, le changement radical des propriétés de l'eau supercritique engendre des réactions de précipitation sous forme de sels solides qui viennent alors se déposer sur les parois des réacteurs et finissent par obstruer le procédé.

La seconde limitation des procédés OHSC concerne la corrosion[7, 8]. En effet, la présence d'espèces corrosives telles que les ions, les acides ou certains hétéroatomes, rendent le milieu extrêmement agressif pour les alliages utilisés pour la construction des réacteurs. Pour palier ce problème, il est nécessaire de recourir à l'utilisation d'alliages résistants à la corrosion, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et de tenue en température. Ces alliages sont généralement des alliages à base Nickel (Hastelloy-C, Inconel 625...), fortement chargés en éléments chrome et nickel [9, 8, 7]. D'autres techniques de protection à la corrosion peuvent également utiliser des chemisages en oxyde de titane sur des aciers inoxydables, afin de découpler les effets de corrosion et de tenue mécanique à la pression. Au cours des trente dernières années, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de solutionner ces deux principales limitations, et se sont concentrées sur le « design » et l'ingénierie de fonctionnement des réacteurs OHSC. Plusieurs travaux de synthèse des recherches sur le sujet, ainsi que sur les problèmes d'obstruction du fait de la précipitation des sels, ont été publiés [10, 11, 12, 13, 14, 15].

Le premier type de réacteur développé pour éviter le problème de l'obstruction par la précipitation des sels est le réacteur MODAR (voir Fig. 1.4 (a)). Aussi appelé réacteur à flux inverse ("reverse flow reactor"), son fonctionnement est décrit dans de nombreux travaux et brevets [16, 17, 18, 19, 13]. Son principe est de posséder deux zones de fonctionnement aux propriétés différentes. La partie supérieure du réacteur est portée en conditions supercritiques, afin de permettre les réactions de dégradation des déchets, tandis que la partie inférieure est main-

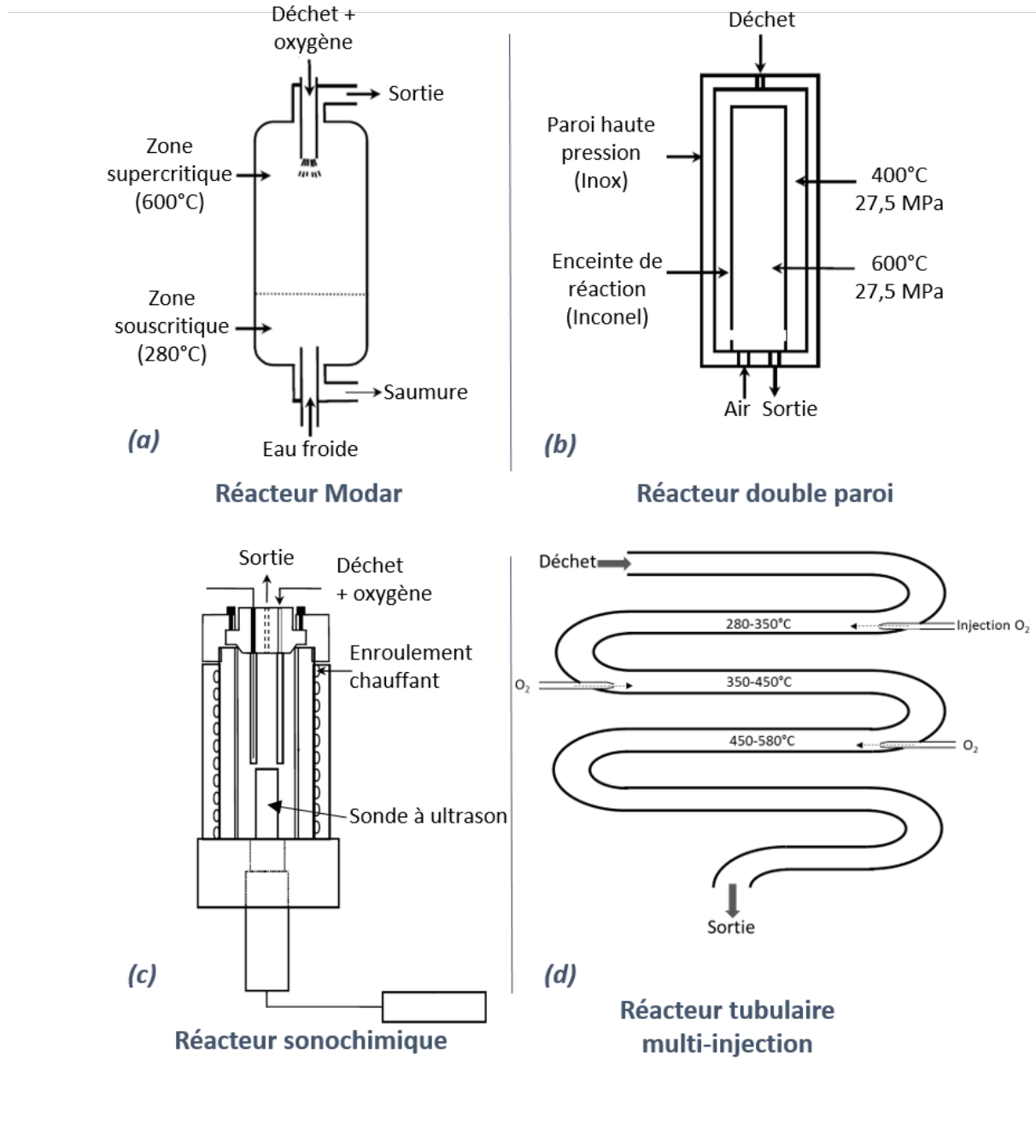


FIGURE 1.4 : Schémas de différents réacteurs OHSC.

tenue à plus basse température en conditions souscritiques afin que les sels précipités dans la partie haute tombent par gravité dans la partie basse, où ils peuvent alors se resolubiliser. La saumure concentrée de la partie inférieure peut ensuite être purgée régulièrement.

Un autre type de réacteur, développé sur un principe un peu similaire à celui du réacteur MODAR, est le réacteur à parois froides ou réacteur double paroi (voir Fig. 1.4 (b)). Pensé afin de limiter les phénomènes de corrosion sur les parois, le réacteur à double paroi se compose d'une enceinte intérieure, généralement en alliage base nickel ou matériaux céramiques, dans laquelle se déroulent les réactions de dégradation supercritiques, tandis que l'enceinte externe est maintenue à température plus basse pour limiter la corrosion et la précipitation. Des exemples de ce type de réacteurs sont notamment le réacteur à paroi froide [20, 21] ou encore le réacteur à paroi transpirante [22, 23, 24]. De nouvelles idées de réacteurs ont également vu le jour, tels que ceux utilisant la force centrifuge pour pouvoir séparer les phases solides de la phase fluide supercritique, en utilisant la différence de densité entre ces deux phases. Le plus souvent appelés réacteurs vortex, ou cyclone, ils nécessitent néanmoins de travailler à fort débit pour permettre une séparation efficace [25, 26, 27]. On peut citer parmi eux le réacteur centrifuge ou bien l'hydrocyclone. En revanche, ces projets restent à ce jour à l'état de prototype. Il semble également pertinent de citer le réacteur sonochimique, dont le principe consiste à ajouter une sonde à ultrasons afin d'activer les réactions d'oxydation à plus basse température, et ainsi limiter les problèmes de corrosion et de précipitation des espèces inorganiques (c.f. Fig 1.4 (c)) [28]. Du point de vue industriel, le procédé le plus utilisé et développé pour les applications d'oxydation hydrothermale supercritique est aujourd'hui celui du réacteur multi-injection (c.f. Fig 1.4 (d)), notamment employé par la société INNOVEOX [29, 30, 31, 32]. Celui-ci consiste à contrôler l'exothermicité des réactions d'oxydation en maîtrisant la quantité d'oxygène, injectée en continu à trois niveaux différents du procédé. En revanche, ce type de réacteur OHSC ne vise pas à solutionner ou limiter la précipitation des sels.

De nombreuses synthèses de l'état de l'art en la matière ont été réalisées, que ce soit concernant l'efficacité du procédé en termes de conditions d'utilisation et du type de produit à traiter [6, 33, 34], par rapport aux problèmes de précipitation des sels et de corrosion [35, 36, 37, 15] mais également sur les progrès d'industrialisation de la technologie [14]. A ce jour aucune solution universelle n'est en mesure d'apporter une réponse à l'obstruction du procédé OHSC par les sels. Malgré cela, la technologie d'oxydation hydrothermale supercritique reste une excellente alternative au traitement des déchets aqueux industriels de DCO moyennes (entre 25 et 200 g/L), avec des efficacités et temps de traitement inégalables, ainsi qu'un rendement énergétique intéressant du fait de l'exothermicité des réactions d'oxydation. Son utilisation est en revanche limitée à des déchets aqueux avec des concentrations en sels généralement inférieures à 10 g/L.

La recherche concernant le comportement des sels en conditions supercritiques connaît un second souffle grâce aux récentes applications en termes de recyclage des matériaux ou de valorisation de la biomasse [38, 39, 40]. La partie suivante va permettre d'introduire quelques bases des interactions entrant en jeu entre les sels et l'eau, afin de mieux comprendre les changements qu'impliquent le passage en conditions supercritiques sur ces interactions entre les sels et l'eau.

## 1.2 Physico-chimie des électrolytes

La physico-chimie des électrolytes est un domaine très vaste et concerne généralement l'étude des ions en solution (aqueuse ou non). Les applications sont nombreuses, comme par exemple l'électrochimie (batteries, électrolyses, électrophorèse...), mais aussi les colloïdes ou plus récemment les liquides ioniques et sels fondus. Au-delà des applications directes, la nature même des interactions entre ions en solution et molécules du solvant considéré a fait l'objet de très nombreuses recherches qui ont donné naissance à de nombreuses théories. Cependant, de nombreux phénomènes entre ions et molécules de solvant restent à ce jour encore mal compris.

### 1.2.1 Notions de base

#### *a) Définition d'un électrolyte*

Le mot électrolyte, du latin *lytô*s signifiant "capable d'être séparé ou éloigné", désigne un composé qui, une fois dissout dans un solvant (liquide ou solide) permet le passage du courant. L'électrolyte est composé d'anions et de cations, qui se dissocient dans le solvant pour évoluer sous forme d'ions. Parmi les électrolytes courants, on peut citer les sels (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...), acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...), bases (NaOH, KOH,...) et, moins couramment, certains composés biologiques (ADN, peptides...) et polymères synthétiques regroupés sous le terme de polyélectrolytes (ces derniers possèdent des groupes fonctionnels chargés, mais leur taille importante les différencie des ions classiques). Historiquement, c'est Svante Arrhenius qui, dans son essai de 1884, a expliqué pour la première fois l'effet de dissociation des solides cristallins en couples de particules chargées, ce qui lui vaudra le prix Nobel de chimie en 1903. C'est Michael Faraday qui par la suite leur donnera le nom "d'ions".

Il est courant de caractériser un sel par rapport aux valeurs absolues des charges portées par ses ions dissociés. Un sel comme NaCl, conduisant aux ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> en solution, fera ainsi parti des sels 1 : 1, tandis que le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conduisant aux ions Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fera parti des sels 1 : 2.

#### *b) Ions en solution*

La description des interactions mises en jeu lors de la dissolution d'un électrolyte dans un solvant et de la solvatation des ions par les molécules du solvant nécessite une connaissance approfondie des molécules et des ions considérés. Ici, nous limiterons la description aux sels dans l'eau. Les sels sont généralement composés de cations appartenant aux alcalins et alcalino-terreux, et d'anions, souvent des halogènes ou des oxydes. Il existe également des sels métalliques (dont les cations sont des métaux), qui ne seront pas abordés dans ce travail de thèse.

La principale particularité d'un sel cristallin, comme NaCl, par rapport aux autres cristaux, réside dans le caractère majoritairement électrostatique de ses interactions de cohésion. Là où la plupart des autres cristaux forment des liaisons covalentes avec mise en commun d'électrons, c'est l'attraction électrostatique réciproque entre les ions chargés qui va permettre l'existence de la structure ordonnée du sel. C'est donc la polarité du solvant considéré qui va permettre de dissocier suffisamment les ions les uns des autres et ainsi s'opposer à cette force électrostatique qui tend à rapprocher les ions entre eux. Une des particularités des molécules d'eau, au-delà du

fait qu'elles possèdent un moment dipolaire important, est leur propension à former de nombreuses liaisons hydrogènes entre elles, et ainsi renforcer son efficacité de dissociation. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, une molécule d'eau est en interaction avec 4 ou 5 autres molécules d'eau via des liaisons hydrogènes [41]. Ces liaisons hydrogènes sont particulièrement sensibles aux effets thermiques. De plus, l'existence du moment dipolaire de la molécule d'eau permet d'approximer cette dernière sous la forme d'un dipôle simple (c.f. Fig 1.5 (a)). Cette représentation permet de mieux appréhender les interactions électrostatiques entre molécules d'eau et ions en solution, notamment pour des questions de sphères de solvation. Plusieurs travaux, expérimentaux comme théoriques, ont été réalisés afin de déterminer le nombre moyen de molécules d'eau encadrant un ion donné (le nombre d'hydratation). Généralement compris entre 2 et 8, ce nombre d'hydratation ne considère que les molécules les plus proches de l'ion (c.f. Fig 1.5 (b)).

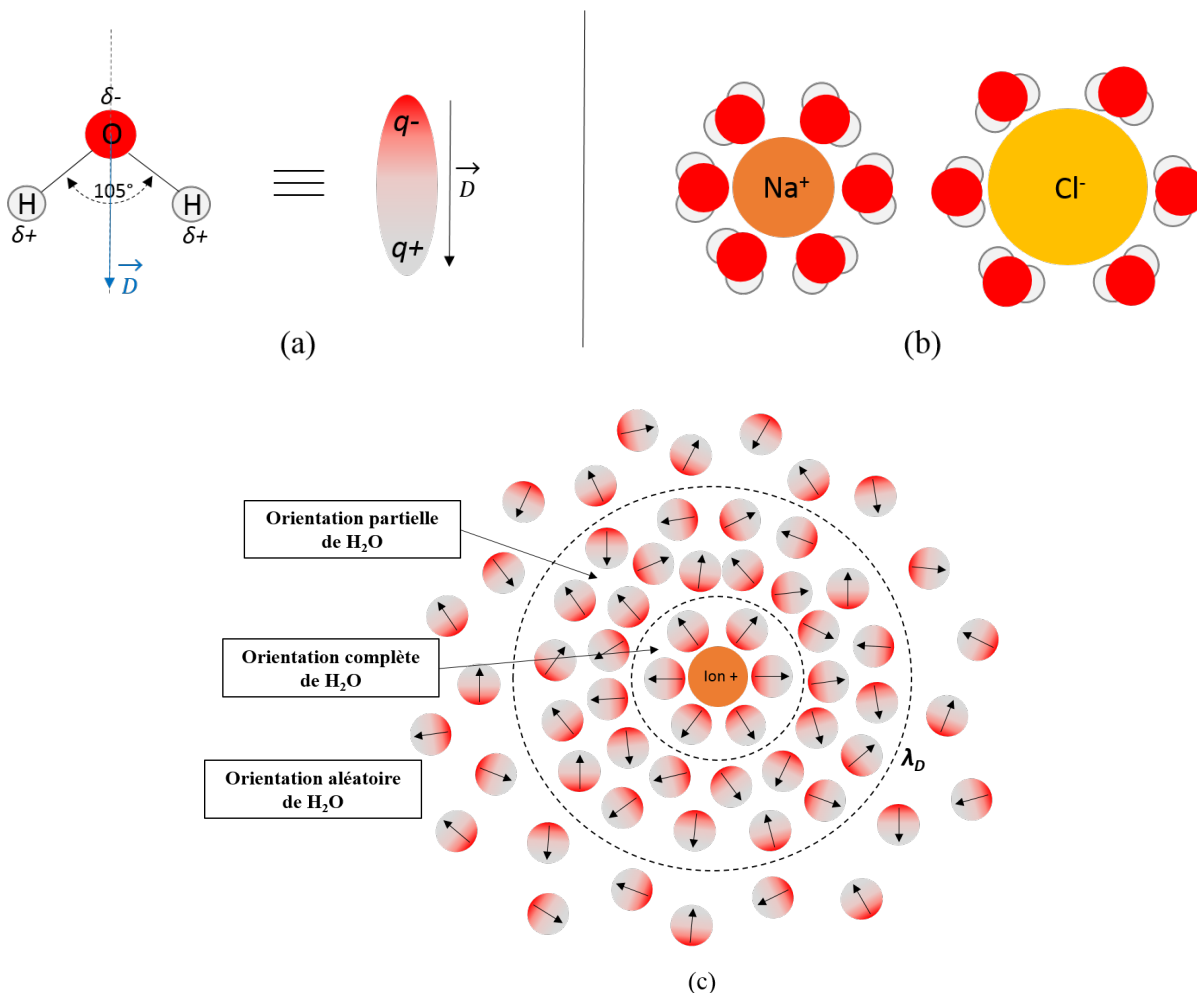


FIGURE 1.5 : (a) Illustration de l'approximation d'une molécule d'eau à un dipôle. (b) Représentation usuelle de la solvation d'un cation et anion par les molécules d'eau. (c) Illustration du champ d'influence d'un ion sur les molécules d'eau et de la représentation physique de la longueur réciproque de Debye (adapté de [41]).

La réalité est cependant bien plus complexe que cela. Si l'on considère le pouvoir dissociant global du solvant, le paramètre le plus représentatif concernant les électrolytes est la constante

diélectrique  $\epsilon_d$ . Cette dernière permet, d'une certaine manière, de quantifier la polarité du solvant, et donc l'influence qu'il va pouvoir exercer sur une particule chargée. Mais cette influence étant réciproque, le champ électrique généré par l'ion va modifier, localement, l'agencement et l'orientation des molécules d'eau. Plus on s'éloigne de l'ion, moins les molécules d'eau subissent l'influence de l'ion (c.f. Fig 1.5 (c)). La distance moyenne d'influence de l'ion sur le solvant dans lequel il est plongé est ainsi exprimée par la longueur réciproque de Debye. La théorie développée par Debye-Huckel considère un ion comme une sphère rigide (de rayon fixe) chargée, plongée dans un solvant possédant une densité de charge. Le champ électrique généré par l'ion va de ce fait perturber la répartition des charges et donc la densité de charge du solvant au voisinage proche de l'ion. En compensation, les molécules de solvant forment un nuage chargé, de charge globale opposée à l'ion, et réparti autour de ce dernier. En terme d'interactions, cela revient à considérer qu'une particule de charge opposée à l'ion se forme à une certaine distance  $\lambda_D$  de l'ion. Cette distance correspond à la longueur réciproque de Debye et s'exprime selon la formule :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_d k_b T}{4\pi \sum_i q_i^2 C_i}} \quad (1.1)$$

avec  $\epsilon_d$  la constante diélectrique du solvant,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q_i$  et  $C_i$  étant respectivement la charge (en coulomb) et la concentration de l'ion  $i$ . L'intérêt de cette théorie tient au fait qu'elle parvient à prendre en compte les interactions électrostatiques solvant-électrolyte dans leur globalité, en incluant la température, la polarité (via la constante diélectrique) et la densité de charge ionique. Cette somme du carré de la charge de l'ion, pondérée par sa concentration qui représente la densité de charge ionique, est plus couramment appelée force ionique  $I$  et exprimée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 C_i \quad (1.2)$$

Selon la théorie de Debye-Huckel, si l'on augmente la concentration en ions, la distance  $\lambda_D$  diminue, signifiant qu'il y a alors une contraction du nuage électronique autour de l'ion. Or le modèle suppose que le rayon de l'ion est négligeable devant celle du nuage. C'est pourquoi l'ensemble du modèle est uniquement valide pour les faibles concentrations en ions ( $C < 0.01$  mol/L). Ce modèle est donc le point de départ pour de très nombreux modèles développés par la suite afin d'en corriger certains défauts, notamment en incluant des coefficients d'activité d'espèce ou bien en prenant en compte les différentes sphères d'hydratation des ions [41]. De la même manière, tout une thermodynamique de la dissolution et solvation des sels dans l'eau a été créée, afin d'évaluer les enthalpies de solvation, hydratation, etc.

Une autre grandeur intéressante concernant les particules chargées en solution aqueuse est celle décrite par le chimiste Danois Niels Bjerrum, qui exprime la longueur minimale nécessaire pour que l'énergie électrostatique d'attraction entre deux particules de charge opposée soit égale à l'énergie thermique d'agitation :

$$r_B = \frac{q_{cation} \cdot q_{anion}}{4\pi \epsilon_d k_b T} \quad (1.3)$$

On pourrait penser en voyant l'expression de cette longueur, qu'elle diminue lorsque la température augmente, mais en réalité, du fait de la diminution de la constante diélectrique avec la température, la longueur de Bjerrum, pour deux ions dans l'eau, augmente avec la température. Ce qui signifie que plus la température augmente, plus il va être difficile pour le solvant de séparer les deux ions l'un de l'autre. Il est important de noter ici, qu'à aucun moment n'ont été pris en compte les changements de valeurs de la constante diélectrique de l'eau en raison de la présence de sel. En se limitant aux basses concentrations, comme c'est généralement le cas, le sel exerce relativement peu d'influence sur la constante diélectrique de l'eau qui peut alors être considérée comme inchangée. Mais dans le cas de solutions concentrées en sel, certains travaux montrent que des changements non négligeables de constante diélectrique s'opèrent [42]. Ces variations restent cependant très difficiles à évaluer ou mesurer.

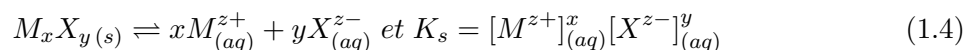
Les descriptions théoriques des ions en solution aqueuse et des interactions mises en jeu tentent d'utiliser le moins de valeurs expérimentales possibles, et de ne considérer que des grandeurs thermodynamiques (température, constante diélectrique, force ionique...). Cependant, la mesure expérimentale reste inévitable afin, d'une part, de pouvoir mettre en évidence les changements de propriétés et de comportements, et d'autre part, afin de valider les résultats théoriques. Le paramètre déterminant concernant le phénomène de précipitation est alors celui de la sursaturation, qui fait l'objet de la partie suivante.

### 1.2.2 Solubilité et sursaturation

Le phénomène de précipitation des sels fait intervenir un certain nombre de mécanismes (c.f. chapitre 3) dont la majorité est gouvernée par la sursaturation, force motrice de la précipitation. Le paramètre de sursaturation est directement lié à la notion de solubilité d'une espèce. Il est donc important de bien définir ces deux paramètres.

#### a) Définitions

La sursaturation est un paramètre thermodynamique dépendant directement d'une autre grandeur : la solubilité. La solubilité d'une espèce représente la concentration maximale qu'il est possible de solubiliser dans un milieu donné, pour un couple de pression et de température donné. Lorsque l'espèce considérée atteint cette concentration maximale, on dit que le milieu est alors saturé par cette espèce. En terme d'équilibre chimique, la valeur de concentration à saturation, appelée  $C_{sat}$ , est définie d'après la constante d'équilibre de la réaction :



Les paramètres  $z^+$  et  $z^-$  représentent respectivement les valences du cation et de l'anion, et  $K_s$  la constante d'équilibre, généralement appelée produit de solubilité. La stœchiométrie des deux ions devant être respectée pour permettre l'électroneutralité de la solution, on peut alors définir la concentration à l'équilibre comme :

$$C_{sat} = \left( \frac{K_s}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (1.5)$$

Bien évidemment, cette valeur change selon les conditions de température et de pression. Dans la plupart des cas, la solubilité a tendance à augmenter avec la température. Dans le cas des sels, la solubilité peut légèrement augmenter dans le cas de températures inférieures à 100°C. Au-delà, c'est souvent l'inverse qui se produit, et la solubilité diminue alors avec la température. Une fois la solubilité connue, on peut donc définir la sursaturation  $S$ , force motrice de la précipitation, définie à partir de la différence de potentiel chimique entre le potentiel chimique de la solution considérée et celui de la solution à l'équilibre (système saturé), tel que :

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_{sat} = RT \ln \left( \frac{a_i}{a_{sat}} \right) \quad (1.6)$$

Les paramètres  $a_i$  et  $a_{sat}$  représentent les activités des espèces considérées hors équilibre et à l'équilibre, respectivement. Trois paramètres de sursaturation sont généralement définis selon ces activités :

$$\text{Rapport de sursaturation} : S = \frac{a_i}{a_{sat}} \quad (1.7)$$

$$\text{Sursaturation relative} : \sigma = S - 1 \quad (1.8)$$

$$\text{Sursaturation absolue} : \Delta C = a_i - a_{sat} \quad (1.9)$$

Le paramètre de sursaturation généralement le plus utilisé (qui sera pris en compte dans ce travail de thèse) reste le rapport de sursaturation entre les deux activités. Dans le cas de composés dissociés comme les sels dans l'eau, l'activité moyenne  $a_i$  du composé se définit selon le coefficient d'activité moyen des deux ions  $\gamma_i$  et leurs concentrations respectives, selon l'expression suivante :

$$a_i = \left( \gamma_i^{x+y} C_{M^{z+}}^x C_{X^{z-}}^y \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (1.10)$$

$$(\gamma_i)_{(M_x X_y)}^{(x+y)} = (\gamma_M)^x (\gamma_X)^y \quad (1.11)$$

Le coefficient moyen d'activité d'espèces ioniques en solution aqueuse peut alors être estimé selon la loi étendue de Debye-Huckel et de la force ionique  $I$  de la solution (pour des concentrations inférieures à 0,1 mol/L) selon la formule :

$$\log(\gamma_i) = - (z_+ z_-) a_1 \frac{\sqrt{I}}{\left( 1 + \bar{a} b_1 \sqrt{I} \right)} \quad (1.12)$$

Les paramètres  $a_1$  et  $b_1$  sont des constantes dépendantes de la température et  $\bar{a}$  le rayon ionique en nm. Si l'on considère la solution proche de l'équilibre, et donc proche de la saturation, alors  $\frac{\gamma_i}{\gamma_{sat}} \rightarrow 1$  et le rapport de sursaturation peut alors s'exprimer selon la formule :

$$S = \frac{C_i}{C_{sat}} \quad (1.13)$$

$C_i$  et  $C_{sat}$  étant respectivement la concentration en sel dans la solution et la solubilité. Les coefficients d'activité sont généralement utilisés afin de corriger les écarts à l'idéalité survenant pour les fortes concentrations d'ions en solution ( $> 0.01$  mol/L), c'est pourquoi dans la majorité des cas, l'expression 1.13 de la sursaturation est utilisée, sans avoir recours au coefficient d'activité.

Théoriquement, la valeur de sursaturation est toujours inférieure à 1 car la concentration de



l'espèce n'est pas sensée pouvoir dépasser la valeur de solubilité. En réalité, l'expression de la sursaturation est définie de manière à représenter les effets hors équilibre et de métastabilité des systèmes chimiques. En effet, nous verrons plus loin qu'aucune nucléation de particule n'est possible tant que  $S < 1$ . De ce fait, il est nécessaire d'atteindre des valeurs de sursaturation supérieures à 1 pour commencer à précipiter des particules, ce qui vise en réalité à représenter les fluctuations locales de concentration, qui peuvent survenir dans un système chimique saturé. Ces phénomènes sont réels et plusieurs exemples de systèmes métastables sursaturés (comme la vapeur d'eau se condensant au passage d'un avion et formant des trainées, ou bien le gaz des sodas se libérant à l'ouverture lors du retour à la pression ambiante) montrent qu'un système peut tout à fait se retrouver dans une situation particulière où la concentration de l'espèce est supérieure à sa solubilité. On obtient alors un système instable, prêt à évoluer à la moindre perturbation.

La connaissance de la solubilité des sels est donc un paramètre clé pour la compréhension et la description du phénomène de précipitation. Intéressons-nous donc aux données existantes concernant les sels dans l'eau supercritique, ainsi qu'aux connaissances disponibles dans la littérature sur le sujet.

## 1.3 Les équilibres Sel-Eau supercritique

Le phénomène de précipitation en eau supercritique est un dénominateur commun de tous les sels, pourtant, certains comportements diffèrent entre les composés, qui peuvent notamment précipiter à des températures bien différentes. De nombreux efforts de recherche en thermodynamique des équilibres binaires sel-eau ont été réalisés afin d'essayer de dégager des tendances générales et arriver à classifier les sels en eau supercritique selon des catégories, en fonction de leurs comportements. Cette classification fera l'objet de la première partie. Nous nous intéressons ensuite aux travaux menés quant aux mesures de la solubilité des sels et des mélanges de sels. Enfin, une dernière partie concernera les recherches effectuées dans l'optique de modéliser et prédire la solubilité des sels en conditions supercritiques.

### 1.3.1 Classification des types de sels

Pour comprendre la méthode de classification des sels et des diagrammes sel-eau supercritique, il faut remonter au travail de classification des interactions binaires entre fluides, effectué par SCOTT & VAN KONYNENBURG en 1970 [43]. En utilisant les différentes équations d'état disponibles, ils en déduisent 6 types de diagrammes d'interactions globales entre deux fluides. Les différences entre les diagrammes se caractérisent par l'apparition ou la disparition de domaines d'immiscibilité, l'existence de lignes critiques continues ou discontinues entre les points critiques des deux composés purs. Par la suite, un septième type de diagramme a été introduit, avec l'utilisation de l'équation d'état de Lennard-Jones [44].

Sur la base du travail sur les fluides, VALYASHKO a effectué un travail de sélection des diagrammes d'interaction qui seraient compatibles (en terme de thermodynamique) avec des interactions fluide-solide, comme le sont les équilibres sel-eau [45, 46, 47]. Afin de simplifier l'étude et d'éviter l'apparition d'aberrations thermodynamiques dans les diagrammes, VALYASHKO

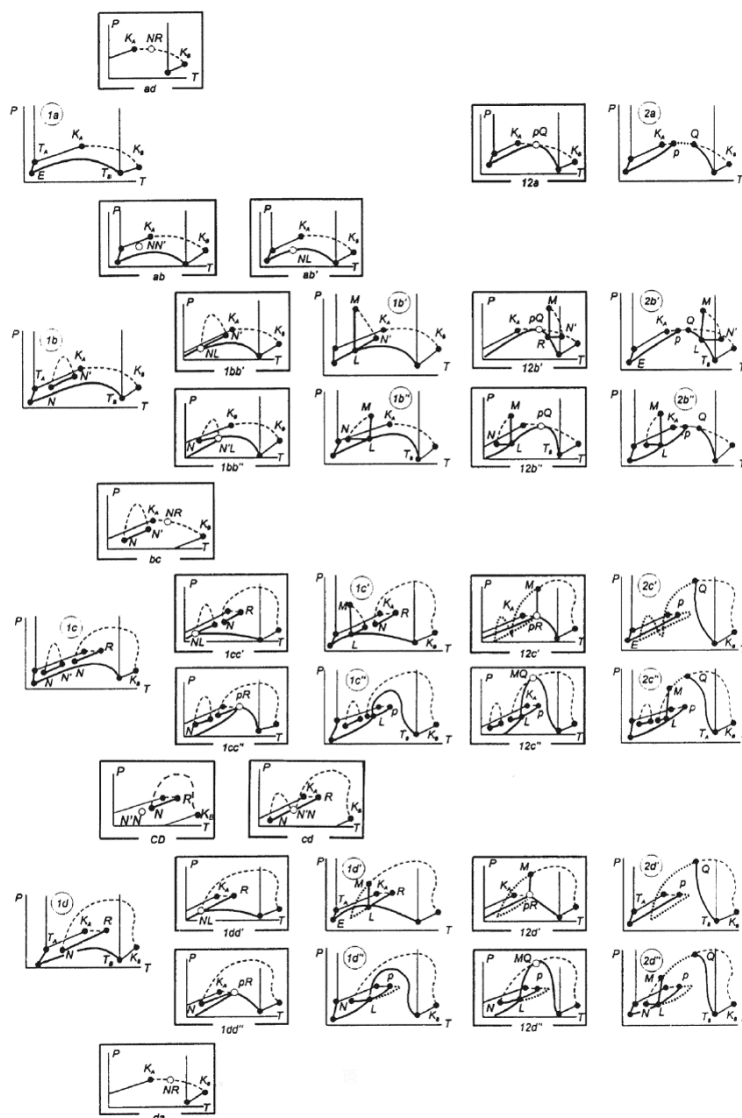


FIGURE 1.6 : Illustration de tous les sous-diagrammes construits par Valyashko.

a émis plusieurs hypothèses (extrait de [45]) :

- la température de fusion du composé non volatile (le sel) est supérieure à la température critique du composé volatile (eau),
- aucune transition de phase solide-solide (polymorphisme, solution solide...) ou d'équilibres azéotropiques liquide-gaz n'est considérée,
- une immiscibilité liquide se termine au niveau de la région critique haute pression et ne peut pas être représentée par plus de deux phases immiscibles de types différents.

Deux diagrammes d'interactions sont alors compatibles pour les systèmes sel-eau, qui seront rebaptisés Type I et Type II. En effectuant ensuite de petites variations des propriétés thermodynamiques des composés modèles, des transformations topologiques continues sont effectuées entre diagrammes pour former de très nombreuses catégories de classification [45, 48] (c.f. Fig 1.6).

Ces diagrammes binaires permettent de classer la plupart des comportements sel-eau, que ce soit pour des conditions ambiantes, souscritiques ou supercritiques. Si l'on suit cette classifica-

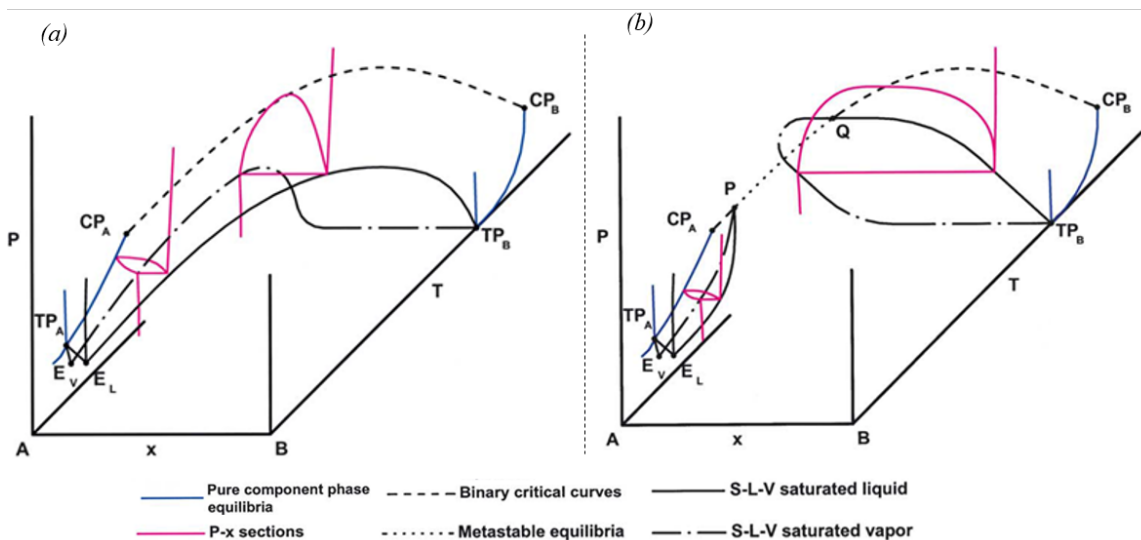


FIGURE 1.7 : Diagrammes P-T-x pour un sel de type I (a) et un sel de type II (b). Pour un sel de type I, la courbe critique binaire est continue et distincte de la courbe de solubilité, tandis que pour le sel de type II, les deux courbes se croisent, donnant lieu à deux points critiques terminaux P et Q. Abréviations : A, composé volatile (eau) ; B, composé non volatile (sel) ; TP, point triple ; CP, point critique ; EV, coordonnées de l'eutectique vapeur ; EL, coordonnées de l'eutectique liquide ; P, point critique terminal riche en A ; Q, point critique terminal riche en B.

tion seulement pour différencier les sels de Type I et les sels de Type II, on obtient alors que les sels de type I présentent une courbe critique continue avec l'eau, non interrompue par la courbe de solubilité, tandis que dans le cas des sels de type II, la courbe de solubilité coupe la courbe critique, donnant lieu à deux points critiques terminaux (c.f. Fig. 1.7).

Malgré l'existence de ces classifications spécifiques des comportements sel-eau, il n'est pas évident d'arriver à classer un sel dans une catégorie ou dans l'autre (Type I ou Type II). Deux classifications font aujourd'hui généralement référence (c.f. Tableau 1.2) :

- celle effectuée par MARSHALL [49], et basée sur les solubilités des sels autour du point critique de l'eau (les sels de type I sont plus solubles que les sels de type II),
- celle effectuée par VALYASHKO [50], dont ressortent quelques pistes de classification.

Premièrement, la solubilité d'un sel, pour un cation donné, augmentera suivant la taille de son anion, et réciproquement pour un anion donné. On peut ainsi observer une dérive d'un comportement de type II vers un type I en augmentant la taille de l'anion (respectivement du cation). Ensuite, il semblerait qu'il existe une corrélation entre le type de sel et sa température de fusion. Les types I possèdent des températures de fusion en-dessous de 800 à 1000°C alors que les températures de fusion des sels de type II seraient au-dessus de 700 à 800°C. Cependant, le chevauchement des plages de températures de fusion entre les deux catégories étant assez large, ce critère n'est pas le plus adapté.

Comme cela a été montré avec la Figure 1.6 précédente, de nombreuses catégories sous-jacentes à un type de sel existent. Celles que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature sont les sous-catégories a et b. Le parfait exemple de sel de type Ia, c'est-à-dire ne présentant aucune interruption de la courbe critique binaire, est le système NaCl-H<sub>2</sub>O. Les sels de type

Tableau 1.2 : Classification des sels selon les deux types.

Type I salts	Type II salts
<b>According to Marshall classification</b>	
LiClO <sub>4</sub> NaCl, NaBr, NaI, NaNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> KCl, KBr, KI, KNO <sub>3</sub> , KBrO <sub>3</sub> , KIO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , KReO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub> , MgI <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub> SrCl <sub>2</sub> , SrBr <sub>2</sub> , Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> , BaBr <sub>2</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> MnCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub> ZnCl <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> , CdBr <sub>2</sub> , CdI <sub>2</sub> , Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub> TiCl, Ti <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> PbCl <sub>2</sub> , PbBr <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>According to Valyashko classification</b>	
KF, RbF, CsF LiCl, LiBr, Lil NaCl, NaBr, NaI K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> , CaI <sub>2</sub> SrCl <sub>2</sub> , SrBr <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> , BaBr <sub>2</sub>	LiF, NaF LiF NaF Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KLiSO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CaF <sub>2</sub> SrF <sub>2</sub> BaF <sub>2</sub>

Ib, en revanche, voient leur courbe critique interrompue par la formation d'une seconde phase liquide par démixtion. Il est à noter que l'interruption de la courbe critique dans ce cas précis n'entraîne pas la précipitation du solide et est donc différente du cas des types II. Cependant, la combinaison des deux interruptions (courbe de solubilité et démixtion) est possible, et c'est pourquoi il existe également les catégories de sels de type IIa et type IIb [51]. Des exemples de sels de type IIb sont notamment Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Le comportement des couples sel-eau à haute température et haute pression n'est pas toujours intuitif. En effet, si l'on prend le cas du binaire NaCl-H<sub>2</sub>O, il existe une courbe critique continue entre les deux points critiques du sel pur et de l'eau pure. C'est-à-dire que pour chaque composition x en sel dans l'eau, il existe un couple pression-température pour lequel le mélange sel-eau est homogène et une seule phase est présente. En revanche, si l'un des paramètres change, le mélange ne se trouve plus dans son domaine critique et une seconde phase apparaît. Dans le cas de NaCl, on a ainsi l'apparition d'un équilibre "liquide-vapeur", c'est-à-dire d'une phase eau supercritique peu chargée en NaCl (phase vapeur) et d'une phase liquide chargée en sel [52] (c.f. Figure 1.8).

Quelques travaux de recherches récents ont été effectués sur l'influence, en matière de procédé, des types de sels employés en conditions hydrothermales supercritiques [35, 36, 37]. Le montage expérimental est un réacteur de type MODAR, avec une partie basse en conditions souscritiques et une partie haute supercritique, chacune des parties possédant une sortie permettant un échantillonnage. Le principe du montage est de quantifier la capacité d'un sel à être récupéré

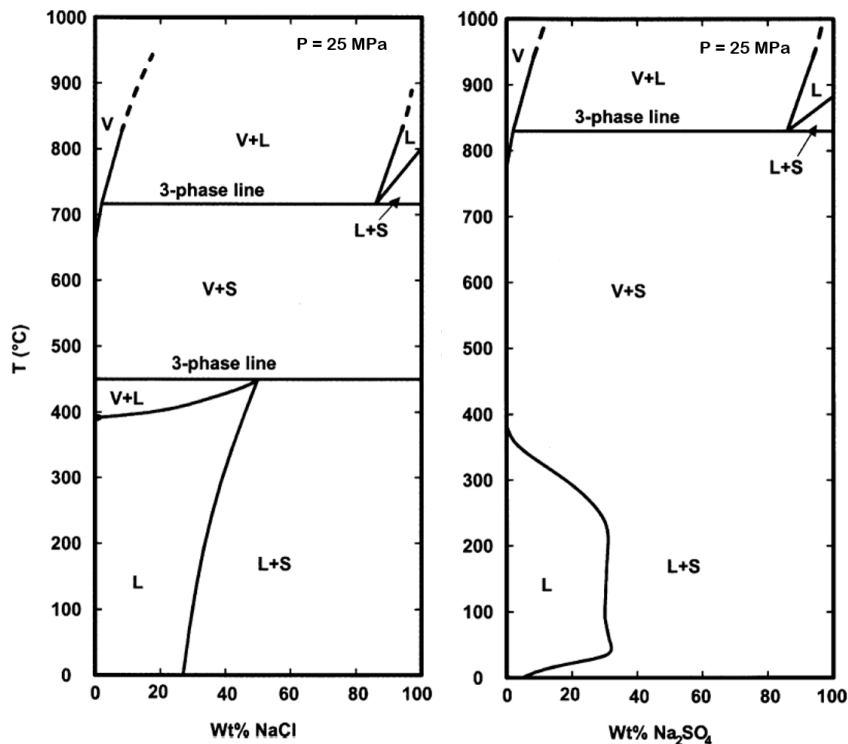


FIGURE 1.8 : Présentation des deux diagrammes binaires sel - eau à 25 MPa de NaCl (gauche) et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (droite) [11].

dans la partie souscritique du réacteur. En injectant une solution de concentration connue d'un sel, la concentration de sortie est mesurée et comparée. Plusieurs sels de type I ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) et sels de type II ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) ont ainsi été testés.

La tendance principale qui se dégage de ces résultats est que les sels de type I peuvent être plus facilement récupérés après précipitation, sous forme de solution concentrée, tandis que les sels de type II sont très difficilement récupérables en raison de leur propension à adhérer aux parois du réacteur au moment de la précipitation, et ainsi obstruer le procédé. Au-delà de cette première différence, certaines incohérences ressortent également vis à vis de la description de VALYASHKO. En effet, l'étude suggère que la solubilité de  $\text{NaNO}_3$  est supérieure à celle de  $\text{KNO}_3$ , elle-même supérieure à celle de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (c'est-à-dire que  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  est plus facilement récupéré car il précipite plus facilement que  $\text{KNO}_3$ , qui lui-même précipite plus facilement que  $\text{NaNO}_3$ ). De la même manière,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  semble plus soluble que  $\text{KNO}_3$ . Ces résultats s'opposent donc à la règle selon laquelle un sel d'un cation (ou anion) donné sera d'autant plus soluble que son contre-anion (respectivement contre-cation) est gros. Si c'était le cas,  $\text{NaNO}_3$  devrait être moins soluble que  $\text{KNO}_3$ , or l'étude semble prouver le contraire.

En résumé, un effort de classification des sels, basé sur le principe des interactions entre fluides, a été effectué par de nombreux travaux et notamment ceux de VALYASHKO. Selon cette classification, il y aurait deux principaux types de sels, les types I et II, les premiers étant plus solubles que les seconds. Bien que de nombreux sels soient déjà classés dans ces catégories, beaucoup restent manquants et il est difficile de classer un sel dans une catégorie sans données expérimentales de son comportement dans l'eau supercritique. Ces catégories servent donc de

tendance globale, mais ne permettent pas de quantifier précisément la solubilité d'un sel. C'est pourquoi la mesure directe de solubilité et les données déjà existantes dans la littérature, seront abordées dans la partie suivante.

#### 1.3.2 Mesures de solubilité et données existantes

La problématique de la précipitation des sels en conditions hydrothermales supercritiques est relativement récente concernant les applications aux procédés OHSC, mais est en réalité un sujet de recherche dont les premières données expérimentales remontent aux années 1930-1940 [53, 54]. En effet, les premières études relatives aux équilibres de phases et valeurs de solubilité sel-eau à haute température et haute pression ont dans un premier temps été effectuées pour la compréhension de phénomènes géologiques. Ces études ont été menées jusqu'à des températures de 650°C, pour des sels souvent constitués de sodium ou de potassium, par des mesures de pression de vapeur. Par la suite, les études ont principalement porté sur le système NaCl-H<sub>2</sub>O pour différents domaines de température et de pression, incluant le domaine supercritique [55, 56, 57, 58, 59]. Un travail de tri et de vérification des nombreuses données disponibles a par la suite été effectué afin d'établir un diagramme plus précis [59]. Un regain d'intérêt pour ces études est ensuite survenu avec le développement grandissant des turbines et des machines à vapeur, dans lesquelles le dépôt de sel solide accentue la fatigue mécanique et la fissuration des alliages. C'est ainsi que des premières données de solubilité de NaCl dans la vapeur sèche ont été déterminées (450-500°C, 5-10 MPa) [60, 61]. Le montage de mesures expérimentales consistait alors à envoyer la vapeur d'eau à analyser dans un spectroscope à absorption/émission de flamme, afin d'y détecter la concentration en sodium en continu. Ce fut la première étude à fournir toutes les informations détaillées du protocole expérimental. De précédentes études avaient également proposé des mesures à l'aide de titration (colorimétrique ou volumétrique) du chlore pour les valeurs de solubilité [62, 63, 64]. Des méthodes de dosage alternatives utilisaient également la chromatographie ionique ou bien un isotope radioactif du sodium (<sup>22</sup>Na) comme traceur pour mesurer la concentration *in situ* [65, 66]. Conjointement aux études sur NaCl, plusieurs travaux ont également été effectués pour Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et son impact dans les phénomènes géologiques [62, 67, 68]. La majorité des mesures de solubilité a alors été effectuée à l'aide de traceurs radioactifs de <sup>35</sup>S dans des montages continus.

C'est en 1993 que paraît la première étude concernant des mesures expérimentales de solubilité de sels en eau sous- et supercritique, avec pour intérêt les applications en OHSC. Mené par ARMELLINI et TESTER, ce travail résume toutes les données de solubilité disponibles pour NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et y ajoute de nouvelles données obtenues à l'aide d'un dispositif expérimental innovant (c.f. Figure 1.9 (a)) [69]. En effet, contrairement aux précédentes méthodes d'analyses qui consistaient souvent à chauffer une solution de concentration connue et analyser la quantité de sel restante dans la phase liquide et/ou vapeur, ici c'est une solution d'eau pure qui est injectée dans un réacteur tubulaire rempli de sel solide. L'ensemble est alors porté dans les conditions de température et de pression voulues afin de saturer l'eau en sel pour le couple T et p donné. Après un certain temps d'équilibre, la solution est extraite et analysée par ICP pour y mesurer la concentration en sel dissout. L'intérêt d'utiliser un tel protocole est qu'il permet d'éviter d'obstruer le réacteur avec une précipitation massive incontrôlée. En contrepartie, il ne

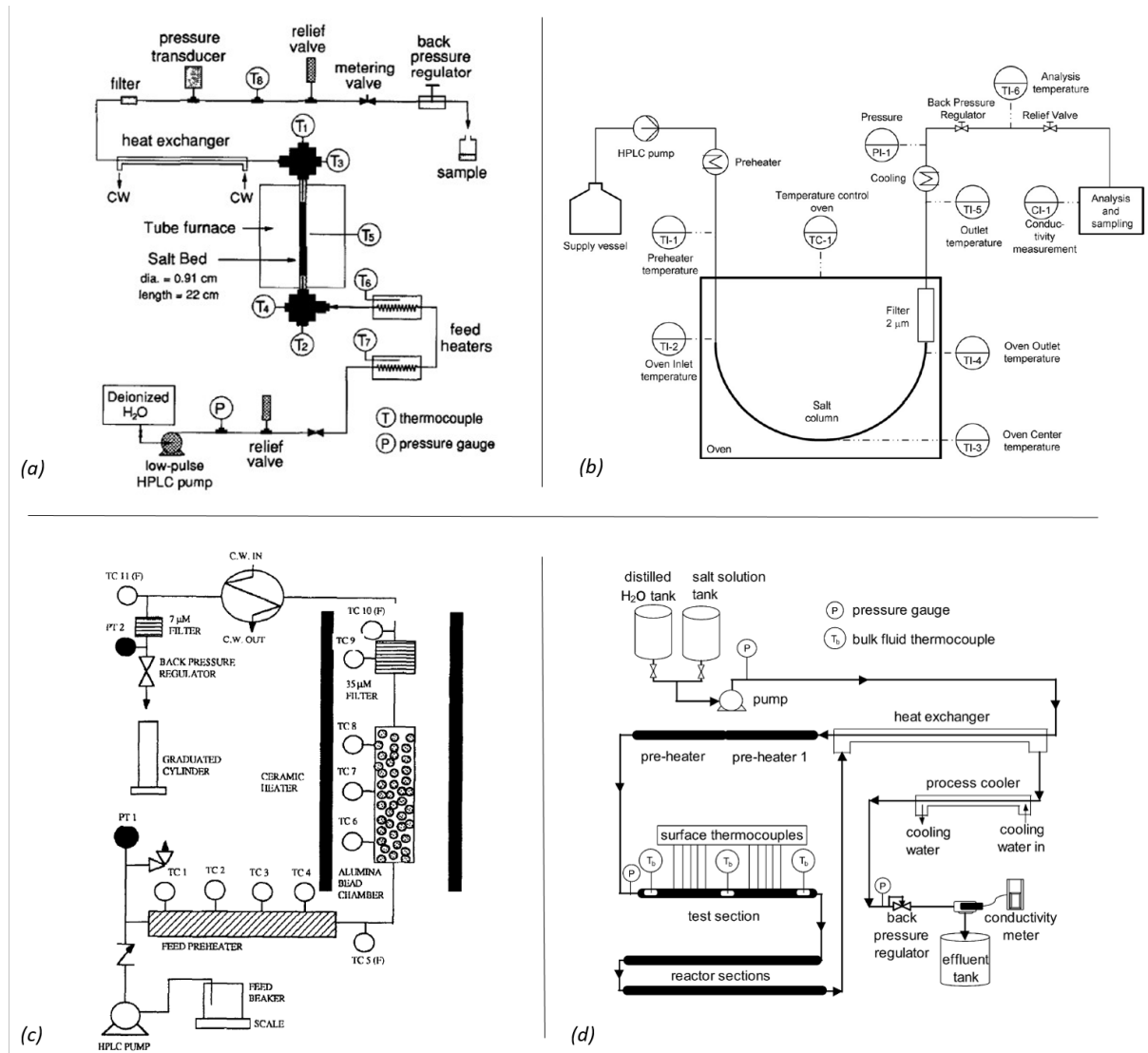


FIGURE 1.9 : Schémas des différents montages expérimentaux pour la mesure de solubilité de sels en conditions hydrothermales supercritiques. (a) Schéma du montage avec réacteur chargé en sels pour la méthode par solubilisation élaborée par ARMELLINI et TESTER [69]; (b) Schéma du montage hybride (solubilisation ou précipitation) utilisé par LEUSBROCK *et al.* [70]; (c) Schéma du montage de précipitation pour les sels à bas point de fusion utilisé par Dell'ORCO *et al.* [71]; (d) Installation OHSC utilisée pour la double mesure de solubilité par KHAN et ROGAK [72].

peut pas être employé pour de hautes concentrations en sel. Ce type de montage de mesures de solubilité a ensuite été utilisé pour d'autres études avec différents sels inorganiques. Pour autant, cette méthode de mesure de solubilité par "solubilisation" n'est pas applicable dans tous les cas, notamment pour les sels à bas point de fusion. C'est le cas de la plupart des sels de nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ...) qui possèdent des températures de fusion inférieures à la température critique de l'eau. Dans une étude visant à évaluer la solubilité des sels de nitrates, un montage de mesure par précipitation des sels a donc été utilisé par Dell'Orco *et al.* [71] (c.f. Figure 1.9 (c)).

Plus récemment, LEUSBROCK *et al.* (2008-2010) [70, 73, 74, 75] ont utilisé chacune des méthodes précédentes (c.f. Figure 1.9 (b)) pour effectuer un grand nombre de mesures de solubilité pour plusieurs sels (sels chlorés, phosphates, sulfates...). Il est également intéressant de signaler l'existence d'une étude de mesure de solubilité pour les sels dit "collants", tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , et qui combine à la fois une mesure par précipitation à partir d'une solution aqueuse de concentration en sel connue, et une mesure par solubilisation en re-dissolvant le sel déposé avec de l'eau pure. Cette étude utilise notamment une installation pilote OHSC [76, 72] (c.f. Figure 1.9 (d)).

Les domaines de pression et de température pouvant fortement varier d'une étude à une autre, il est souvent plus simple de comparer les données entre elles en traçant les valeurs de solubilité en fonction de la densité de l'eau (qui varie à la fois selon la température et la pression). Toutes les données de solubilité des sels en conditions sous- et supercritiques sont ainsi présentées en Figure 1.10, selon la nature de l'anion.

D'après l'ensemble de ces données, on peut alors observer certaines tendances. Tout d'abord, il semble que les sels alcalino-chlorés ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,...) n'aient pas de grandes différences de valeurs de solubilité entre eux dans les domaines sous- et supercritique. En revanche, les alcalino-terreux tels que  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  ont des solubilités nettement inférieures. De la même manière, pour les sels de nitrate ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ), très peu de différences sont visibles entre les trois différents sels. Comparativement, les sels de type II tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  disposent d'un peu moins de données mais sont beaucoup moins solubles, ce qui conforte la différenciation type I/type II. Au-delà de ces principales données, peu d'informations sont disponibles concernant les autres sels.

D'autres méthodes de détection et de mesure de la solubilité existent mais sont relativement peu utilisées, telles que les méthodes par spectroscopie Raman [87] (surtout applicables aux ions complexes comme  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et de turbidité [85]. Ces méthodes permettent cependant d'effectuer des mesures *in situ*, via l'utilisation de fenêtres d'observation saphir, sur le type de phase cristallisée ou bien afin de détecter un point de nucléation.

En résumé, deux méthodes majeures existent concernant la mesure de solubilité de sels en conditions sous- et supercritiques : l'une consiste à saturer de l'eau supercritique à l'aide d'un lit de sel(s) remplissant un réacteur, et l'autre à précipiter une solution salée dans un réacteur chauffé et pressurisé. Ces deux méthodes ont ainsi été utilisées dans différents travaux dont les données sont rassemblées dans la Figure 1.10 et les références de ces données dans le Tableau 1.3. Bien que très utiles, ces données restent relativement éparses, et ne concernent que des



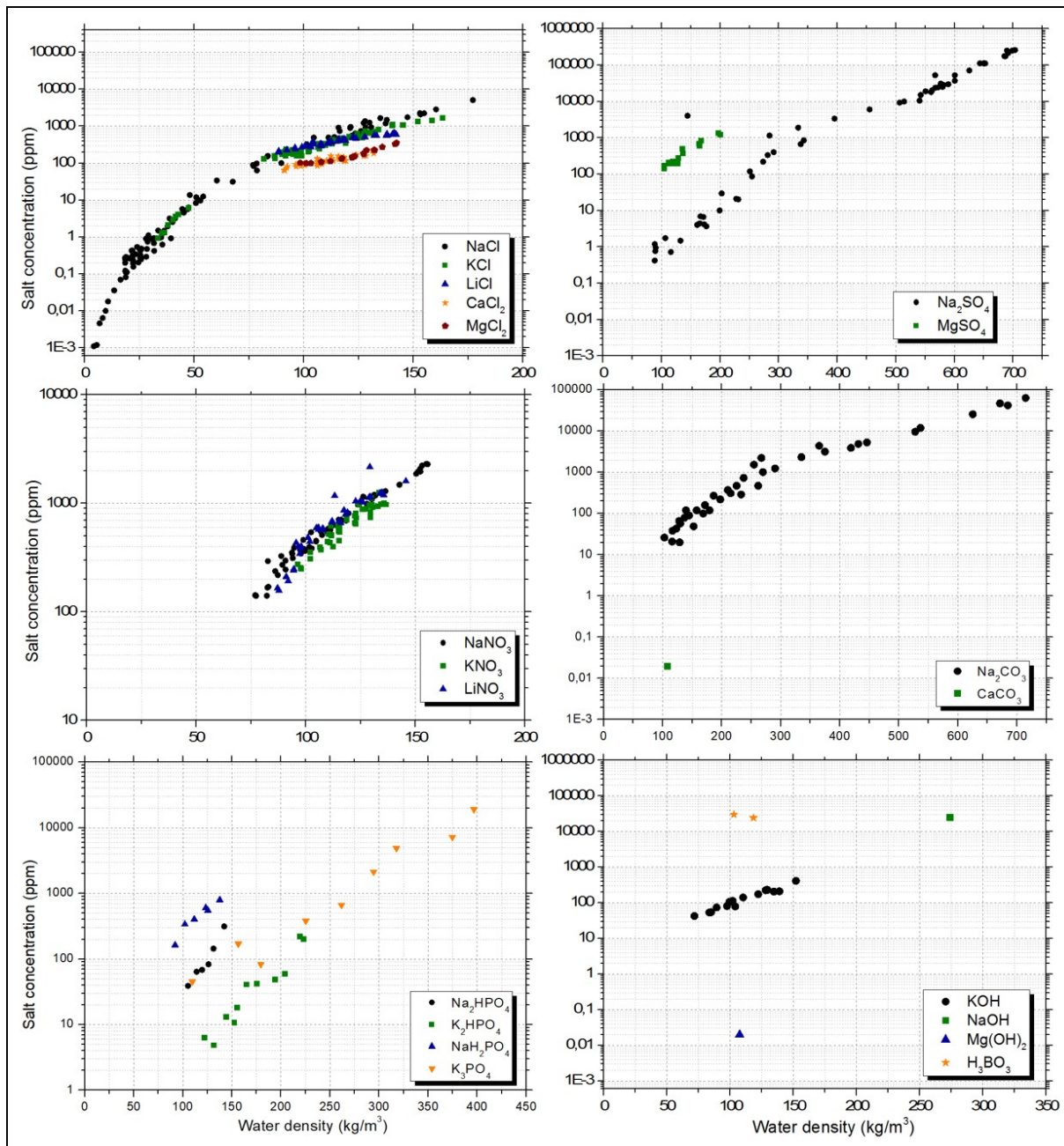


FIGURE 1.10 : Présentation des données de solubilité des sels disponibles dans la littérature en fonction de la densité de l'eau en conditions sous- et supercritiques.

Tableau 1.3 : Présentation des données de solubilité des sels disponibles dans la littérature.

Sel	Auteur & année	Température (°C)	Pressure (MPa)	Référence
KCl	Higashi <i>et al.</i> (2005)	370 - 400	9 - 12	[77]
	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	395 - 405	18 - 24	[73]
LiCl	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	388 - 419	19 - 24	[73]
NaNO <sub>3</sub>	P. Dell'Orco (1995)	450 - 525	25 - 31	[71]
	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	390 - 406	17 - 23	[73]
KNO <sub>3</sub>	P. Dell'Orco (1995)	475	25 - 30	[71]
	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	400 - 410	20 - 24	[73]
LiNO <sub>3</sub>	P. Dell'Orco (1995)	475	25 - 30	[71]
	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	390 - 405	18 - 24	[73]
CaCl <sub>2</sub>	Leusbrock <i>et al.</i> (2010)	395 - 415	19 - 23	[75]
MgCl <sub>2</sub>	Leusbrock <i>et al.</i> (2010)	393 - 395	19 - 23	[75]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Leusbrock <i>et al.</i> (2010)	395 - 408	21 - 23	[74]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Leusbrock <i>et al.</i> (2010)	398 - 422	20 - 24	[74]
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Wofford <i>et al.</i> (1995)	400 - 450	25 - 31	[78]
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Lemoine <i>et al.</i> (2017)	375 - 480	27 - 30	[79]
MgSO <sub>4</sub>	Leusbrock <i>et al.</i> (2010)	385 - 401	19 - 23	[74]
KOH	Wofford <i>et al.</i> (1995)	423 - 525	22 - 30	[78]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Khan & Rogak (2004)	380 - 440	24 - 25	[72]
	Li <i>et al.</i> (1999)	450	24 - 27	[80]
	Lemoine <i>et al.</i> (2017)	370 - 490	25 - 30	[79]
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Li <i>et al.</i> (1999)	425 - 450	24	[80]
CaCO <sub>3</sub>	Martynova <i>et al.</i> (1964)	440	24	[81]
NaOH	Urusova M. A. (1974)	400	28	[82]
Mg(OH) <sub>2</sub>	Martynova <i>et al.</i> (1964)	440	24	[81]
NaCl	Galobardes <i>et al.</i> (1981)	400 - 550	1 - 10	[61]
	Armellini & Tester (1993)	450 - 550	10 - 25	[69]
	Higashi <i>et al.</i> (2005)	350 - 400	9 - 12	[77]
	Leusbrock <i>et al.</i> (2009)	380 - 420	17 - 24	[73]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ravich & Borovaya (1964)	320 - 370	20 - 25	[83]
	Armellini & Tester (1993)	500	25	[69]
	Hodes (1997)	342 - 363	25	[84]
	DiPippo <i>et al.</i> (1999)	320 - 365	20 - 25	[85]
	Rogak <i>et al.</i> (1999)	370 - 505	25	[76]
	Shvedov <i>et al.</i> (2000)	350 - 375	19 - 30	[86]
	Khan & Rogak (2004)	382 - 397	24	[72]

études simples (binaire sel-eau). Or la réalité des conditions des procédés OHSC s'avère bien plus complexe et met en jeu des interactions entre composés qui ne ressortent pas dans les études précédentes. C'est pourquoi la partie suivante s'attachera à aborder les études de mélanges de sels en conditions sous- et supercritiques.

#### 1.3.3 Solubilité et mélanges

##### *a) Les mélanges de sels*

Très peu de travaux concernent l'étude de mélanges de sels et de l'influence qu'un sel peut avoir sur la solubilité de l'autre. Quelques travaux sur les mélanges ont été réalisés à l'aide de données de solubilités précédemment mesurées [52, 69], afin de re-construire le diagramme ternaire du mélange  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pour des conditions allant jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  et 25 MPa [85]. Le diagramme est alors reconstruit à partir des différents diagrammes binaires des mélanges séparés ( $\text{NaCl}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ) par une méthode de continuité topologique entre les diagrammes. Les résultats de ce diagramme (cf. Fig. 1.11 (a)) sont en accord avec les prédictions de VALYASHKO selon lesquelles la présence d'un sel de type I avec un sel de type II aurait tendance à augmenter la solubilité du sel de type II avec la température [45, 46].

Une grande partie du travail expérimental concernant les comportements des mélanges de sels a été initiée plus récemment grâce au regain d'intérêt pour les procédés de valorisation de la biomasse et de gazéification en conditions supercritiques [35, 36, 37, 88]. En effet, ces procédés visent à valoriser la biomasse en la convertissant en dihydrogène et/ou méthane en conditions hydrothermales supercritiques et via l'utilisation de catalyseurs [1, 39, 89]. Or ces catalyseurs sont facilement empoisonnés ou inhibés par les ions inorganiques. C'est donc dans un intérêt de séparation préférentielle et de piégeage de certains ions que les études portent sur la précipitation des sels en conditions supercritiques. Plusieurs travaux ont notamment été effectués à l'aide d'un réacteur de type MODAR, pour tester différents mélanges de sels (type I - type I, type I - type II et type II - type II). Leur objectif était alors de quantifier la facilité de piégeage du sel considéré en mesurant sa concentration dans la partie inférieure du réacteur (c.f. Fig 1.4 (a)).

Le premier essai concernant le mélange de deux sels de type I a montré qu'aucun changement significatif n'est visible et que le mélange semble se comporter de la même manière qu'une seule et même solution contenant un sel de type I. En revanche, les tests concernant les mélanges type I - type II et type II - type II montrent des résultats intéressants. Par exemple, pour un mélange  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  (type II - type II), au lieu de récupérer le même mélange, la formation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (type II) et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (type I) est favorisée. Cela semble donc signifier qu'un équilibre type I - type II est plus favorable qu'un équilibre entre deux sels de type II. De la même manière, plusieurs échanges d'ions communs entre sels du même mélange sont mis en évidence avec  $\text{NaNO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (type I - type II) qui formera préférentiellement un équilibre  $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (type I - type II). Dans le cas des mélanges type II - type II, c'est-à-dire sans possibilité d'échanges d'ions et de formation de sel de type I, le comportement reste le même que pour une solution d'un sel de type II seul (précipitation et obstruction surviennent massivement, sans possibilité de récupérer le sel). Les résultats de ces travaux apportent donc

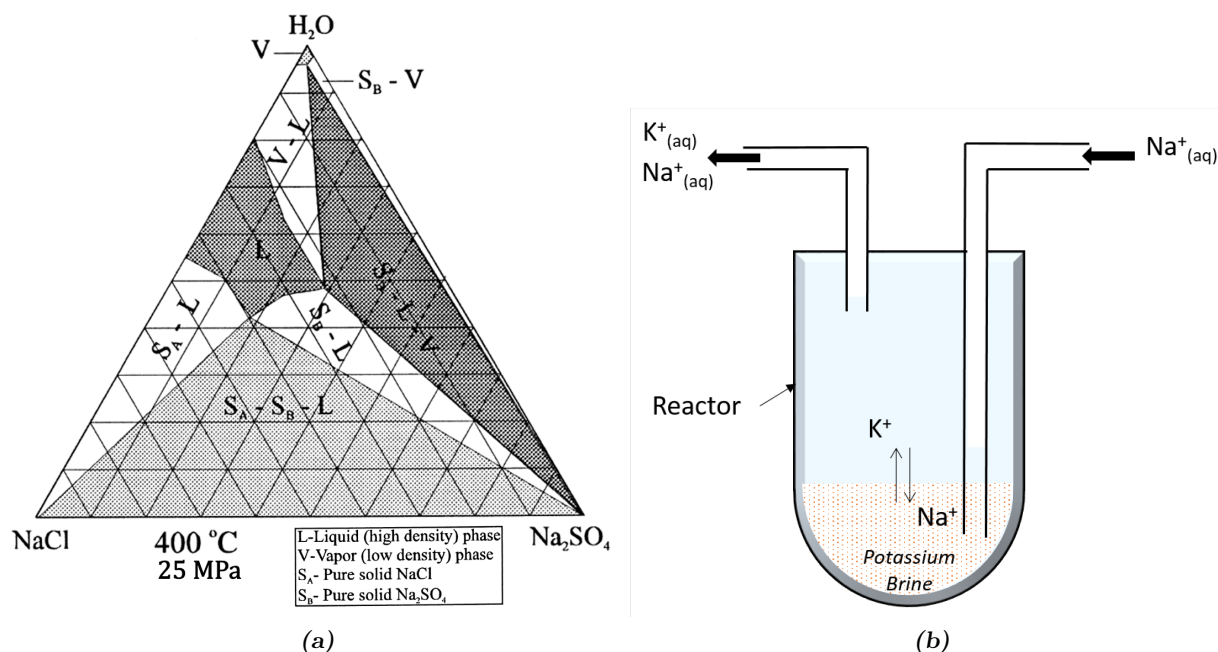


FIGURE 1.11 : (a) Exemple du diagramme ternaire du mélange  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $25\text{ MPa}$  [85]. (b) Schéma du réacteur semi-continu utilisé pour le piégeage des ions dans les procédés de gazéification.

de nouvelles informations sur le comportement des mélanges de sels et notamment le fait que si les espèces présentes le permettent, la précipitation du sel de type II le moins soluble sera généralement favorisée afin de conserver en solution le sel de type I. En dehors de ces observations, le mélange de deux sels de même type a très peu d'influence. En conclusion de leurs travaux sur les comportements des mélanges de sels, les auteurs concluent par cette phrase (traduite) : “*Il n'est pas possible de prédire l'efficacité de séparation d'un mélange de sels donné en ne connaissant que l'efficacité de séparation du sel seul*” [37].

Dans le même temps, Kruse *et al.* réalisent des travaux similaires sur l'amélioration des procédés de gazéification supercritique de la biomasse et la manière de piéger les sels indésirables pour les catalyseurs [88]. Le principe est de montrer qu'avec une saumure initialement présente dans le réacteur semi-continu, un échange préférentiel d'ions peut se faire entre la saumure et la solution saline injectée de manière à piéger les ions indésirables dans le réacteur et ainsi protéger le catalyseur placé après. Par exemple, une saumure de potassium ( $\text{KHCO}_3$ ) est initialement placée dans le réacteur tandis qu'une solution contenant des ions sodium est injectée dans le réacteur (c.f. Fig 1.11 (b)). Les analyses réalisées sur les solutions de sortie du réacteur montrent que la concentration en ions sodium est bien inférieure à celle de la solution d'entrée et que la concentration en ions potassium est élevée. Plusieurs expériences similaires avec d'autres sels et saumures ont ainsi été réalisées : toutes tendent vers les mêmes conclusions que celles précédemment évoquées [35, 36, 37], à savoir qu'en jouant sur les préférences de solubilité de certains sels, il est possible de piéger de manière préférentielle certains ions indésirables.

Une étude de KHAN et ROGAK, plus quantitative, a été effectuée pour un mélange entre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , afin de mesurer séparément les solubilités de chaque sel seul [72], puis d'effectuer à nouveau les mesures de solubilité pour le mélange des deux sels et comparer les

éventuelles différences. Selon les résultats de ce travail, la solubilité en conditions supercritiques n'est pas affectée par le mélange des deux sels, mais est légèrement réduite pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en conditions souscritiques par la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cette influence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  serait due au fait que les deux sels partagent un ion commun. En effet, la présence des ions sodium provenant de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  engendrerait un excès d'ions sodium qui favoriserait d'autant plus la précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , selon "l'effet d'ion commun" ("common ion effect"). Cet effet d'ion commun serait en fait une implication directe du principe de Le Chatelier, selon lequel un équilibre chimique est favorisé dans le sens de la formation des produits si les réactifs sont en excès. Dans le cas des mélanges de sels, on aurait donc les ions communs en solutions, jouant le rôle de réactifs, qui se trouveraient en excès du fait de la présence d'un deuxième sel, favorisant ainsi la précipitation du sel solide (le produit), et diminuant alors la solubilité du sel le moins soluble.

Cet effet d'augmentation (ou de diminution) de la solubilité que peut avoir la présence d'un sel sur un autre est généralement appelé effet "salting in" ou "salting out" et a été étudié lors de récents travaux [90]. A l'aide de creusets scellés en Inconel et d'un appareil de DSC ("Differential Scanning Calorimetry"), différents mélanges ternaires de sels avec de l'eau ont été étudiés en détectant les différents phénomènes de précipitation, rupture de miscibilité et homogénéisation supercritique (c.f. Figure 1.12 (b)). La variation des compositions en sels pour un mélange donné permet de quantifier les changements en terme de solubilité, et ainsi déterminer les possibles effets "salting in" ou "salting out" d'un mélange. L'étude porte sur trois sels de type I ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) et trois sels de type II ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ ). De légers effets "salting in" (augmentation de la solubilité) sont ainsi observés pour les mélanges  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (c.f. Figure 1.12 (a)). Concernant les mélanges incluant  $\text{MgSO}_4$  (avec soit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , soit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), différents effets "salting in" ou "salting out" sont observés en fonction de la fraction molaire entre les sels (c.f. exemple en Figure 1.12 (a)). En revanche, aucun effet n'est observé pour le mélange  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , et aucune précipitation n'est mise en évidence pour les sels de phosphate, ce qui pourrait sembler étrange étant donné les mesures de solubilité de la littérature [74]. Mais en réalité, la température atteinte n'était sans doute pas suffisante pour précipiter ces sels. Bien que cette étude n'ait pas été effectuée à pression constante (pression autogène), elle apporte tout de même des informations intéressantes sur les comportements de certains mélanges.

Les résultats de l'étude précédente permettent à ses auteurs d'établir une tendance concernant la solubilité de certains sels (en comparant les températures de précipitation). Ainsi, on obtient pour les différents cations et anions l'ordre de solubilité (décroissant) suivant :  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$  et  $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ . Cette échelle signifie par exemple que le sel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sera moins soluble que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lui-même moins soluble que  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Bien que contraire à la tendance décrite par VALYASHKO et MARSHALL, cette tendance trouve une logique dans la considération du rayon ionique des ions. En effet, un petit ion, avec une simple charge comme  $\text{Na}^+$  induira un petit rayon ionique et donc une interaction électrostatique très forte avec les autres ions et les molécules d'eau, favorisant ainsi la formation d'agrégats ioniques par association d'ions (voir 2.3b)), ce qui mènera ensuite à la précipitation. Selon la même logique, un ion plus gros comme  $\text{K}^+$  aura un rayon ionique plus large, donc des interactions

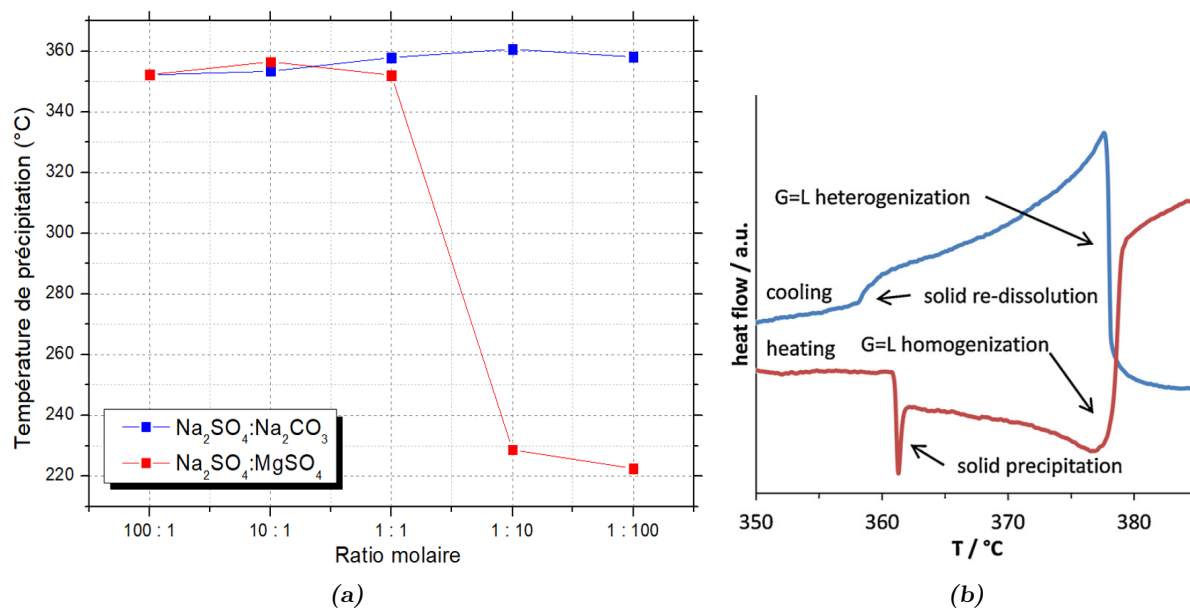


FIGURE 1.12 : (a) Illustration des résultats de température de précipitation obtenus par Reimer *et al.* pour les mélanges  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{MgSO}_4$ . (b) Type de résultat obtenu par DSC et interprétation des courbes. (extraits adaptés de [90]).

électrostatiques plus faibles, et sera donc moins sensible aux changements de polarité avec la température, d'où une plus grande solubilité. Dans le cas de  $\text{Mg}^{2+}$ , bien que l'atome Mg soit plus gros, sa charge étant deux fois plus importante, son rayon ionique est alors inférieur à ceux de  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  et les sels de magnésium seront donc très sensibles aux changements de polarité. Cependant, si l'on continue selon cette logique, pour un cation donné, un sel de carbonate devrait être moins soluble qu'un sel de sulfate car le rayon ionique de  $\text{CO}_3^{2-}$  est plus petit que celui de  $\text{SO}_4^{2-}$ . L'explication pourrait alors venir du fait que les interactions cation-anions sont également influencées par le nombre de sites de coordination : l'ion sulfate possède six sites de coordination contre trois pour l'ion carbonate. Ainsi, le sulfate attirerait plus facilement à lui les cations, favorisant la précipitation et rendant les sels de sulfates moins solubles que les sels de carbonates.

On voit donc que les premières études sur les mélanges de sels sont relativement en accord avec les prévisions des diagrammes ternaires, tant que les interactions mises en jeu ne sont pas trop complexes. Mais les plus récentes études commencent à montrer que des interactions bien plus élaborées peuvent survenir entre différents sels et ainsi complexifier les comportements en conditions supercritiques. Il a ainsi été montré qu'un ion communément partagé par deux sels peut influencer la solubilité des deux, et que la précipitation d'un sel de type II est toujours favorisée par rapport à celle d'un sel de type I. Par ailleurs, l'échelle de solubilité selon les rayons ioniques des ions mis en jeu semble une piste intéressante pour le développement de tendances de solubilité de sels.

### b) Influence de gaz dissout(s) sur la solubilité des sels

Bien que les études portant sur les mesures de solubilité de sels simples, ou d'un mélange de deux sels, apportent des informations cruciales pour la compréhension du phénomène de précipitation

en milieu hydrothermal supercritique, elles restent encore éloignées de la complexité que peut représenter un déchet traité par le procédé OHSC. Un paramètre très peu souvent évoqué et étudié est celui de l'influence de gaz dissout(s), souvent présent(s) dans le milieu réactif, sur la solubilité des sels. En effet, une quantité non négligeable d'oxydant ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ , air...) est injectée dans le milieu afin de permettre l'oxydation complète des déchets, et cette dégradation peut également amener à la formation de  $N_2$  ou de  $CO_2$ , alors solubles dans l'eau supercritique. Les études portant sur l'influence que peut avoir la présence de ces gaz sur la solubilité des sels sont peu nombreuses. Ces informations sont pourtant d'une grande importance pour connaître les points de précipitation potentiels dans le procédé.

Les quelques études réalisées sur le sujet ont généralement été mises en place dans un contexte d'étude océanographique ou géologique, et considèrent souvent le problème dans le sens inverse, à savoir l'influence de la salinité de l'eau sur la solubilité de l'oxygène ou du  $CO_2$  dans l'eau. Peu d'entre elles se situent en conditions supercritiques. Une grande partie des travaux a été réalisée par MILLERO *et al.*, avec de nombreuses études dans différentes conditions de température, pression et salinité (souvent NaCl) [91, 92, 93, 94]. Plus récemment, un modèle a été développé d'après les données existantes afin de prédire la solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de certaines conditions [95] (jusqu'à 600 K et 40 MPa, c.f. Fig 1.13 (a)).

Suivant l'intérêt grandissant pour les études sur le stockage géologique du  $CO_2$ , plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier l'influence de la salinité sur la solubilité du  $CO_2$  dans l'eau (c.f. Fig. 1.13 (b)). Ces études ont cependant été souvent réalisées en conditions  $CO_2$  supercritique, très éloignées de celles de l'eau. Ainsi, les seules données permettant d'indiquer que les gaz dissouts, tels que le dioxygène ou le dioxyde de carbone, ont certainement une influence sur la solubilité des sels, sont celles portant sur des mesures de solubilité de ces gaz en fonction de la concentration en sel dans l'eau.

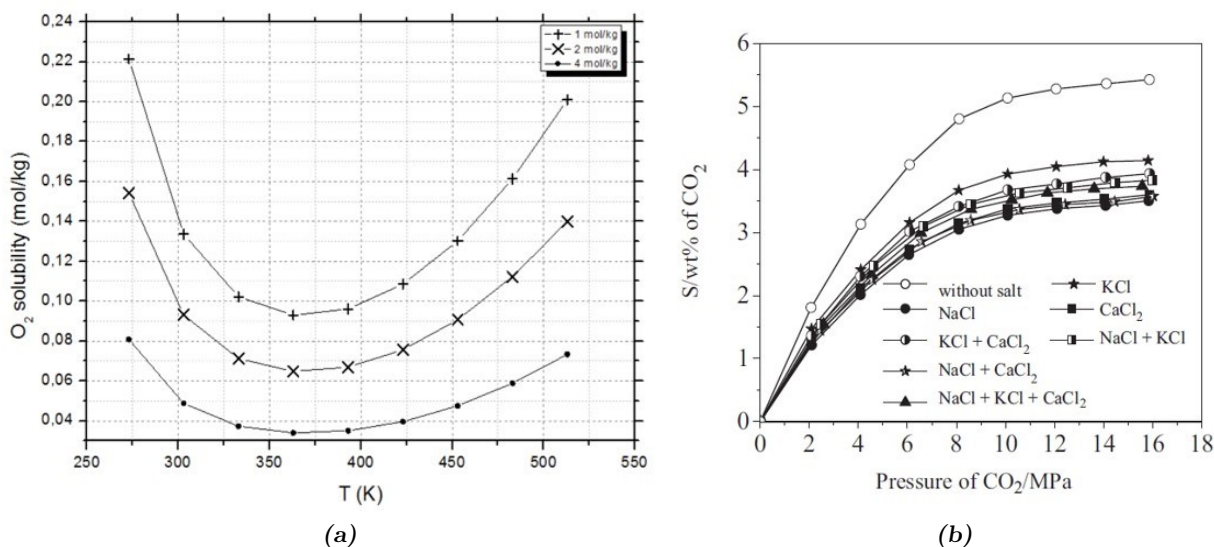


FIGURE 1.13 : (a) Prédiction de la solubilité de  $O_2$  selon le modèle de GENG et DUAN en fonction de la température et de la salinité, à 20 MPa; (b) Solubilité du  $CO_2$  dans différentes saumures selon la pression, à 45 °C (extrait de LIU *et al.*).

Après s'être intéressés aux données expérimentales, nous nous intéressons dans les parties sui-

vantes aux modèles théoriques et/ou semi-empiriques visant à modéliser les solubilités des sels dans les conditions hydrothermales supercritiques.

#### 1.3.4 Modèles prédictifs de solubilité de sels

Les données expérimentales de solubilité des sels en conditions sous- et supercritiques sont essentielles afin d'établir des modèles d'évolution de la concentration à saturation. Du fait des conditions extrêmes souvent imposées par les milieux fluides supercritiques, il n'est pas toujours aisé de réaliser ces mesures (comme en témoigne le peu de données présentes dans la littérature) qui peuvent rapidement demander la mise en place de moyens onéreux. Afin de remédier à ce problème, de nombreux travaux se focalisent sur l'élaboration de modèles thermodynamiques de solubilité d'espèces inorganiques pour des conditions élevées de température et de pression. Ces modèles se veulent prédictifs, afin de combler le manque de données expérimentales dans certains domaines de pression et de température, mais sont bien souvent semi-empiriques, c'est-à-dire demandant la connaissance de paramètres spécifiques obtenus à partir de données expérimentales. Dans cette partie, nous proposons donc d'introduire brièvement les différents modèles utilisés dans les conditions supercritiques.

##### *a) Les équations d'interactions fluides modifiées*

Dans la continuité des modèles de solubilité existant pour un mélange de deux fluides à haute température et haute pression, certains travaux ont cherché à modifier et adapter ces modèles aux équilibres solides-fluides. Ces modèles développés à partir d'équations cubiques, telles que celles de Peng-Robinson ou Redlich-Kwong, ne considèrent pas exactement un équilibre fluide - solide au sens propre de la thermodynamique, mais considèrent le solide formé comme un fluide sous-refroidi, afin de pouvoir appliquer des paramètres d'interactions entre les deux fluides. Ces paramètres d'interaction, souvent nombreux, sont le point faible de ces modèles. En effet, souvent inconnus ou indéterminés, ils nécessitent alors d'être estimés à partir de données expérimentales thermodynamiques complexes, telles que des facteurs acentriques, fugacités ou coefficients d'interaction binaire [96].

Dans un registre un peu différent, un autre type de modèle est celui de l'équation d'état basée sur le développement en série des coefficients du Viriel. Ce type d'équation d'état a, en particulier, été développé dans de nombreux travaux sur les comportements critiques des sels dans l'eau supercritique par Pitzer *et al.*, sur des sels comme NaCl, KCl ou NaOH [97, 98, 99, 100]. Cependant, de la même manière qu'avec les équations cubiques, les équations d'état de Pitzer sur les électrolytes en conditions hydrothermales sous- et supercritiques requièrent un grand nombre de paramètres caractéristiques pour permettre de prédire véritablement la solubilité et le comportement du sel.

On voit donc que l'utilisation des modèles habituellement utilisés pour les équilibres thermodynamiques fluide - fluide reste limitée dans le cas des sels et des solides inorganiques en milieu supercritique, et qu'il est nécessaire de repenser la manière de décrire ces équilibres.



b) *L'apport du modèle de Born*

Depuis plusieurs années, les modèles de description des interactions des ions entre eux et avec le solvant se sont fortement développés, comme en témoigne l'utilisation croissante de la théorie de Debye-Huckel (c.f. 1.2). D'une manière similaire, les travaux de Born concernant la description des forces d'interactions et des énergies des solides ioniques cristallins, ont permis le développement de modèles de solubilité spécifiques aux espèces inorganiques ioniques. Le modèle HKF (pour Helgeson-Kirkham-Flowers) est publié en 1981 [101]. Basé sur le couplage entre énergies de Gibbs d'équilibres thermodynamiques et certains paramètres de la théorie de Born, le modèle permet la description des équilibres entre espèces inorganiques et solvants, pour de très nombreuses gammes de température et de pression. L'énergie libre de Gibbs de formation standard de l'espèce  $i$  dans les conditions données de T et P est ainsi décrite par l'expression :

$$\Delta G_i^0 = \Delta G_{r,j}^0 + \Delta G_{s,i}^0 + \Delta G_{n,j}^0 \quad (1.14)$$

où  $\Delta G_{r,j}^0$  représente l'énergie libre de Gibbs de formation de l'espèce dans les conditions de référence, tandis que  $\Delta G_{s,i}^0$  et  $\Delta G_{n,j}^0$  sont les énergies libres de Gibbs de solvation et de non-solvation respectivement, de l'espèce  $i$  en solution.

Ce modèle a par la suite été plusieurs fois modifié et amélioré, si bien qu'une seconde version a vu le jour sous le nom de modèle R-HKF (le R signifiant "Revisited") [102, 103, 104, 105]. Cependant, le modèle R-HKF présente tout de même l'inconvénient de faire intervenir des paramètres d'interaction souvent inconnus, notamment dans la prise en compte de l'influence de la pression. Afin de remédier à cet inconvénient, une version simplifiée du modèle R-HKF a été développée par Sue *et al.* (2002), faisant intervenir une fonction semi-empirique de la densité au lieu des paramètres prenant en compte l'influence de la pression [106]. Ce nouveau modèle prend alors le nom de modèle SAA (Sue-Adschiri-Arai) et s'exprime selon l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \ln K_{T,\rho} = & \ln K_{T_r,\rho_r} - \frac{\Delta H_{T,\rho_r}^0 + \beta(1 - \rho^*)^{2/3} + \delta \Delta \omega_{T_r,\rho_r} \cdot T_r}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \\ & - \frac{\Delta \omega_{T,\rho}}{RT} \left( \frac{1}{\varepsilon_{T,\rho}} - 1 \right) + \frac{\Delta \omega_{T_r,\rho_r}}{RT} \left( \frac{1}{\varepsilon_{T_r,\rho_r}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Additionnellement à la simplification du modèle R-HKF, le modèle SAA a également permis d'étendre le domaine d'application, notamment dans les conditions proches du point critique. En effet, à la fois dans les modèles R-HKF et SAA, les termes modifiés de la constante de Born  $\omega$  font intervenir un paramètre dépendant du solvant et des conditions de température et de pression, appelé  $g$ , et déterminé à partir de données expérimentales. Le modèle SAA a ainsi utilisé des données plus récentes de solubilité de NaCl et KCl afin d'étendre le domaine d'application du paramètre  $g$  [107, 108, 109, 110] (c.f. Figure. 1.14).

Bien que l'utilisation de ces modèles de solubilité ne soit pas toujours facile, ils permettent de bien représenter les évolutions des courbes de solubilité de certaines espèces inorganiques. Cependant, certains des paramètres requis ne sont pas toujours connus, ce qui restreint fortement leur utilisation. C'est pourquoi la majorité des travaux concernant la précipitation des

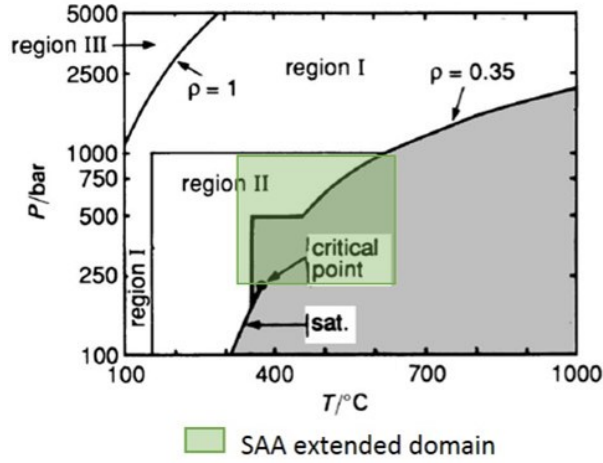
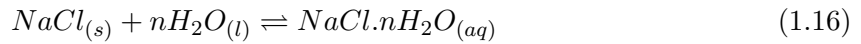


FIGURE 1.14 : Domaine de validité du paramètre  $g$  du modèle R-HKF, et extension du domaine réalisé par le modèle SAA.

sels et espèces inorganiques en conditions sous- et supercritiques utilisent préférentiellement des relations semi-empiriques pour modéliser les lois de solubilité.

### c) Modèles de solubilité semi-empiriques

La plupart des modèles de solubilité semi-empiriques utilisés dans la littérature est une extension plus ou moins complexe du développement de la formule de la constante de solubilité du sel considéré, en prenant en compte un coefficient de solvation par l'eau. Dans le cas de NaCl par exemple, la relation s'exprime ainsi :



$$Ks = \frac{a_{\text{NaCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(aq)}}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^n \cdot a_{\text{NaCl}_{(s)}}} \simeq \frac{C_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (1.17)$$

$$\ln(C_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}) = \ln(Ks) + n \ln(\rho_w) \quad (1.18)$$

avec  $Ks$  le produit de solubilité de NaCl, et  $\rho_w$  la densité de l'eau [111]. On peut alors décomposer la constante  $Ks$  selon son expression en fonction de l'enthalpie et de l'entropie de solvation du sel :

$$Ks = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{solv}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{solv}}}{R}\right) \quad (1.19)$$

En combinant les expressions (1.16) et (1.19), on obtient alors :

$$\ln(C_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}) = -\frac{\Delta H_{\text{solv}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{solv}}}{R} + n \ln(\rho_w) \quad (1.20)$$

Ce type d'expression de la solubilité du sel en fonction de la température et de la densité de l'eau a été très largement utilisé et développé dans de nombreux travaux de recherche (c.f. exemple du Tableau 1.4), en raison de sa très simple utilisation, et des paramètres ajustables prennent généralement la place de paramètres thermodynamiques afin de mieux correspondre

Tableau 1.4 : Évolution des différentes expressions semi-empiriques de la solubilité de NaCl dans l'eau sous- et/ou supercritique.

Equation	Auteur (année)
$\log(C_{NaCl}) = 8,637 - \frac{2100,7}{T} + 3,66 \cdot \log(\rho_{H_2O})$	Styrikovich (1969) [112]
$\log(C_{NaCl}) = 1,45 - \frac{1760}{T} - 3,36 \cdot \log(V_w)$	Galobardes <i>et al.</i> (1981) [61]
$\log(C_{NaCl}) = 7,772 - \frac{1233,4}{T} + 3,866 \cdot \log(\rho_{H_2O})$	Armellini & Tester (1993) [69]
$\ln(X_{NaCl}) = -7,92886 - \frac{4852,47}{T} + (4,49961 - \frac{0,0013}{T}) \cdot \ln(\rho_{H_2O}) - \ln(P)$	Harvey & Bellows (1997) [113]
$\log(C_{NaCl}) = 1,99965 - \frac{1872,83}{T} + (1,8774 + \frac{1281,26}{T}) \cdot \log(\rho_{H_2O})$	Jensen & Daucik (2002)[114]
$\ln(C_{NaCl}) = -59,93 - \frac{2513,7}{T} + 6,23 \cdot \ln(T) + 4,01 \cdot \ln(\rho_{H_2O})$	Leusbrock <i>et al.</i> (2008) [70]

aux données expérimentales. Dans le cas de NaCl, l'évolution de son expression au cours des différentes recherches est présentée dans le Tableau 1.4.

Une variante de ce type d'équation est le modèle de densité ("density model") développé par Anderson *et al.* [115] et faisant intervenir le coefficient  $\alpha$  de dilatation de l'eau (l'emploi de l'indice  $r$  signalant la valeur de l'état de référence considéré), avec pour expression finale :

$$\ln(K) = \ln(K_r) - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{\Delta C_{P_r}^0}{RT_r (\partial \alpha / \partial T)_{P_r}} \cdot \left( \frac{1}{T} \ln \left( \frac{\rho_r}{\rho} \right) - \frac{\alpha_r}{T} (T - T_r) \right) \quad (1.21)$$

Tous ces modèles semi-empiriques sont en réalité fortement apparentés au modèle développé par Chrastil (1982) [116] et très largement repris et modifié par la suite pour modéliser la solubilité d'une espèce dans un solvant :

$$C_{sat} = d^k \exp \left( \frac{a}{T} + b \right) \quad (1.22)$$

avec les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $d$  reliés à différents paramètres thermodynamiques de l'espèce (enthalpie, entropie...).

Ainsi, dans le cas de modèles semi-empiriques de solubilité, on peut généralement parler de modèle de type "densité" ou bien de type "Chrastil". Un travail de référencement des différents types de modèles utilisés dans le cas de solubilité d'espèces en milieux fluides supercritiques a également été réalisé, résumant conditions, espèces et types de modèles [118]. Récemment, un travail de comparaison des différents modèles de solubilité des sels en milieux supercritiques a été effectué, comparant les modèles R-HKF, SAA et "densité" pour les différents sels dont les données sont disponibles [117] (c.f. Figure 1.15). Il apparaît d'après cette étude, que le modèle R-HKF présente la plus grande précision par rapport aux données expérimentales mais que le modèle SAA possède également une bonne précision, tandis que le modèle "densité" est le plus éloigné.

Bien que ces modèles soient souvent performants, ils sont cependant complexes à mettre en œuvre et nécessitent généralement de déterminer des paramètres inconnus à partir de données expérimentales. Le fait de recourir aux données expérimentales diminue alors grandement leur intérêt. C'est pourquoi la majorité des modèles de solubilité de la littérature correspondent à des modèles semi-empiriques du type de celui développé par Chrastil, car facile d'utilisation et adaptable à tous types d'espèces ou de conditions.

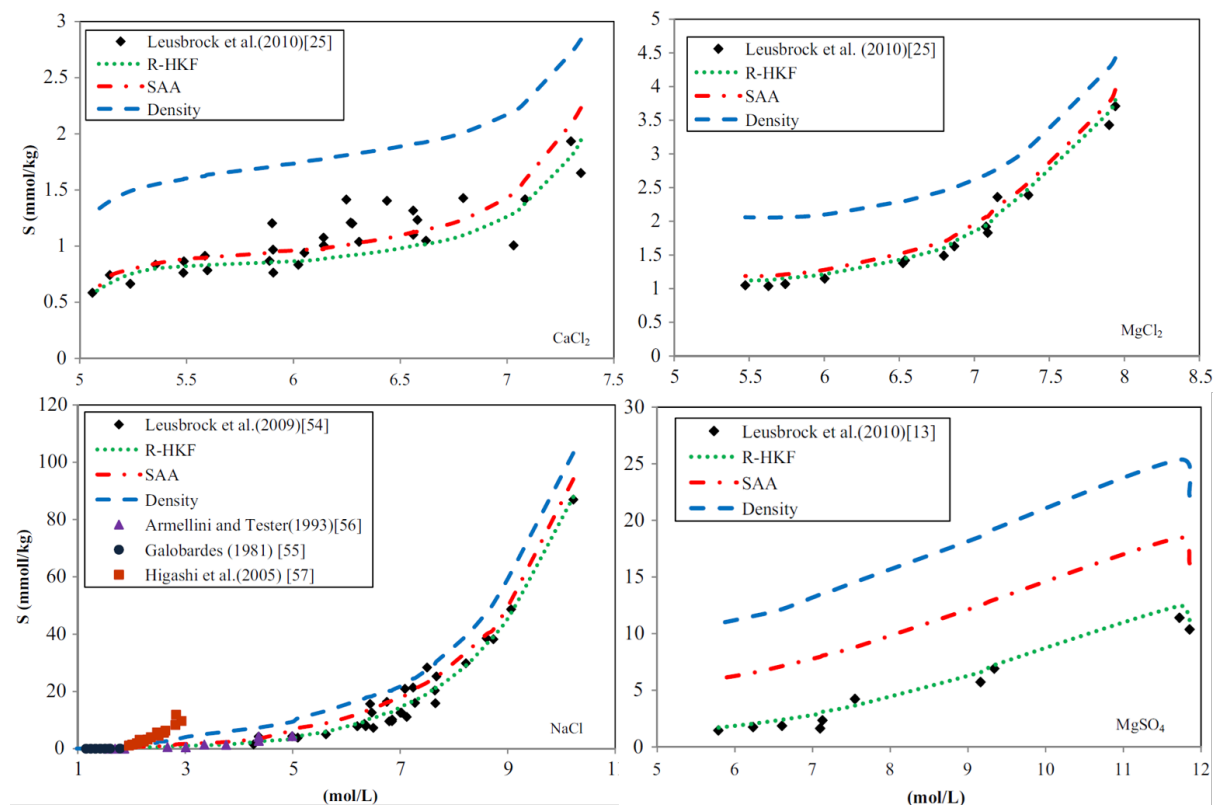


FIGURE 1.15 : Exemples de comparaisons effectuées par Masoodiyeh *et al.* pour différentes données expérimentales [117].

## 1.4 Conclusion

Les travaux concernant la thermodynamique des sels en solution aqueuse dans les conditions normales de température et de pression sont nombreux. Or, les fluides supercritiques, du fait des conditions élevées de température et de pression, présentent des caractéristiques très différentes de celles habituellement rencontrées, changeant drastiquement la nature des interactions entre soluté et solvant. Des comportements différents apparaissent alors, tels que le phénomène d'association des ions en paires de contact, les changements de sphères de solvation autour des ions, la diminution des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau... Bien que ces phénomènes aient été mis en évidence qualitativement par des méthodes expérimentales avancées, leur quantification reste approximative.

Les difficultés dans la compréhension des comportements des ions en milieu hydrothermal supercritique se ressentent à travers les différents modèles de prédictions de la solubilité des sels et espèces inorganiques. Complexes à mettre en œuvre, nécessitant de nombreux paramètres et données souvent manquants, ils restent généralement peu utilisés comparativement aux modèles semi-empiriques du type Chrastil, élaborés à partir de données expérimentales. Ainsi, une majorité des données de solubilité de sels en conditions sous- et supercritiques est relativement récente comparativement aux modèles théoriques de solubilité. La majeure partie de ce travail d'état de l'art a fait l'objet d'une publication de revue sur le sujet au cours de la thèse [119].

Il ressort clairement la nécessité d'obtenir des données expérimentales pour tenter de mieux comprendre l'ensemble des phénomènes. Étant donné qu'une grande partie des mécanismes mis

en jeu sont gouvernés par une force motrice commune qu'est la sursaturation, l'importance de posséder des données de solubilité pour quantifier cette sursaturation est de la plus grande importance. Il a été montré précédemment que de nombreux travaux ont cherché à étudier qualitativement les comportements des sels et mélanges de sels, apportant des hypothèses nouvelles sur les paramètres les plus influents sur leur précipitation sous forme solide. Cependant, l'influence que peut avoir une espèce de sel sur l'autre n'est pas encore parfaitement comprise ni quantifiée, bien que le type de sel considéré et la présence ou non d'ions communs semblent être des paramètres déterminants.

La précipitation solide des sels en conditions supercritiques reste un problème récurrent pour la plupart des procédés. Que ce soit dans le cas des procédés OHSC avec l'obstruction des réacteurs, ou bien pour les procédés de traitement de biomasse avec l'empoisonnement des catalyseurs, l'apport de l'ingénierie et du "design" des réacteurs a montré ses limites d'efficacité. Il est maintenant important de mieux comprendre l'ensemble des mécanismes mis en jeu. Cette compréhension passe tout d'abord par le premier objectif de la thèse qui consiste à élaborer un montage expérimental permettant de mesurer, de manière continue, la solubilité des sels et des mélanges de sels ; cela fait l'objet du chapitre 2. Dans le troisième chapitre est développé le second objectif, concernant l'étude de la nucléation et croissance des particules de sels, ainsi que l'obtention des tailles de particules et d'agrégats formés. Enfin, le dernier chapitre est consacré au développement d'un modèle numérique utilisant les données expérimentales des chapitres 2 et 3, afin de réaliser la simulation numérique de la précipitation des sels en eau supercritique, et d'apporter de nouvelles informations à la compréhension du phénomène.

---

## Chapitre 2

# Etude de la solubilité des sels dans l'eau sous- et supercritique

---



---

<b>2.1</b>	<b>Méthodes de détection expérimentales des sels</b>	<b>41</b>
2.1.1	Méthodes spectroscopiques	41
a)	Méthodes dosimétriques	43
b)	Chromatographie	43
c)	Méthodes conductimétriques et potentiométriques	44
<b>2.2</b>	<b>Dispositif de mesure de solubilité</b>	<b>45</b>
2.2.1	Montage expérimental	45
2.2.2	Etalonnage de la cellule conductimétrique	47
2.2.3	Mesures de conductivité et de concentrations	49
2.2.4	Méthode de mesures de la solubilité	50
<b>2.3</b>	<b>Mesure de solubilité de sels purs</b>	<b>51</b>
2.3.1	Solubilité du sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	52
a)	Données expérimentales	52
b)	Loi semi-empirique de solubilité de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	52
2.3.2	Solubilité du chlorure de sodium $\text{NaCl}$	54
a)	Mesures expérimentales	54
b)	Association d'ions dans l'eau supercritique	57
2.3.3	Solubilité du phosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	59
2.3.4	Solubilité de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$	63
<b>2.4</b>	<b>Comportement des sels en présence d'oxygène</b>	<b>66</b>
<b>2.5</b>	<b>Comportement des mélanges de sels</b>	<b>69</b>
2.5.1	Comportement du mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$	69
2.5.2	Comportement des mélanges Sel- $\text{NaOH}$	71
a)	Système $\text{NaOH-NaCl}$	71
b)	Système $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4$	73
<b>2.6</b>	<b>Validation du concept "soude fondue"</b>	<b>76</b>
2.6.1	Protocole expérimental	76
2.6.2	Résultats	78

## Introduction

L'état de l'art de la littérature concernant les données de solubilité en eau supercritique a montré qu'un bon nombre de données existe pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ , mais très peu pour les autres sels ou mélanges de sels. Or, connaître la solubilité des sels est un paramètre crucial pour la modélisation. Dans la littérature, la plupart des mesures concernant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont été réalisées à 25 MPa, tandis que pour  $\text{NaCl}$ , peu de mesures concernent cette gamme de pression. Il est donc important de pouvoir obtenir des données précises dans les domaines de température et de pression qui nous concernent, à savoir une pression de 25 MPa, et des températures allant de l'ambiante à 450 °C, la variation de solubilité étant relativement faible au-delà.

Afin de disposer de données de solubilité pour un sel donné, dans les conditions d'intérêt, le premier objectif de la thèse a donc été d'élaborer un montage expérimental de mesure de solubilité de sels en conditions hydrothermales sous- et supercritiques. La première partie du chapitre consistera à introduire les différentes méthodes de détection des ions et solides cristallins que sont les sels, afin de justifier le choix de la méthode utilisée dans le chapitre pour la mesure de la solubilité des sels. La deuxième partie sera ensuite consacrée à la description du montage choisi ainsi qu'à son fonctionnement. A la suite de ce travail, le sel utilisé comme référence est le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , du fait des nombreuses données (récentes) existantes. Différents sels de sodium seront ensuite analysés en faisant varier la charge et la nature de l'anion, de manière à comparer les différents comportements. Une partie concernera également l'étude de mélanges de sels, afin de statuer sur les possibles effets "salting in" ou "salting out", ainsi que sur l'influence de l'ajout d'un oxydant. L'objectif principal consiste à se rapprocher au maximum des conditions de traitement d'un déchet réel. Pour chaque sel, une partie concernera la détermination, à partir d'un modèle de type Chrastil, d'une loi de solubilité facilement utilisable pour la simulation de la précipitation du sel dans l'eau supercritique.

Enfin, la dernière partie concernera un test réalisé à échelle industrielle sur l'installation de l'entreprise INNOVEOX, afin de mettre en application certains résultats obtenus.

## 2.1 Méthodes de détection expérimentales des sels

La détection d'ions en solution aqueuse demande généralement d'utiliser des techniques différentes de celles habituellement utilisées en chimie. Là où une molécule donnée peut être caractérisée par des méthodes spectroscopiques liées à la vibration de liaisons chimiques (IR, Raman, RMN, UV-visible...), la détection d'ions va plus souvent passer par des techniques mettant en jeu des courants électriques ou de la détection de charges. En effet, les ions sont généralement dépourvus de liaisons chimiques et leurs interactions sont quasi exclusivement électrostatiques ; seuls les ions de types oxydes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ...) présentent des liaisons chimiques détectables par des méthodes de spectroscopie. Cette partie est donc dédiée aux différentes méthodes permettant de détecter et/ou quantifier les sels dans l'eau.

### 2.1.1 Méthodes spectroscopiques

La plupart des méthodes d'analyse spectroscopiques classiques ne permettent pas de détecter directement les ions monoatomiques tels que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ , étant donné qu'il n'y a pas de liaison



chimique mise en jeu. En revanche, plusieurs travaux ont développé des méthodes de détection indirectes via l'influence de la présence d'ions sur les liaisons chimiques de l'eau. Par spectroscopie Raman, IR ou RMN notamment, la mesure de concentration en ions monoatomiques est alors possible (moyennant un étalonnage précis) et permet des analyses *in situ* dans une cellule d'observation [87, 120]. Comme précisé précédemment, les ions polyatomiques mettant en jeu des liaisons chimiques sont en revanche parfaitement détectables par spectroscopie. Ils peuvent alors être dosés, mais il est également possible d'avoir accès aux différentes formes acides, lorsque plusieurs couples acides/bases sont mis en jeu (par exemple  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ).

Les méthodes de spectroscopie UV-visible ou d'émission/absorption de fluorescence sont généralement peu adaptées à l'analyse de sels en solution, à moins d'intégrer une molécule vecteur qui interagit avec les ions et peut, en fonction de ses interactions, émettre ou absorber certaines longueurs d'ondes. En revanche, les techniques très efficaces pour la détection et la quantification des espèces inorganiques telles que les sels, sont les spectroscopies d'émission/absorption atomiques. Une solution salée peut par exemple être injectée, vaporisée et nébulisée dans une flamme d'un mélange de gaz inflammable connu. La couleur d'émission, ou bien le spectre d'absorption de cette flamme va alors varier avec le type d'espèce ionisée la traversant. Généralement appelées techniques de spectrophotométrie d'émission, elles sont le principe de base pour la spectroscopie d'émission de flamme, ou bien pour la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP, pour "Inductively Coupled Plasma"). Les avantages de ces méthodes sont qu'elles permettent de mesurer d'infimes quantités (jusqu'au mg/kg ou ppm) tout en restant capables de quantifier de fortes concentrations. De plus, elles permettent de détecter quasiment tous les éléments de la classification périodique, à l'exception des halogènes, gaz rares et des éléments H, C, N et O. Alternativement aux méthodes de détection AES/OES ("atomic emission spectroscopy" & "optical emission spectroscopy"), on peut également citer la spectroscopie de masse (MS pour "mass spectroscopy") qui présente des seuils de détection plus bas (ng/L) que l'AES/OES, et sépare puis détecte les ions selon leur rapport masse sur charge.

Une autre catégorie de méthodes d'analyses spectroscopiques est celle de la diffraction et diffusion. On peut notamment citer la méthode d'analyse classique de diffraction des rayons X (DRX) mais qui reste surtout adaptée à l'analyse de solides (poudres, monocristaux...). Cependant, les analyses DRX à très haute intensité, généralement effectuées au synchrotron, peuvent permettre, de la même manière qu'avec la spectroscopie Raman/IR, d'analyser les environnements proches, structurés, tels que les sphères d'hydratation entourant un ion en solution, ou bien les changements d'environnement de la molécule d'eau avec la température ou la présence de sel par exemple. Moins courante car plus difficile d'accès, l'analyse par diffraction et/ou diffusion de neutrons peut également être utilisée afin de détecter certaines organisations ou structures au sein d'un environnement. Les neutrons n'interagissent pas de la même manière que les RX avec la matière et sont préférentiellement diffractés/diffusés par les noyaux, là où les RX sont plutôt affectés par les nuages électroniques. Ces deux techniques sont généralement utilisées de façon complémentaire. Deux dernières techniques moins connues sont celles de la spectroscopie dite PDF (pour "Pair Distribution Function") qui analyse la diffraction des RX et applique une transformée de Fourier au signal, ce qui permet de sonder tout type d'environnement proche d'un élément, même si cet environnement n'est pas bien organisé, et

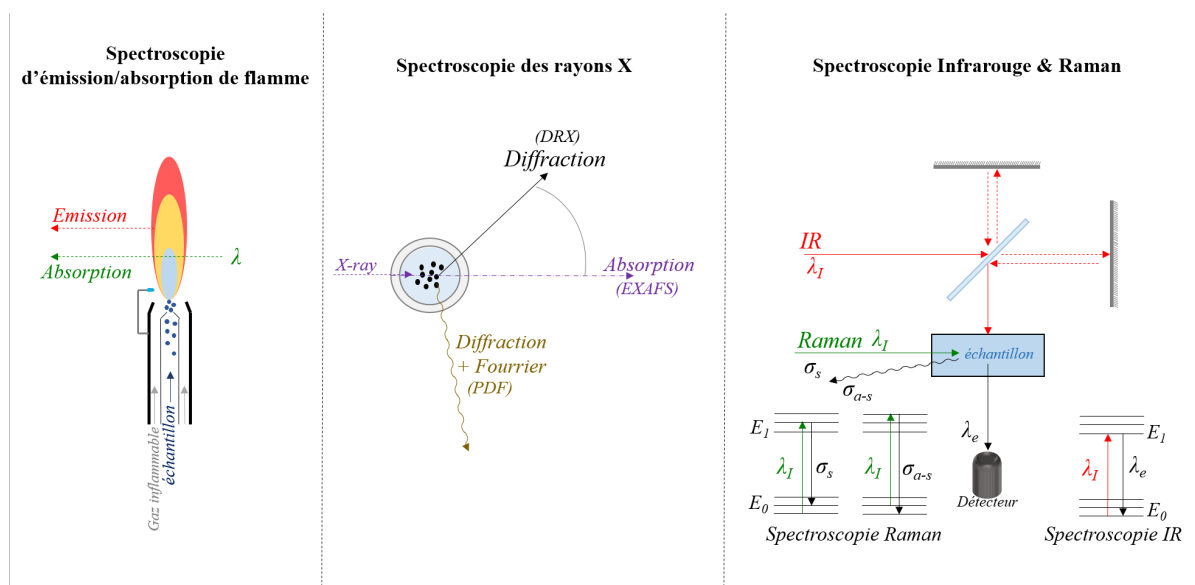


FIGURE 2.1 : Illustration des différentes techniques de spectroscopie.

la seconde est la spectroscopie d'absorption des rayons X, dite EXAFS, permettant d'analyser l'environnement organisé proche d'un élément donné. Cette technique est notamment utile pour les matériaux ou environnements amorphes ou pseudo-organisés comme les verres.

Une dernière méthode spectroscopique est celle de la diffusion de la lumière visible ou proche-visible. Inadaptée pour la détection d'ions en solution, elle est cependant très performante pour la détection et la mesure de tailles de particules en solution, permettant généralement de réaliser un comptage des particules selon leur taille et ainsi obtenir une statistique de distribution de population. Cette technique peut se présenter sous différents noms selon la technique employée (granulométrie, DLS, turbidité...).

### a) Méthodes dosimétriques

Le dosage d'espèces en solution reste une méthode de quantification généralement peu coûteuse et adaptable à beaucoup de systèmes. Cependant, elle est très sensible à un grand nombre de facteurs perturbateurs (impuretés, observation, dilutions...) et n'est pas toujours adaptée dans le cas de systèmes trop complexes et de mélanges d'espèces. Bien adaptée dans le cas des sels et des espèces inorganiques, elle présente même l'avantage de pouvoir doser les halogènes, ce que peu de techniques permettent. Le dosage est généralement couplé à une méthode de détection visuelle ou quantitative telle que la colorimétrie, la potentiométrie, la conductimétrie... En revanche, les seuils de détection limite sont souvent hauts et limitent l'utilisation de ces techniques pour de faibles concentrations d'espèces. De plus, un dosage nécessite de pouvoir échantillonner le produit d'intérêt (ce qui n'est pas toujours possible) et le rend ensuite inutilisable pour d'autres analyses complémentaires.

### b) Chromatographie

Méthode d'analyse répandue, mais surtout utilisée en chimie organique, la chromatographie liquide (HPLC) ou gaz (GC) présente de nombreux avantages : très bon seuil de détection,

possibilité de séparer les espèces pour les différencier, possibilité d'adapter la colonne de séparation en fonction du produit à analyser... Certaines colonnes et détecteurs sont ainsi adaptés à la séparation et quantification des ions en solution. Appelé chromatographie ionique (CI), ce type d'analyse HPLC permet de détecter des concentrations en ions de l'ordre du ppm et est également capable de quantifier les halogènes très souvent présents dans les sels. Cependant, la CI est difficilement adaptable à une analyse en continu sur un montage expérimental et nécessite, comme pour le dosage, d'échantillonner systématiquement un produit qui sera détruit par l'analyse.

### *c) Méthodes conductimétriques et potentiométriques*

Bien que ces deux techniques soient très proches l'une de l'autre, une petite différence les sépare. En effet, la mesure conductimétrique consiste à mesurer la conductivité d'une solution, ce qui revient en fait à mesurer sa résistance électrique pour un volume connu, compris entre deux électrodes. Cette mesure est brute, c'est-à-dire qu'elle nécessite d'étalonner préalablement le système afin de calibrer la mesure et pouvoir effectuer une analyse quantitative. En revanche, la mesure potentiométrique consiste à mesurer le potentiel d'une solution à l'aide d'une électrode, par rapport à un potentiel de référence. La mesure est alors relative au potentiel de référence choisi (généralement une électrode au calomel saturé, ECS). Les mesures potentiométriques sont le plus souvent utilisées dans le cas des mesures de pH de solution, tandis que les mesures conductimétriques sont plus adaptées aux mesures de concentrations d'espèces en solution, à condition de connaître leur conductivité propre.

L'analyse conductimétrique présente de nombreux avantages pour la mesure d'ions en solution aqueuse. Tout d'abord, elle permet de détecter des concentrations très faibles en ions (de l'ordre du ppm) à condition de disposer d'un système d'amplification du signal suffisant, et le temps de réponse est généralement très rapide. Par ailleurs, la mesure est non destructive, ce qui permet de la coupler avec d'autres analyses complémentaires si besoin. Enfin, le système n'étant composé que de deux électrodes, il est tout à fait possible d'adapter le système de manière à réaliser des analyses en continu et/ou *in situ* [121, 110, 122]. Cependant, l'encrassement et la corrosion progressive des électrodes (généralement en platine pour limiter le phénomène) peuvent rapidement détériorer la précision des mesures et ces dernières sont également très sensibles aux variations de température [123, 124, 125]. De plus, la mesure quantitative n'est possible que pour une seule espèce et devient qualitative lorsque plusieurs espèces électrolytiques sont présentes.

Outre la détection et la quantification d'espèces, la mesure de conductivité des ions dans l'eau peut également apporter des informations sur les interactions entre l'eau et les ions en question, ou bien sur l'évolution du comportement de l'eau avec la présence d'espèces chargées et sur les possibles associations d'ions entre eux. Cette dernière notion, souvent abordée au sujet des espèces ioniques en milieu hydrothermal supercritique, fera l'objet d'une partie au cours du chapitre 2 (c.f. section 2.3 b)).

Parmi les différentes techniques de détection présentées, deux d'entre elles ont principalement été retenues pour améliorer la compréhension de la précipitation des sels dans l'eau sous- et supercritique. La première est la diffraction des rayons X, qui sera notamment utilisé à des

fins d'analyses *in situ* en synchrotron (c.f. chapitre 3). La seconde technique utilisée est la conductimétrie, utilisée de manière continue pour la mesure de solubilité des sels, présentée dans la suite de ce chapitre.

## 2.2 Dispositif expérimental de mesure de la solubilité de sels en conditions hydrothermales

### 2.2.1 Montage expérimental

Afin d'optimiser les temps de mesure et le nombre de points de données obtenus, un système de mesure en continu a été élaboré. Le fait de fonctionner de manière continue, permet notamment de pouvoir changer la température en cours d'utilisation et ainsi effectuer plusieurs mesures en une seule expérience. Le deuxième choix a été d'opter pour un montage de petite taille, avec des volumes de l'ordre du mL afin de réduire les temps de montée en température, mais également de permettre un meilleur contrôle des conditions opératoires (pression et température). Par ailleurs, nous avons vu précédemment que deux méthodes étaient généralement employées dans la littérature, l'une par précipitation d'une solution salée, l'autre par solubilisation d'un lit de sel par de l'eau supercritique. Afin de rester le plus fidèle possible au procédé OHSC et à ces conditions d'utilisation, il a donc été décidé d'employer la méthode de précipitation d'une solution salée.

Le montage (c.f. Figure 2.2) est composé d'une pompe haute pression continue de type HPLC (JASCO, PU-2080) et d'un régulateur de pression (JASCO, Automatic Back Pressure Regulator, BP2080-PLUS) en sortie de montage, permettant d'assurer le flux continu de solution et le maintien de la pression dans l'ensemble du dispositif. Le réacteur principal est un tube droit de 600 mm en Inconel 625 de diamètre externe 6,35 mm et de diamètre interne 3,1 mm. Le reste des éléments du montage est composé de pièces en acier inoxydable SS316. Seule une partie du réacteur Inconel est chauffée au-delà de 200°C (jusqu'à 450°C), afin de limiter la corrosion et la détérioration des pièces en acier inoxydable. Le système de chauffage est composé d'un support en laiton dans lequel viennent s'insérer deux cartouches chauffantes reliées à un système de contrôle de la température. L'ensemble est isolé thermiquement à l'aide de laine minérale et de vermiculite. Quatre thermocouples de type K permettent de contrôler la température dans le système. Le premier (Tc1) est placé à l'intérieur du réacteur, juste avant le filtre carbone, afin de mesurer la température exacte du flux. Afin de permettre un contrôle de la température, deux autres thermocouples sont placés à la surface du réacteur, au même niveau que Tc1. Le deuxième (Tc2) permet de vérifier la température mesurée en surface et de détecter d'éventuels écarts de gradient entre l'intérieur du réacteur et la surface. Le troisième (Tc3) est relié au système de contrôle du chauffage et de la température qui se fait donc à la surface du réacteur. Enfin, un dernier contrôle se fait en sortie de refroidisseur, avant la cellule conductimétrique (Tc4), afin de vérifier le maintien d'une température constante pour la mesure de conductivité. La méthode de mesure et de détection continue choisie pour le montage est la mesure de conductivité, via l'utilisation d'une cellule placée dans le flux continu, et reliée à un système d'acquisition numérique. Afin de simplifier les mesures, la cellule de conductivité n'a pas été placée dans le réacteur même, mais en sortie de refroidisseur. En effet, l'intérêt d'utiliser la me-

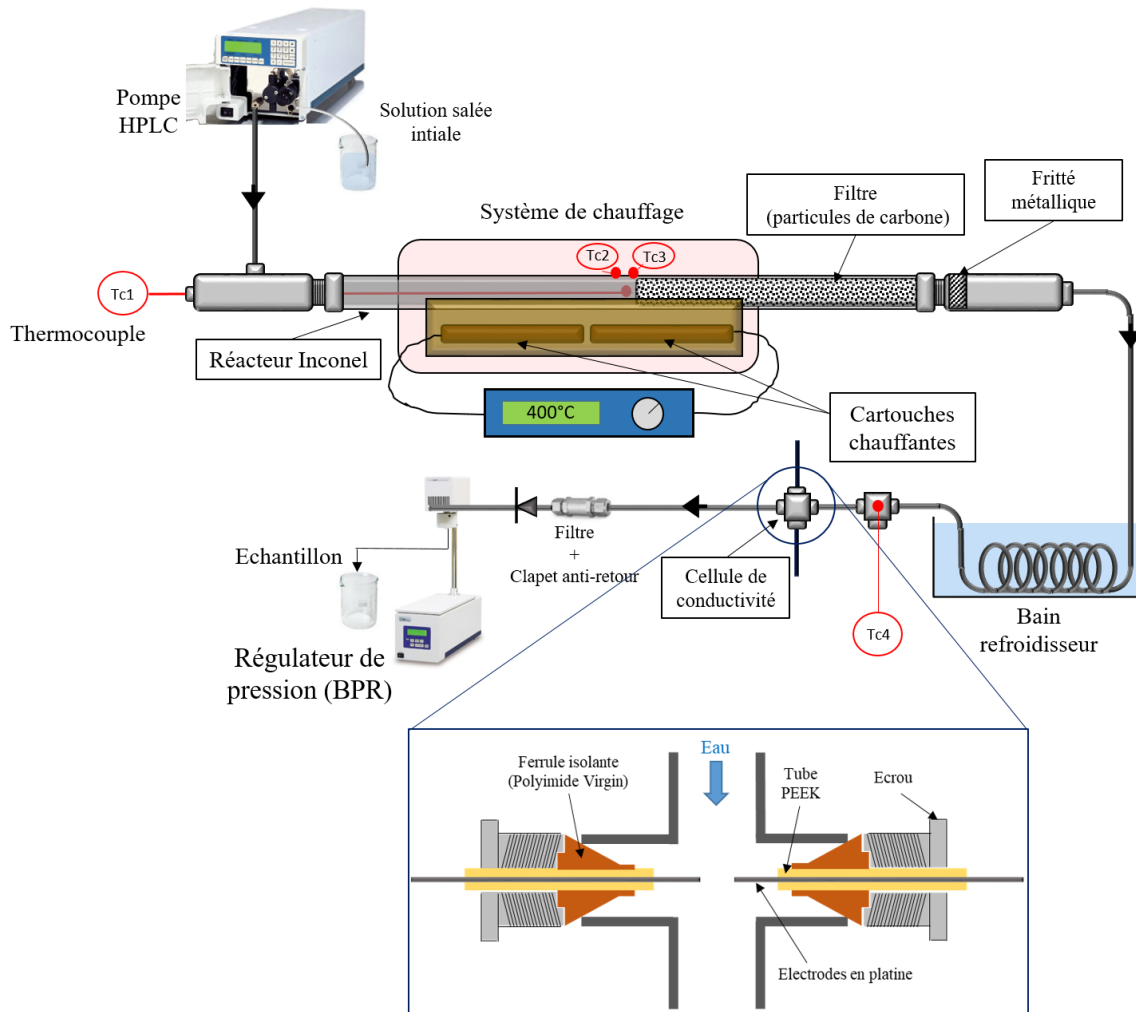


FIGURE 2.2 : Schéma du montage expérimental de mesure de solubilité en continu et détail de la cellule conductimétrique.

sure de conductivité en continue est de pouvoir, en connaissant la conductivité du sel étudié, mesurer directement sa concentration au cours du temps, en fonction de la température et de la pression. Cependant, le fait de placer la cellule de mesure en zone froide pose un problème, celui de la re-dissolution des sels due à la diminution de la température. Pour éviter une re-dissolution des sels, la seconde moitié du réacteur Inconel est remplie de particules de carbone amorphe micrométriques (SIGMA-ALDRICH “glassy spherical powder, 2-12  $\mu\text{m}$ , 99.95% trace metal basis”). L’intérêt d’utiliser du carbone est que ce dernier résiste très bien aux conditions hydrothermales supercritiques et est relativement inerte chimiquement [126]. L’ensemble des particules forme ainsi un milieu poreux, qui agit comme un filtre pour les sels solides formés. L’ensemble du filtre carbone est maintenu en place par un fritté inox (porosité 0.5  $\mu\text{m}$ ), empêchant ainsi d’entraîner des particules dans la suite du système. Les sels précipités restent alors bloqués en zone chaude par le filtre, tandis que le sel encore dissout est entraîné avec l’eau, et correspond donc à la concentration à saturation pour la température donnée. La concentration restante est ainsi mesurée par la cellule conductimétrique en sortie de montage.

En complément de la mesure de conductivité, des échantillons peuvent être prélevés en sortie de montage afin d’effectuer des analyses de type ICP ou une seconde analyse de conductivité pour confirmer la mesure continue. L’ensemble des expériences est généralement effectué à bas débit (1 mL/min) afin de limiter la perte de charge générée par le filtre en carbone. Ce faible débit permet également de s’assurer que l’équilibre soit atteint.

De nombreux paramètres du montage peuvent influencer sur la précision des résultats, mais un des paramètres déterminant est celui de la mesure de conductivité et de l’influence que peuvent avoir les différents paramètres opératoires sur la mesure continue. C’est pourquoi sa caractérisation et son étalonnage sont de première importance.

### 2.2.2 Etalonnage de la cellule conductimétrique

Avant de s’intéresser aux méthodes employées pour l’utilisation du montage, il est important de développer le fonctionnement de la cellule de conductivité et son étalonnage.

La cellule est constituée d’un raccord union en croix en acier inoxydable, avec des connectiques de 1,59 mm. Deux électrodes de platine (diamètre 0,5 mm) viennent s’insérer de part et d’autre du raccord, perpendiculairement au flux liquide. L’étanchéité des électrodes se fait à l’aide de tubes en PEEK et de ferrules en polymère isolant (polyimide VIRGIN), de diamètre interne 0,6 mm et de diamètre externe 1,59 mm (c.f. Figure 2.2). Les électrodes sont ensuite reliées par des câbles jusqu’à un système d’acquisition NATIONAL INSTRUMENT, permettant de générer le courant, et d’effectuer la mesure de résistance.

Le système de génération du signal électrique permet de produire un signal sinusoïdal de tension comprise entre 1 et 10 V et de fréquence pouvant aller de 0 à 2 kHz. Il est important d’utiliser un signal alternatif pour éviter tout effet de polarisation des électrodes. En effet, le temps de passage du courant dans un sens doit être bien inférieur au temps moyen de migration des ions en solution. Autrement, une polarisation des électrodes se produit, perturbant la détection du signal et sa précision. Différents tests de la cellule ont été effectués à l’aide de solutions étalons de KCl.

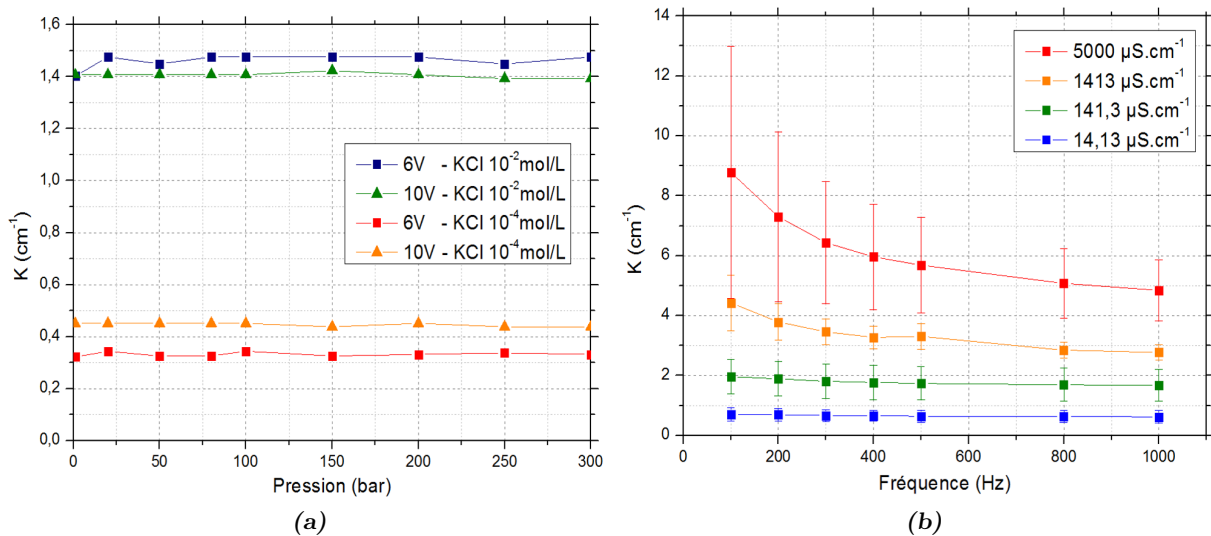


FIGURE 2.3 : Influence des différents paramètres sur la détermination de la constante de cellule  $K$ . (a) Influence de la pression à  $20^\circ\text{C}$  pour deux concentrations et tensions différentes. (b) Influence de la fréquence du signal sinusoïdal pour différentes solutions étalons.

D'après les différents tests visant à évaluer l'influence de la pression et de la fréquence sur la détection, il apparaît que la pression n'exerce pas d'influence notable sur la mesure (c.f. Figure 2.3 (a)). L'influence de la fréquence (c.f. Figure 2.3 (b)), en revanche, semble indiquer que plus cette dernière est élevée, moins les écarts de mesures sont visibles entre les mesures effectuées à des tensions différentes (la barre d'erreur sur la détermination de la constante de cellule  $K$  est moindre). C'est pourquoi dans notre cas, la fréquence du signal sera toujours maximale et fixée à 2 kHz. Concernant la tension, du fait de la limitation en intensité du générateur, cette dernière ne peut pas être systématiquement maintenue à 10V. En effet, dans les cas de solutions concentrées, la résistance de référence n'est plus du tout négligeable devant celle de la solution. Dans ces cas, le système a été paramétré afin de réguler automatiquement la tension et de ne pas dépasser l'intensité maximale autorisée du circuit. Le système de détection permet de mesurer des courants jusqu'à la dizaine de  $\mu\text{A}$ , ce qui permet de détecter des concentrations de quelques ppm de sels.

Du fait de la difficulté à mesurer précisément le volume d'échange compris entre les deux électrodes, ainsi que l'alignement des deux électrodes entre elles, il est plus intéressant de calibrer la cellule à chaque expérience. C'est-à-dire qu'une mesure externe de conductivité de la solution initiale est effectuée à l'aide d'une sonde (HANNA INSTRUMENT HI87-33), afin de déterminer la constante de cellule de manière précise, connaissant la valeur de conductivité de la solution injectée. En effet, les mesures d'étalonnage montrent une grande influence de la concentration de la solution sur la valeur de la constante  $K$ , ce que permet de contourner la calibration systématique du système avec la solution initiale.

L'ensemble des paramètres de la cellule et de la détection du signal se fait via une interface Lab-View, sur le logiciel BRINOMETOR. Le logiciel permet d'enregistrer en continu la génération et la détection du signal, tout en enregistrant également les températures des 3 thermocouples (Tc1, Tc2 et Tc4, le troisième étant connecté au régulateur de température) et les pressions de

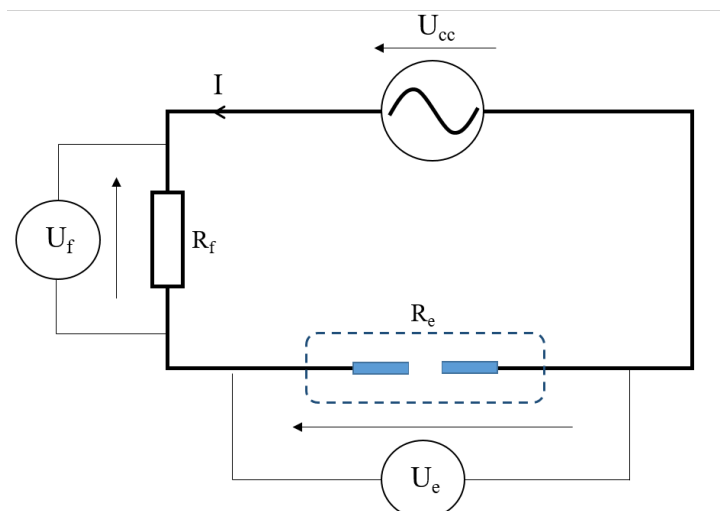


FIGURE 2.4 : Schéma du montage électrique de mesure.

la pompe HPLC et du BPR.

### 2.2.3 Mesures de conductivité et de concentrations

Le système de détection mesure la tension  $U_e$  aux bornes de la cellule conductimétrique (c.f. Figure 2.4 (b)).

Connaissant l'intensité  $I_c$  du système grâce à la tension  $U_f$  aux bornes de la résistance de référence  $R_f$ , on peut alors facilement remonter à la résistance  $R_e$  de la cellule, et donc de la solution comprise entre les deux électrodes, à l'aide de la loi d'Ohm :

$$R_e = \frac{U_e}{I_c} = R_f \frac{U_e}{U_f} \quad (2.1)$$

La conductivité  $\sigma$  s'obtient alors selon la relation :

$$\sigma = KG = K \frac{1}{R_e} \quad (2.2)$$

La détermination de  $K$  se fait donc en connaissant par avance la conductivité de la solution qui sert à l'étalonnage de la cellule, et en mesurant sa résistance  $R_e$  (ou conductance  $G$ ). La conductivité de la solution peut donc être mesurée en continu. Intéressons-nous maintenant à la détermination de la concentration molaire du sel considéré à partir de la conductivité de la solution. Pour un sel  $MX$  quelconque, la conductivité du sel en solution est définie par la relation suivante :

$$\sigma = \Lambda[MX]_{aq} \quad (2.3)$$

avec  $\Lambda$  la conductivité molaire du sel  $MX$ . Celle-ci n'est pas constante, car elle dépend de la concentration du sel en solution. Généralement très bien définie pour les faibles concentrations selon la relation de Fuoss-Honsager [127, 128], ce n'est plus du tout vrai lorsque la concentration est supérieure à 0,01 mol/L. Pour les plus hautes concentrations, des modèles complémentaires à la relation de Fuoss-Honsager ont été développés [129, 130, 131]. Cependant, ces modèles



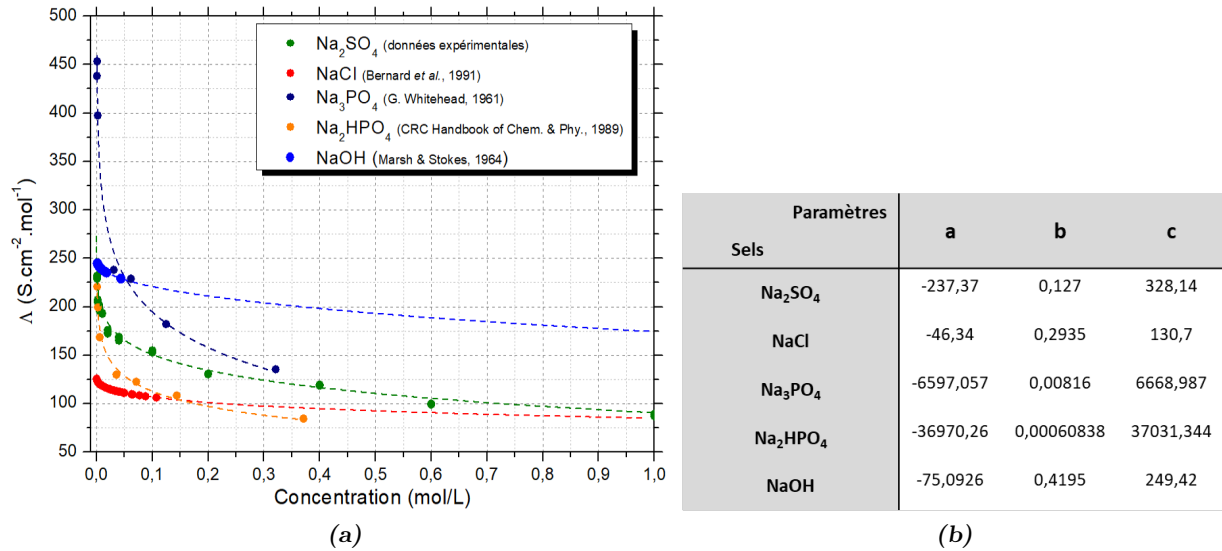


FIGURE 2.5 : (a) Abaque des différentes données utilisées pour élaborer les lois de conductivité des différents sels d'intérêt [132, 133, 134, 129]. (b) Valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  utilisés pour les courbes de conductivité molaire.

restent complexes d'utilisation et requièrent un certain nombre de paramètres dépendant du sel considéré et peu connus. Afin de contourner ce problème, des mesures expérimentales de conductivité des solutions, de concentration connue en sel, sont effectuées pour chaque nouveau sel étudié. Les données de conductivité molaire sont ensuite fittées par une simple loi puissance du type :

$$\Lambda = a[MX]_{aq}^b + c \quad (2.4)$$

Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les coefficients ajustables déterminés à partir des données expérimentales. Dans tous les cas, la réalisation de la loi de conductivité se fait à l'aide des données de la littérature disponibles (souvent à faible concentration) et de celles déterminées expérimentalement.

En couplant alors les équations 2.3 et 2.4, on obtient alors un polynôme reliant la concentration molaire de l'espèce considérée, en fonction des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et de la conductivité, selon la formule suivante :

$$\sigma = a[MX]_{aq}^{b+1} + c[MX]_{aq} \quad (2.5)$$

On peut alors facilement trouver les racines de ce polynôme à l'aide d'une résolution numérique, et ainsi obtenir la valeur de la concentration. Cela nécessite cependant de n'avoir qu'une seule espèce ionique majoritaire en solution. C'est pourquoi dans un premier temps ne seront étudiés que les sels purs en solution aqueuse.

#### 2.2.4 Méthode de mesures de la solubilité

Les variations de la solubilité des sels au passage en conditions supercritiques sont conséquentes, généralement de plusieurs ordres de grandeurs. Ces importantes variations sont notamment responsables de la rapide obstruction des réacteurs OHSC, et cela peut représenter un problème

pour le montage expérimental développé ici. Néanmoins, afin de pouvoir mesurer la solubilité du sel sur une grande plage de température, différentes solutions de concentrations initiales variables seront utilisées. En effet, changer la concentration initiale de la solution salée permet de déterminer la courbe de solubilité par intervalles, en limitant les problèmes d'obstruction. Seul se pose le problème des très hautes concentrations ( $> 1 \text{ mol/L}$ ), dont la précipitation est trop rapide et massive pour permettre des mesures.

Afin de minimiser les imprécisions de mesures, une moyenne des données est effectuée. En effet, les fichiers de données obtenues sont souvent conséquents avec un grand nombre de données redondantes. Afin d'à la fois réduire le nombre de points à tracer, et augmenter la précision des points obtenus, cette moyenne est effectuée sur 10 mesures consécutives. Cela permet d'obtenir une très bonne précision des données à la fois sur la température ( $\leq 0,5\%$ ) et sur la concentration ( $\leq 5\%$ ), quelle que soit la gamme de concentration ou de température. Aucun coefficient d'activité n'est pris en compte lors du calcul de la concentration à partir des données de conductivité, car les écarts à l'idéalité, pour les hautes concentrations, sont en réalité déjà pris en compte par la loi empirique de conductivité du sel, élaborée précédemment.

Le protocole de mesure étant maintenant défini et la cellule de conductimétrie étalonnée, la prochaine partie se focalise sur les mesures de solubilité des sels d'intérêt selon une méthode rapide et continue.

## 2.3 Mesure de solubilité de sels purs

Afin de pouvoir comparer les comportements de différents types de sels en conditions supercritiques, plusieurs sels ont été sélectionnés. Tous possèdent le même cation commun, l'ion sodium  $\text{Na}^+$  avec différents contre-anions. En effet, le premier sel étudié est le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sel de référence pour ces travaux de thèse et sel de type II. Il a été choisi comme sel modèle car il existe de nombreuses données de solubilité en conditions supercritiques (voir chapitre 1) dans la littérature. Celui-ci nous permettra donc de valider les mesures du montage expérimental de conductivité. Après validation du protocole expérimental, nous nous intéresserons aux sels suivants :

- $\text{NaCl}$ , sel le plus commun de type I, mais possédant peu de données de solubilité à 25 MPa en conditions supercritiques,
- $\text{NaOH}$ , sel très courant, communément appelé soude, mais dont une seule donnée de solubilité existe dans le domaine supercritique,
- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , le phosphate de sodium, sel un peu plus particulier car possédant plusieurs formes acido-basiques.

L'intérêt d'étudier ces différents sels est de comparer l'influence de la charge portée par l'anion sur la solubilité du sel, tout en étudiant des sels souvent très présents dans l'eau et les eaux usées industrielles, afin de ne pas perdre de vue l'enjeu premier de la thèse par rapport aux procédés OHSC.

### 2.3.1 Solubilité du sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$

#### a) *Données expérimentales*

Déjà évoqué à plusieurs reprises, le sulfate de sodium est un sel 1 : 2 de type II, souvent considéré comme un sel “collant”, car adhérant très facilement aux parois des réacteurs lors de sa précipitation et entraînant un bouchage rapide du procédé OHSC [69, 72]. Les données de la littérature le concernant sont assez fournies, à la fois dans les domaines sous- et supercritique. C’est pourquoi l’étude de ce sel doit permettre de valider les mesures de solubilité effectuées à l’aide du montage expérimental que nous avons développé.

Les données de mesures de solubilité obtenues via la sonde conductimétrique continue sont aussi comparées à des mesures de concentrations réalisées en ICP sur des prélèvements, et à l’aide d’une sonde conductimétrique externe. Les mesures continues sont reproduites au moins deux fois afin de vérifier la bonne reproductibilité des résultats. L’ensemble des données obtenues pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est présenté dans la Figure 2.6.

On voit que les données obtenues coïncident avec celles disponibles dans la littérature. Une seule différence est visible pour les valeurs de faible solubilité à haute température, au-delà de  $400^\circ\text{C}$ . Alors que les données de la littérature semblent indiquer des valeurs de concentrations toujours décroissantes, les données obtenues expérimentalement avec notre dispositif tendent plutôt à indiquer la présence d’un plateau stable autour de 3-4 ppm. Ces très faibles concentrations ont été confirmées à plusieurs reprises par des mesures sur différentes expériences et par comparaison avec des mesures ICP du sodium et du soufre.

Le premier résultat notable est la très grande chute de solubilité s’opérant sur un intervalle de température d’une vingtaine de degrés. En effet, la solubilité du sulfate de sodium passe d’une valeur, en conditions sous-critiques, de 400 000 ppm, à une valeur palier de 4 ppm en supercritique. Cela représente donc une chute de 5 ordres de grandeur pour la valeur de concentration à saturation. On peut également noter le fait que la forte chute de solubilité débute bien avant la température critique de l’eau, et donc que des problèmes d’obstruction peuvent également survenir avant le passage en conditions supercritiques, au niveau des systèmes de préchauffage du procédé par exemple.

Comme expliqué précédemment, il n’a malheureusement pas été possible d’obtenir des données dans la gamme de concentration de 100 000 ppm à 10 000 ppm, car la précipitation y est trop importante et obstrue quasi immédiatement le système.

Ces mesures ont donc permis de valider le fonctionnement du montage de mesure de solubilité dont les résultats sont en accord avec les données de la littérature. Les données expérimentales ainsi obtenues vont nous permettre d’ajuster les paramètres de la relation semi-empirique de type “Chrastil” afin d’obtenir une expression de la solubilité du sulfate de sodium sur une large gamme de température à 25 MPa.

#### b) *Loi semi-empirique de solubilité de $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

Il a été montré dans le chapitre précédent que de nombreuses expressions semi-empiriques de solubilité existent et ont été utilisées dans plusieurs travaux de recherche antérieurs. L’objectif est ici d’utiliser une loi simple de type “Chrastil” en fonction de la température et de la densité

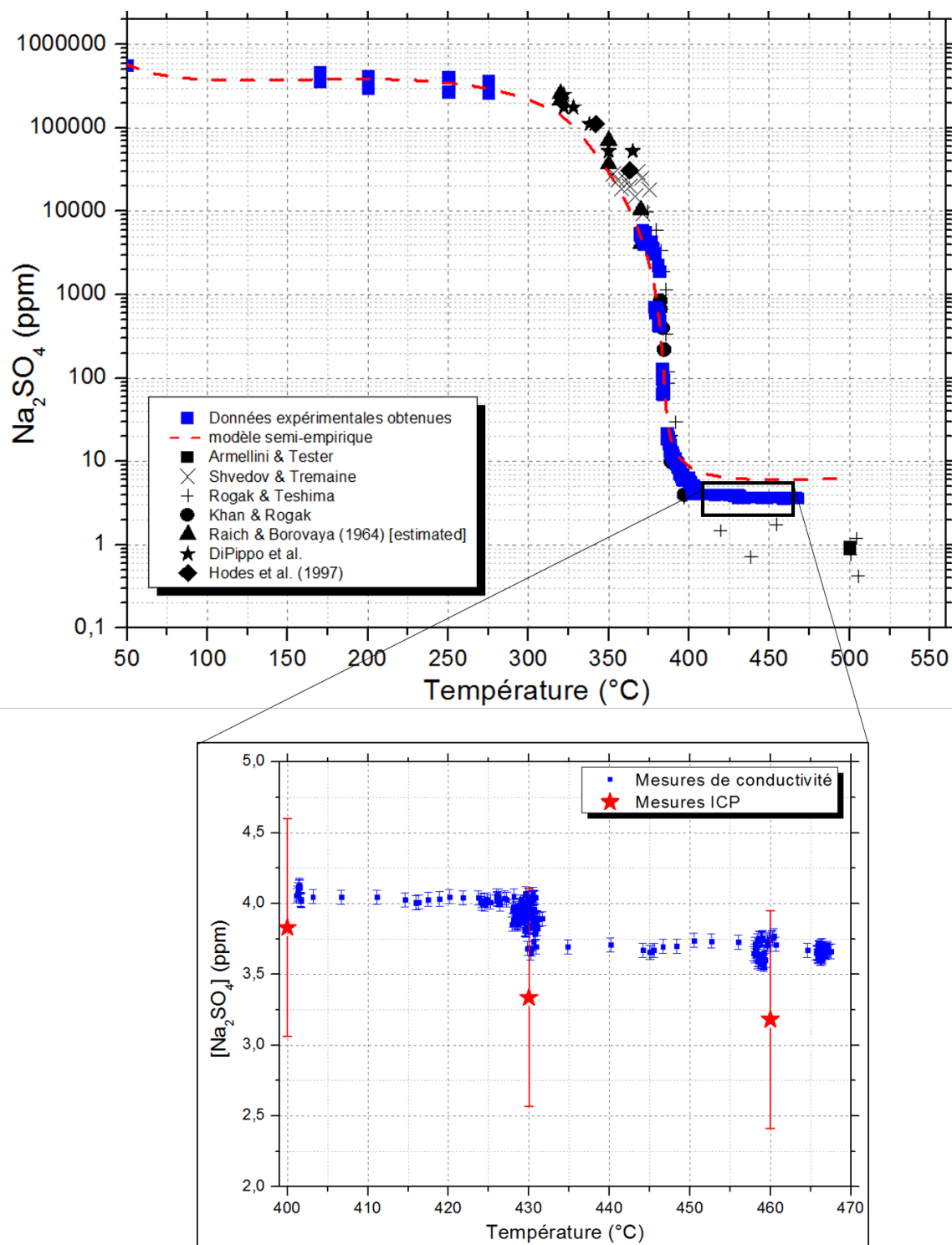


FIGURE 2.6 : Données de solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction de la température à 25 MPa, déterminées à partir du dispositif expérimental continu, comparées avec les données de la littérature (c.f. références du Tableau 1.3 du chapitre 1 concernant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et illustration de la précision de la méthode de mesure de concentration. Comparaison du modèle semi-empirique avec les données expérimentales et les données de la littérature.

de l'eau, valable de la température ambiante jusqu'au domaine supercritique.

L'évolution de la solubilité en fonction de la température est si rapide, qu'il est difficile de proposer une seule loi simple avec les données, tout en gardant un nombre de paramètres ajustables raisonnable. C'est pourquoi deux expressions différentes ont été nécessaires, afin de pouvoir suivre le plus fidèlement possible la courbe de solubilité expérimentale. La première expression est ainsi définie entre 25 et 325 °C, tandis que la seconde est valide entre 325 et 500 °C. On a donc pour  $T < 325$  °C :

$$\ln([Na_2SO_4]_{sat}) = a_1 + (b_1 + c_1 \cdot \rho_w) \cdot \ln(\rho_w) + \frac{d_1}{T} \quad (2.6)$$

Et pour  $T \geq 325$  °C :

$$\ln([Na_2SO_4]_{sat}) = a_2 + b_2 \cdot \rho_w^{3/2} + \frac{c_2}{T} + \frac{d_2}{T^2} \quad (2.7)$$

Les concentrations sont exprimées en ppm, les températures en °C, et la densité de l'eau en kg/m<sup>3</sup>. Les valeurs de densité sont obtenues à partir du logiciel REFPROP de la base de données du NIST, les valeurs des paramètres ajustables sont données en Annexe (Annexe A, Tableau A.1).

On voit que le modèle suit bien l'évolution de la courbe de solubilité sur la majeure partie du domaine de température (c.f. Figure 2.6). Cependant, un écart est visible pour les températures les plus élevées, où le modèle surestime la valeur de solubilité réelle. Mais bien que cet écart existe, il faut garder à l'esprit que la représentation en échelle logarithmique a tendance à accentuer cet écart, qui correspond en réalité à 1 ou 2 ppm de plus que la solubilité mesurée expérimentalement. Rappelons que l'adaptation d'une expression de la solubilité, d'après les données expérimentales, est ici réalisée dans le but de pouvoir ensuite utiliser cette expression pour la modélisation numérique du phénomène de précipitation.

La solubilité du sulfate de sodium a donc pu être entièrement déterminée sur le domaine de température qui nous intéresse, permettant ainsi de fitter la courbe de solubilité à l'aide de paramètres ajustables et de deux expressions en fonction de la densité et de la température. Nous pouvons maintenant nous intéresser au chlorure de sodium NaCl, sel de type I.

### 2.3.2 Solubilité du chlorure de sodium NaCl

#### a) *Mesures expérimentales*

Également appelé sel de table, le chlorure de sodium est probablement le sel le plus commun. Majoritairement présent dans l'eau de mer, inerte chimiquement, abondamment consommé, c'est sans doute le sel le mieux connu tous domaines confondus. L'étude du NaCl dans le cadre des procédés hydrothermaux a principalement été motivée par les problèmes de dépôts de sel, liés à son omniprésence dans l'eau. Les possibilités de désalinisation de l'eau de mer par voie hydrothermale ont également favorisé les recherches le concernant [135, 136].

Bien que très connu, peu de données sont finalement disponibles dans les conditions supercritiques propres aux procédés OHSC (c.f. Figure 2.7 (a)), c'est-à-dire pour des pressions de l'ordre de 25 MPa et des températures comprises entre 300 et 500 °C (c.f. Figure 2.7 (a)). Ceci est principalement dû à trois particularités de NaCl. La première est que, contrairement au sulfate

de sodium, NaCl est beaucoup moins “collant”, et nécessite donc d’utiliser des filtres hautes températures, souvent coûteux et compliqués à mettre en place dans des systèmes hautes pressions afin d’éviter que les solides ne soient entraînés dans le flux liquide. Ensuite, la présence du chlore sous forme ionique accentue les effets de corrosion des alliages, et accélère la dégradation de ces derniers. Enfin, le NaCl est un sel de type I, et présente une très forte affinité avec l’eau, ce qui implique une température de précipitation élevée, ainsi que la coexistence entre deux phases “liquide-vapeur” avant le domaine solide - eau supercritique (c.f. Figure 2.7 (b)).

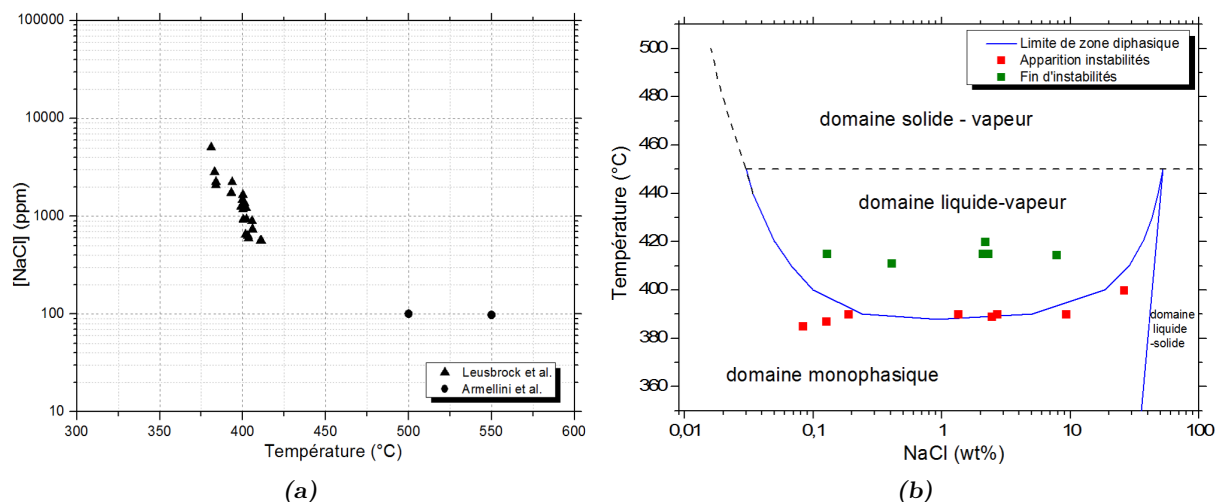


FIGURE 2.7 : (a) Données de solubilité de NaCl disponibles dans la littérature à 25 MPa. (b) Diagramme binaire NaCl-H<sub>2</sub>O à 25 MPa et cohérence des données de la littérature [69, 70].

Bien que la limite basse entre le domaine monophasique et le domaine diphasique soit connue et déterminée expérimentalement [55, 59, 137], la limite haute quant à elle est purement théorique, et aucune donnée n’est disponible concernant cette limite positionnée à 450°C. D’un point de vue du procédé, cette zone diphasique entraîne des perturbations notables dans le système, en matière de stabilité de la pression, mais également de température. En effet, les différences de propriétés thermophysiques entre la phase gaz et la phase liquide entraînent des gradients de température locaux. Ces perturbations sont détectables dans le système de mesure continue par conductivité, car elles entraînent des fluctuations de la température et des concentrations. Il est ainsi intéressant de noter que la température d’apparition de ces instabilités coïncide assez bien avec la courbe de limite de zone diphasique (c.f. Figure 2.7 (b)). Notons également que plus la concentration initiale est élevée, plus les instabilités sont détectables. Néanmoins, ceci implique également que la fin de ces instabilités est facilement détectable (c.f. Figure 2.7 (b)), et devrait normalement correspondre à la limite haute de la zone liquide-vapeur, moment où la précipitation solide du NaCl débute. Or, expérimentalement, nous observons que la fin des instabilités semble se situer autour de 415-420°C, loin des 450°C attendus. Les mesures de conductivité sont alors effectuées pour quantifier la concentration de NaCl (c.f. Figure 2.8) au-delà de cette limite.

Première observation frappante des résultats : les valeurs de concentration, pour une température donnée, varient en fonction de la concentration initiale en sel injectée. Cet écart est d’autant plus important que la température est proche de 415°C. En effet, l’écart entre les dif-

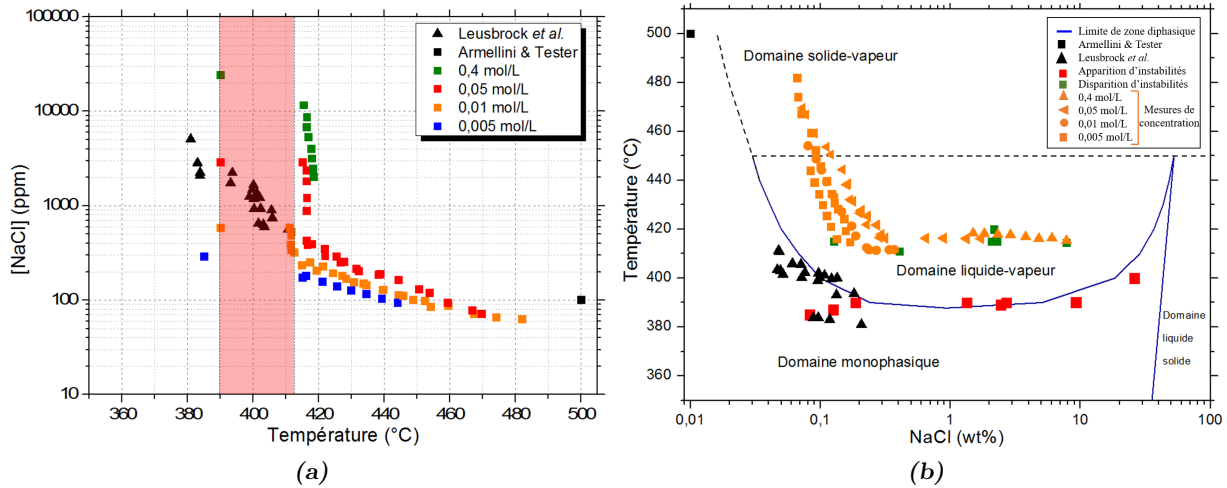


FIGURE 2.8 : (a) Données de solubilité de NaCl obtenues expérimentalement à 25 MPa, comparaison avec les données de la littérature [69, 70]. (b) Représentation des données de solubilité obtenues sur le diagramme binaire de NaCl-H<sub>2</sub>O à 25 MPa et illustration des points d'apparition et de disparition des instabilités.

férentes courbes d'évolution de la concentration diminuent au fur et à mesure de l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre la même valeur autour de 450°C (c.f. Figure 2.8). De plus, dès que la température de 415°C est atteinte, il apparaît que la chute de concentration est d'autant plus importante que la concentration initiale est élevée. Ces résultats amènent alors à penser (bien que les instabilités ne soient plus détectées) que le système se situe toujours dans son domaine diphasique, et que les concentrations mesurées sont alors influencées par la proportion entre les phases liquide et vapeur. Cette proportion étant dépendante de la concentration initiale, cela expliquerait les différentes valeurs obtenues pour une même température. La rupture observée vers 415-420°C pourrait alors s'expliquer par un changement de proportion entre la phase liquide et la phase vapeur, conduisant à un milieu plus homogène. En conséquence, les concentrations mesurées en sortie de réacteur correspondraient en réalité à des moyennes de concentration entre les deux phases. Pour obtenir une mesure de solubilité de NaCl dans ces conditions, il faudrait alors avoir la possibilité de quantifier la quantité de sel dans chacune des phases, et non en moyenne. Les valeurs obtenues au-delà de 450°C correspondent en revanche à la solubilité de NaCl dans l'eau supercritique. Il apparaît clairement que la complexité apportée par l'existence de la zone diphasique de NaCl, couplée à la mesure continue de notre système, complique l'interprétation des mesures de concentrations entre 420°C et 450°C. Pourtant, la précipitation solide de NaCl survient également dans cet intervalle de température, comme le montrent les observations faites en synchrotron en-dessous de 450°C. Cette partie sera abordée dans le prochain chapitre.

L'existence de la zone diphasique de NaCl rend difficile la détermination d'un modèle simple de solubilité. Cependant, afin de disposer tout de même d'une courbe de solubilité, un modèle semi-empirique a été élaboré à partir des données de la littérature en fonction de la densité de l'eau (c.f. Figure 2.9 (a)), selon l'expression suivante :

$$\ln([NaCl]_{sat}) = a + b(1 + c \cdot \rho_w) \cdot \ln(\rho_w) + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (2.8)$$

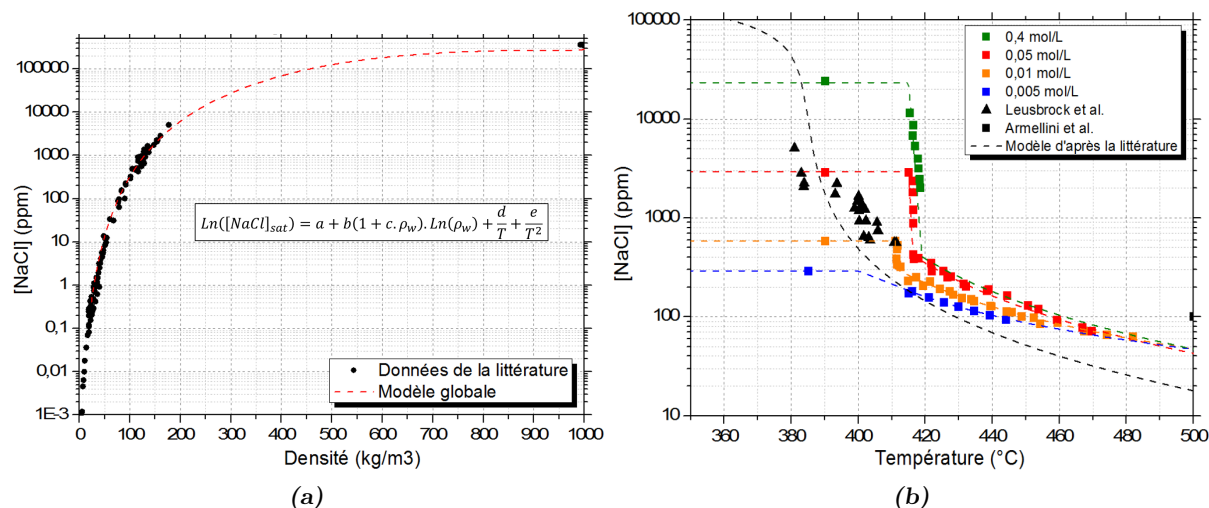


FIGURE 2.9 : (a) Tracé et expression du modèle utilisé pour exprimer la solubilité de NaCl, à partir des seules données de la littérature (c.f. Tableau 1.3 du chapitre 1). (b) Tracé du modèle de solubilité de NaCl et comparaison avec les données expérimentales et de la littérature à 25 MPa.

La concentration est ici exprimée en mol/L,  $\rho_w$  est la densité de l'eau en  $\text{kg/m}^3$ ,  $T$  la température en  $^{\circ}\text{C}$  et  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  les paramètres ajustables (valeurs en Annexe A, Tableau A.2). Ce modèle de solubilité reproduit bien la tendance générale de la solubilité de NaCl sur un large domaine de température, mais reste peu précis autour de la température critique de l'eau et du domaine diphasique NaCl-H<sub>2</sub>O, comme le montre le tracé en fonction de la température et la comparaison avec les données expérimentales obtenues (c.f. Figure 2.9 (b)).

A la différence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le comportement de NaCl en conditions hydrothermales supercritiques s'avère bien plus complexe que ce qui était attendu. En effet, l'existence d'une zone diphasique au-delà de 390 $^{\circ}\text{C}$ , semble être à l'origine d'un comportement "dynamique" de NaCl jusqu'à 450 $^{\circ}\text{C}$ . Il n'est pas aisé de comprendre comment le mélange NaCl-H<sub>2</sub>O est amené à former cette zone diphasique à haute température, mais une piste possible d'explication peut venir du phénomène d'association d'ions en eau supercritique, sujet de la section suivante.

### b) Association d'ions dans l'eau supercritique

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, les sels dissous dans l'eau sont entièrement décomposés et dissociés sous forme d'ions solvatés, la polarité de l'eau permettant de faire écran aux interactions électrostatiques entre les ions et les empêchant ainsi de reformer le solide cristallin. Or, lors du passage en conditions supercritiques, la constante diélectrique de l'eau chute drastiquement, et les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau vont également être moins nombreuses et plus distantes. Pour autant, certains sels ne vont pas nécessairement précipiter au passage du point critique de l'eau mais précipiteront avant le point critique.

Dans de nombreux cas, il est fait mention dans la littérature de l'association des ions, en solution, en paires d'ions [138, 139]. Phénomène généralement négligeable dans les conditions ambiantes, il ne peut plus l'être en conditions sous- et supercritiques. En effet, lors de la diminution progressive du pouvoir d'écrantage des molécules d'eau avec l'augmentation de la température,



la force électrostatique d’attraction entre deux ions de charge opposée va avoir tendance à rapprocher ces derniers, jusqu’au point de former une paire d’ions de contact (“Contact Ion Pair” = CIP). Cette paire d’ions associés reste cependant en solution et n’est pas considérée comme la formation du sel solide. Cette association correspond à l’équilibre chimique suivant :

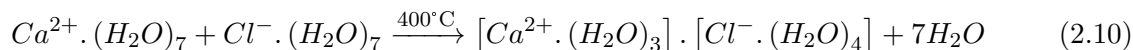


Cet équilibre est notamment mis en évidence par des mesures de conductivité *in situ*, qui peuvent permettre dans le cas des ions, de quantifier la proportion de CIP formées [140, 107, 108]. Dans certains cas, les CIP peuvent être déjà présentes en solution à des températures proches de l’ambiante, pour des solutions salées très concentrées ou saturées notamment. La formation de ces CIP en conditions sous- et supercritiques a également été confortée par plusieurs simulations numériques *ab initio* ou de dynamique moléculaire sur des sels 1 : 1 qui confirment la formation favorable de ces paires d’ions de contact [141].

Dans d’autres cas, l’association des ions entre eux va plus loin que la simple association de deux ions de contact, mais de plusieurs ions, jusqu’à former des entités complexes, ne respectant pas nécessairement la stoechiométrie finale du sel. Cela a notamment été mis en évidence expérimentalement dans un travail de recherche sur le sel  $MgSO_4$  et la rupture de miscibilité qu’il présente à haute température (voir Fig. 2.10) [120]. En effet, le sel de sulfate de magnésium  $MgSO_4$  est détectable par spectroscopie Raman du fait de la présence de l’ion sulfate. Grâce à cela, la déconvolution du pic de l’ion sulfate pour différentes températures a permis de montrer que la structure même changeait, lors de la démixtion des deux phases liquides.

Selon les auteurs de ce travail, ce phénomène de démixtion du sel en phase aqueuse, formant alors une seconde phase appauvrie en eau et riche en sel (phase “saumure”), serait en fait dû à un mécanisme complexe d’association progressive des ions entre eux (2SIP, SIP, CIP... c.f. Figure 2.10), jusqu’à former des pseudo polymères ioniques, en amont de la précipitation solide. Ce domaine de démixtion serait en revanche un domaine métastable, dans lequel peuvent se former ces espèces associées, formant ainsi une sorte de pré-nucléus amenant *in fine* à la précipitation solide lorsque la sursaturation devient trop élevée, ou que d’autres perturbations extérieures viennent briser la fragile stabilité de ces espèces.

D’autres travaux ont également été effectués, à l’aide de mesure de structures fines d’absorption des rayons-X (EXAFS), pour déterminer l’évolution du nombre de proches voisins entre les molécules d’eau et les ions  $Ca^{2+}$  et  $Cl^-$  du sel  $CaCl_2$ , en fonction de la température [142]. La formation des CIP a également été mise en évidence pour ce cas, avec la diminution du nombre de molécules d’eau autour des ions :



La diminution du nombre de molécules d’eau autour des ions en solution s’accompagne alors d’une diminution des distances ion - eau, et amène au rapprochement des ions de charge opposée. On retrouve alors la formation des pré-assemblages des CIP avec l’apparition des 2SIP et SIP cités précédemment dans le cas de  $MgSO_4$  (c.f. Figure 2.10 (d)).

Ces informations sur les possibles liens entre le phénomène d’association des ions, de formations

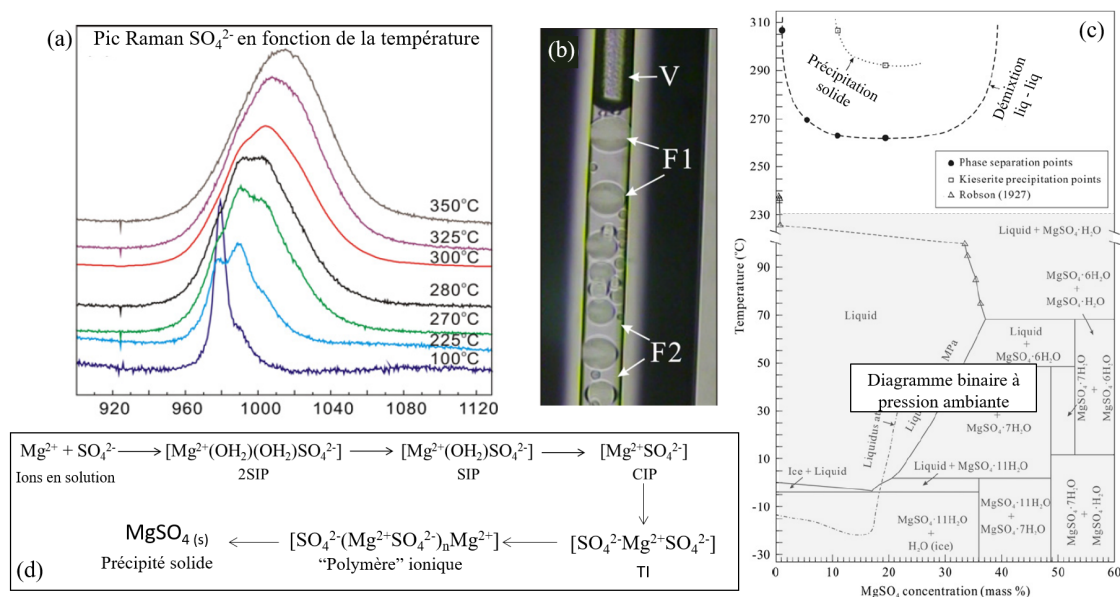


FIGURE 2.10 : Illustration des principaux résultats sur le travail de démixtion de  $\text{MgSO}_4$  et la mise en évidence de l'association d'ions. (a) Évolution du spectre Raman de l'ion sulfate en fonction de la température et dans la phase riche en sel. (b) Photo de la démixtion à 290 °C dans un capillaire silice. V=phase vapeur ; F1=phase saumure concentrée en sel ; F2=phase aqueuse peu concentrée. (c) Limites de démixtion et de précipitation sur le diagramme binaire  $\text{MgSO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . (d) Illustration du mécanisme d'association d'ions, 2SIP = paire d'ions à 2 molécules de solvant ; SIP=paire d'ions à 1 molécule de solvant ; CIP=paire d'ions de contact ; TI=ion triple.

d'entités ioniques métastables et la séparation de phases entre une phase aqueuse peu chargée en sel et une phase saumure peu chargée en eau, sont très intéressantes car elles permettent de lier des propriétés de structures au sein du fluide, et des propriétés thermodynamiques d'équilibres de phases. Or si l'on revient sur la notion de types de sel, on a souvent la description de séparation de phases apparaissant en conditions souscritiques (comme pour  $\text{MgSO}_4$ ), ou bien au-delà du point critique de l'eau, comme pour le cas de  $\text{NaCl}$ . Ces mécanismes d'association des ions sont encore assez mal compris et peu connus, particulièrement dans les conditions supercritiques, tant la mise en évidence expérimentale de ces entités ioniques est complexe. Mais il est possible d'imaginer que les cas d'apparition d'une seconde phase saumure pour un sel en conditions hydrothermales sous- ou supercritiques soit une expression macroscopique de la capacité de ce sel à former des paires d'ions et des entités ioniques complexes au niveau microscopique. Un nouvel exemple d'apparition de phase saumure est abordé dans la partie suivante, avec l'étude du sel de phosphate  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

### 2.3.3 Solubilité du phosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Le phosphate de trisodium, de formule  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , et plus généralement les sels de phosphate de sodium, sont abondamment utilisés dans une large gamme de produits tels que les agents d'entretiens, les additifs alimentaires, les lubrifiants... Les sels de phosphate sont généralement très solubles dans l'eau et possèdent une grande biocompatibilité. Deux sels de phosphates seront utilisés dans cette étude, afin de voir l'influence que peut avoir la forme acido-basique

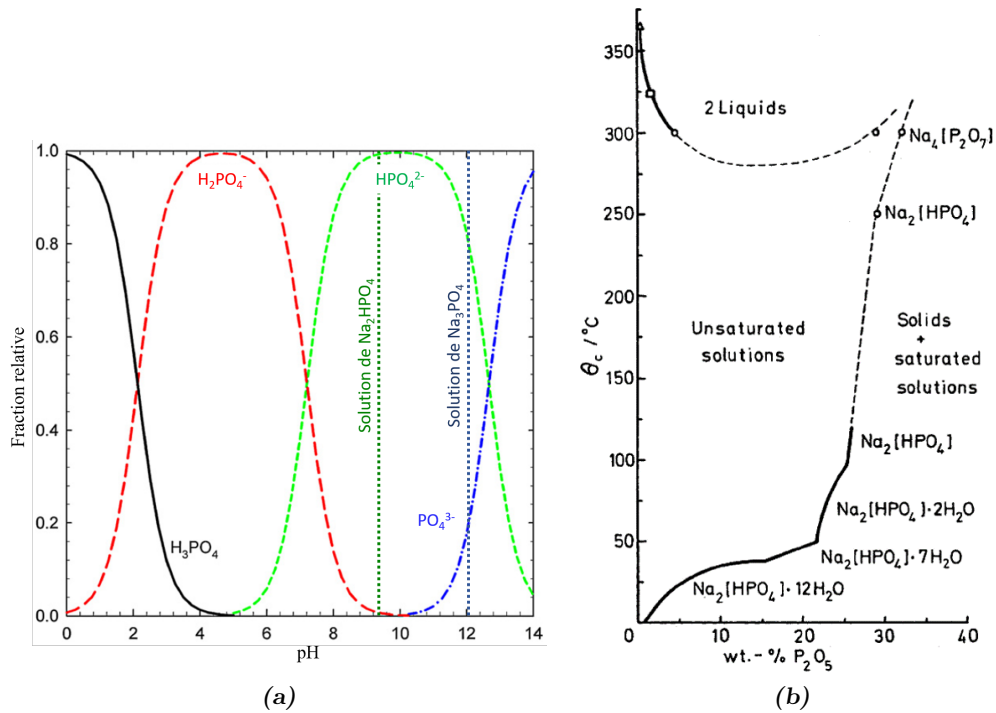
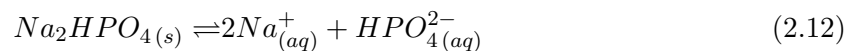
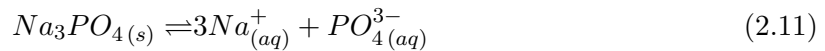
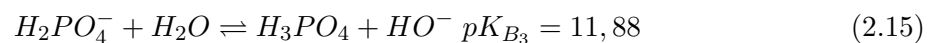
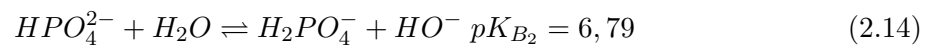
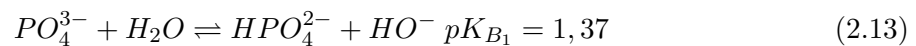


FIGURE 2.11 : (a) Coexistence des différentes formes acides du phosphate de sodium en fonction du pH. Indication des proportions initiales d'espèces en fonction du type de solution préparée, à partir du sel  $Na_3PO_4$  ou de  $Na_2HPO_4$ . (b) Diagramme binaire de  $Na_2HPO_4$  et  $H_2O$  à haute température.

sur la solubilité, le phosphate de trisodium  $Na_3PO_4$  et le phosphate de disodium  $Na_2HPO_4$ . Ces deux sels se dissolvent dans l'eau selon les réactions suivantes :



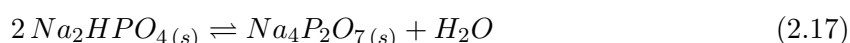
Le phosphate de trisodium est un tri-acide qui possède différentes formes acido-basiques en équilibre en fonction du pH de la solution (c.f. Figure 2.11). Chaque équilibre acido-basique entre les formes ioniques du phosphate est décrit par les équilibres chimiques suivants (décrits selon les formes basiques, plus adaptées dans le cas présent, avec  $pK_B = 14 - pK_A$ ) :



Cela signifie donc qu'à température ambiante, pour une valeur de pH donnée, il est possible de définir, d'après les constantes d'équilibres des réactions acido-basiques, des ratios entre les différentes formes de phosphates :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{K_{B1}}{10^{(pH-14)}}; \quad \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{K_{B2}}{10^{(pH-14)}}; \quad \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_{B3}}{10^{(pH-14)}} \quad (2.16)$$

Connaissant la quantité initiale de sel dissout et le pH de la solution finale, il est alors possible de déterminer les concentrations des espèces présentes. Il est cependant important de noter plusieurs choses concernant le phosphate de sodium. La première est son point de fusion. En effet,  $Na_3PO_4$  possède une température de fusion élevée de  $1583^\circ C$ . En revanche, il est indiqué dans la littérature que  $Na_2HPO_4$  possède, non pas une température de fusion, mais une température de dégradation de  $250^\circ C$ . Le solide  $Na_2HPO_4$ , au-delà de  $250^\circ C$ , réagit avec lui même pour former du pyrophosphore  $Na_4P_2O_7$ , selon la réaction chimique suivante :



Le composé pyrophosphorique possède alors une température de fusion de  $988^\circ C$  et est connu pour sa grande solubilité dans l'eau ( $76 \text{ g/L}$ ). Le problème de ce composé est que dès que la température redescend en-dessous de  $250^\circ C$ , il se décompose de nouveau en phosphate de sodium, ce qui le rend impossible à détecter à température ambiante. Aucune donnée n'existe dans la littérature concernant ce composé en milieu eau supercritique et il est très difficile de prévoir la manière dont ce dernier va se comporter. En revanche, un diagramme binaire haute température du mélange  $Na_2HPO_4$ - $H_2O$  est disponible dans la littérature [143] (c.f. Figure 2.11) et indique qu'au-dessus de  $250^\circ C$  environ, la phase en présence n'est plus  $Na_2HPO_4$  mais bien  $Na_4P_2O_7$ . Ce composé pyrophosphore possède alors un domaine de démixtion liquide-liquide avec l'eau au-dessus de  $280^\circ C$  environ. Cette zone diphasique rappelle fortement celles déjà rencontrées avec  $NaCl$  et  $MgSO_4$ . Comme précédemment, le montage de mesure de solubilité par conductimétrie continue sera utilisé, les conductivités respectives de  $Na_3PO_4$  et  $Na_2HPO_4$  étant connues (c.f. Figure 2.5), et des prélèvements seront réalisés afin d'effectuer des mesures ICP du sodium et du phosphore, ainsi que des mesures de pH. Les solutions initiales utilisées sont réalisées à partir de  $Na_3PO_4$  et à partir de  $Na_2HPO_4$ . Un exemple de l'allure des courbes de conductance de sortie de montage est représenté en Figure 2.12 (a) pour une solution de  $Na_3PO_4$  et en Figure 2.12 (b) pour  $Na_2HPO_4$ .

L'interprétation des allures de ces courbes n'est pas triviale, mais celles-ci semblent composées de deux étapes, la première avec une phase de précipitation (étape (1) sur les graphiques de la Figure 2.12) suivie d'une phase de retour à la concentration initiale (étape (2) sur les graphiques de la Figure 2.12). Cependant, concernant la solution de  $Na_3PO_4$  (c.f. Fig. 2.12 (a)), les deux étapes sont présentes, mais le retour à la concentration initiale ne se fait pas complètement. Tandis que pour la solution de  $Na_2HPO_4$ , le retour à la concentration initiale se fait quasi systématiquement. Il semble donc y avoir compétition entre deux phénomènes :

- la précipitation d'un sel sous forme solide, plus prononcé dans le cas de la solution de  $Na_3PO_4$  (étape 1),
- la redissolution du sel précipité par une phase plus dense que l'eau, bien visible dans le cas de  $Na_2HPO_4$  (étape 2).

L'hypothèse la plus probable pour expliquer ces résultats est que lors de la précipitation de

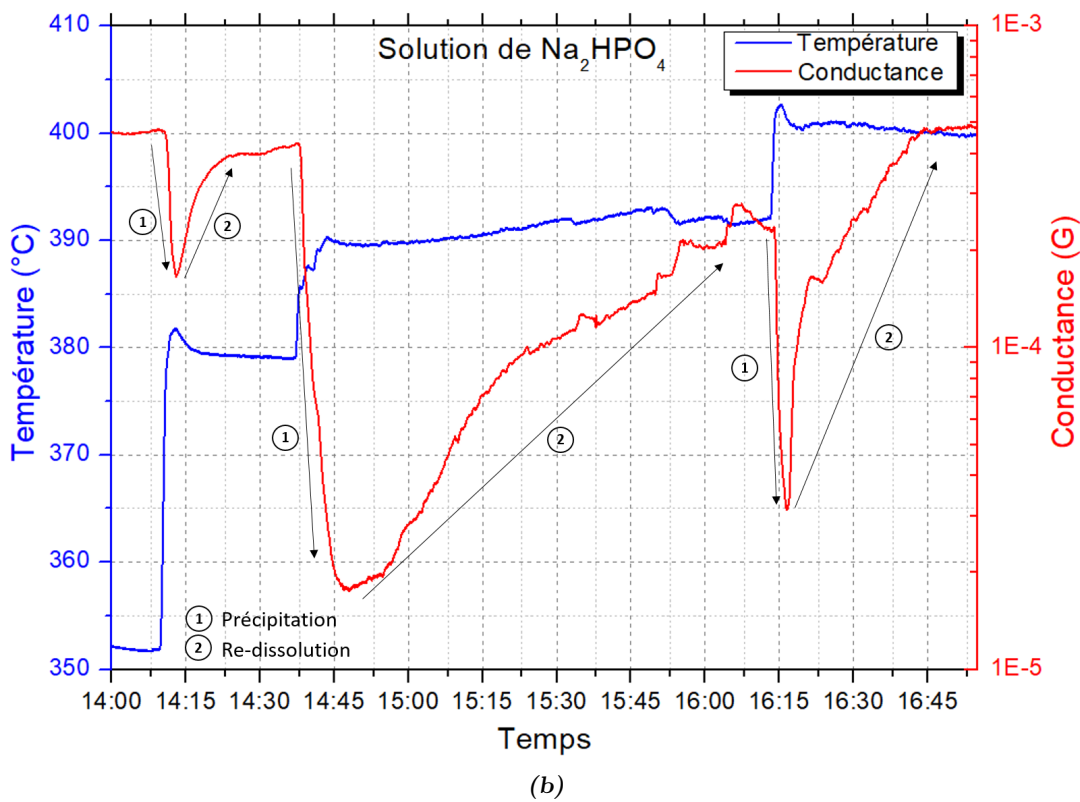
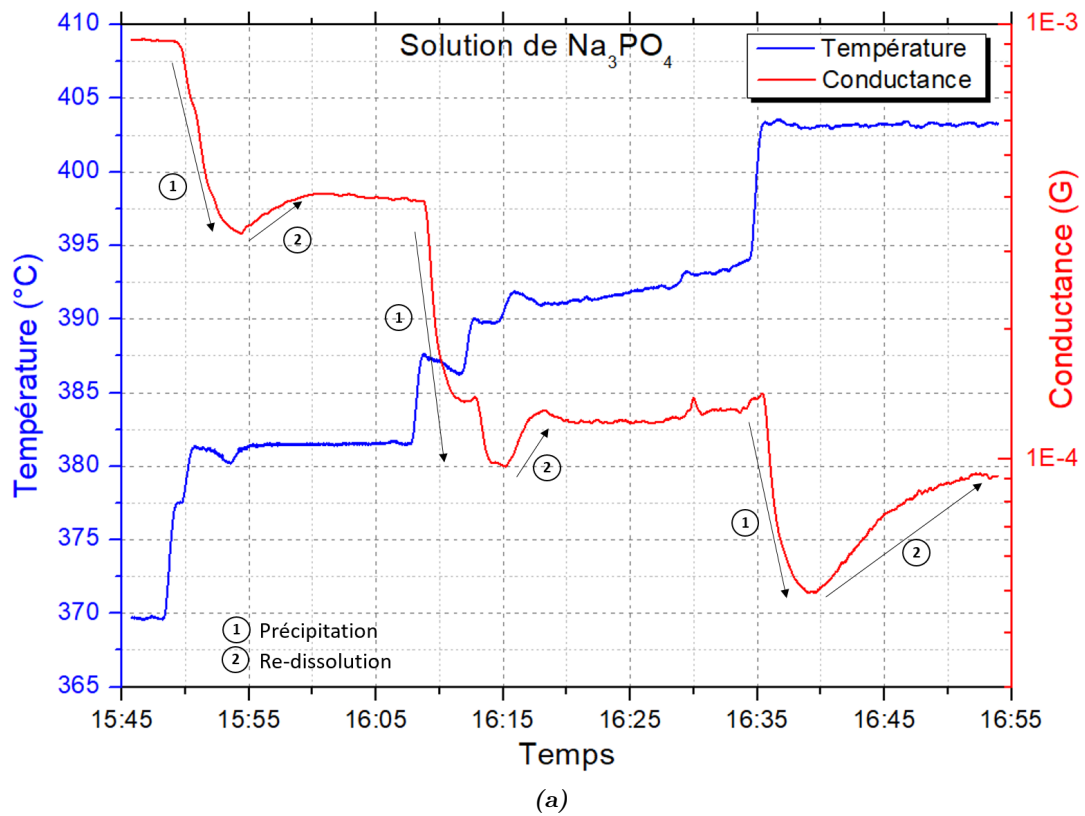


FIGURE 2.12 : Évolution des conductances de sortie de montage en fonction de la température à 25 MPa pour une solution de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (a) et une solution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b).

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , celui-ci forme alors le composé  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  qui induit la formation de la phase saumure non miscible avec l'eau (c.f. Figure 2.11). Cette seconde phase saumure viendrait alors redissoudre une partie du sel  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  également précipité. En effet, comme indiqué sur la Figure 2.11, le composé majoritairement présent initialement est  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Dans le cas de la solution préparée à partir de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , il y a coexistence entre les deux composés, tandis que dans le cas de la solution préparée à partir de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ce dernier est alors prédominant. Le retour seulement partiel à la valeur initiale dans le cas de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (c.f. Figure 2.12 (a)) serait alors dû au fait qu'une partie seulement du phosphate précipité est dissout par le pyrophosphore. Se pose alors la question de savoir quel phénomène est responsable de la chute de conductivité pour le cas de la solution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (c.f. Figure 2.12 (b)), puisque la concentration en  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  est quasi nulle. On peut dès lors supposer que des phénomènes complexes sont en jeu, mêlant précipitation de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , formation de pyrophosphore et probablement d'autres mécanismes (il est fait état dans la littérature de nombreuses formes polymorphiques du pyrophosphore, avec notamment une transition à  $390^\circ\text{C}$  [144]).

L'étude du phosphate de trisodium et de disodium montre ainsi que mesurer la solubilité de ces espèces n'est pas simple, tant les paramètres à prendre en compte sont nombreux. Une étude plus approfondie du système serait nécessaire pour permettre l'obtention de données précises de solubilité, avec probablement la nécessité de réaliser des analyses *in situ* du système en conditions supercritiques. Cependant, ces résultats montrent à nouveau l'intérêt de la mesure de solubilité continue, permettant de mettre en évidence des phénomènes hors équilibre, mais cruciaux pour la compréhension globale du comportement du sel en question. Dans la partie suivante, nous nous intéressons au sel d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , présentant également un comportement intéressant.

#### 2.3.4 Solubilité de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$

L'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , ou plus communément appelé soude caustique, est un sel très souvent employé en tant que produit d'entretien, détergent ou bien encore comme agent de composition du savon traditionnel. Très soluble dans l'eau ( $>1000$  g/L à  $25^\circ\text{C}$ ),  $\text{NaOH}$  est une base forte, formant des ions  $\text{OH}^-$  en solution, et donnant accès à des pH élevés [145]. Une autre particularité de la soude, est que le sel solide possède un bas point de fusion, situé à  $318^\circ\text{C}$ , donc en-dessous de la température critique de l'eau. C'est le double intérêt de l'étude de ce sel, premièrement afin de voir si le pH peut avoir une quelconque influence sur la précipitation, et deuxièmement si le bas point de fusion du sel perturbe également la formation des précipités. Comparativement,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  possèdent respectivement des points de fusion de  $884^\circ\text{C}$  et  $801^\circ\text{C}$ .

La soude est notamment utilisée en tant que catalyseur, ou bain de trempe, dans le domaine de la sidérurgie [146, 147], en raison de son bas point de fusion mais également de sa très grande stabilité chimique. En effet, d'autres sels, comme les nitrates ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ...) possèdent des bas points de fusion, mais se dégradent en revanche très rapidement avec la température pour former des composés volatiles, ce qui n'est pas le cas pour  $\text{NaOH}$ . Quelques données concernant la solubilité des nitrates en conditions supercritiques sont disponibles dans la littérature [71, 73] mais aucune donnée vis à vis de  $\text{NaOH}$ . C'est pourquoi des mesures de solubilité de la soude

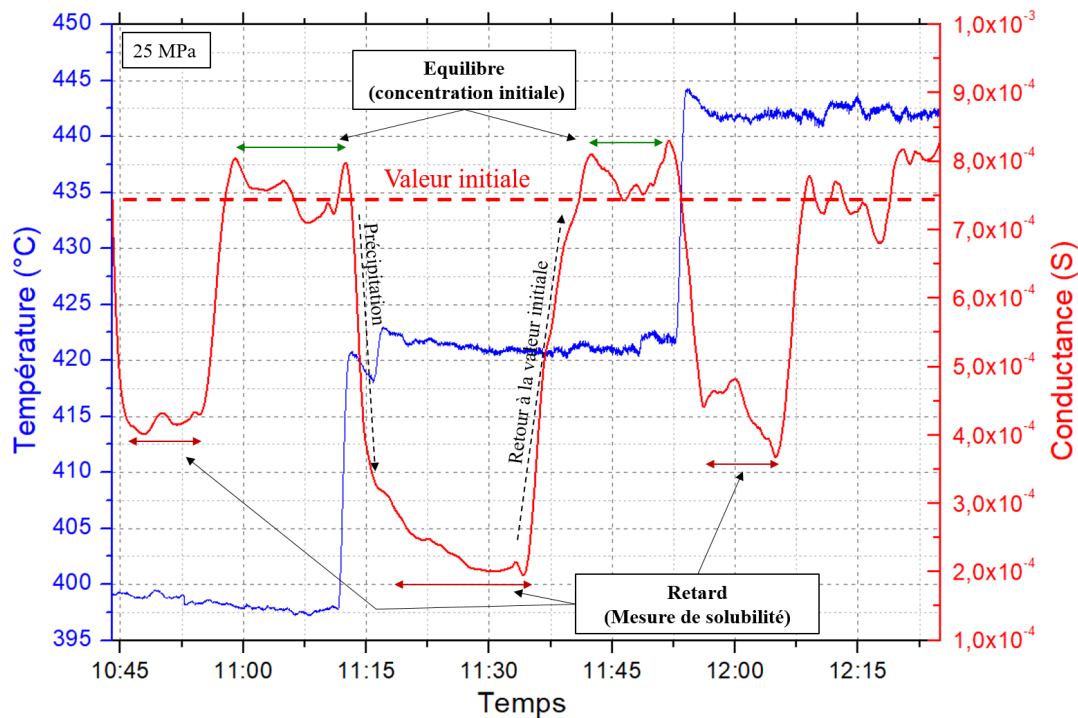


FIGURE 2.13 : Exemple de relevé continu de conductance et mise en évidence du phénomène de “retard” permettant la mesure de solubilité.

ont été réalisées.

Le résultat de mesure continue de la conductivité de la soude est présenté en Figure 2.13, et montre qu’un mécanisme en deux étapes est présent, à l’instar du comportement du phosphate de sodium :

- une première étape de précipitation, avec la diminution de la valeur de conductivité,
- une seconde étape de retour à la valeur de conductivité initiale après une dizaine de minutes.

Notons que le phénomène survient pour chaque augmentation de température. Plusieurs raisons permettent d’expliquer ce comportement de NaOH. La première explication provient du fait que lorsque NaOH précipite, à partir de  $380^{\circ}\text{C}$ , le sel alors formé se situe dans des conditions de températures supérieures à sa température de fusion de  $318^{\circ}\text{C}$ . Une phase liquide de soude est alors formée. Cette phase sel fondu va alors s’écouler sans être retenue par le filtre en carbone, puis se re-dissout dans l’eau dès que la température diminue, expliquant alors le retour à la concentration initiale. Le retard observé sur les courbes de conductivité (c.f. Figure 2.13) entre la précipitation et le retour à la valeur initiale peut quant à lui s’expliquer par la différence de vitesse d’écoulement de la soude fondue, par rapport à l’eau, dans le filtre. En effet, la différence de densité et de viscosité des deux phases est alors importante (c.f. Figure 2.14 (a)) et peut justifier ce retard d’une dizaine de minutes.

Afin de pouvoir mesurer la solubilité de la soude, deux mesures différentes de concentration seront donc réalisées pour une même température, par conductivité, mesure de pH et analyse ICP de la quantité de sodium. La première mesure est effectuée après précipitation, lorsque la valeur basse de conductivité est atteinte, et correspond à la valeur de solubilité de la soude

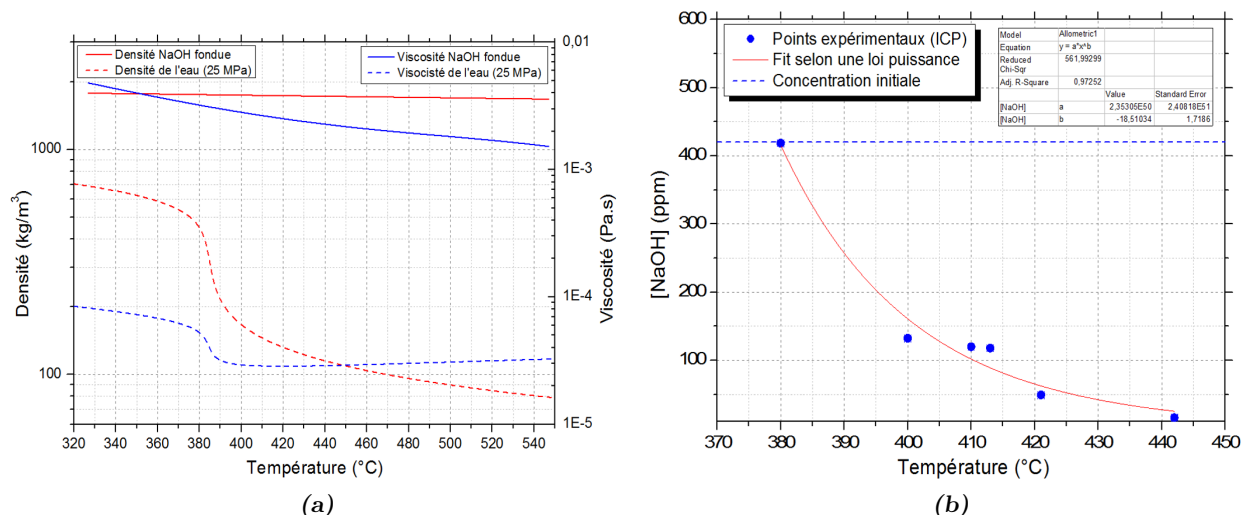


FIGURE 2.14 : (a) Comparaison des valeurs des densités et des viscosités de l'eau et de la soude fondue. (b) Données de solubilité de NaOH à 25 MPa et expression du fit des données selon une loi de puissance.

dans l'eau supercritique. La seconde mesure est ensuite réalisée une fois le retour à l'équilibre effectué, afin de vérifier que la concentration correspond bien à celle initiale. La synthèse des valeurs de solubilité sont représentées sur la Figure 2.14 (b). Pour chaque mesure ICP, les taux de Ni et de Cr ont également été mesurés afin d'évaluer l'éventuelle corrosion du réacteur, et dans chaque cas les taux sont inférieurs au seuil de détection de 1 ppm, indiquant un effet de corrosion négligeable.

Les données de solubilité obtenues sont ajustées simplement selon une loi puissance (c.f. Figure 2.14 (b)). On remarque que les concentrations de soude, même à haute température, restent relativement élevées, comme pour NaCl, témoignant plutôt d'un comportement de sel de type I.

Une observation que l'on peut faire sur ces résultats est le fait que malgré la température de fusion de 318°C de NaOH, aucun changement de concentration n'intervient avant 380°C. Cela signifie donc qu'il est d'abord nécessaire d'atteindre la température de précipitation, avant de fondre et de former une phase sel fondu. La question que l'on peut alors se poser est de savoir s'il est nécessaire de précipiter sous forme de sel solide, puis de fondre en raison de la température élevée, ou bien de directement former la phase liquide selon un mécanisme de démixtion, sans passer par la formation d'une phase solide.

L'originalité du comportement du sel NaOH en conditions supercritiques est donc, à la différence de la plupart des autres sels, de précipiter en formant une phase liquide, évitant ainsi les habituels problèmes d'obstruction des réacteurs. Mais ce n'est pas là, la seule propriété remarquable de la soude qui en possède une seconde que nous aborderons dans la partie concernant les mélanges de sels.

Des quatre sels étudiés pour leur solubilité, aucun ne se comporte de la même manière, et seul Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> montre un comportement "simple" de précipitation. Les 3 autres font état de comportements beaucoup plus complexes avec des domaines d'équilibres de phases à haute température, impactant alors fortement la mesure de solubilité. Cela montre également l'intérêt



de la mesure continue de solubilité, qui a permis de mettre en évidence ces comportements hors équilibres. Nous verrons plus loin que ces domaines diphasiques ont un fort impact sur la solubilité dans le cas des mélanges de sels.

Avant cela, intéressons nous à la solubilité des sels en présence d'oxygène, afin d'étudier si la présence de l'oxydant dans les procédés OHSC influence, ou pas, la précipitation.

## 2.4 Comportement des sels en présence d'oxygène

Élément primordial afin d'assurer une oxydation rapide et complète des composés organiques présents dans le déchet, l'agent oxydant ajouté dans les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique peut se trouver sous plusieurs formes. Dans certains cas, celui-ci se trouve sous forme d'air, dans d'autres cas sous forme d'oxygène liquide. Pour des raisons de facilités expérimentales, nous utiliserons l'eau oxygénée ( $H_2O_2$  à 30% wt). Lors de sa décomposition avec la température, cette dernière libère alors de l'oxygène dans le milieu selon la réaction :



Les cinétiques de dégradation de  $H_2O_2$  avec la température sont très rapides. Ces cinétiques ont été déterminées et sont par conséquent connues (c.f. Figure 2.15 (a)) [148]. Cela permet notamment de remarquer que même à basse température (200°C), toute l'eau oxygénée est décomposée après 2 min. Le second point à ne pas négliger est la solubilité de l'oxygène dans l'eau. En effet, à 25 MPa et en-dessous de la température critique de l'eau, l'oxygène est peu soluble, sature rapidement le milieu puis forme une seconde phase immiscible. Cette solubilité varie peu avec la température, jusqu'à la température critique de l'eau (c.f. Figure 2.15 (b)). Une fois dans le domaine supercritique, l'oxygène est alors complètement soluble, sans réelle limite de solubilité connue à ce jour [149].

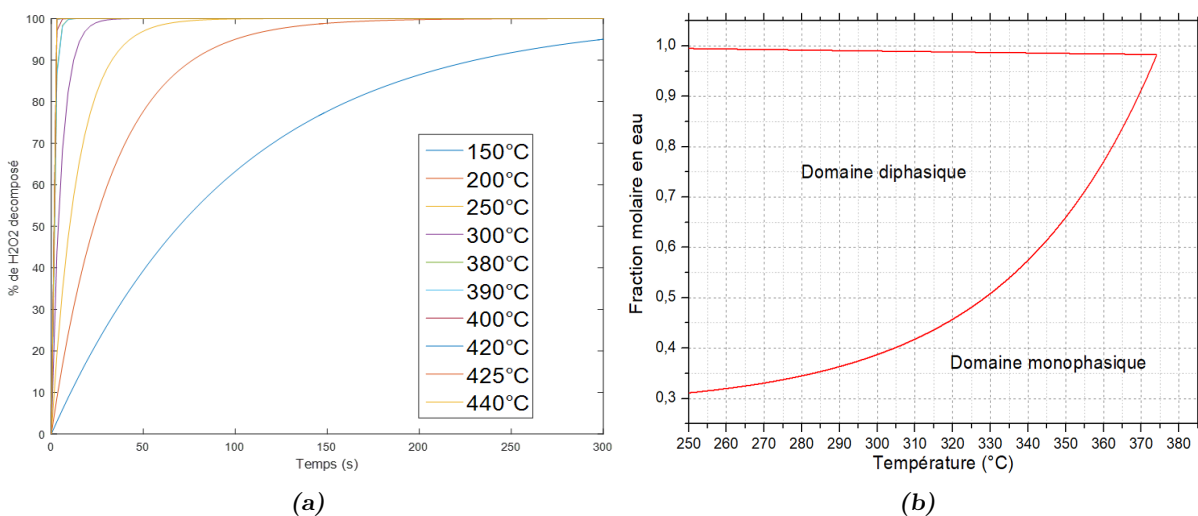


FIGURE 2.15 : (a) Cinétiques de dégradation de  $H_2O_2$  avec la température à 25 MPa [148]. (b) Diagramme binaire de  $O_2$ - $H_2O$  [149].

Compte tenu des connaissances concernant les sels  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaOH$  et  $Na_3PO_4$ , seul le sulfate de sodium présente un comportement "simple" de précipitation. Pour cette raison, le

mélange  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  est sélectionné pour cette étude.

Le protocole expérimental consiste à utiliser un capillaire saphir de diamètre externe 1 mm et de 700  $\mu\text{m}$  interne, dans lequel est injectée la solution de mélange sel + eau oxygénée. Le système n'est fermé que d'un côté, et connecté à une pompe JASCO de l'autre côté pour maintenir la pression. Un thermocouple de type K est inséré à l'intérieur du saphir afin de mesurer la température interne. Le chauffage se fait radialement par deux cartouches chauffantes placées sur les côtés du saphir. L'ensemble est maintenu par des blocs d'aluminium spécialement conçus pour ce système et vissés de part et d'autre (c.f. Figure 2.16 (a)). Une fenêtre d'observation est laissée ouverte au centre du système afin de permettre le passage de la lumière et l'observation à l'aide d'une caméra CCD permettant de détecter le moment de la précipitation. Le maintien du capillaire en place, lors de la pressurisation, est assisté par deux blocs d'aluminium maintenant le montage en place (c.f. Figure 2.16 (b)).

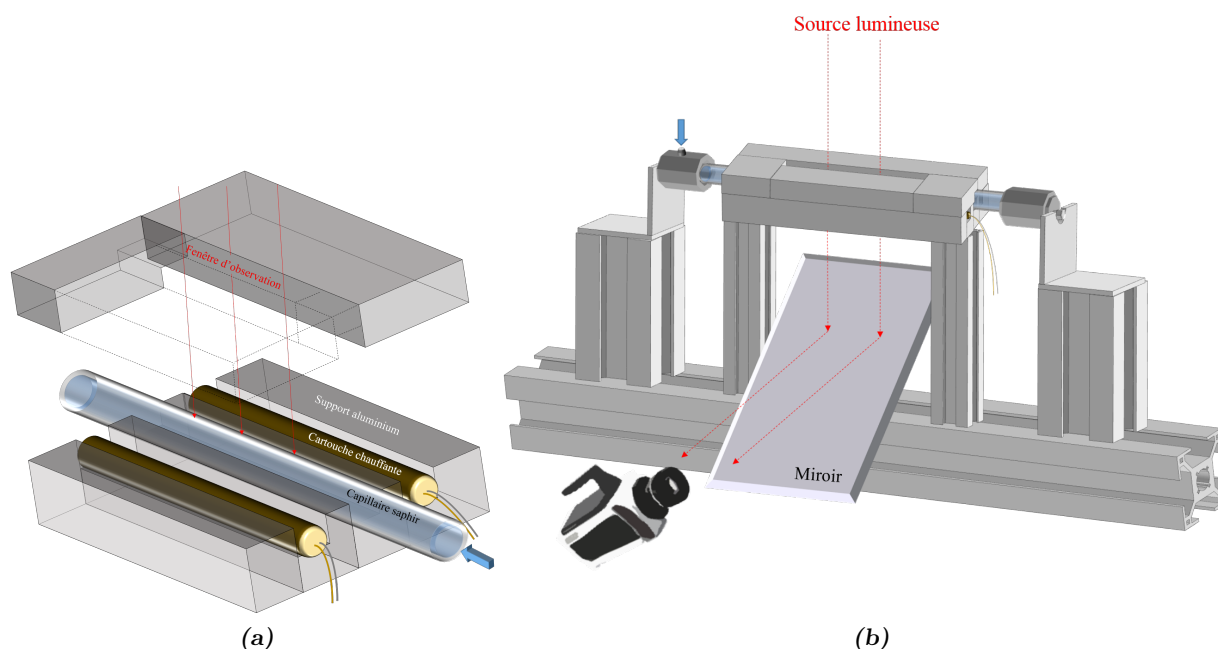


FIGURE 2.16 : (a) Schéma représentant le capillaire saphir avec les deux cartouches chauffantes et les deux pièces aluminium. (b) Schéma de l'ensemble du montage avec le bâti aidant au maintien du système en pression.

Pour chaque expérience, la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est prise constante et égale à 1 mol/L, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  variant de 5% à 30% massique. Le système est pressurisé à 25 MPa puis chauffé à 320°C. Une fois cette température atteinte, la température est augmentée de 320°C à 340°C en quelques secondes, et l'image est enregistrée (10 fps). La température de précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1 mol/L se situant autour de 330°C, il est ainsi possible de visualiser le moment où la précipitation survient et d'en déduire la température. Le système est alors ramené à 300°C puis 320°C pour redissoudre tout le sel et réitérer l'opération pour vérifier la reproductibilité. Une moyenne est ensuite effectuée avec les deux valeurs de température. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2.17, avec la comparaison par rapport à la solubilité habituelle de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (c.f. Figure 2.17 (a)) et également par rapport au diagramme  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  (c.f. Figure 2.17 (b)).

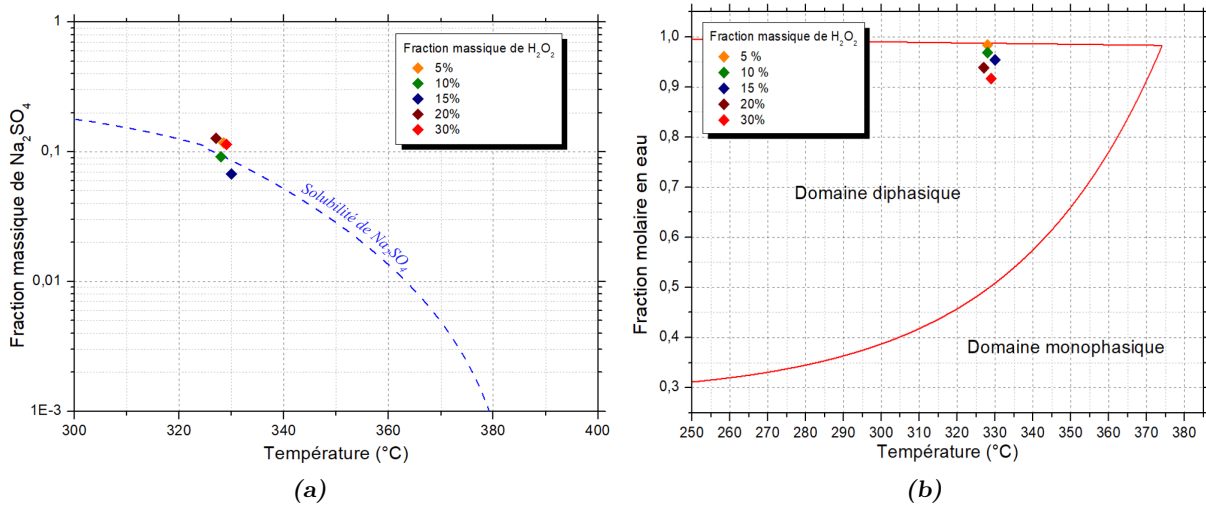


FIGURE 2.17 : (a) Résultats des températures de précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction de la teneur en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et comparés à la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (b) Représentation des températures de précipitation dans le diagramme  $\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 2.1 : Températures de précipitation observées en fonction de la concentration massique en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et écarts relatifs à la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Fraction massique en $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	Température de précipitation observée ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ecart relatif à la solubilité (%)
5	328,5	1,74
10	328	0,14
15	330	1,43
20	327	2,19
30	329	1,49

Les résultats de cette étude montrent assez clairement que la quantité d'eau oxygénée ajoutée n'influence pas, ou très peu, la température de précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En effet, les écarts entre la température mesurée et celle de la solubilité sont tous au moins inférieurs à 3% (c.f. Tableau 2.1), donc insuffisant pour considérer une influence de l'un sur l'autre.

Il est également à noter que toutes les expériences ont été réalisées avec une concentration en oxygène supérieure à la solubilité de l'oxygène dans l'eau pour ces températures. De nombreuses "bulles" étaient ainsi observables dans le système, mais cela ne semble pas influencer non plus sur la précipitation du sel. Le système étant dès le début saturé en  $\text{O}_2$  dans l'eau, cette teneur ne varie pas. Il serait en revanche intéressant de voir si cela est toujours valable dans le domaine supercritique, où l'oxygène devient parfaitement soluble, en grande quantité, dans l'eau. Malheureusement, il faudrait pour cela poursuivre cette étude avec des sels à température de précipitation plus élevée, de préférence sans création de phase intermédiaire.

L'oxygène dissout dans le milieu ne semble donc pas influencer de manière significative la solubilité du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le fait de se placer dans le domaine diphasique de l'eau et de l'oxygène n'influence pas non plus cette solubilité. Nous allons maintenant voir que les mélanges des sels influencent en revanche fortement la solubilité des sels dans l'eau sous- et supercritique.

## 2.5 Comportement des mélanges de sels

Comme indiqué précédemment dans la partie du chapitre I, peu d'études ont porté sur la quantification précise des changements de solubilité que peut induire la présence d'un sel avec un autre. Bien qu'il semble que la précipitation d'un sel de type II soit toujours favorisée par rapport à celle d'un sel de type I, l'effet d'ions communs en conditions supercritiques n'a pas vraiment été quantifié de manière satisfaisante, en partie en raison de la méconnaissance de la solubilité du sel pur considéré. C'est pourquoi, à l'aide des données et informations obtenues sur les sels purs dans la partie précédente, cette partie aura pour principal objectif de mettre en évidence les influences que peuvent avoir les mélanges de sels sur leur solubilité et leur précipitation en milieu hydrothermal supercritique.

### 2.5.1 Comportement du mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$

Considérant les deux sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ , dont les solubilités dans les conditions sous- et supercritiques sont connues, il est intéressant d'observer si un mélange de ces deux sels a une quelconque influence sur la solubilité (et donc la précipitation) de l'un et/ou de l'autre. Le même protocole expérimental que précédemment a été appliqué pour l'étude de la solubilité de ce mélange. La différence majeure avec une solution saline pure étant que dans le cas d'un mélange, la mesure de conductivité en continu ne permet qu'une détection globale de la précipitation. En effet, il n'est dès lors plus possible de remonter à la concentration respective des deux espèces d'après la mesure, car celle-ci ne permet de pas de distinguer les ions séparément, à moins de parfaitement connaître leurs conductivités molaires ioniques et d'arriver à prendre en compte les effets de couplages. Les concentrations respectives en  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  seront de ce fait réalisées par des mesures ICP. La quantification du soufre permettant de déduire la concentration en ion sulfate, et donc par déduction sur la quantité de sodium, de déduire la quantité de  $\text{NaCl}$  présente.

Les solutions initiales sont toutes des mélanges équimolaires de  $\text{NaCl}$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , injectées dans le système qui est ensuite porté à la température d'étude. Une fois la température de consigne atteinte et stabilisée, le prélèvement de l'échantillon en sortie ne se fait que 5 min après que la valeur de conductivité se soit stabilisée.

Plusieurs phénomènes sont observables d'après les résultats présentés sur la Figure 2.18. La première observation concerne la zone de température n°1 ( $\approx 370$ - $380^\circ\text{C}$ ), mise en évidence en bleu sur la Figure 2.18. Si l'on observe l'évolution de la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans cette zone, on peut voir que cette dernière semble légèrement en dessous des valeurs de solubilité normales. Cette différence peut être attribuée à l'effet d'ion commun entre  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Du fait de la sur-stœchiométrie d'ions  $\text{Na}^+$  en raison de la présence de  $\text{NaCl}$ , la précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s'en trouve favorisée dans le sens de la formation des produits, ce qui implique donc une diminution de la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cette diminution est non négligeable si elle est comparée à la valeur de concentration, mais reste faible en terme d'écart de température. Compte tenu de l'incertitude de mesure de la température ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ), il est difficile de précisément quantifier cet effet d'ion commun. Il est cependant intéressant de remarquer que pour des mélanges de concentrations initiales moins importantes, cet effet de sous-solubilité disparaît quasiment. Or

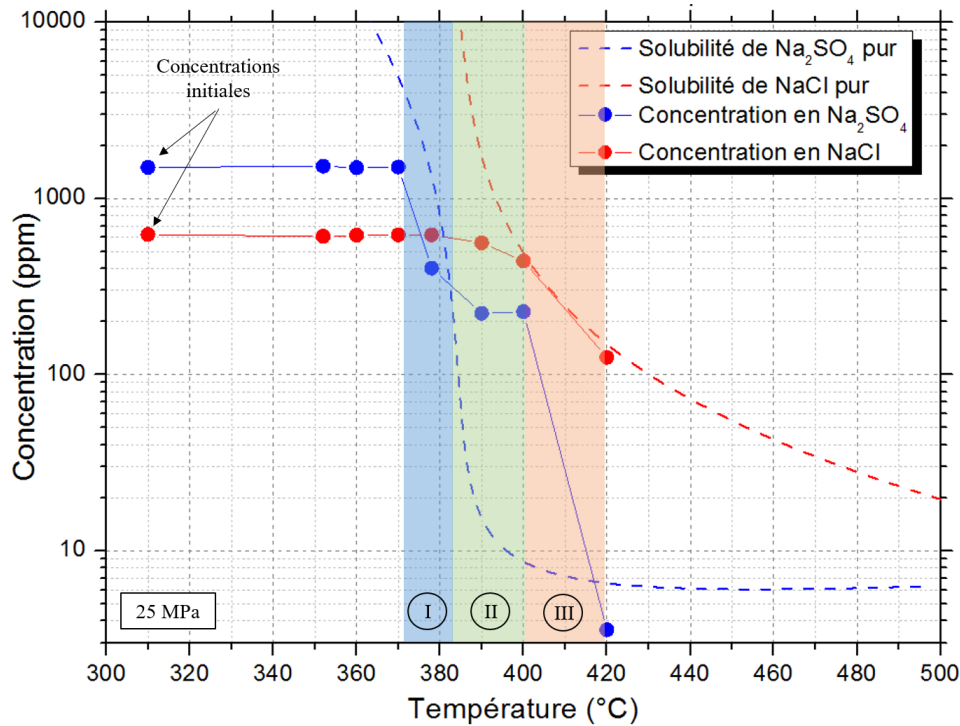


FIGURE 2.18 : Évolution des concentrations de sortie pour le mélange équimolaire NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction de la température. Comparaison avec les courbes de solubilité des deux sels purs.

l'effet d'ion commun est d'autant plus minime que la concentration en réactif est faible, puisque l'effet de sur-stœchiométrie est alors négligeable [150].

La seconde observation concerne la zone n°2 ( $\approx 380\text{-}400^\circ\text{C}$ ), mise en évidence en vert sur la Figure 2.18. Il apparaît dans cette gamme de température, que la concentration en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reste stable, et bien au-dessus de la valeur de solubilité du sel pur. A première vue surprenant, ce résultat peut en réalité s'expliquer par le domaine de température dans lequel se situe cette "sur-solubilité". En effet, c'est précisément dans ce domaine de température que l'apparition de la seconde phase de NaCl se produit. Or pour rappel, ces deux phases sont constituées d'une phase peu dense et peu chargée en sel, et d'une phase saumure, dense et liquide, chargée en sel. C'est probablement cette seconde phase liquide qui permet de stopper la précipitation de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en le dissolvant.

La dernière observation concerne la zone n°3 ( $>400^\circ\text{C}$ ), indiquée sur la Figure 2.18. On peut voir dans cette zone de température que les concentrations, à la fois en NaCl et en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, retrouvent leurs valeurs de solubilité. Cependant, il est à noter que la concentration en NaCl chute autour de  $400^\circ\text{C}$ , au lieu de  $415\text{-}420^\circ\text{C}$ , comme indiqué dans la partie précédente, lors de la fin de la zone diphasique. Ceci peut s'expliquer par le fait que la dissolution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la phase saumure de NaCl vient plus rapidement saturer cette dernière, saturation normalement atteinte autour de  $420^\circ\text{C}$ . La précipitation de NaCl survient donc à plus basse température, tandis que Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> retrouve sa valeur de solubilité normale.

On voit donc dans le cas du mélange NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que bien qu'un léger changement de solubilité soit observé du fait de l'effet d'ion commun, c'est avant tout l'existence de la phase saumure de NaCl qui amène le plus de perturbations vis à vis de la solubilité de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Alors que ce

dernier est censé précipiter dès le passage du point critique, l'apparition de la phase saumure de NaCl permet de retarder la précipitation, et ainsi amener à une solubilité bien supérieure à celle prévue dans cette gamme de température. Par ailleurs, la présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  influence également le comportement de NaCl, puisque ce dernier voit alors sa phase saumure saturée en sel bien plus rapidement, ce qui l'amène à précipiter à plus basse température. L'influence que peut avoir l'apparition d'une seconde phase dense, dans le domaine supercritique, sur la solubilité d'un sel, est donc déterminante. Cela sera d'autant plus mis en évidence avec la partie suivante concernant les mélanges sel-soude.

### 2.5.2 Comportement des mélanges Sel-NaOH

Lors de l'étude de la solubilité de la soude, abordée à la partie précédente, nous avons mentionné sa particularité, qui est de former une phase sel fondu après précipitation. En réalité, la spécificité de la soude fondue va bien au-delà de la simple apparition d'une phase liquide. De très nombreuses études de la littérature ont été réalisées concernant les diagrammes binaires de mélanges de sels fondus, afin de mettre en évidence d'éventuels points eutectiques ou autres singularités. L'intérêt de ces diagrammes est ainsi de voir que la solubilité d'un sel solide, dans un sel fondu, peut être très élevée. Nous allons ainsi voir que cette solubilité sel-sel est également applicable aux conditions hydrothermales supercritiques.

#### *a) Système NaOH-NaCl*

Initialement prévue pour être une étude de l'influence du pH sur la solubilité et la précipitation de NaCl, l'étude du mélange NaCl-NaOH a en réalité permis de révéler l'intérêt particulier des mélanges sel-soude. En effet, lors des expériences réalisées en capillaire saphir (c.f. chapitre 3) afin d'observer le phénomène de précipitation, alors qu'une solution de NaCl seul précipite massivement, aucune précipitation de sel solide n'est visible dans le cas du mélange équimolaire NaCl-NaOH, même à 450°C. Suite à ce résultat inattendu, des analyses quantitatives ont été réalisées à l'aide du montage de mesure de solubilité en continu. En appliquant le même protocole que celui suivi pour la mesure de la solubilité de la soude, il a ainsi été possible d'estimer la quantité de NaCl dissout par la soude. La différence de concentration étant effectuée à l'aide d'une mesure ICP de la concentration en sodium, tandis que la quantité de soude est mesurée à l'aide du pH. Connaissant la solubilité de NaCl, il est alors possible de voir que ce dernier, au lieu de précipiter normalement, vient se dissoudre dans la phase NaOH fondue.

De la même manière que pour NaOH, deux mesures par prélèvement sont effectuées (c.f. Figure 2.13 (b)). La première (mesure dynamique) lors du minimum de la valeur de conductivité, indiquant la précipitation des deux sels et donc la mesure de la valeur de solubilité dans l'eau en sortie avant que la phase NaOH liquide n'ait atteint la cellule de conductivité. La deuxième mesure est ensuite effectuée lorsque la conductivité retrouve sa valeur initiale, indiquant le retour à l'équilibre.

On remarque ainsi d'après les résultats présentés dans la Figure 2.19 (a), que dès le début de la formation de la phase NaOH fondue, la valeur de la concentration de NaCl baisse également et est inférieure à la valeur de solubilité dans l'eau. En réalité, cette différence de concentration n'est sans doute pas due à de la précipitation de la part de NaCl, mais à la complexité

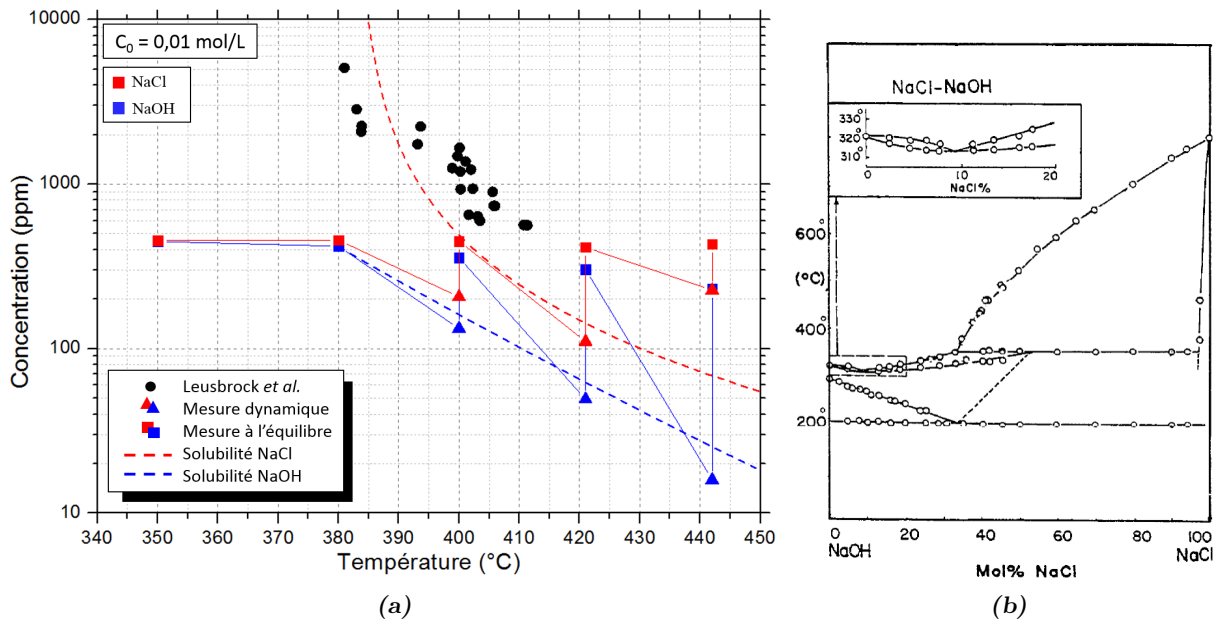


FIGURE 2.19 : (a) Résultats des mesures de concentration de NaCl et NaOH en fonction de la température à 25 MPa, pour un mélange NaCl-NaOH équimolaire. (b) Diagramme NaCl-NaOH extrait de la littérature.

des phénomènes en jeu : domaine liquide-vapeur de NaCl, phase NaOH fondue, eau supercritique... Il est probable qu'une partie du NaCl migre de la phase eau supercritique vers la phase soude fondue dans laquelle sa solubilité est plus élevée. Ainsi, ce sel dissout dans la phase sel fondu n'est pas détecté à la sortie par la mesure dynamique de concentration, résultant en une apparente baisse de la concentration en NaCl.

Au-delà de 410°C, NaCl devrait précipiter car sa valeur de concentration à saturation dans l'eau est atteinte. On remarque ainsi d'après la Figure 2.19 (a) qu'il y a bien précipitation de NaCl, mais que sa valeur de concentration revient également à sa valeur initiale, de la même manière que NaOH. L'hypothèse est donc que la nouvelle phase sel fondu de NaOH offre un milieu polaire et dense pour solubiliser NaCl.

Le diagramme binaire NaCl-NaOH (c.f. Figure 2.19 (b)), montre que pour des températures de 400-440°C, la solubilité de NaCl dans la soude fondue est d'environ 66% massique [151] (c.f. Figure 2.19 (b)). Si l'on effectue le calcul de la quantité de NaCl qui n'a pas précipité (connaissant sa solubilité), par rapport à la quantité de soude fondue, on peut estimer la solubilité de NaCl dans NaOH en milieu hydrothermal supercritique. Le calcul nous amène à une valeur de 34.5%wt et 41%wt à 420°C et 442°C, respectivement, de NaCl dans NaOH. Cela correspond donc à des solubilités de 26.5% et 32.3% molaires, ce qui reste relativement éloigné de la valeur de saturation visible sur le diagramme NaCl-NaOH. Ces valeurs sont inférieures, sans doute en raison d'une trop faible concentration en NaCl par rapport à la soude, qui n'a ainsi pas pu être saturée.

Ainsi, la phase soude fondue existant au-delà de la température critique de l'eau, offre une excellente alternative pour dissoudre les sels. Ce résultat est dans la continuité de l'étude de RAVICH *et al.* en 1968 [152], sur la solubilité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  dans des solutions aqueuses de soude. Afin de consolider ces résultats avec un système plus simple que NaCl, dont la zone

diphase complique l'interprétation, une étude similaire va être effectuée avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la partie suivante.

*b) Système NaOH- $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

Si la phase liquide formée par la soude fondue se révèle effectivement être un bon milieu pour solubiliser les sels, alors  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ne devrait pas faire exception et être également dissout par la soude. Afin de vérifier cela, un protocole expérimental en deux étapes différentes, est utilisé dans le montage de mesure de solubilité précédent. La première étape consiste à injecter une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans le système afin de précipiter le sel et de réaliser un dépôt solide à l'intérieur. Dans les conditions de pression et de température, le sel est ainsi déposé pendant une vingtaine de minutes. Connaissant la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en conditions supercritiques, il est facilement vérifiable d'après la mesure de conductivité que le dépôt a bien eu lieu (c.f. Figure 2.20).

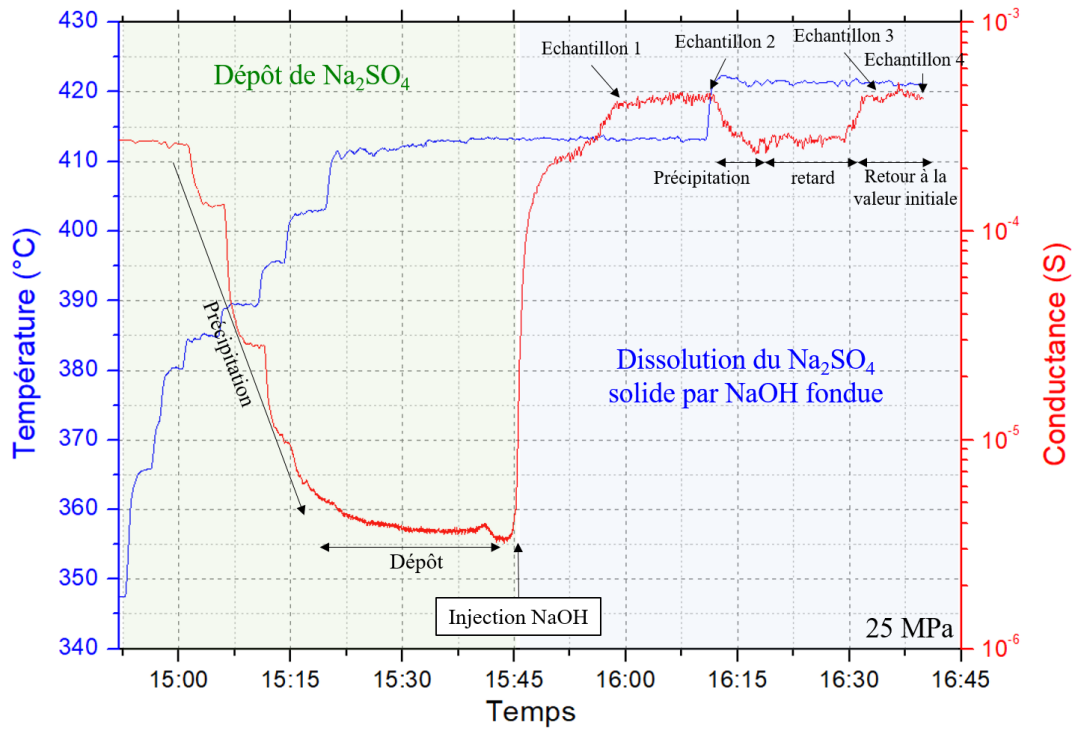
Une fois le dépôt effectué, la deuxième étape consiste à injecter une solution de NaOH (de concentration connue), dans les mêmes conditions de température et de pression. Dès l'augmentation de la conductivité en sortie, des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers afin de mesurer par ICP la concentration de NaOH et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Si cette dernière est plus élevée que la solubilité, c'est donc que la soude dissout bien une partie du sulfate de sodium préalablement déposé. Cela permet dans le même temps de quantifier cette dissolution.

Deux prélèvements sont effectués par palier de température lors de la dissolution par la soude (c.f. Figure 2.20). Ainsi, il est possible de voir comment évolue la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction du temps et de la température. Différentes concentrations de soude ont également été utilisées afin d'atteindre la saturation de la phase soude fondue par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et alors déterminer la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans NaOH en conditions supercritiques.

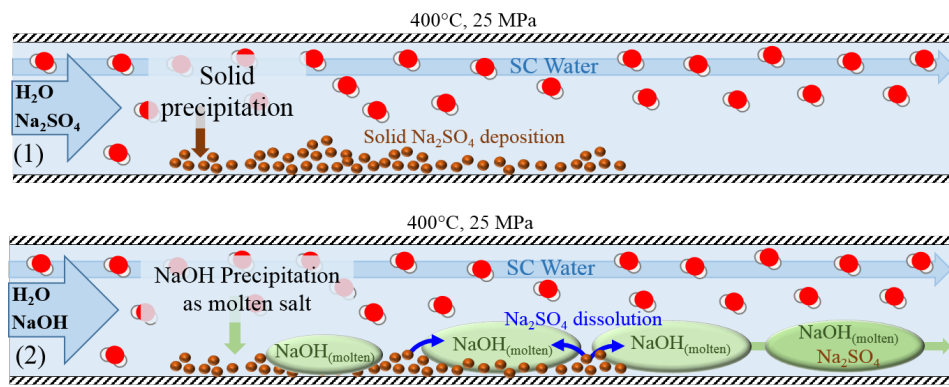
D'après les résultats de concentration des prélèvements effectués, exposés en Figure 2.21, il est clair que les taux de sulfate de sodium en sortie sont bien supérieurs à leur solubilité dans l'eau pour ces températures (jusqu'à 100 fois supérieur). Cela permet donc de confirmer l'hypothèse selon laquelle la soude fondue possède la capacité à dissoudre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De plus, connaissant les valeurs de solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de NaOH en conditions supercritiques, il est possible d'estimer la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dissoute par la soude fondue. Il en résulte la fraction massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la phase soude fondue, représentée en Figure 2.22 (a).

Ces valeurs de solubilité du sel dans la phase sel fondu apportent plusieurs informations. Tout d'abord, la quantité de sel qui peut être dissoute par la soude est très importante, avec un maximum autour de 40% massique. Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation de la solution de soude à 0.05 mol/L, on peut voir que la fraction massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reste maximale dans les 10 premières minutes, avant d'ensuite commencer à diminuer. Tandis que dans le cas de la solution de soude à 0.1 mol/L, la fraction massique de sel dissout est maximale dans la première minute, puis diminue rapidement au cours du temps. Il est relativement logique que l'augmentation de la quantité de soude injectée induise une dissolution plus rapide du sel déposé précédemment, et donc une diminution plus rapide des taux de concentrations de sortie en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cela signifie également que dans le cas de la solution à 0.05 mol/L de NaOH, la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  préalablement déposée a été suffisante pour saturer complètement la soude fondue en sulfate





(a)



(b)

FIGURE 2.20 : Illustration du protocole de mesure de la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dissoute par  $\text{NaOH}$ . (a) Exemple de suivi par mesure de conductivité en continu. (b) Schéma du principe de l'expérience.

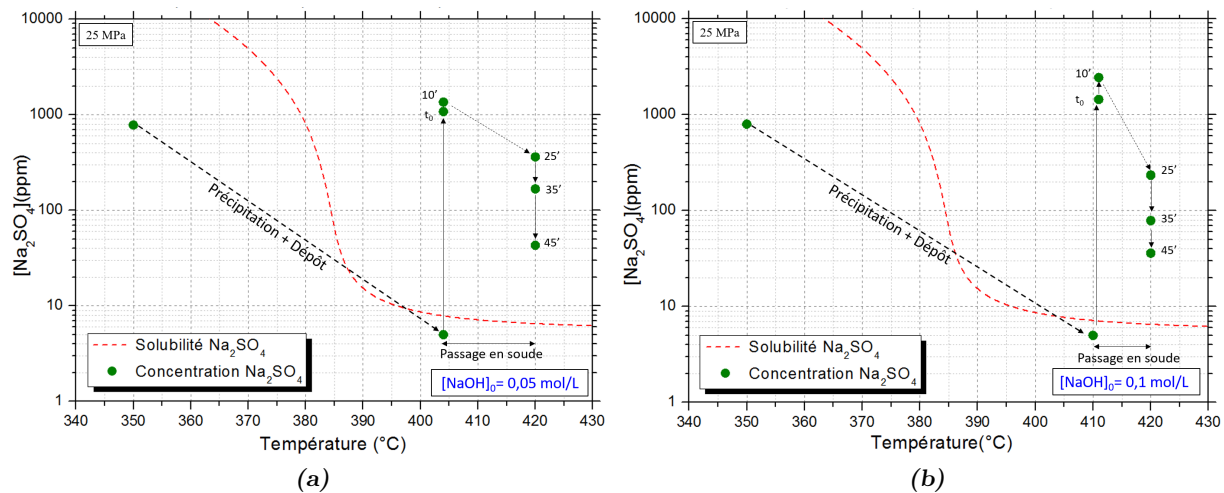


FIGURE 2.21 : Résultats des concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en sortie de montage en fonction du temps, de la température et pour deux concentrations en soude différentes. Comparaison avec la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans l'eau. (a) 0.05 mol/L en NaOH. (b) 0.1 mol/L en NaOH.

de sodium pendant une dizaine de minutes, tandis que dans le second cas, la quantité de sel a été seulement suffisante pour saturer la soude pendant quelques minutes seulement. On peut ainsi penser que la valeur de solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la phase soude fondue se situe autour de 40 % massique, pour des températures de 410-420°C. Cette valeur est à comparer à celle de la littérature dans le cas du diagramme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaOH (c.f. Figure 2.22 (b)), qui se situe à 43% massique. La dernière information à retenir de la Figure 2.22 (a) concerne la cinétique de dissolution. On peut en effet observer que la soude fondue se sature quasi immédiatement en sel, puisque les fractions massiques en sel dissout sont obtenues dès le premier prélèvement.

Cette étude concernant la capacité de dissolution de la soude fondue, en conditions hydrothermales supercritiques, d'un dépôt solide de sel de sulfate de sodium est un résultat remarquable. La soude fondue possède donc bien la capacité de dissoudre une grande quantité de sel, avec une cinétique relativement rapide. Cette capacité de dissolution a pu être quantifiée, à la fois pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (environ 40% massique à 410-420°C) et pour NaCl (41 % massique pour 440°C), et correspond bien aux valeurs de la littérature concernant les mélanges binaires sel-NaOH. La littérature concernant les solubilités de sels dans les sels fondus, et leurs diagrammes binaires, est bien fournie [153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 151], mais aucune donnée n'existe à ce jour en milieu hydrothermal supercritique. La technologie des sels fondus étant plus généralement connue pour ses propriétés de transferts de chaleur [146, 162, 163], mais également pour ses propriétés d'oxydation de la biomasse [164].

Cette étude révèle à nouveau l'importance que peut avoir la coexistence de deux phases de densités très différentes, en milieu supercritique, notamment vis à vis des phénomènes de précipitation des espèces inorganiques. La capacité de dissolution des sels de la soude fondue offre une possible application directe pour les procédés OHSC, afin de solutionner le problème d'obstruction. Afin de valider ce concept, des tests en conditions réelles ont été menés sur l'équipement de la société INNOVEOX.

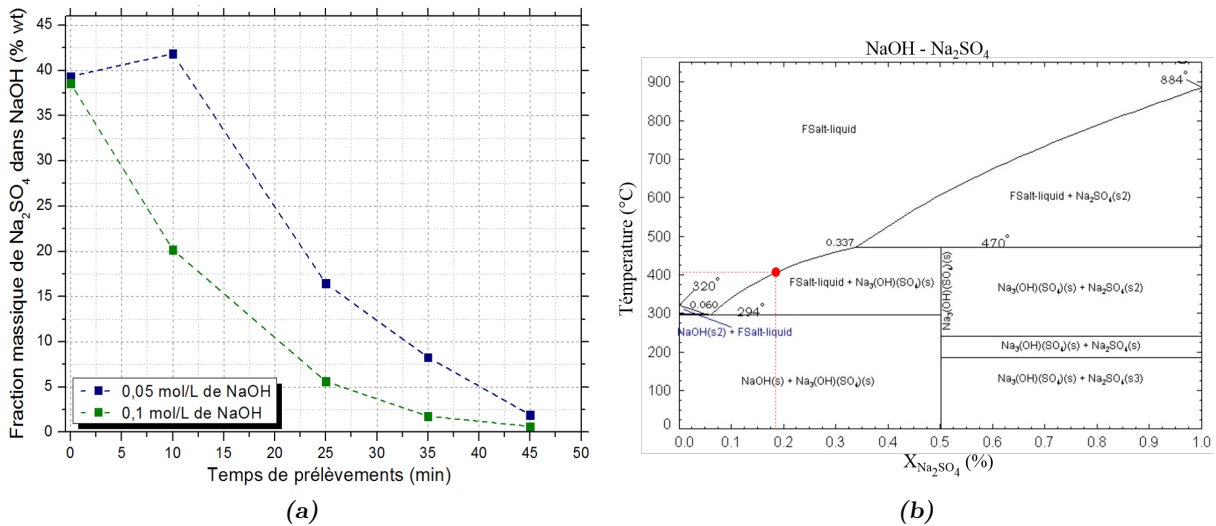


FIGURE 2.22 : (a) Représentation de la fraction massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans  $\text{NaOH}$  au cours du temps et en fonction de la concentration de  $\text{NaOH}$  utilisée. (b) Diagramme binaire  $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  haute température, pression ambiante, en fonction de la fraction molaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 2.6 Validation du concept “soude fondue”

Situé sur le site industriel d’Arthez-de-Béarn (c.f. Figure 2.23 (a)), le pilote d’oxydation hydrothermale supercritique de la société INNOVEOX fonctionne sur le principe d’une multi-injection d’oxygène pur pressurisé, en 3 points différents du réacteur. Le but des tests effectués sur le site est de pouvoir quantifier en conditions réelles, l’impact que peut avoir l’injection de soude lors du passage d’un déchet chargé en matière inorganique, afin de mettre en application les résultats présentés précédemment (c.f. 2.5.2). A cette fin, deux tests ont été menés selon le protocole décrit dans la section suivante.

### 2.6.1 Protocole expérimental

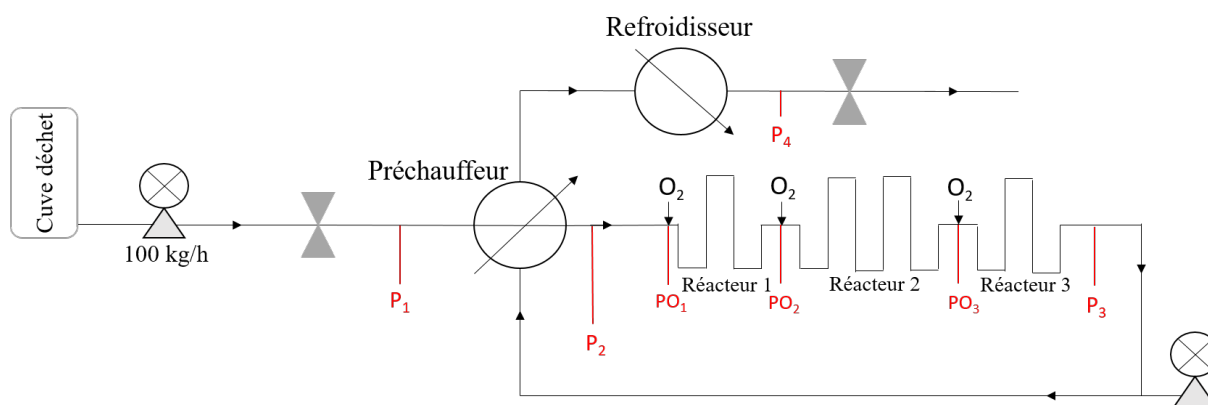
L’installation industrielle exploitée par la société INNOVEOX fonctionne avec une capacité de traitement de 100 kg/h de déchets à une pression de 25 MPa. L’augmentation en température du flux liquide est réalisée tout d’abord à l’aide d’un préchauffeur permettant de passer de la température ambiante à une température de 320°C. C’est ensuite uniquement l’exothermicité de la réaction d’oxydation, avec l’injection d’oxygène, qui permet d’atteindre les conditions supercritiques dans les différentes parties du réacteur, de 400 à 600 °C (c.f. Figure 2.23 (b)).

L’objectif est donc dans un premier temps de reconstituer un déchet idéal composé d’eau et de molécules organiques, afin de permettre la réaction avec l’oxygène, et également fortement chargé en sels inorganiques (c.f. Tableau 2.2). Le premier déchet modèle est donc constitué d’un mélange eau/propanol/butanol avec une concentration de 5 g/L en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et une DCO totale de 160g/L. Le mélange est injecté dans le procédé, afin de réaliser un test de référence pour connaître le temps nécessaire à l’obstruction du système, c’est-à-dire lorsqu’une surpression de 2 MPa est atteinte entre l’entrée et la sortie du procédé (différence entre les capteurs de pression  $P_1$  et  $P_4$ , c.f. Figure 2.23 (b)).

Dans un deuxième temps, nous cherchons à voir si l’injection ponctuelle de soude dans le milieu



(a)



(b)

FIGURE 2.23 : (a) Photo de l’installation industrielle située à Arthez-de-Bearn. (b) Schéma du procédé avec les emplacements des différents capteurs de pression.

Tableau 2.2 : Description des deux déchets modèles utilisés pour les tests.

Déchets modèles	Déchet contenant le sel	Déchet contenant la soude
Composition	Eau/propanol/butanol/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Eau/hexanediol/ $\text{NaOH}$
Concentration en sel	5 g/L de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	4 g/L de $\text{NaOH}$
DCO (g/L)	160	160

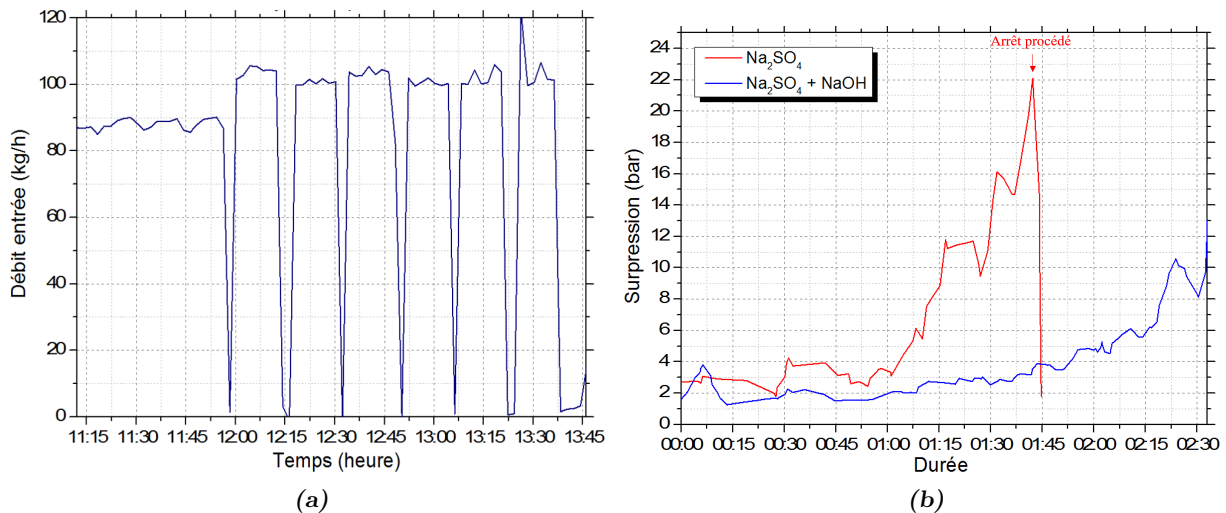


FIGURE 2.24 : (a) Illustration des différentes injections ponctuelles du déchet contenant la soude. (b) Comparaison des évolutions de la surpression globale du procédé en fonction du temps, pour les deux tests différents.

permet de prolonger la durée du traitement avant obstruction. Pour cela, un second déchet constitué d'un mélange eau/hexanediol/soude est réalisé, avec une concentration en NaOH de 4 g/L et une même DCO de 160g/L. Le but est alors de réaliser un second test toujours avec le premier déchet contenant le sulfate de sodium et en injectant toutes les 15 min, pour une durée de 2 min, le second déchet comprenant la soude. L'hexanediol rajouté est uniquement présent afin de permettre de conserver une exothermie suffisante dans le système pour éviter de passer en conditions souscritiques. Des prélèvements sont effectués en sortie de procédé afin d'effectuer des mesures de la DCO et d'évaluer l'efficacité de l'abattement de la charge organique.

### 2.6.2 Résultats

Les résultats de ces deux tests sont présentés sur la Figure 2.24 à partir de l'évolution des valeurs de surpression du procédé en fonction du temps. Il est ainsi possible de voir que dans le premier cas, l'obstruction du procédé est survenue au bout de 1h40 de fonctionnement, après une augmentation régulière de la différentielle de pression entre l'entrée et la sortie du système. Lors du second essai, avec une injection de soude toutes les 15 min, le système a pu fonctionner plus de 2h35 sans problèmes, prolongeant ainsi l'essai d'une heure supplémentaire.

Par ailleurs, d'autres différences ont pu être notées lors des deux essais. La première est l'amélioration que la soude a apporté à l'abattement de charge organique, l'abattement final dans le cas du premier test étant de 99.13 %, tandis que dans le second cas, celui-ci était supérieur à 99.94 %. Cette amélioration d'abattement de charge organique est relativement bien connue, la soude agissant alors comme un catalyseur pour la dégradation des composés organiques [165, 166].

On peut donc voir que l'ajout de soude, même de manière discontinue, semble pouvoir être bénéfique à l'augmentation du temps de fonctionnement du procédé, tout en améliorant l'efficacité d'abattement. Il est également important de noter ici que, connaissant la solubilité du sel dans NaOH (c.f. Figure 2.22), les concentrations des espèces et leurs débits, il est possible d'estimer

le temps nécessaire d'injection de soude pour solubiliser tout le sulfate de sodium. Dans le cas du second test effectué, il aurait été nécessaire d'injecter la soude pendant 30 minutes afin de dissoudre les 15 minutes de dépôt de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Le concept de dissolution des sels par la soude fondue est donc validé, mais certains critères doivent être pris en considération afin d'optimiser le fonctionnement du procédé. Le ratio entre temps d'injection du déchet et temps d'injection de la soude est fortement lié à la température. En effet, de grands écarts entre la température de précipitation du sel, et la formation de la phase soude fondue, entraînent un dépôt du sel dans une zone où la soude n'est pas (ou peu) fondue. Le sel ne se dissout alors pas (ou peu) dans  $\text{NaOH}$ , limitant fortement l'efficacité de la soude sur le procédé.

Bien que nécessitant un développement plus approfondi, ces tests en conditions réelles permettent de montrer que le pouvoir de dissolution de la soude sur les sels inorganiques peut bien avoir des applications concrètes au niveau des applications industrielles pour les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique, mais également pour tous les procédés hydrothermaux dans lesquels la précipitation des espèces inorganiques peut poser problème.

## Conclusion

L'élaboration d'un montage de mesure de la solubilité des sels par analyse conductimétrique continue, couplée à des mesures de pH et d'ICP, a permis de quantifier de manière précise et rapide les concentrations à saturation de plusieurs sels, en milieu eau supercritique. Après validation de la méthode de mesure sur le sel de référence  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de nouvelles données et informations ont pu être récupérées concernant d'autres sels de sodium tels que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Cependant, aucun de ces derniers sels ne présente un comportement aussi simple que celui du sulfate de sodium. Que ce soit par la formation d'une zone diphasique saumure/vapeur, par la formation d'une phase sel fondu, ou par la transformation du sel lui-même, les comportements sont très variés et loin d'être évidents à comprendre. Ces études ont en revanche permis de montrer l'intérêt de la mesure continue pour ces systèmes sel-eau, tant les effets dynamiques hors équilibres sont importants pour la compréhension des comportements de chaque sel.

Il est important d'avoir connaissance de ces comportements pour ce qui concerne les études des mélanges de sels. En effet, bien plus que les potentiels effets “salting in” ou “salting out” et l'effet d'ion commun, c'est la présence d'une nouvelle phase dense, due à un sel, qui perturbe le plus les solubilités des autres composés présents dans le milieu. Initialement mis en évidence avec le mélange  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ , ce sont particulièrement les mélanges sel-soude qui ont révélé cet effet majeur. De par son comportement de sel fondu en milieu hydrothermal supercritique, les capacités de  $\text{NaOH}$  à solubiliser massivement les sels inorganiques et les entraîner à la manière d'un solvant, ouvrent la voie à de nombreuses applications. Que ce soit pour les procédés OHSC ou d'autres applications telles que la gazéification ou le recyclage, ce comportement sel fondu n'est probablement pas limité à  $\text{NaOH}$  seul, mais concerne certainement une majorité de sels à bas point de fusion. Cela inclut donc les sels d'hydroxyde tels que  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  ou  $\text{LiOH}$ , mais également d'autres sels tels que les nitrates. Une application à grande échelle des effets de la soude a par ailleurs été proposé sur l'installation industrielle d'INNOVEOX, l'ajout de

soude sous forme d'injections ponctuelles ayant permis de prolonger le traitement d'une heure supplémentaire, tout en améliorant l'abattement de la charge organique du déchet injecté. Enfin, la mise en place d'un second montage expérimental, utilisant la technologie saphir, a été réalisé afin d'observer la précipitation du sel et ainsi déterminer si l'ajout d'oxydant influence la solubilité. Cette étude a démontré que même avec de fortes concentrations d'oxydant, il n'y a pas d'influence notable de ce dernier sur la solubilité du sel.

Avec les deux sels types de référence,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (type II) et  $\text{NaCl}$  (type I), il a bien été mis en évidence le fait que la solubilité de  $\text{NaCl}$  en eau supercritique est supérieure à celle de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme le prévoit leur type respectif. Cependant, la théorie de VALYASHKO prévoit que, lors d'un mélange type I-type II, la présence du sel de type I augmente la solubilité du sel de type II. Il apparaît dans le cas de  $\text{NaCl}$  que c'est avant tout le fait qu'une phase saumure haute température soit formée qui permet de dissoudre le type II présent. L'apparition de cette seconde phase métastable étant loin d'être un cas isolé (c.f.  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ...), on peut se demander si, finalement, l'importante solubilité des sels de type I ne vient pas du fait que leur interaction intime avec l'eau amène à l'apparition de ces secondes phases saumures, denses, leur permettant de rester soluble au-delà de la température critique de l'eau. En considérant que la formation de la phase saumure est une manifestation macroscopique du phénomène microscopique d'association d'ions entre eux et de la formation de complexes ioniques, alors les types I formeraient des entités ioniques métastables, expliquant une forte solubilité, tandis que les types II n'en formeraient pas, expliquant alors leur faible solubilité. Cependant, notons que la formation des phases métastables hautes températures rend l'étude des mélanges incluant des espèces particulièrement complexe. Par ailleurs, ces apparitions de zones diphasiques sont difficilement modélisables, et compliquent fortement la détermination d'une relation empirique de la solubilité sur l'ensemble du domaine de température. C'est pourquoi l'ensemble de l'étude future en modélisation de la précipitation en eau supercritique sera réalisée exclusivement sur le sel de sulfate de sodium, dont la relation de solubilité a été déterminée dans ce chapitre.

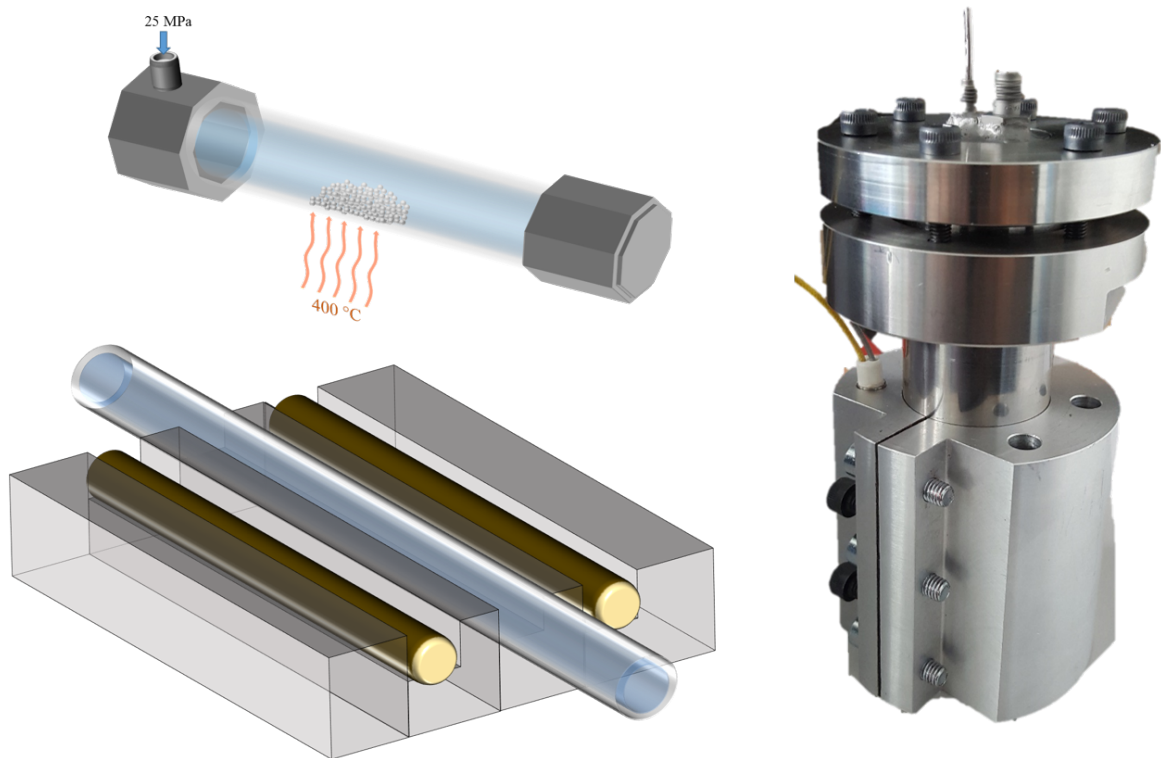
Ayant maintenant connaissance des valeurs et évolutions de la solubilité avec la température, le chapitre suivant concernera l'étude des mécanismes de formation des sels afin d'obtenir un jeu de données expérimentales exploitable pour la simulation numérique.

---

## Chapitre 3

# Mécanismes de formation des sels

---





---

<b>3.1</b>	<b>Nucléation et croissance de particules</b>	<b>83</b>
3.1.1	Théorie classique de la nucléation (CNT)	83
3.1.2	Croissance des particules	85
3.1.3	Évolution des tailles de particules	86
a)	Agrégation et agglomération	86
b)	Brisure	87
c)	Polymorphisme et phase métastable	89
d)	Mûrissement	89
3.1.4	Formation de particules en milieu supercritique	90
<b>3.2</b>	<b>Mesures synchrotron <i>in situ</i></b>	<b>90</b>
3.2.1	Matériels et méthodes	91
a)	Capillaire en saphir	91
b)	Mesures de diffraction des RX aux grands angles	91
3.2.2	Résultats	94
a)	Sels purs	94
b)	Mélanges de sels	97
<b>3.3</b>	<b>Observation en capillaire saphir</b>	<b>101</b>
3.3.1	Observation de la précipitation	101
3.3.2	Observation de la soude fondue	102
a)	Mélange Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH	102
b)	Mélange NaCl-NaOH	103
3.3.3	Conclusion	103
<b>3.4</b>	<b>Études des agrégats</b>	<b>104</b>
3.4.1	Montage de récupération des agrégats	105
a)	Matériels et méthodes	105
3.4.2	Tailles des agrégats et distribution en tailles	106
a)	Agrégats de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	107
b)	Agrégats de NaCl	112
c)	Déchet réel	115

## Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale de la formation des cristaux de sels dans l'eau supercritique. Après avoir présenté dans une première partie les éléments théoriques pour la compréhension de la formation des cristaux, la deuxième partie concernera la détermination de l'évolution des tailles de particules, à l'aide de la diffraction des rayons X aux grands angles *in situ* en synchrotron. Une troisième partie, plus qualitative, décrira l'observation de la précipitation à l'aide de capillaires saphir. Enfin, un dernier montage expérimental sera utilisé afin de permettre la récupération contrôlée des sels précipités et la caractérisation des agrégats formés. Les résultats obtenus permettront de nourrir les modèles utilisés dans le dernier chapitre consacré à la simulation numérique de la précipitation des sels dans l'eau supercritique.

## 3.1 Nucléation et croissance de particules

De nombreux travaux se sont focalisés sur le développement de modèles théoriques de description des mécanismes impliqués dans la formation des particules solides. On retrouve généralement deux termes associés à la formation d'un solide dans un milieu : la précipitation et la cristallisation. Très proches l'une de l'autre, la cristallisation est employée dans le cas de la formation d'un solide cristallin, tandis que la précipitation décrit le mécanisme global de formation d'un solide, qu'il soit amorphe ou cristallin. Dans les deux cas, le phénomène est décrit selon les mêmes étapes mécanistiques, explicitées par la théorie classique de la nucléation.

### 3.1.1 Théorie classique de la nucléation (CNT)

La nucléation (ou germination) d'une particule est la description de l'énergie nécessaire à l'apparition d'un germe de particule suffisamment grand et stable pour être considéré comme tel. Il existe quatre mécanismes conventionnels de nucléation [167, 168] :

- la nucléation primaire homogène concerne la formation de germes dans le volume de la solution,
- la nucléation primaire hétérogène, lorsque les germes se forment sur les surfaces présentes (parois de réacteur, impuretés...),
- la nucléation secondaire regroupe différents mécanismes de formations de nuclei, par attrition de particules déjà présentes par exemple, ou bien formation d'un germe à la surface d'une particule déjà existante,
- la nucléation secondaire apparente, cas un peu particulier, concerne la cristallisation ensemencée, c'est-à-dire l'introduction d'une source de germes dans la solution afin de faciliter la cristallisation.

Dans le cas présent, nous ne détaillerons que les deux premiers mécanismes de nucléation, qui sont susceptibles de nous intéresser pour la suite.

La formation d'une particule solide au sein d'un milieu fluide selon un mécanisme de nucléation primaire homogène, implique différentes composantes énergétiques, d'une part volumique et d'autre part surfacique. En effet, l'énergie apportée par la sursaturation de la solution va apporter au système l'énergie nécessaire pour stabiliser le volume de la particule. Mais la création d'une interface liquide - solide implique une grande énergie surfacique, nécessaire afin

de stabiliser la particule formée. L'enthalpie libre de formation du germe solide (sphérique) s'exprime alors en fonction de deux termes volumique et surfacique :

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3V_m} k_b T (\ln S) + 4\pi r^2 \gamma_{s,l} \quad (3.1)$$

$V_m$  étant le volume de la molécule élémentaire impliqué dans la formation du germe,  $\gamma_{s,l}$  la tension de surface entre le solide et le liquide,  $T$  la température,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $S$  la sursaturation [168]. On retrouve donc bien dans cette expression un terme volumique impliquant la sursaturation  $S$ , et un terme surfacique antagoniste. Les deux termes étant dépendants de la taille du germe  $r$ , on peut ainsi définir une taille critique de germe, pour laquelle  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ , selon l'expression :

$$r_{crit} = \frac{2V_m \gamma_{s,l}}{k_b T \ln S} \quad (3.2)$$

La taille critique de germe correspond alors à un équilibre instable du germe qui continuera à croître de manière stable si de la matière lui est ajoutée, mais qui au contraire se dissoudra dans le milieu si de la matière lui est retirée (c.f. Fig 3.1 (a)). On peut ainsi définir une énergie d'activation critique  $\Delta G_{hom}^{crit}$  nécessaire à la formation du germe, et d'un point de vue cinétique, une fréquence de nucléation  $B_{hom}$  correspondant au nombre de germes formés par unité de temps et de volume :

$$\Delta G_{hom}^{crit} = \frac{16\pi}{3} \frac{V_m^2 \cdot \gamma_{s,l}^3}{(k_b T \ln S)^2} \quad (3.3)$$

$$B_{hom} = A_{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^{crit}}{k_b T}\right) = A_{hom} \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \left[\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}\right]^3 \frac{V_m^2}{\ln^2(S)}\right) \quad (3.4)$$

$A_{hom}$  correspondant à un coefficient cinétique (en  $m^{-3}.s^{-1}$ ) dépendant de la sursaturation, de la tension de surface et du coefficient de diffusion  $D_b$  de la molécule dans le fluide tel que [169] :

$$A_{hom} = \frac{3}{2} D_b (C_{sat} S \cdot N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}} V_m \quad (3.5)$$

avec  $N_A$  la constante d'Avogadro. Le coefficient  $\frac{16\pi}{3}$  de la relation 3.3 correspondant au cas d'un germe sphérique, il peut être remplacé par un facteur de forme en fonction du type de germe considéré. Dans le cas d'un cube d'arête  $2r$  ce facteur prend alors la valeur de 32.

On voit donc à travers ces différentes expressions que la nucléation du germe peut être influencée par un grand nombre de paramètres, mais finalement, peu d'entre eux sont maîtrisables par l'opérateur. Toutefois, les deux paramètres les plus influents sur le taux de nucléation de germes sont : la sursaturation et la température pouvant faire varier de plusieurs ordres de grandeur la valeur du taux de nucléation.

Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, le mécanisme est globalement le même, à l'exception près qu'une troisième interface entre en jeu dans l'expression de la tension de surface. On aura alors la tension interfaciale entre le germe et le solide de la surface considérée, avec

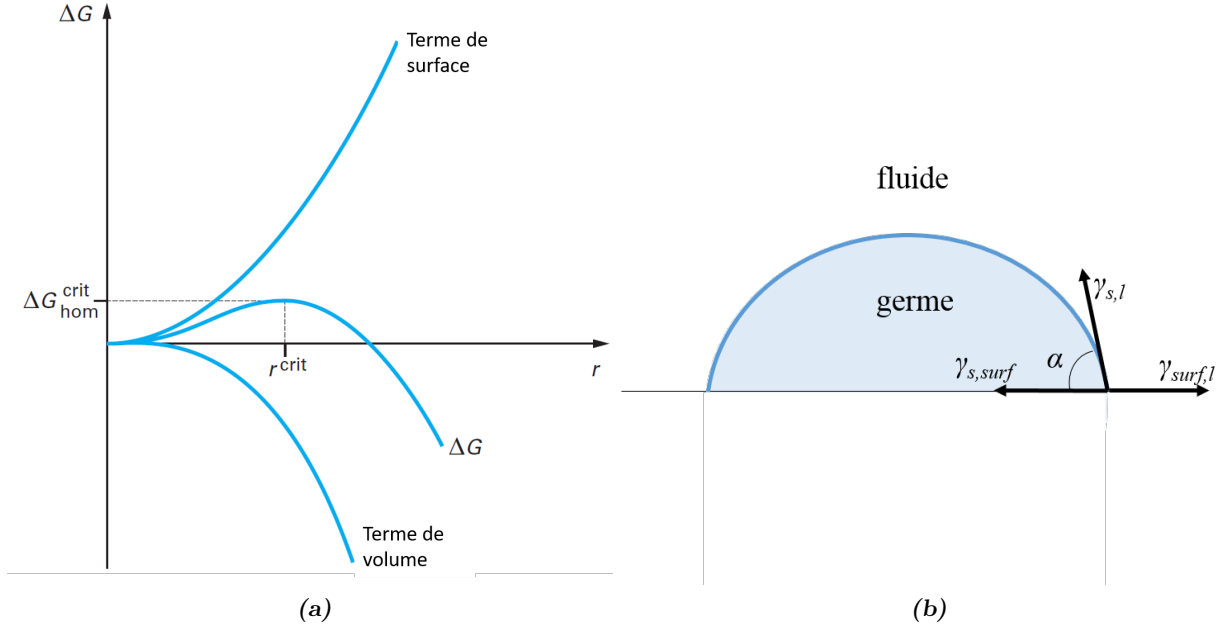


FIGURE 3.1 : (a) Illustration de la compétition entre les termes volumiques et surfaciques de la nucléation primaire homogène du germe. (b) Schéma des forces interfaciales mises en jeu lors de la nucléation primaire hétérogène.

l'interface germe/fluide précédente (c.f. Figure 3.1 (b)). Ce changement dans l'expression de la tension de surface va notamment intervenir via l'ajout d'un angle de contact  $\alpha$  de formation du germe sur la surface, selon la relation de Young :

$$\gamma_{surf,l} = \gamma_{s,surf} + \gamma_{s,l} \cos \alpha \quad (3.6)$$

L'introduction de cet angle de contact  $\alpha$  va ensuite intervenir dans l'expression de l'enthalpie libre via l'utilisation d'un facteur  $f$  fonction de cet angle de contact. Le rayon critique du germe, en revanche, ne change pas par rapport à une nucléation primaire homogène. On obtient alors une enthalpie libre critique de nucléation primaire hétérogène suivant l'expression :

$$\Delta G_{hét}^{crit} = f \Delta G_{hom}^{crit} \text{ avec } f = \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right] \quad (3.7)$$

On voit donc que la valeur maximale que peut prendre  $f$  est de 1, ce qui indique que la barrière d'énergie à franchir dans le cas d'une nucléation primaire hétérogène est moins importante que pour une nucléation primaire homogène. L'introduction d'une troisième interface permet en effet de diminuer les contraintes de surface solide - liquide et ainsi rendre le germe plus stable. Plus les interactions entre le germe et la surface seront favorables, moins l'énergie d'activation sera élevée et plus la nucléation se fera facilement. Dans la majorité des cas, la nucléation des germes est rapidement suivie par leur croissance, que nous allons maintenant aborder.

### 3.1.2 Croissance des particules

Le deuxième mécanisme entrant en jeu dans la consommation des espèces en solution, après la nucléation, est le phénomène de croissance. C'est durant cette étape, une fois la taille critique du germe stable atteinte, que celui-ci va croître jusqu'à sa taille définitive. Ce phénomène

dépend de la sursaturation du milieu et entre ainsi en compétition avec la nucléation. Le mécanisme détaillé de la croissance cristalline peut être compliqué et dépend fortement du cas considéré (croissance préférentielle selon une arête spécifique de la maille cristalline, par croissance bidimensionnelle, par spirale...) [168]. Dans l'ensemble on peut toutefois considérer que la croissance d'un germe se fera radialement selon la taille caractéristique  $L$  du germe, ou indépendamment de sa taille. Cependant nous considérons que le phénomène est limité par la diffusion de l'espèce en solution à la surface du germe. Le taux de croissance  $G$  est alors estimé par la relation classique faisant intervenir le coefficient de transfert de matière  $k_g$  et la différence de concentration entre le fluide à la concentration  $C$  et le solide à la concentration  $C_{sat}$ . On obtient alors la relation suivante :

$$G = k_g (C - C_{sat}) \quad (3.8)$$

Soit dans le cas de  $S = \frac{C}{C_{sat}}$ , l'expression :

$$G = k_g C_{sat} (S - 1) \quad (3.9)$$

Le coefficient de transfert de matière  $k_g$  est un paramètre difficile à obtenir expérimentalement, mais il peut être déterminé à partir de la taille finale de particule.

Le mécanisme de croissance est souvent considéré comme survenant immédiatement après la nucléation, et ne prend généralement en compte que le mécanisme diffusionnel. Cependant, les mécanismes conduisant à la taille finale d'une particule sont bien plus nombreux et complexes, mais ne sont généralement pas considérés comme de la "croissance". La partie suivante concerne donc ces mécanismes d'évolution des tailles de particules formées et de vieillissement des suspensions.

#### 3.1.3 Évolution des tailles de particules

Bien que les mécanismes de nucléation et de croissance décrits précédemment soient souvent suffisants pour la description de la formation de particules, la réalité des suspensions solides dans un fluide est généralement bien plus complexe et fait intervenir de nombreux autres mécanismes pouvant influencer sur la taille finale des particules obtenues ainsi que sur la polydispersité des tailles.

##### *a) Agrégation et agglomération*

Le premier mécanisme majeur est celui de l'agrégation, qui correspond à un phénomène d'association de petites particules entre elles selon un mécanisme de collision/adhésion. Deux particules vont ainsi pouvoir entrer en contact, de manière plus ou moins aléatoire selon les cas, et se lier l'une à l'autre par des interactions suffisamment fortes pour empêcher la dissociation. La nature des interactions de cohésion entre les particules peut varier selon les cas, pouvant être de nature électrostatique pour les surfaces ou particules chargées, ou bien du type interactions de Van der Waals dans d'autres cas. Les interactions avec le solvant, ou d'encombrement stérique, peuvent également entrer en jeu, de même que les phénomènes de drainage hydrodynamique provoqué par l'approche des deux particules. Dans la majeure partie des cas, c'est une

combinaison de différentes interactions qui va permettre le maintien de la cohésion de l'agrégat formé par les différentes particules.

Le phénomène d'agrégation est très général et englobe en réalité d'autres cas plus particuliers d'assemblage de particules. C'est notamment le cas du phénomène d'agglomération, qui est à distinguer de l'agrégation (c.f. Figure 3.2). Tandis que l'agrégation de particules est un phénomène indépendant de la sursaturation, l'agglomération en revanche ne peut survenir que dans des cas de solutions sursaturées. En effet, là où l'agrégation fait intervenir un mécanisme en deux étapes (c.f. Figure 3.2), l'agglomération vient ajouter une troisième étape dite de consolidation. Cette consolidation correspond à la formation d'un col (ou pont) cristallin entre les deux particules voisines. Une fois la consolidation effectuée, les deux particules sont alors indissociables l'une de l'autre à moins de venir briser le col cristallin formé (voir partie brisure 3.1.3b)). Un cas particulier d'agglomération de particules, plus souvent rencontré dans les colloïdes liquide/liquide ou gaz/liquide, est celui de la coalescence, qui correspond en fait à la fusion parfaite de particules entre elles, sans distinction possible entre les deux [168].

Les deux étapes de collision, que ce soit pour l'agrégation ou l'agglomération, font intervenir les mêmes mécanismes, mais peuvent avoir des origines différentes selon le milieu considéré (continu ou libre). Dans le cas de petites particules submicroniques, les collisions sont liées au mouvement brownien et suivent donc un mécanisme de type diffusionnel, pouvant survenir en milieu non agité. Pour des particules de taille plus importante ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ), la fréquence de collision entre particules sera alors influencée par la turbulence de l'écoulement. L'efficacité d'adhésion va en revanche être déterminée par la nature des interactions mises en jeu entre les deux particules, comme décrit précédemment pour l'agrégation. Des interactions de nature répulsive peuvent également intervenir, il y aura alors compétition entre les différentes interactions.

#### *b) Brisure*

La brisure décrit un phénomène s'appliquant préférentiellement à des agglomérats de particules, plutôt qu'aux particules monocristallines elles-mêmes. En effet, la brisure correspond à la cassure d'un agglomérat initial en deux particules filles. Cette cassure de la particule mère n'est pas nécessairement symétrique, ni directement influencée par l'évolution de la sursaturation dans la solution. De la même manière que l'agrégation, la brisure est surtout influencée par l'hydrodynamique du système et les collisions. Ce sont effectivement les chocs des particules entre elles, ou bien avec d'autres éléments du milieu comme les parois du réacteur ou les pâles d'agitateurs, qui vont venir fragmenter les particules.

La brisure est cependant un phénomène très difficile à quantifier expérimentalement et bien que correspondant à un phénomène réel, elle est souvent utilisée pour la description du mécanisme antagoniste de l'agrégation, qui permet ainsi de limiter la croissance des particules par agrégation et agglomération. En effet, les mécanismes théoriques de brisure introduisent la notion de taille maximale de particule à partir de laquelle cette dernière se brise en deux particules filles, permettant ainsi d'ajuster les modèles de formation de particules sur une taille moyenne située autour de cette taille maximale. On obtient ainsi une compétition entre les deux mécanismes d'agrégation et de brisure des particules, tous deux favorisés par la turbulence de l'hydrodynamique du système qui va à la fois augmenter la fréquence de collision, favorisant la

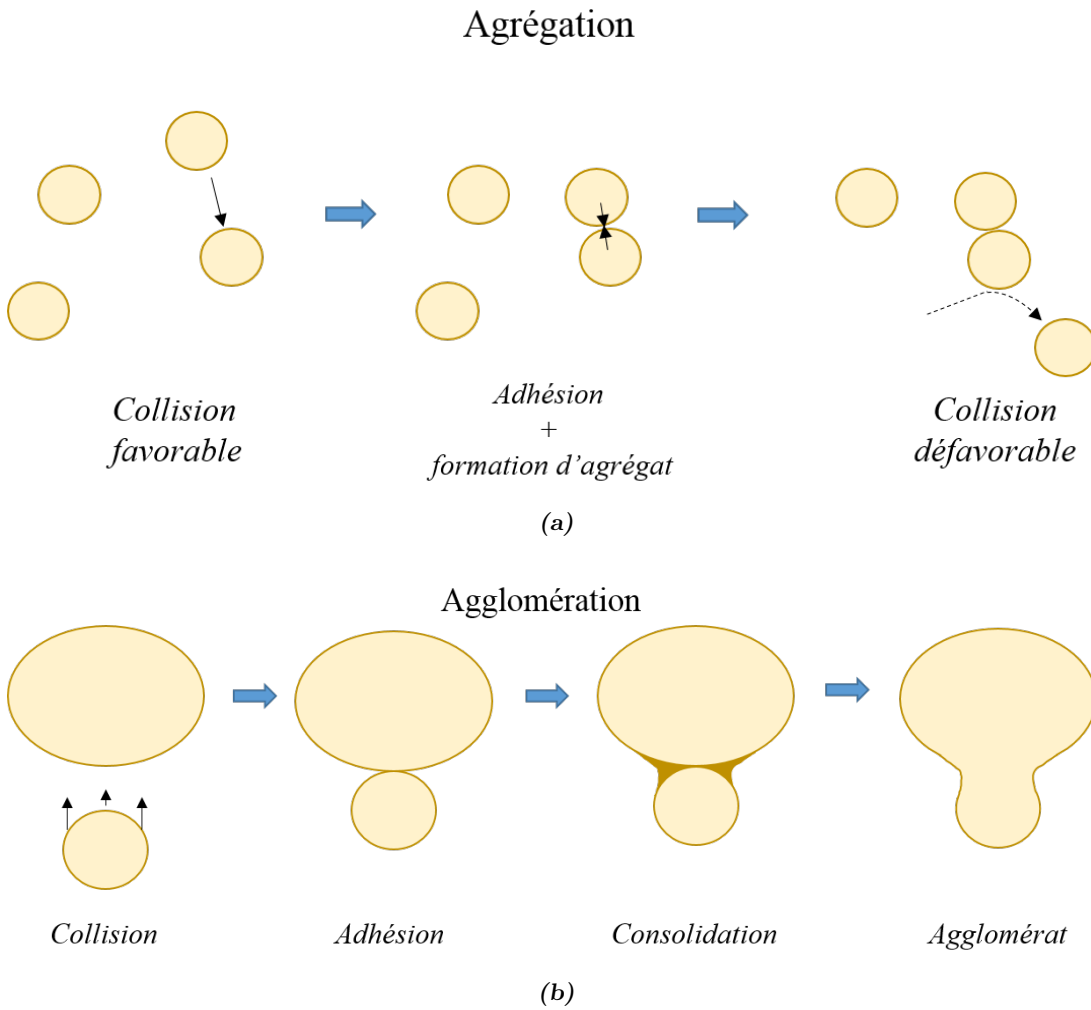


FIGURE 3.2 : Représentation schématique des mécanismes d'agrégation (a) et d'agglomération (b).

rencontre et l'agrégation de particules, mais également favoriser les chocs menant à la brisure. C'est de l'équilibre entre ces deux phénomènes que vont généralement dépendre les distributions en tailles des particules finales [168].

Les différents modèles de mécanismes de fragmentation sont nombreux et seront détaillés plus tard ( c.f. 4.4). La partie suivante est quant à elle consacrée à un mécanisme de croissance de particules moins couramment rencontré.

#### *c) Polymorphisme et phase métastable*

Dans un grand nombre de cas, une espèce chimique sous forme solide possède différentes phases cristallines stables, ou instables. Généralement dépendantes de la température et/ou de la pression, ces différentes formes cristallines sont appelées polymorphes. Des polymorphes possèdent donc la même composition chimique, mais la structure cristalline change, ainsi que les énergies de réseau. Cela amène donc souvent à des différences de réactivité et de propriétés entre ces différentes phases.

Certains polymorphes peuvent être formés préférentiellement pour des raisons de cinétique (faible énergie d'activation mais fort potentiel chimique), tandis que d'autres peuvent être formés pour des raisons thermodynamiques (forte énergie d'activation mais potentiel chimique bas, donc très stable). De manière similaire, des différences de solubilité entre deux polymorphes peuvent mener à une situation dans laquelle le polymorphe possédant la plus haute solubilité se dissout pour venir enrichir le polymorphe de solubilité la plus basse [168]. Ces deux cas de figure montrent donc qu'une croissance d'un polymorphe au détriment d'un autre peut survenir dans le milieu et ainsi faire croître les cristaux de la phase stable.

Ce mécanisme particulier des solides cristallins polymorphiques est à distinguer d'un autre mécanisme pouvant paraître similaire mais qui, en réalité, repose sur des déséquilibres bien différents : le mûrissement.

#### *d) Mûrissement*

Généralement appelé mûrissement d'Ostwald (ou mûrissement isotherme d'Ostwald), ce mécanisme décrit la croissance préférentielle qu'ont les grosses particules au détriment des plus petites. En effet, une phase insoluble dans un milieu dans lequel elle est plongée va toujours chercher à minimiser sa surface de contact avec le milieu, c'est notamment ce qui peut entraîner de la coalescence comme décrit précédemment. Or une petite particule aura un rapport surface/volume bien plus important qu'une grosse particule, ce qui la rend en réalité moins stable dans le milieu par rapport à l'autre. Or, lors d'une cristallisation en solution, du fait des nombreux mécanismes entrant en jeu dans la croissance de la taille de la particule, il est très rare de n'avoir qu'une seule taille de particule avec une distribution des tailles parfaitement monodisperse. Une fois l'état d'équilibre atteint dans la solution, c'est-à-dire lorsque la concentration restante est celle de la solubilité du produit, il y a en réalité un déséquilibre des plus petites particules par rapport aux grandes. Si l'on reprend l'équation du rayon critique  $r^{crit}$ , à ce rayon correspond une concentration à saturation critique  $C_{sat}^{crit}$  tel que :



$$\ln \frac{C_{sat}^{crit}}{C_{sat}} = \frac{2M\gamma_{s,l}}{\rho_c RT} \frac{1}{r_{crit}} \sim C_{sat}^{crit} = C_{sat} \left( 1 + \frac{2M\gamma_{s,l}}{\rho_c RT r_{crit}} \right) \quad (\text{pour } r_{crit} \text{ suffisamment grand}) \quad (3.10)$$

Dans le cas de petites particules de rayon  $r < r_{crit}$  on a alors une solubilité  $C_{sat}^{crit}$  supérieure à la solubilité d'équilibre  $C_{sat}$ , donc des particules en milieu sous-saturé et dont la re-dissolution sera favorable. Inversement, pour les particules de rayon  $r > r_{crit}$ , celles-ci se trouvent en sursaturation, et pourront donc croître favorablement. C'est donc la sur-solubilité des plus petites particules qui va permettre la croissance par mûrissement des plus grosses [168]. Ce mécanisme de mûrissement n'est en revanche pas toujours très efficace pour des raisons de cinétique, en particulier dans le cas des solides en solution, mais dans les cas d'émulsions et de colloïdes, le mûrissement est souvent un problème à éviter.

Après cette brève synthèse sur les différents mécanismes de formation des particules et de leur évolution, nous allons nous intéresser au cas un peu particulier de la formation de particules en milieu fluide supercritique, qui présente certaines caractéristiques spécifiques.

### 3.1.4 Formation de particules en milieu supercritique

La synthèse de matériaux en milieu fluide supercritique se développe depuis plus de 25 ans [170, 171, 172, 173], du fait des conditions très particulières du milieu qui apportent un avantage non négligeable à la formation de particules et de matériaux solides en milieu fluide. Les fluides supercritiques favorisent en effet la diffusivité et la réactivité des espèces dissoutes dans le milieu, de par leur faible densité et l'abaissement drastique des tensions interfaciales entre espèces. La chute d'un grand nombre de propriétés du fluide au passage du point critique, surtout en matière de solubilité des espèces, va ainsi permettre d'atteindre d'importantes valeurs de sursaturation en solution. La nucléation des particules sera donc grandement favorisée en comparaison de la croissance, permettant de former un grand nombre de nanoparticules très bien cristallisées, mais également d'obtenir des distributions de tailles de particules généralement monodisperses, assurant ainsi une bonne qualité des propriétés globales du matériau formé.

De plus, la grande réactivité du milieu permet de travailler avec des temps de réaction faibles (de l'ordre de quelques secondes), qui ouvrent la possibilité de travailler de manière continue. Il est ainsi rare d'avoir des mécanismes d'agglomération des particules, ces dernières étant en revanche regroupées en larges agrégats du fait des fortes tensions de surface engendrées par les tailles nanométriques des particules.

## 3.2 Mesures synchrotron *in situ*

Abordé brièvement dans le chapitre 2, l'emploi de faisceaux synchrotron pour des analyses *in situ* est un outil performant car il permet de disposer d'une grande intensité de rayons X, favorisant la résolution des spectres de diffraction obtenus, mais également d'un temps d'acquisition réduit. Dans le cas de la précipitation des sels, le recours à des analyses *in situ* est particulièrement intéressant. En effet, les cristaux de sel formés ne sont stables qu'aux températures élevées, ce qui fait qu'il n'est pas possible de récupérer facilement la poudre pour réaliser des

analyses *ex situ* classiques. L'analyse par diffraction des RX aux grands angles en synchrotron *in situ* permet donc de réaliser des mesures directement dans le milieu, afin de mesurer les tailles de particules, mais également d'obtenir de nombreuses informations concernant la cinétique de précipitation. Par ailleurs, l'emploi de capillaire saphir permet à la fois d'observer la précipitation à travers ce matériau transparent, mais également de ne pas trop interférer avec la mesure RX puisque le saphir est un matériau monocristallin, c'est pourquoi il a souvent été utilisé dans ce but par le passé [174, 172, 173].

### 3.2.1 Matériels et méthodes

#### a) *Capillaire en saphir*

Le saphir, monocristal d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , est un des seuls matériaux transparents capable de résister aux conditions hydrothermales supercritiques, pouvant être utilisé à 500°C et 25 MPa. Usinable, il peut notamment être utilisé sous forme de capillaire cylindrique aux diamètres variés. Inerte chimiquement, résistant à la corrosion, les seules limites du saphir viennent de sa grande dureté, qui le rend très fragile et cassant, et de sa sensibilité aux bases fortes.

Le montage expérimental est donc composé d'un capillaire saphir de 100 mm de long, d'un diamètre interne de 750  $\mu\text{m}$ , inséré entre deux unions inox, l'un fermé à son extrémité, l'autre connecté à une pompe haute pression de type HPLC (c.f. Figure 3.3 (a)). Le système de chauffage est composé d'une turbine à air, possédant un système de préchauffage du flux à la température voulue, puis un commutateur permet d'envoyer l'air chaud directement au contact du capillaire. La calibration de la température est effectuée en insérant un thermocouple type K dans le saphir (c.f. Figure 3.3 (b)). Deux types de chauffage peuvent ainsi être opérés, un chauffage immédiat à la température voulue, ou bien un chauffage graduel en augmentant au fur et à mesure la température du flux d'air. Les meilleurs signaux de diffraction ont généralement été obtenus lors des chauffages immédiats.

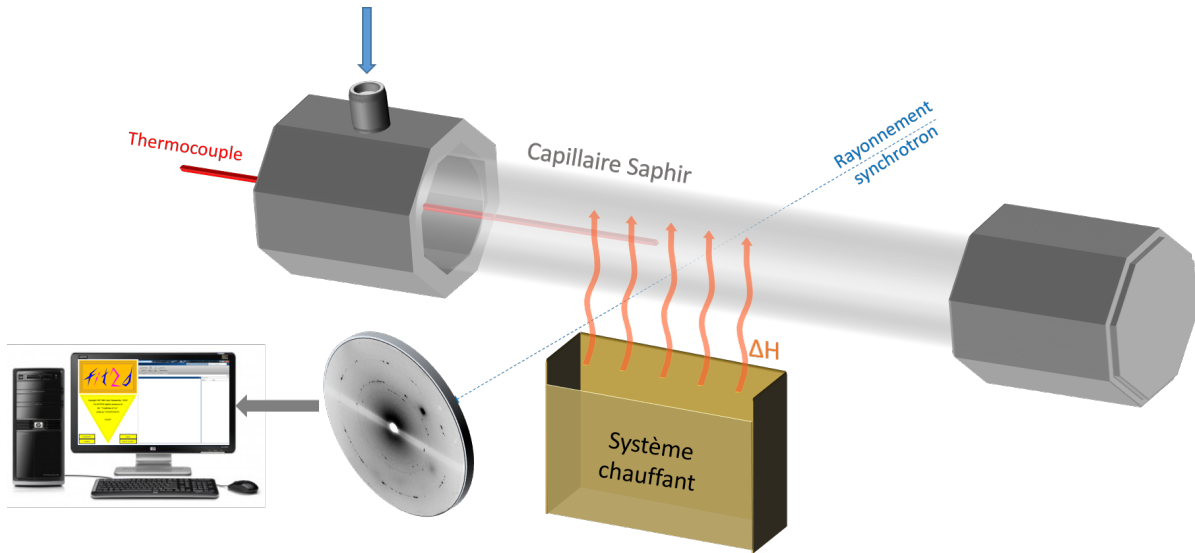
Le faisceau synchrotron est ensuite concentré sur cette zone chauffée (c.f. Figure 3.3 (a)). Les températures peuvent aller de 25 à 500°C, et la pression est maintenue constante à 24 MPa; les données de diffraction des RX sont quant à elles collectées en continu.

#### b) *Mesures de diffraction des RX aux grands angles*

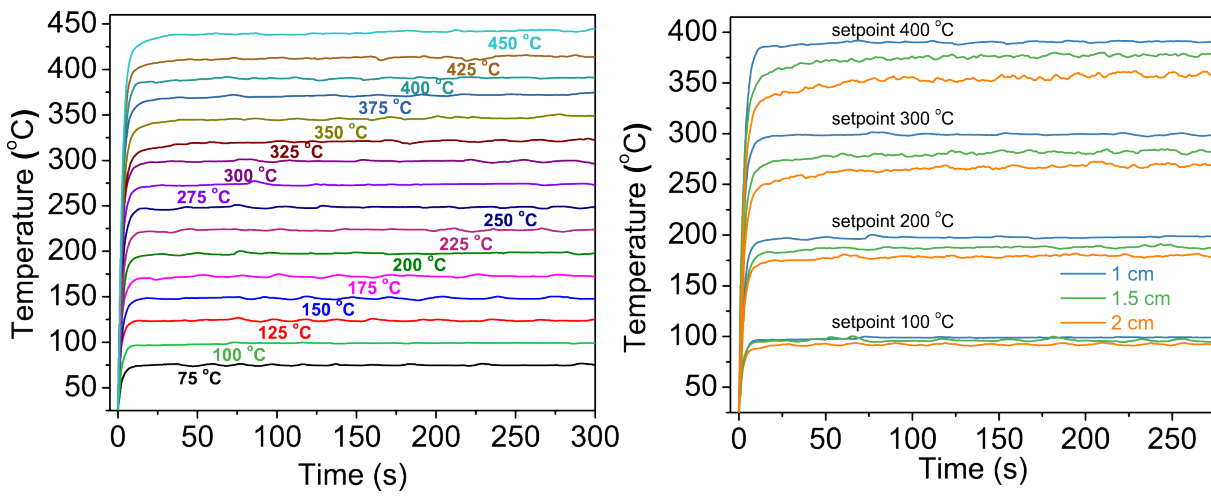
Les mesures de diffraction des RX aux grands angles ont été réalisées au synchrotron du Max-Lab Institute, à Lund en Suède, dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Bo B. IVERSEN de l'université d'Aarhus au Danemark.

#### Méthode de mesures

Pour chaque expérience, une solution saline de concentration connue (généralement 1 mol/L pour obtenir une intensité de signal suffisante) est préalablement injectée dans le système composé du capillaire saphir et d'un tube inox 1/16". L'ensemble est ensuite pressurisé à l'aide d'eau distillée. Le tube inox connecté au saphir assure ainsi qu'il n'y ait pas de risque de diffusion de la solution d'analyse avec l'eau. Une fois l'ensemble du système en place, le faisceau synchrotron est envoyé vers le saphir et les clichés de diffraction sont collectés à l'aide d'un détecteur 2D placé à l'arrière.



(a)



(b)

FIGURE 3.3 : (a) Schéma du montage de mesure synchrotron *in situ* par diffraction des rayons X aux grands angles. (b) Illustration des profils de température expérimentaux, mesurés dans le saphir pour calibration.

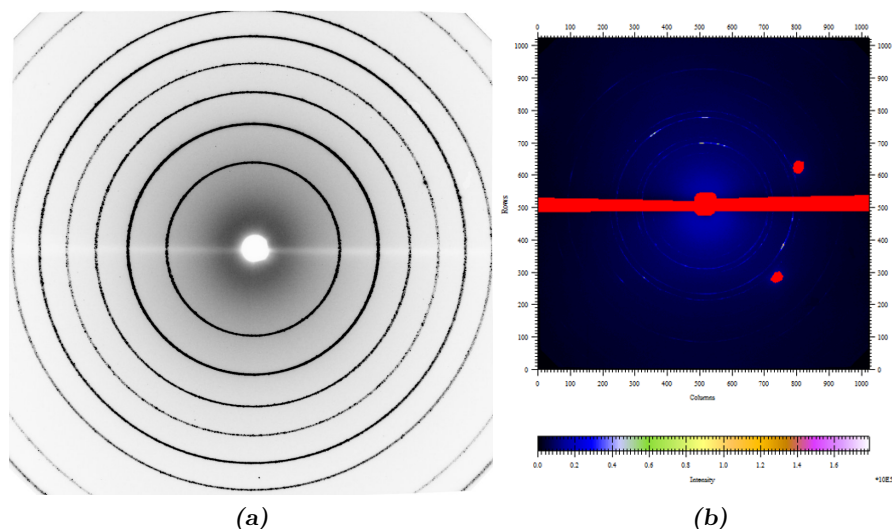


FIGURE 3.4 : (a) Diffractogramme de  $\text{LaB}_6$  pour étalonnage et détermination des paramètres de l'appareil. (b) Image représentant l'étape de masquage du signal provenant du capillaire saphir.

Les spectres de diffraction sont collectés toutes les 3 secondes, permettant d'obtenir une bonne résolution des signaux tout en conservant un temps d'analyse relativement rapide. Dans les premières minutes, les spectres sont collectés à température ambiante afin de disposer d'une référence, et dans le même temps, le flux d'air est préchauffé à la température voulue. Par ailleurs, une caméra CCD permet de filmer en direct (une image par seconde) le système et d'observer la précipitation au cours de l'expérimentation. L'intérêt de ce système pour l'étude de la précipitation des sels est que plusieurs séries de mesures à différentes températures peuvent être effectuées pour une seule préparation, puisque diminuer la température de quelques degrés permet de redissoudre les sels solides (c.f. Vidéo n° 1).

### Traitement des données

Les données recueillies au synchrotron sont disponibles sous forme de fichiers d'intensités en fonction de l'angle de diffraction, formant des anneaux de diffraction (c.f. Figure 3.4 (a)). Ces données doivent être traitées numériquement selon un protocole défini, à l'aide des logiciels Fit2D et Matlab [175]. La première étape est de calibrer l'appareil à l'aide d'un échantillon de référence de  $\text{LaB}_6$ , afin de disposer de toutes les caractéristiques de l'appareil et du détecteur (distance détecteur, centre symétrique, longueur d'onde...). Une fois cette étape réalisée, il est nécessaire, avant le traitement des fichiers d'expériences, de réaliser un masque des intensités dues à la diffraction du capillaire saphir (c.f. Figure 3.4 (b)). Seulement après cette étape de calibration, le traitement des données peut avoir lieu.

Le traitement numérique des diffractogrammes circulaires consiste à moyenniser les intensités de diffraction pour un rayon donné, supposant ainsi que les RX sont diffractés par une poudre monodisperse composée de particules sphériques, et que la diffraction se fait de manière isotrope et forme un cercle. Une fois chaque cercle d'intensité moyenné, le diffractogramme résultant des intensités en fonction de l'angle  $2\theta$  peut être tracé. L'opération est répétée pour chaque fichier, afin d'obtenir tous les diffractogrammes en fonction du temps. Il est ensuite possible

de prendre en compte tous les paramètres d'appareils et un diffractogramme caractéristique de la phase, afin de réaliser un affinement de phase, et ensuite obtenir les tailles de cristallites en fonction du temps.

### 3.2.2 Résultats

Un grand nombre d'expériences a été mené selon la méthode préalablement établie, à partir de 3 sels :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaOH}$ . Les premières expériences ont concerné les sels purs, puis leurs mélanges respectifs afin de mettre en évidence les éventuelles interactions "salting in" ou "salting out".

#### a) Sels purs

A partir de tests préliminaires sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , il est très vite apparu qu'une importante concentration en sel est nécessaire afin d'obtenir un signal de diffraction suffisamment intense. Pour ces raisons, chaque solution saline préparée possède une concentration de 1 mol/L.

#### $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Compte tenu de la concentration de 1 mol/L, la précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s'effectue autour de 330 °C, et a effectivement été observée à cette température. Plusieurs tests ont ainsi été effectués autour de cette température, avec dans certains cas une montée brutale en température (jusqu'à 450°C), et dans d'autres cas une montée progressive en température. Le but étant de savoir si la méthode de chauffage influence la taille des particules formées, et si celle-ci évolue au cours du temps. Après traitement, le type de diagramme obtenu est représenté en Figure 3.5 (a), avec l'évolution des diffractogrammes au cours du temps, pour un chauffage rapide à 400°C. Le solide précipité correspond parfaitement à la phase hexagonale haute température de référence [176](c.f. Figure 3.5 (b)).

A partir de la formule de Scherrer sur plusieurs raies de diffraction choisies, il est possible d'obtenir une estimation de la taille des cristallites formées, selon la formule :

$$D = \frac{0,89\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \pm 0.003 \text{ nm} \quad (3.11)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée,  $\theta$  l'angle de diffraction (déterminé d'après le centre de la base de la raie de diffraction considérée), FWHM la largeur à mi hauteur de la raie et 0.89 un facteur de forme couramment utilisé (on suppose des particules sphériques). Dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le calcul est effectué sur deux raies bien définies (c.f. Figure 3.5 (b)). On obtient alors l'évolution de la taille moyenne des cristallites au cours du temps et en fonction de la température si celle-ci varie.

On peut donc voir d'après les évolutions des tailles de cristallites en Figure 3.5 (c), que la taille moyenne reste relativement constante autour de 20 nm ( $\pm 2$  nm environ). Il ne semble ainsi pas y avoir de croissance progressive des cristaux au cours du temps. Des mesures complémentaires ont également été réalisées en faisant varier la température au cours du temps, de 400°C à 440°C. La différence de tailles entre 400 et 440°C n'est pas significative pour conclure sur le fait qu'augmenter la température favorise d'autant plus la nucléation et forme ainsi de plus petites

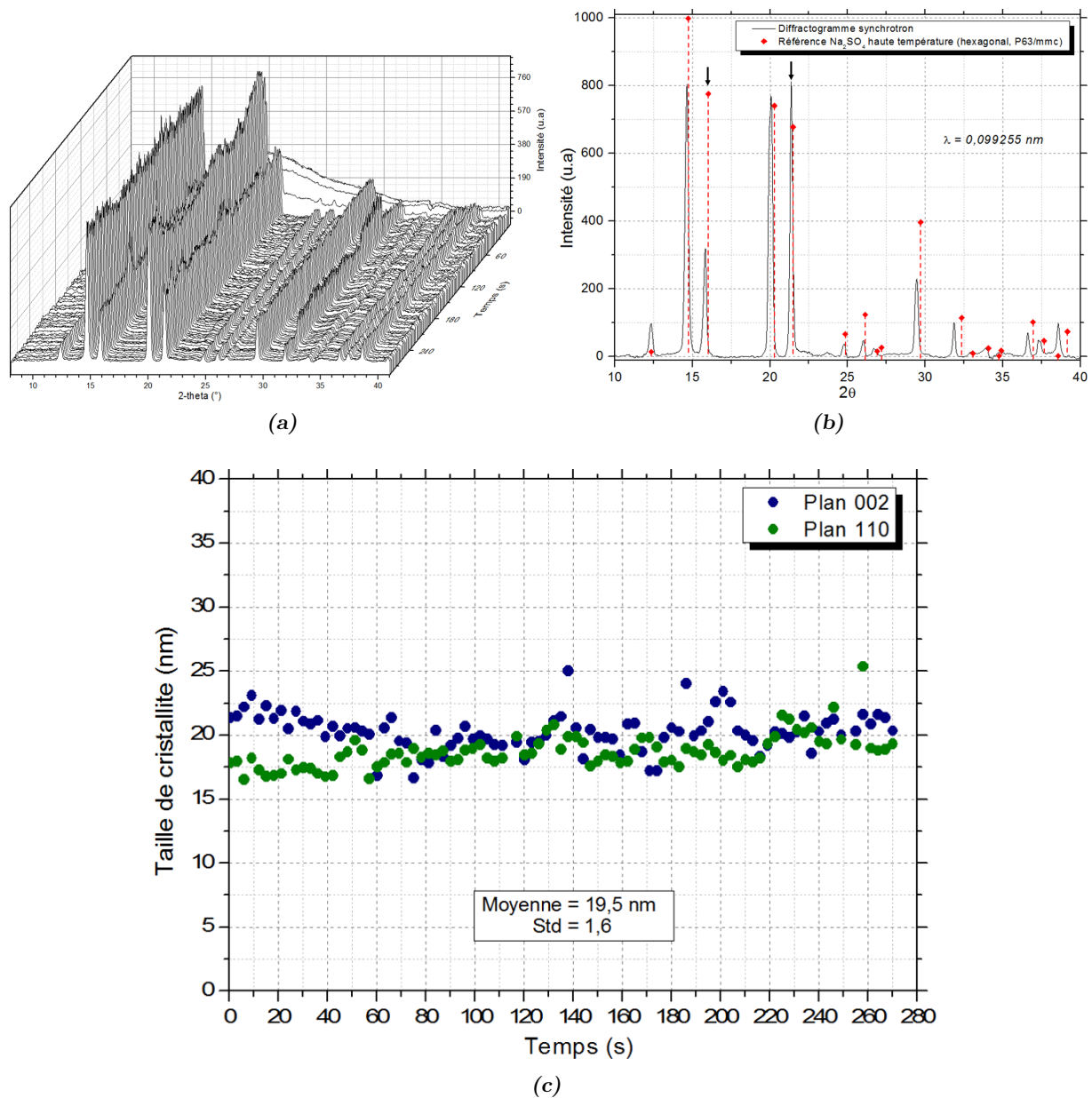


FIGURE 3.5 : (a) Evolution des diffractogrammes RX de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $400^\circ\text{C}$  au cours du temps après traitement numérique. (b) Comparaison du spectre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec le spectre de la phase haute température de référence [176]. (c) Évolution des tailles de cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au cours du temps à  $400^\circ\text{C}$ .

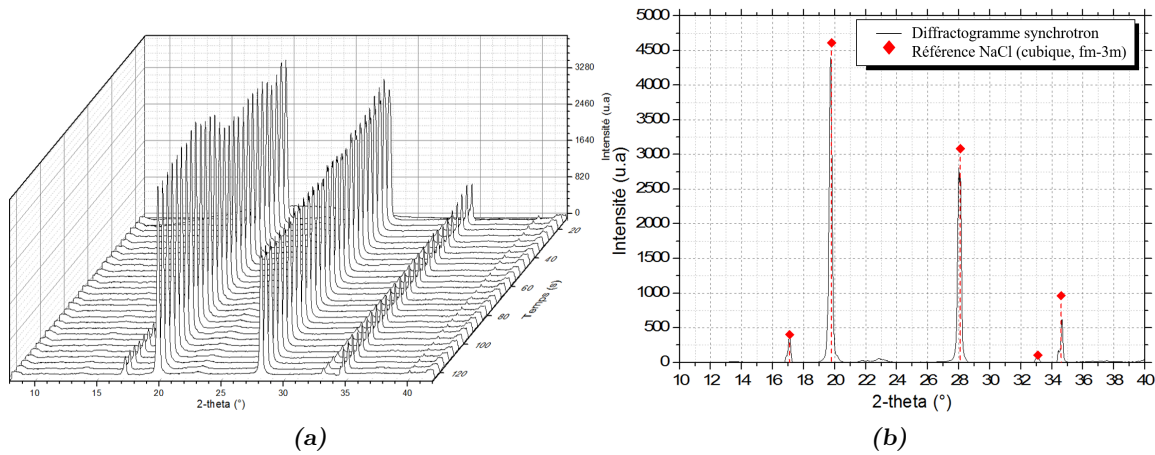


FIGURE 3.6 : (a) Evolution des diffractogrammes RX de NaCl en fonction du temps à 450°C et 24 MPa. (b) Comparaison du diffractogramme avec la phase de référence [177].

particules. L'information majeure apportée par ces mesures est la rapidité du phénomène de précipitation. En effet, l'ensemble des étapes de nucléation et de croissance des cristaux survient en moins d'une seconde. Il n'est pas possible de mettre en évidence une éventuelle croissance des cristaux avec les premiers diffractogrammes RX, ni d'observer d'après les vidéos des cinétiques du phénomène. Les diffractogrammes RX montrent ainsi que l'on passe d'un système sans cristaux à un système avec cristaux de sel en moins de 3 secondes, tandis que la caméra CCD indique que c'est en moins d'une seconde (entre deux images) que le phénomène survient.

Après l'étude de la précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le sel NaCl est étudié selon le même protocole.

### NaCl

De la même manière que pour le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la formule de Scherrer a de nouveau été appliquée pour les résultats du sel NaCl, en utilisant la raie de diffraction la plus intense (c.f. Figure 3.6 (a)). Sans surprise, la phase cristallisée est la phase stable, la structure cubique de NaCl [177] (c.f. Figure 3.6 (b)).

Les résultats des évolutions des tailles de cristallites de NaCl au cours du temps sont présentés en Figure 3.7 pour différentes températures. Les tailles obtenues se situent entre 20 et 30 nm. Nous pouvons observer un léger effet de la température sur les tailles de cristallites, puisque dans le cas d'un chauffage brutal bien au-dessus de la température de précipitation (à 450°C, c.f. Figure 3.7), les tailles obtenues sont stables dans le temps avec une taille moyenne de 23 nm ( $\pm 1$  nm environ). Alors que dans le cas d'un chauffage progressif jusqu'à la température de précipitation, les tailles de cristallites formées sont légèrement supérieures, avec une taille moyenne de 30 nm ( $\pm 2$  nm environ).

A l'instar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tout semble également survenir dans la seconde où le sel précipite. Il est cependant intéressant de noter que pour les températures légèrement inférieures à 420°C, une bulle est observable dans le capillaire, indiquant que le système se situe dans la zone d'équilibre liquide-vapeur du binaire NaCl- $\text{H}_2\text{O}$ . Une différence notable existe en revanche entre la précipitation de NaCl et celle de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En effet, alors que le sulfate de sodium précipite plutôt au fond du capillaire, comme s'il se déposait par gravité au moment de sa formation,

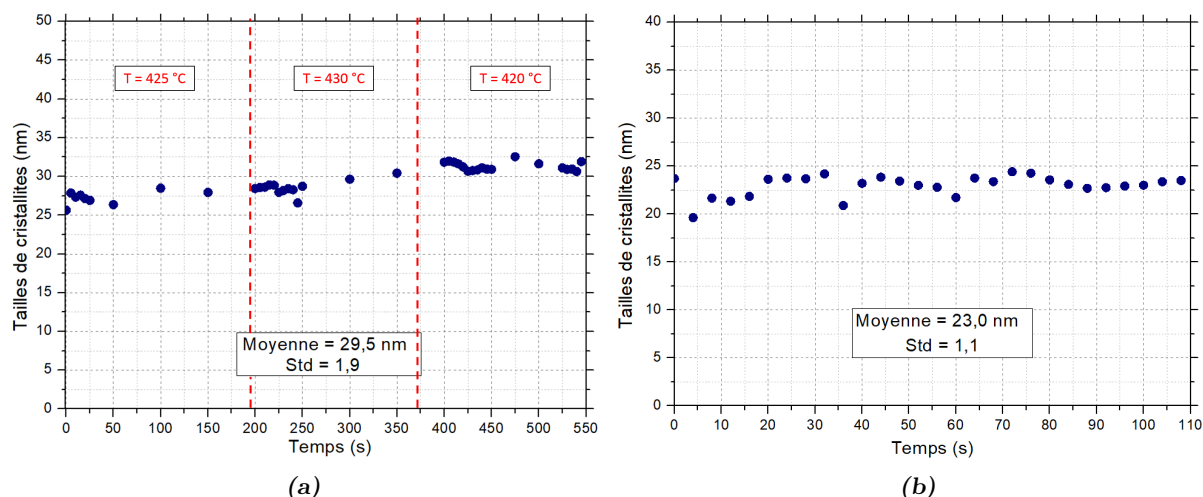


FIGURE 3.7 : Représentation des évolutions des tailles de cristallites de NaCl au cours du temps pour différentes températures. (a) Tailles de cristallite pour des températures croissantes ou décroissantes 425/430/420 °C. (b) Tailles des cristallites de NaCl pour 450 °C.

NaCl quant à lui précipite dans tout le volume, et semble plus facilement entraîné par les mouvements de convection présents dans le capillaire. Cela tend à confirmer la différence de comportement entre les deux sels,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  étant souvent considéré comme un “sel collant”.

Les deux sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl étant caractérisés, intéressons nous à l’influence que peuvent avoir des mélanges de sels sur leur précipitation.

### b) Mélanges de sels

Sujet déjà abordé plusieurs fois dans les chapitres précédents, le mélange de deux sels peut avoir une influence sur les propriétés thermodynamiques de chacun des composés, comme sur la solubilité par exemple. De la même manière, dans cette partie nous nous intéresserons à l’éventuelle influence d’un mélange de sels sur la taille des cristallites formées. Trois mélanges seront étudiés à partir des trois différents sels NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaOH. Dans chaque cas de mélange, les solutions préparées sont équimolaires pour chacun des composés, à hauteur de 0.5 mol/L.

#### NaCl- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

L’étude de la solubilité du mélange NaCl- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence la forte influence de la phase saumure de NaCl sur la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La question est maintenant de savoir si cette influence se répercute également sur les tailles des cristallites formées.

La première observation est qu’il y a bien précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mais dès que la température d’apparition de la phase saumure de NaCl est atteinte, cette dernière vient redissoudre les cristaux de sulfate de sodium formés. En montant à plus haute température, il est alors possible de précipiter l’ensemble des deux phases. La qualité et la résolution des diffractogrammes RX (c.f. Figure 3.8) sont cependant inférieures à celles obtenues précédemment, en raison de la concentration des deux sels, divisée par deux du fait du mélange.



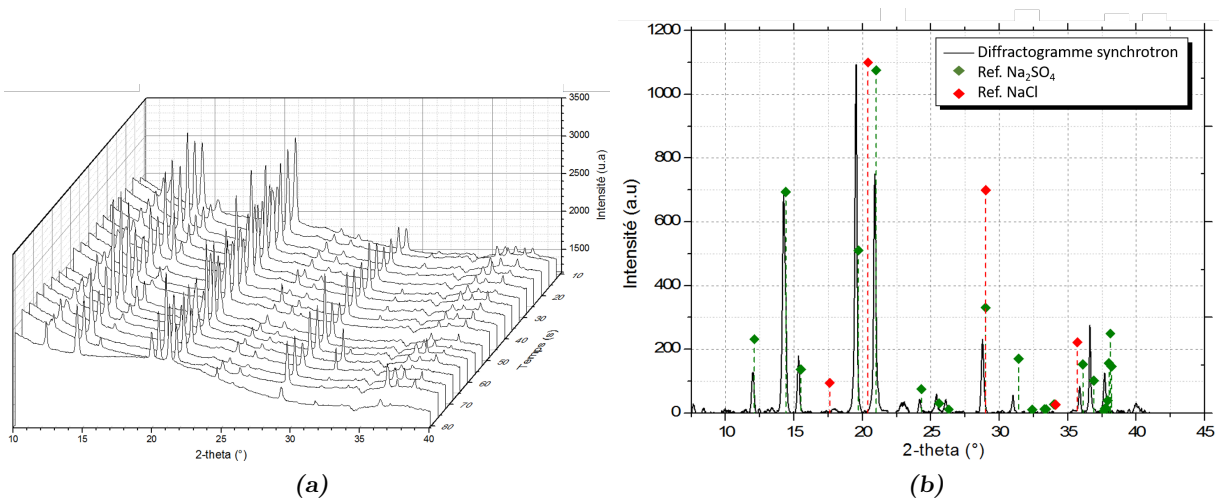


FIGURE 3.8 : (a) Diffractogrammes RX du mélange NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au cours du temps à 470°C & 24 MPa. (b) Identification des phases précipitées en fonction des références de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [177, 176].

En raison de la faible intensité de certaines raies et de la grande dispersion des intensités, les mesures de tailles de cristallites de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont également très dispersées, mais restent cependant dans la gamme de ce qui était présent précédemment, autour de 20-30 nm (c.f. Figure 3.9). Il n'est cependant pas possible de réaliser le calcul pour NaCl du fait d'une trop faible résolution des signaux.

Concernant l'interprétation de ces résultats, il est en effet tout à fait possible que la présence de NaCl puisse influencer sur la taille des particules de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet, en augmentant la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau supercritique grâce à la phase saumure, cela tendrait à diminuer la valeur de sursaturation atteinte par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au moment de sa précipitation, et ainsi former de plus grosses cristallites du fait de la croissance de ces dernières plutôt que de la nucléation. En revanche, le reste de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissout dans la saumure, et précipitant à plus haute température, devrait former de plus petites cristallites. Il est possible que ces dernières ne soient pas visibles sur les diffractogrammes du fait de la méthode de moyenne des intensités lors du traitement numérique. Intéressons nous maintenant aux mélanges sels-soude avec, pour commencer, le mélange Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH.

### NaOH-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Initialement, les tests au synchrotron avec les mélanges sel-soude ont été réalisés dans le but de savoir si le changement du pH pouvait influencer sur la précipitation, la phase formée ou les tailles des cristallites, bien avant de réaliser les tests de solubilité sur la soude et de mettre en évidence son caractère de sel fondu. C'est pourquoi dans le cas du mélange Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH, les températures atteintes ne sont pas suffisantes pour permettre d'observer la fusion de la soude et la redissolution du sel précipité, puisque du fait de l'apparition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à sa température attendue (330°C), il ne semblait pas y avoir d'influence de la soude sur sa précipitation.

Les tailles de cristallites mesurées de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont sensiblement plus grandes que pour Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seul (c.f. Figure 3.10), avec 25-30 nm, mais cela peut notamment s'expliquer par le fait que lors

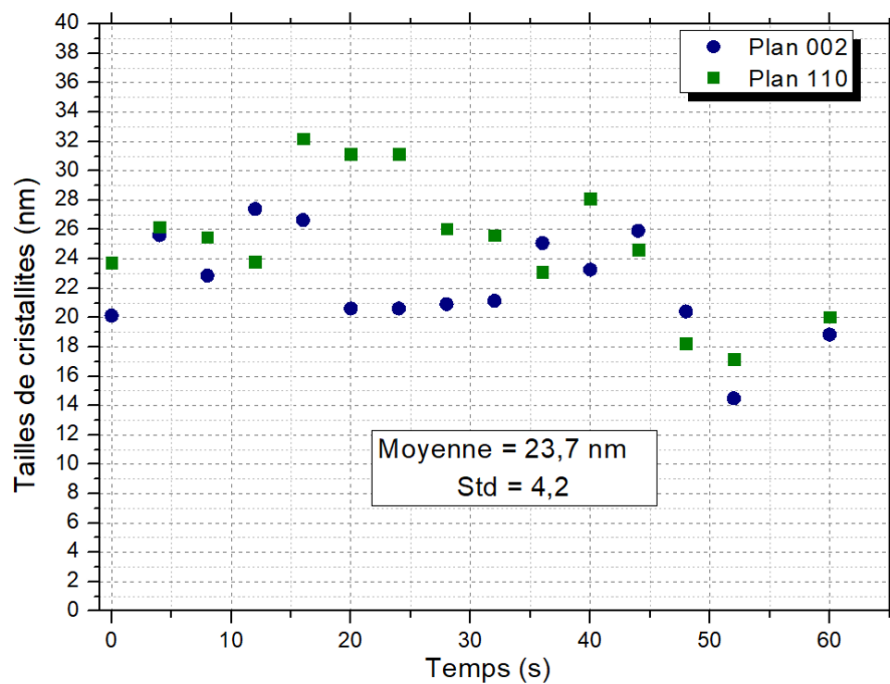


FIGURE 3.9 : Évolution au cours du temps des tailles de cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour le mélange  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$  à  $450^\circ\text{C}$  et  $25\text{ MPa}$ .

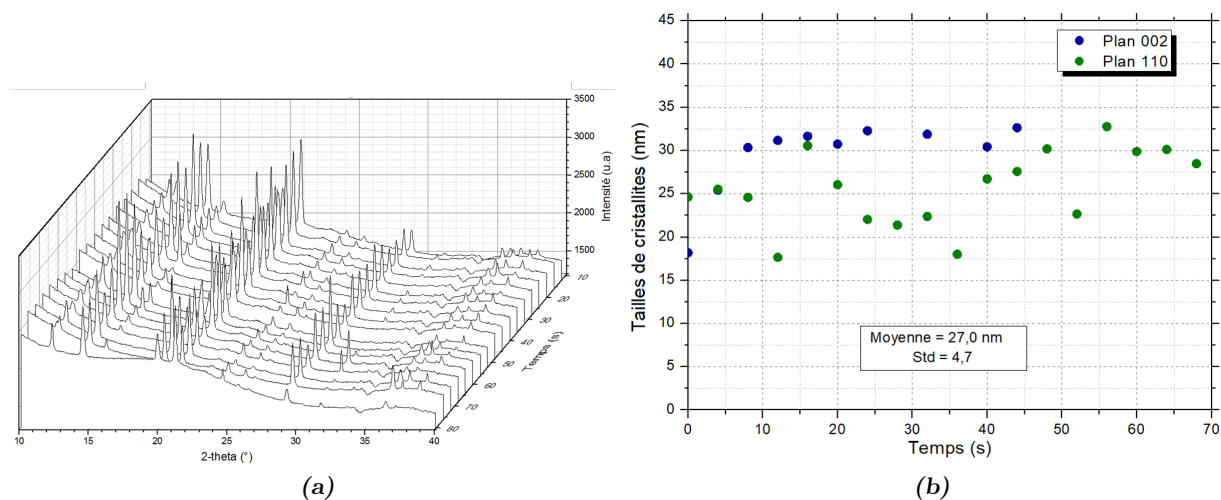


FIGURE 3.10 : (a) Diffractogramme RX du mélange  $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4$  au cours du temps pour différentes températures à  $24\text{ MPa}$ . (b) Evolution au cours du temps des tailles de cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $370^\circ\text{C}$  pour le mélange  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ .

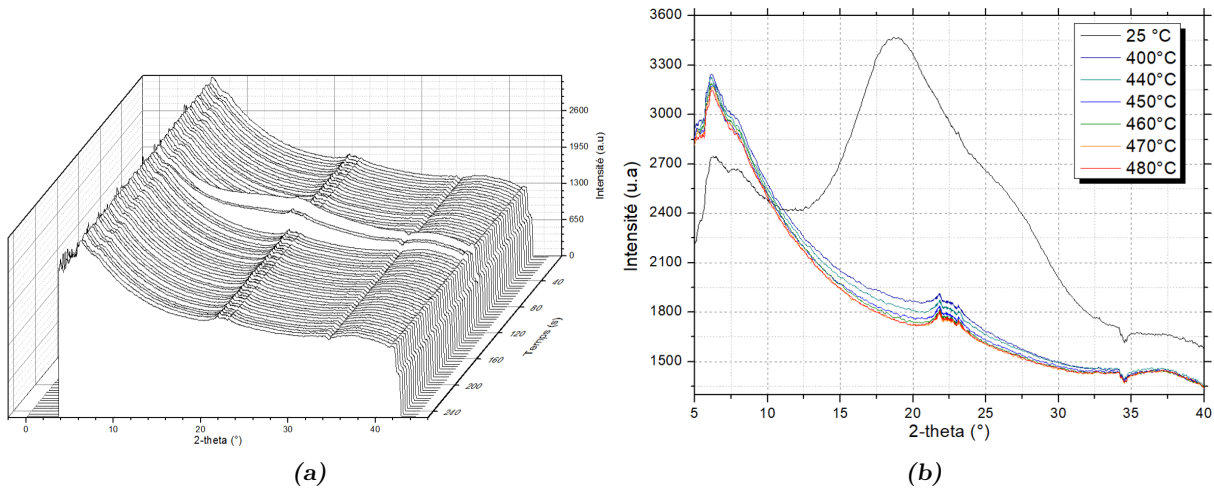


FIGURE 3.11 : (a) Diffractogrammes RX du mélange NaCl-NaOH au cours du temps pour différentes températures à 24 MPa. (b) Comparaison des différents diffractogrammes RX en fonction de la température à 24 MPa.

du mélange entre NaOH et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la concentration résultante en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 0.5 mol/L et non plus 1 mol/L comme précédemment. La concentration étant plus faible, la sursaturation lors de la précipitation est plus faible aussi, favorisant par conséquent la formation d'un nombre réduit de nucléi, ce qui peut expliquer ces différences.

Ainsi, en raison du caractère "sel de type II" du sulfate de sodium, qui implique une précipitation en conditions souscritiques, la température n'est pas suffisante pour faire précipiter la soude et observer ses effets particuliers de sel fondu. Ce n'est en revanche pas le cas pour le mélange NaCl-NaOH dont les températures de précipitation sont très proches.

### NaOH-NaCl

Le cas du mélange NaCl-NaOH est intéressant, puisque c'est en raison de ce résultat inattendu que toute l'étude sur la solubilité de la soude et de la dissolution des sels solides dans la soude fondue (c.f. 2.5.2) a été réalisée. En effet, lors de cette expérience, même en chauffant le système jusqu'à 480 °C, absolument aucune précipitation solide n'a été observée.

Les diffractogrammes RX ne permettent de voir que le signal du bruit de fond (c.f. Figure 3.11). Il n'a malheureusement pas été possible de capter le passage d'une goutte/bulle du mélange NaCl-NaOH devant le faisceau synchrotron. En revanche ces dernières sont tout à fait visibles sur les images vidéos. Cette expérience illustre parfaitement la capacité de NaOH à prévenir la précipitation solide, mais également à quel point ce mécanisme est rapide. Des analyses plus poussées seraient nécessaires pour permettre de mieux comprendre le mécanisme et la cinétique du phénomène de formation de la phase sel fondu. En effet, un temps d'acquisition plus rapide des diffractogrammes RX pourrait peut-être permettre de capter la précipitation de la soude.

Les analyses WAXS synchrotron *in situ* ont donc permis d'obtenir une estimation des tailles finales de cristallites des sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl, généralement comprises entre 20 et 30 nm. De plus, l'utilisation de capillaires saphir a permis de visualiser le phénomène de précipitation et ainsi se rendre compte que l'ensemble du phénomène survient en moins d'une seconde et

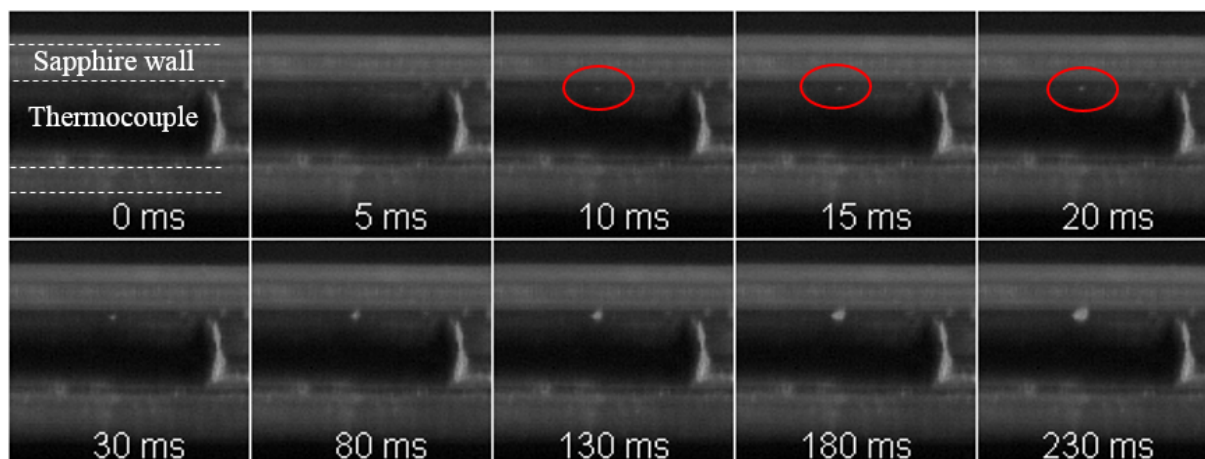


FIGURE 3.12 : Montage d'images obtenues pour une fréquence de 1000 fps, avec une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1 mol/L. Observation de l'apparition du premier point de précipitation.

qu'aucune croissance des particules n'est visible après coup. Afin d'observer plus en détail le moment où survient la précipitation des sels, le montage saphir a en partie été reproduit en laboratoire pour permettre sa visualisation.

### 3.3 Observation en capillaire saphir

Déjà présenté lors de l'étude de l'influence de l'oxydant sur la solubilité des sels (c.f. Figure 2.16), le montage équipé du capillaire saphir réalisé au sein de l'ICMCB a permis de réaliser plusieurs autres études qualitatives sur la précipitation, en permettant notamment d'observer à l'aide d'une caméra rapide, le moment de précipitation du sel.

#### 3.3.1 Observation de la précipitation

L'étude synchrotron du phénomène de précipitation (c.f. section 3.2) a permis d'observer la rapidité du mécanisme, dont les deux étapes majeures de nucléation et de croissance se déroulent en moins d'une seconde. L'étude au synchrotron était cependant limitée, à la fois par la fréquence d'acquisition de la caméra disponible, ainsi que par le temps d'acquisition d'un diffractogramme RX. Nous proposons ici de réaliser le montage en capillaire saphir (c.f. Figure 2.16) afin que, couplé à une caméra CCD à haute résolution et haute fréquence d'acquisition (PHANTOM VRI-LAB340), le phénomène soit plus nettement observable. Le protocole d'observation utilisé est similaire à celui utilisé lors de l'étude des mélanges oxydant-sel, à savoir que la température est augmentée de  $330^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$  pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1 mol/L. Cependant, il n'est pas ici question d'observer précisément la température de précipitation, mais bien de capter le plus précisément possible, l'apparition du premier précipité de sel solide dans le capillaire.

Pour cela, une fréquence d'acquisition d'images de 1000 fps a été utilisée. La contrepartie d'une très haute fréquence de prise d'images est bien évidemment la diminution de la résolution finale de l'image. Un exemple de résultat obtenu est présenté en Figure 3.12 (extrait de la vidéo n° 2).

Le montage d'images de la Figure 3.12 montre l'évolution, toutes les 5 ms, de l'intérieur du capillaire saphir, au niveau du thermocouple, pendant un peu moins d'un quart de seconde. Il est ainsi possible d'estimer le moment où apparaît le premier point de précipitation, et de voir à quel point la précipitation se propage ensuite. Il est cependant risqué de vouloir comparer ce résultat avec l'expérience réalisée en synchrotron, car les méthodes de chauffage, et les gradients de températures sont très différents. Cela se ressent notamment dans le fait que la précipitation brutale dans le volume du capillaire lors de l'analyse synchrotron est à contraster avec la précipitation en un point observée ici, suivie d'une propagation d'un front de précipitation. Il est néanmoins intéressant de remarquer que l'étape cruciale de nucléation et de croissance du grain semble atteindre des temps de l'ordre de la dizaine de millisecondes.

Bien que l'expérience ait été reproduite à plusieurs reprises, parfois à des fréquences d'acquisition plus élevées, la principale limitation reste la définition de l'image finale, sur laquelle il devient difficile de distinguer nettement le moment de la précipitation, et ainsi d'affiner le résultat en dessous de 10 ms. Cette valeur de 10 ms, bien que relativement imprécise sur la nature des mécanismes réellement présents durant ce laps de temps (nucléation, croissance, agrégation...), permet cependant de disposer d'un ordre de grandeur de la vitesse d'exécution du phénomène, qui pourra notamment servir de base lors des modélisations numériques futures. Pour des raisons pratiques, du fait des hautes températures nécessaires et de l'existence de la zone diphasique, cette étude n'a pas été appliquée à NaCl. En revanche, sans aller jusqu'à l'utilisation d'une caméra rapide, le même genre d'analyse a été effectué pour observer plus attentivement les comportements des mélanges NaCl-NaOH-H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O.

#### 3.3.2 Observation de la soude fondue

L'étonnante capacité de fusion de la soude dans les conditions hydrothermales supercritiques a été abordée à plusieurs reprises dans les chapitres et parties précédentes. Cependant, il n'a été que brièvement (mal) observé lors des expériences en capillaire au synchrotron. C'est pourquoi, suite à la mise en place du montage saphir d'observation, ce dernier est utilisé cette fois dans le but d'observer la soude fondue, que ce soit pour tenter d'observer directement la dissolution du sulfate précipité ou bien de vérifier que NaCl ne précipite pas en présence de soude.

##### a) *Mélange Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH*

De la même manière que lors des expérimentations réalisées au synchrotron, un mélange équimolaire de 0,5 mol/L de sulfate de sodium et de soude est réalisé puis injecté dans le capillaire saphir, qui est ensuite pressurisé et chauffé. L'observation se fait par le dessous du capillaire, à l'aide d'un miroir (c.f. Figure 2.16). Comme attendu, autour de 350°C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> précipite dans tout le capillaire. Puis, lorsqu'une température de l'ordre de 390°C est atteinte, un phénomène nouveau apparaît. Provenant de la droite de la fenêtre d'observation, une nouvelle phase est brusquement répandue dans le capillaire (c.f. Vidéo n° 3), et vient faire disparaître une partie du sulfate solide. Le phénomène ne dure pas plus de 2 secondes, mais est bien visible, avec l'apparition de grosses gouttes venant se répandre sur le fond du capillaire, et faisant disparaître une partie des cristaux de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> déjà formés.

Le fait que le phénomène ne survienne que depuis la droite de la fenêtre d'observation peut

s'expliquer par le fait que la présence de la fenêtre elle-même induit des gradients de température au sein du capillaire. La température serait alors plus élevée sur les bords qu'au centre, expliquant pourquoi le phénomène survient de manière asymétrique.

#### *b) Mélange NaCl-NaOH*

Après les résultats surprenants du mélange NaCl-NaOH obtenus au synchrotron, et bien que ces résultats aient ensuite été expliqués à l'aide du montage de solubilité et le mécanisme de fusion/dissolution de la soude, cette expérience a été réalisée afin de vérifier que le résultat est bien reproductible. Par ailleurs, à l'instar du mélange  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaOH, c'est une nouvelle occasion d'observer la présence de la seconde phase NaOH fondue. Le mélange des deux sels de concentration équimolaire 0,5 mol/L est injecté dans le capillaire, puis pressurisé et chauffé.

Le premier résultat de cette étude est avant tout la confirmation de l'absence totale de cristaux de NaCl, même au-delà de 420°C, ce qui est donc cohérent avec les résultats observés précédemment. Le second résultat est l'observation de nombreuses interfaces différentes pour plusieurs plages de températures proches. En effet, la première de ces interfaces apparaît autour de 385°C, formant des gouttes de tailles variées, peu stables. En continuant d'augmenter la température, vers 390°C, de très nombreuses interfaces sont visibles dans tout le capillaire (c.f. Vidéo n° 4), et coalescent facilement entre elles, ou disparaissent. Il n'est cependant pas trivial de savoir à quoi correspond chaque phase. En effet, en observant le capillaire par le dessous, il est difficile de savoir si une phase est plus dense que l'autre et reste dans le fond du capillaire, ou bien si ce qui apparaît comme une disparition est en réalité une coalescence sur l'ensemble du fond du capillaire et non dans le volume. Quoi qu'il en soit, il est fort probable que ces phases soient le résultat à la fois de la contribution de NaCl et de sa phase saumure, et de NaOH et sa phase sel fondu. On peut tout à fait penser que la phase saumure initialement formée vienne se dissoudre immédiatement dans la phase soude fondue dès que celle-ci se forme.

Lorsque la température est à nouveau augmentée autour de 395°C, il est possible d'observer la formation de petites gouttelettes, collées les unes aux autres et se formant dans le fond du capillaire (c.f. Figure 3.13 et Vidéo n° 5). Ces gouttelettes semblent partiellement stables et coalescent plus ou moins vite entre elles. Par la suite elles semblent disparaître au profit de nouvelles gouttes très larges, qui resteront alors présentes dans le capillaire jusqu'à la fin de l'expérience à 425°C. Il est compliqué d'attribuer une explication à ce phénomène, tant son apparition semble localisée et éphémère. Par ailleurs, la stabilité apparente des gouttes (s'entrechoquent sans coalescer, vibrent et oscillent) amène à plutôt penser au comportement d'une phase dense, visqueuse et à forte tension de surface, comme peut l'être un sel fondu comme NaOH.

#### **3.3.3 Conclusion**

Le montage en capillaire saphir réalisé, permettant d'observer et de filmer directement les phénomènes se déroulant dans le milieu hydrothermal supercritique, apporte plusieurs informations concernant la précipitation des sels et est ainsi complémentaire des analyses précédentes, venant alors renforcer l'hypothèse selon laquelle la précipitation en milieu supercritique, et donc le mécanisme de nucléation & croissance du sel, est extrêmement rapide. Les images montrent

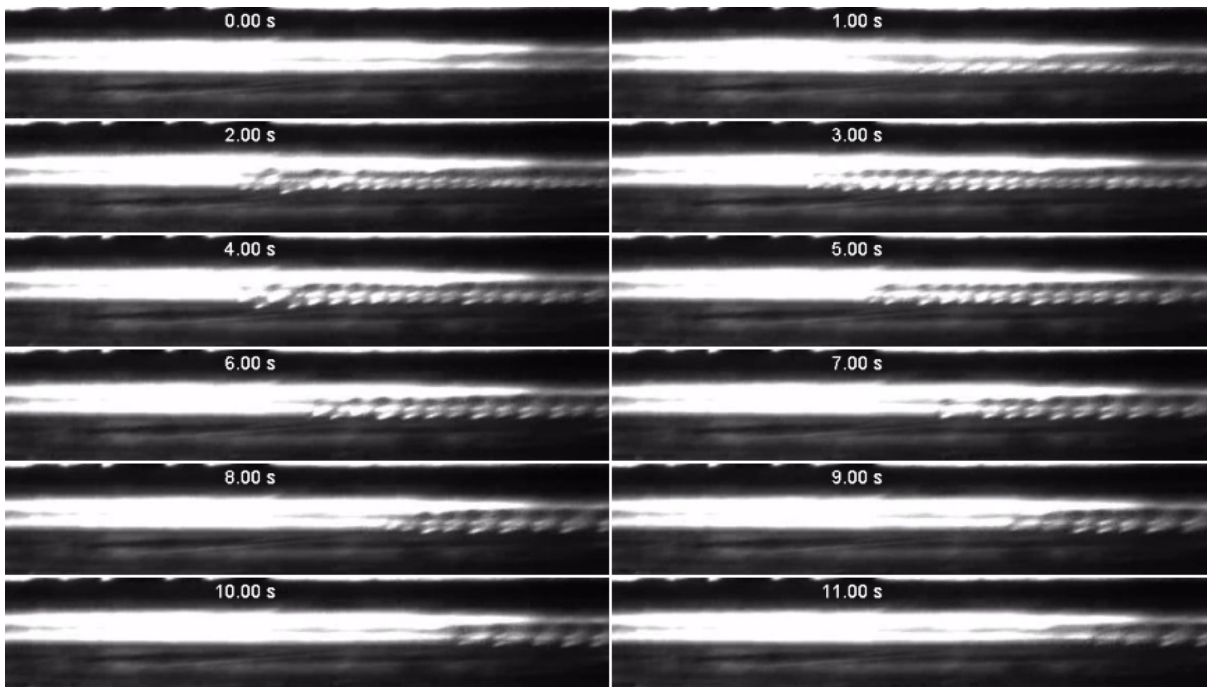


FIGURE 3.13 : Images des gouttelettes formées dans le fond du capillaire à 25 MPa et autour de 395°C.

ainsi des temps de l'ordre de 10 ms dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dans le cas de la soude, bien que les conclusions soient moins évidentes à tirer des images, cela permet bien de confirmer le fait qu'une phase liquide se forme dans le milieu, et peut empêcher la précipitation, comme dans le cas de  $\text{NaCl}$ , ou bien dissoudre des sels solides déjà formés comme pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La connaissance de la taille des particules formées est primordiale d'un point de vue procédé, car cela peut donner des informations sur les facilités de nettoyage des dépôts de sels formés. Cependant, il semble logique que ce ne soient pas les cristallites observées, de taille nanométrique, qui engendrent des bouchons dans le procédé. L'agrégation des particules est sans doute la principale responsable de ces obstructions, il est donc important de s'intéresser aux agrégats formés par les cristallites nanométriques.

### 3.4 Études des agrégats

La difficulté majeure pour étudier le phénomène d'agrégation des sels, est la récupération de la poudre préalablement précipitée. Se pose alors le problème de la re-dissolution des sels dans l'eau, lors du retour à la température et pression ambiante. En effet, à la différence des synthèses classiques de matériaux inorganiques, la précipitation des sels est entièrement réversible. En conséquence, un nouveau montage expérimental a été développé pour permettre de récupérer la poudre de sel, tout en gardant un bon contrôle des paramètres expérimentaux telles que la pression et la température. Ces échantillons de poudre pourront alors être analysés à la fois en microscopie et par granulométrie LASER.

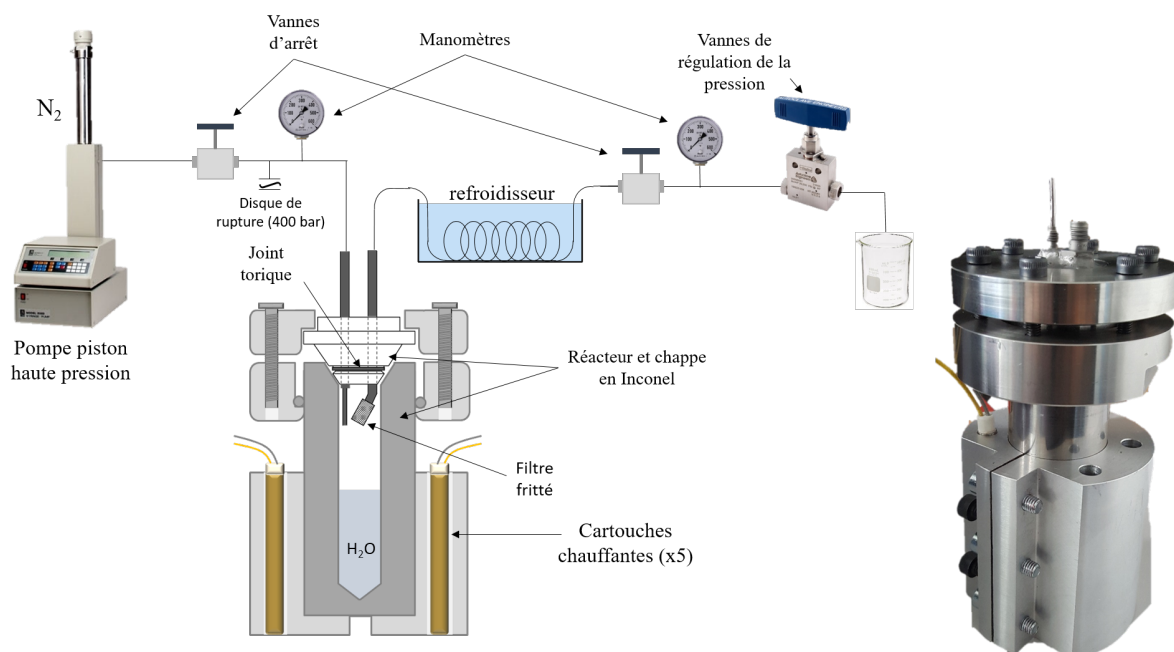


FIGURE 3.14 : Schéma du montage complet et image du réacteur utilisé pour la récupération des agrégats.

### 3.4.1 Montage de récupération des agrégats

Le nouveau montage est un réacteur de type batch, d'un volume plus important (20 mL) que ce qui a été utilisé précédemment, afin de récupérer suffisamment de poudres pour les analyser. Le principe est de se placer dans les conditions de température et de pression voulues, afin de réaliser la précipitation du sel introduit, puis de vidanger entièrement le réacteur à l'aide d'azote pressurisé, afin de chasser l'eau présente et pouvoir revenir aux conditions ambiantes sans risquer de re-dissoudre les cristaux de sel.

#### a) Matériels et méthodes

Le montage utilisé est représenté en Figure 3.14. Le réacteur, constitué d'Inconel 625, possède un volume total interne de 20 mL. Les connectiques d'entrée et de sortie du circuit fluide sont situées sur sa chape amovible afin de pouvoir ouvrir et fermer le réacteur à chaque utilisation, que ce soit pour introduire la solution initiale ou pour récupérer l'échantillon de poudre. L'étanchéité de l'ensemble est principalement maintenue par un contact cône-cône entre la partie haute du réacteur et sa chape. Un joint torique élastomère à haute résistance thermique et chimique (KALREZ®) est également placé dans une encoche prévue à cet effet, renforçant ainsi l'étanchéité.

L'entrée du réacteur est reliée à une pompe piston haute pression (ISCO) remplie d'azote pressurisé à 20 MPa. Une vanne d'arrêt permet d'injecter l'azote dans le réacteur afin de maintenir la bonne pression, tandis que la pompe régule la pression au moment de la vidange. Un manomètre ainsi qu'un disque de rupture sont présents pour assurer la sécurité du montage en cas de surpression. La connectique de sortie de réacteur est quant à elle reliée à un bain de refroidissement suivi d'une vanne d'arrêt. Un manomètre branché directement après cette



vanne permet de vérifier la pression de sortie au moment de la vidange. Enfin, une vanne micrométrique est placée en fin de montage, pour permettre de réguler la pression lors de la vidange du réacteur. La solution liquide de sortie peut également être récupérée pour analyse. Dernier élément important du dispositif, un filtre fritté est soudé sur le tuyau de sortie du réacteur, et donc placé à l'intérieur de l'enceinte afin d'éviter tout entrainement de sel solide dans le circuit lors de la vidange à l'azote.

Les deux tiers de la partie inférieure du réacteur Inconel sont chauffés par 5 cartouches chauffantes de 140 watts. Ce dispositif permet de chauffer l'ensemble du dispositif jusqu'à la température voulue (500°C max). La partie haute du réacteur est légèrement plus froide que le bas, favorisant ainsi la précipitation des sels dans le fond du réacteur plutôt que sur les parois du haut, ou bien dans le tuyau d'entrée, ce qui aurait pour conséquence d'empêcher le maintien de la pression lors de la vidange et le passage en phase vapeur. Le contrôle de la température se fait à l'aide de trois thermocouples type K placés directement sur la paroi du réacteur.

Le montage est ainsi pensé pour permettre de vider toute l'eau supercritique contenue dans le réacteur, tout en maintenant la température et la pression quasi constantes, afin d'éviter toute perturbation de la morphologie et de la dispersion des agrégats de sels formés. Le protocole d'utilisation s'articule en deux étapes distinctes. La première consiste à placer un volume de solution saline concentrée dans le réacteur, le volume étant choisi afin de viser une pression autogène de 25 MPa dans le réacteur lorsque la température finale est atteinte. Afin d'éviter toute formation de vapeur au cours de la montée en température, ce qui aurait pour conséquence la précipitation d'une partie du sel, une pression minimale de 15 MPa est appliquée dès le début avec l'azote. Cette pression est régulièrement augmentée au cours de la montée en température, jusqu'à 23 MPa, afin de s'assurer d'être au-dessus de la pression critique de l'eau avant d'atteindre la température critique de 374°C.

Une fois la température et la pression finales atteintes, le système est maintenu dans les conditions pendant 5 min, afin de s'assurer que le sel a bien précipité. La deuxième étape consiste alors à ouvrir la vanne d'arrêt de la sortie du montage, tout en imposant à la pompe piston le maintien du dispositif à la pression constante de 25 MPa. S'ensuit alors une rapide dépressurisation d'environ 1 MPa, immédiatement compensée par l'augmentation du débit d'azote injecté par la pompe. L'eau contenue dans le réacteur est alors expulsée au fur et à mesure par le flux d'azote, et est récupérée dans un flacon en sortie. Le système est ainsi vidangé pendant une quinzaine de minutes jusqu'à ce que seul de l'azote soit expulsé en sortie. La vanne d'arrêt de sortie est alors fermée, la pression maintenue dans le réacteur, et le chauffage coupé afin de laisser le système refroidir. Une fois l'ensemble revenu à température ambiante, l'azote sous pression restant est vidé afin d'ouvrir le réacteur et récupérer le sel déposé au fond.

#### 3.4.2 Tailles des agrégats et distribution en tailles

Trois types d'analyses ont été effectuées systématiquement sur les échantillons récupérés : une analyse par DRX, de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la granulométrie LASER. Les analyses DRX permettent de vérifier la nature de la phase formée et d'estimer la taille des cristallites précipitées. La microscopie va nous donner une idée des tailles et des morphologies des agrégats formés, tout en permettant de réaliser des comptages de particules

afin de construire des distributions en tailles. Enfin, la granulométrie apporte une mesure plus globale et systématique des distributions en tailles des particules, en nombre comme en volume, et pourra ainsi être comparée aux distributions obtenues par microscopie.

*a) Agrégats de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

Sel de référence depuis le début de ce travail de thèse, le sulfate de sodium précipitant très facilement et en grande quantité, il est aisé de récupérer la poudre, souvent très dense et fortement collée aux parois du fond du réacteur. La poudre est suffisamment sèche dès sa sortie du réacteur pour ne pas avoir à être séchée avant analyse. Le sulfate de sodium précipitant vers 340°C à 1 mol/L, la montée en température s'est effectuée jusqu'à 400°C en température de peau de réacteur, afin de s'assurer que la température critique soit atteinte dans l'enceinte du réacteur.

La diffraction des RX permet de vérifier la nature de la phase formée par le sel, mais également de détecter d'éventuelles traces d'impuretés potentielles ou d'hydratation du sel. Dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , aucune hydratation ou impureté n'a été détectée, pour chaque échantillon. En revanche, les diffractogrammes RX obtenus ont permis de révéler la présence d'une phase dans certains cas et de deux phases dans d'autres, à chaque fois différente(s) de celle obtenue au synchrotron. D'après la littérature [176, 178], le sulfate de sodium possède différentes structures cristallines en fonction de la température. La structure hexagonale obtenue au synchrotron (phase I) n'est stable qu'au-dessus de 235 °C, tandis que les phases orthorhombiques obtenues ici sont la phase V, stable à température ambiante, et la phase III normalement stable entre 200 °C et 228 °C.



Il est surprenant d'obtenir également la phase III puisque cette dernière ne se trouve pas en conditions stables de température. Cependant, la littérature précise que la phase III présente de forts effets de métastabilité, expliquant alors pourquoi elle est obtenue aléatoirement. Si la poudre est séchée à 90°C pendant quelques heures, la phase III disparaît complètement au profit de la phase V (c.f Figure 3.15).

Afin de comparer avec les précédents résultats obtenus par diffractions RX réalisées au synchrotron, les tailles de cristallites moyennes ont été estimées à partir de ces diffractogrammes RX *ex situ*. Plusieurs tests ont également été effectués à différentes concentrations initiales, afin de voir l'influence sur la taille finale des cristallites. Les phases présentes étant différentes de la phase I hexagonale précédemment étudiée, les calculs de Scherrer sont réalisés sur des raies de diffraction différentes, indiquées par des flèches sur la Figure 3.15 (a). On considère généralement que, lors d'un processus de précipitation de particules, le fait d'augmenter la concentration initiale doit augmenter la valeur maximale de sursaturation atteinte, et donc favoriser la nucléation par rapport à la croissance des particules, aboutissant à des particules de tailles plus petites. Augmenter la concentration des solutions initiales devrait donc faire diminuer la taille moyenne des cristallites. Cependant, il n'est probablement pas juste de considérer que le seul mécanisme de précipitation entre en jeu dans notre système, deux phases étant parfois présentes en fin de

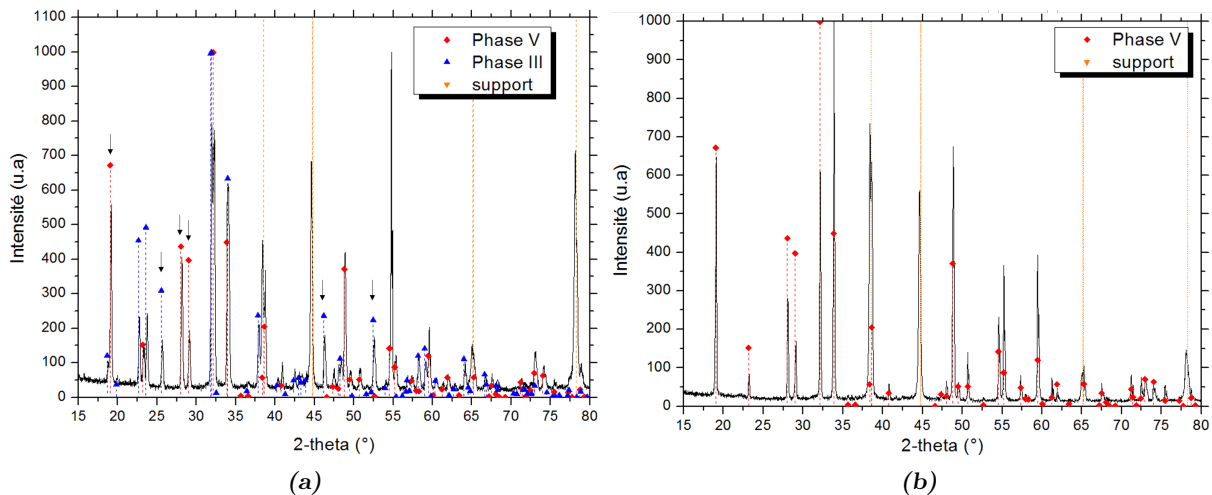


FIGURE 3.15 : (a) Mélange de phase V [176] et III [178] sur la poudre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  non séchée. (b) Phase V quasi pure de la poudre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  une fois séchée.

réaction, avec la phase III présentant des effets métastables. Afin d'éviter que d'éventuels effets de croissance préférentielle de phase ne viennent biaiser le résultat (c.f. 3.1 c)), seules les tailles moyennes de cristallites de la phase III sont considérées.

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3.16. Nous observons une diminution de la taille de cristallites lorsque la concentration initiale augmente. Il est intéressant de noter que lorsqu'un mélange de phase est présent, après séchage de l'échantillon, seule la phase V reste présente. On peut cependant remarquer que les tailles mesurées sont supérieures à celles de 20 nm obtenues au synchrotron. Cette différence peut à la fois s'expliquer par la différence majeure des deux méthodes de montée en température (brutale et progressive), et par le fait que le passage de la phase I à la phase III soit également accompagné de croissance préférentielle de cristallites au détriment d'autres par des phénomènes de dissolution-recristallisation lors du séchage à l'azote. La concentration initiale en sel semble donc bien avoir une influence sur la taille de la cristallite finale, bien que cette influence soit atténuée par d'autres mécanismes entrant en jeu lors du refroidissement ou du séchage de la poudre. Il sera ainsi important de voir si cette influence est également perceptible sur les distributions de tailles des agrégats formés, grâce aux analyses MEB et granulométriques.

La première méthode permettant d'étudier l'agrégation est la microscopie électronique à balayage. Celle-ci présente l'avantage de visualiser directement les formes et les tailles des particules et des agrégats. Il est ainsi possible d'observer des particules d'une centaine de microns à moins de quelques micromètres. Les agrégats d'intérêt sont ceux les plus stables, c'est-à-dire demandant une grande énergie pour être brisés. Pour chaque préparation, les poudres ont été broyées à la main, afin de ne garder que les agrégats stables.

D'après les images obtenues (c.f. Figure 3.17), nous observons que les tailles des agrégats formés sont très variables, allant de la centaine de microns pour les plus gros (c.f. Figure 3.17 (b)), à moins d'un micron pour les plus petits (c.f. Figure 3.17 (d)). Les formes sont également très différentes d'un agrégat à l'autre, parfois allongées, parfois à l'aspect de plaquettes, il ne semble pas y avoir de morphologie préférentielle lors de la formation des agrégats. On peut cependant

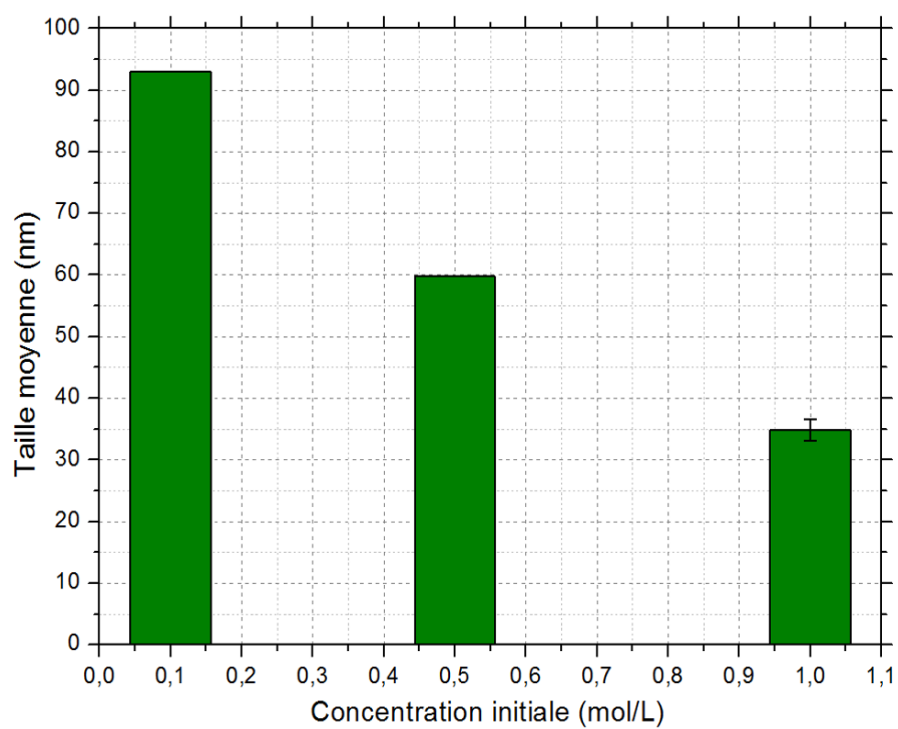


FIGURE 3.16 : Taille moyenne de cristallite pour la phase III, en fonction de la concentration initiale.

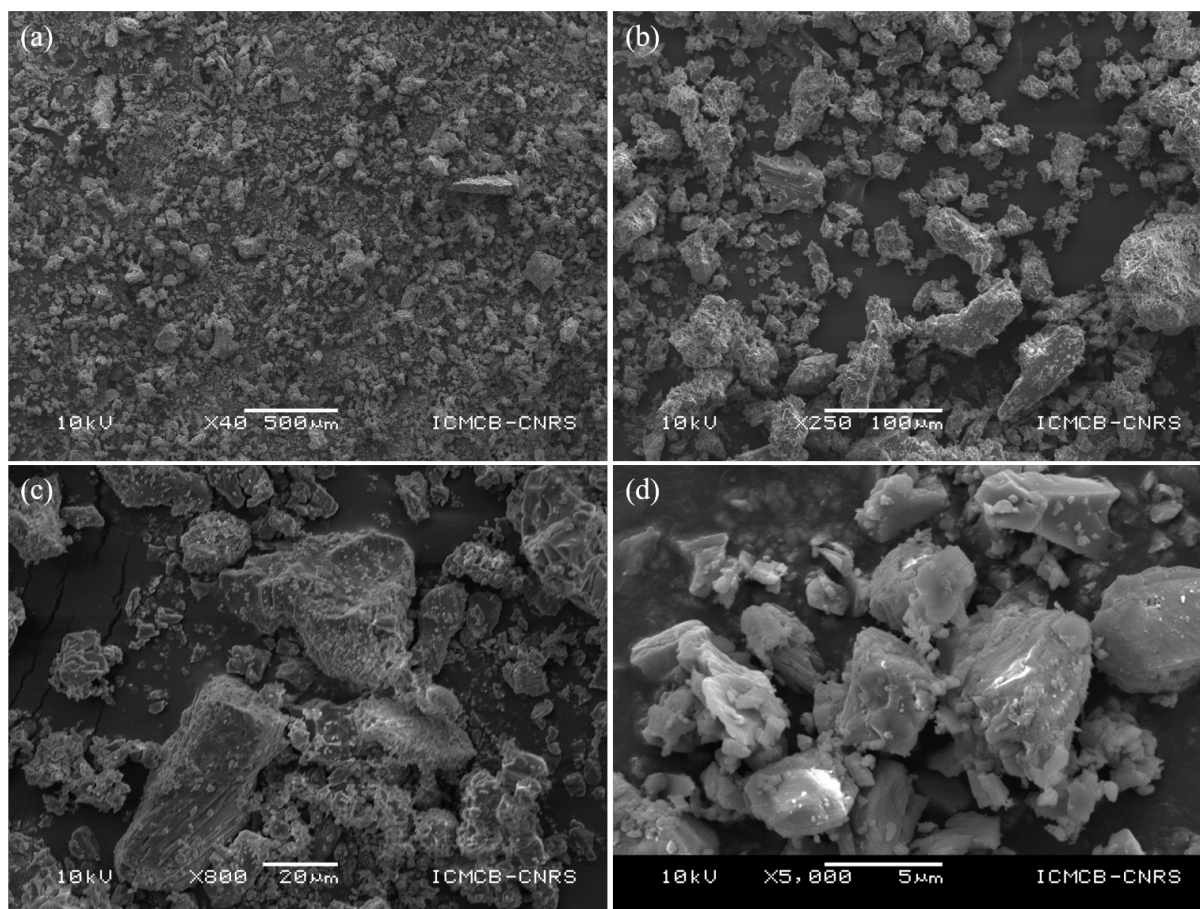


FIGURE 3.17 : Clichés MEB des agrégats de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , précipités à  $400^\circ\text{C}$ , à différents grossissements.

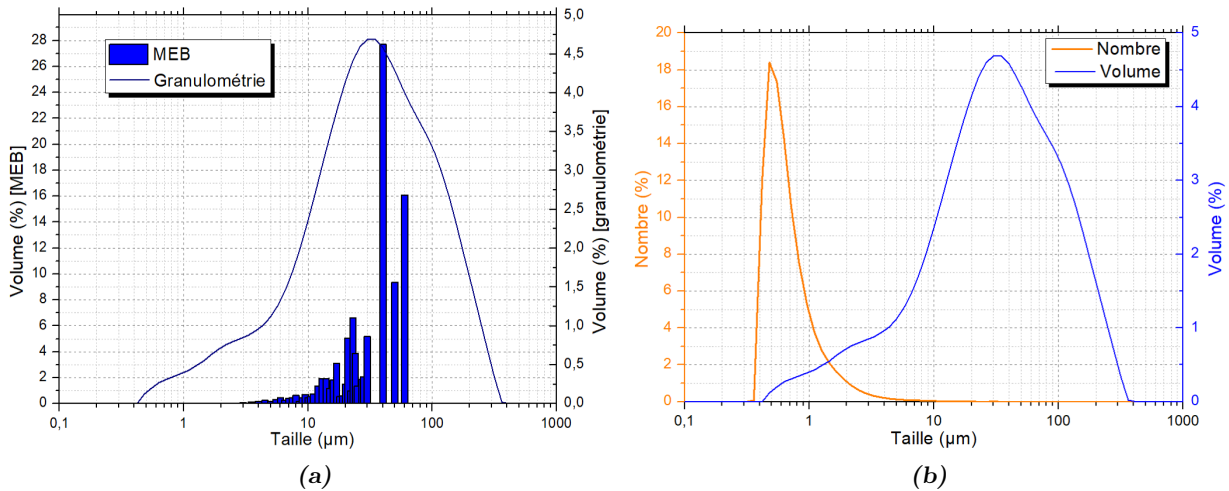


FIGURE 3.18 : (a) Comparaison des distributions des tailles d'agrégats entre les analyses MEB et granulométriques en volume. (b) Distributions en nombre et en volume obtenues par granulométrie.

remarquer que les grosses particules sont souvent recouvertes à leur surface de plus petites particules (c.f. Figure 3.17 (a) & (b)).

A l'aide de ces clichés, il est possible de mesurer manuellement les tailles des agrégats observés, à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ, pour pouvoir ensuite construire une distribution volumique en tailles des particules (c.f. Figure 3.18 (a)). Le comptage a ainsi été effectué sur plus de 1000 particules d'après différents clichés d'un même échantillon. Les tailles ainsi obtenues ont ensuite été classées dans des familles de tailles par classe de  $0,5 \mu\text{m}$ . On peut ainsi voir que la distribution volumique est centrée sur les grandes tailles d'agrégats de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$ , et s'étend vers les petites tailles. La distribution en nombre de particules n'a pas été réalisée du fait du risque de biais introduit par le comptage manuel. Ces analyses MEB ont ensuite été confrontées à des analyses granulométriques.

Analyse phare pour l'obtention de distribution de tailles de population, l'analyse granulométrique permet de compter et de mesurer très rapidement un ensemble de particules dispersées dans un solvant, à l'aide d'une cellule LASER. Le solvant utilisé ici est l'éthanol, dans lequel le sel est très peu soluble ( $< 4 \text{ g/L}$  pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Il est également possible d'effectuer des ultrasons afin de voir l'effet que cela peut avoir sur la distribution des tailles de particules. Les poudres sont systématiquement broyées manuellement avant analyse. Le protocole d'analyse consiste à faire deux premières analyses brutes, en nombre et en volume, sans ultrasons. Puis une analyse en nombre et en volume après 1 minute d'ultrasons, et à nouveau une analyse après 2 minutes d'ultrasons. L'utilisation des ultrasons permet de pouvoir briser les agrégats les moins stables qui auraient résistés au broyage. Ces broyages, relativement faibles en terme d'énergie, permettent de briser les plus gros agrégats qui seraient normalement brisés par l'hydrodynamique du réacteur OHSC, et de ne garder ainsi que les tailles d'agrégats les plus stables.

Les résultats des distributions obtenues par granulométrie, sur l'échantillon précédemment analysé au MEB, sont présentés en Figure 3.18 (b). On voit ainsi que les deux distributions volumiques, réalisées par les deux méthodes différentes, sont en accord avec le même maximum

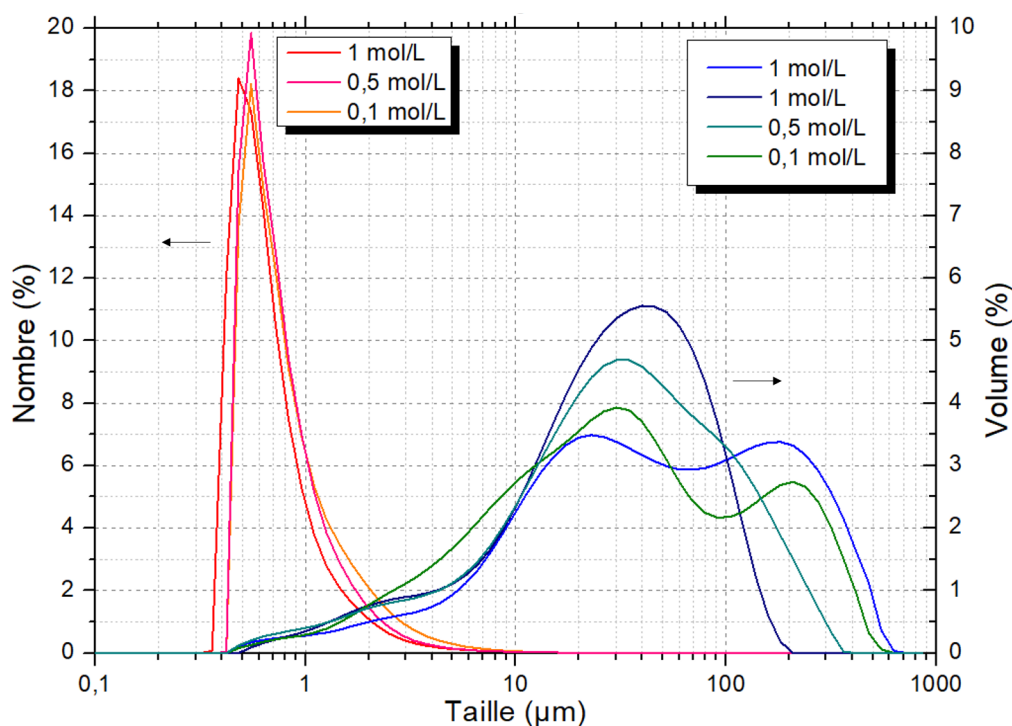


FIGURE 3.19 : Comparaison des différentes distributions en tailles des particules en fonction de la concentration initiale.

centré sur  $30 \mu\text{m}$ . Les différences principales étant les différences de pourcentage, et la distribution granulométrique qui semble indiquer une plus grande dispersion vers les petites tailles. Cette dispersion est notamment confirmée par la comparaison des distributions en nombre et en volume (c.f. Figure 3.18 (b)), qui montrent que la majeure partie des agrégats présents ont une taille de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ , mais que quelques gros agrégats d'environ  $30 \mu\text{m}$  en moyenne, sont présents.

Par ailleurs, suite à l'étude de l'influence de la concentration initiale sur la taille finale de cristallites (c.f. Figure 3.16), l'analyse granulométrique a également été réalisée sur ces différents échantillons (sans distinction possible entre les deux phases en revanche). La Figure 3.19 représente les différentes distributions obtenues (en nombre et en volume) en fonction de la concentration initiale. Nous n'observons aucun effet de la concentration initiale sur la distribution en nombre. Pour les distributions en volume en revanche, il aurait été possible de penser que la diminution de la concentration initiale aurait pour conséquence de décaler la distribution vers les grandes tailles, avec la formation d'une distribution bimodale. Mais en réalité, si l'on prend un autre échantillon réalisé à  $1 \text{ mol/L}$ , on peut ensuite voir que cette tendance est brisée. Il ne semble donc pas y avoir de véritable influence de la concentration initiale sur les distributions volumiques.

Une très bonne corrélation entre les distributions volumiques obtenues par microscopie et celles obtenues par granulométrie a été obtenue, c'est pourquoi seules les distributions réalisées par granulométrie seront considérées par la suite. La majorité de petits agrégats formés par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se situe autour d'une taille de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ , avec une petite proportion de gros agrégats allant de  $10$  à  $100 \mu\text{m}$  et centrés autour de  $30 \mu\text{m}$ . Il semble que les morphologies des agrégats

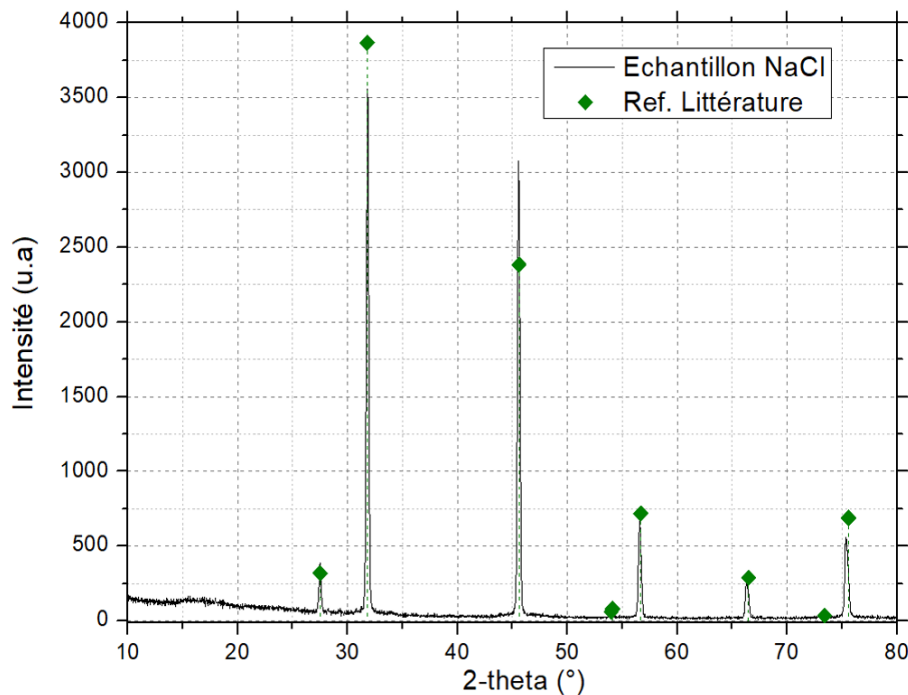


FIGURE 3.20 : Diffractogramme RX de la poudre de NaCl précipitée puis récupérée. Comparaison avec la phase de référence de la littérature [177].

de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soient relativement aléatoires et bien que la concentration initiale semble influencer sur la taille finale de cristallite, cette influence ne concerne pas la taille finale des agrégats et la forme des distributions de tailles d'agrégats. Intéressons nous maintenant à l'étude des agrégats formés par NaCl.

#### b) Agrégats de NaCl

Le protocole de précipitation/récupération du sel NaCl en conditions supercritiques a été le même que pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , avec une concentration initiale de 1 mol/L, excepté le fait qu'afin de pouvoir précipiter suffisamment NaCl, la température maximale de peau de réacteur a été fixée à 430°C. La poudre récupérée en fin de synthèse était alors peu collante et beaucoup plus pulvérulente que le sulfate de sodium. De la même manière, des analyses DRX, MEB et granulométrique ont été effectuées sur l'échantillon.

Sans surprise, la phase de NaCl précipitée est bien celle de la phase de référence (c.f. Figure 3.20). La taille de cristallites moyenne obtenue en effectuant le calcul de Scherrer sur les deux raies les plus intenses est de 34,8 nm ( $\pm 1,5$  nm). Bien que supérieure à la taille obtenue lors des mesures en synchrotron, ce résultat reste du même ordre de grandeur que la taille mesurée *in situ* de 29 nm dans le cas d'un chauffage progressif.

La microscopie MEB a été effectuée selon le même protocole que pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les résultats sont présentés en Figure 3.21. On distingue assez facilement la morphologie cubique des agrégats formés, typique du sel NaCl, ici fortement agrégés.

D'après ces clichés, il n'est pas possible d'effectuer un comptage suffisamment précis pour permettre de réaliser une distribution en tailles des agrégats. Il est en revanche possible d'estimer les tailles qui semblent très variables, allant de moins d'une dizaine de microns à plus de 100

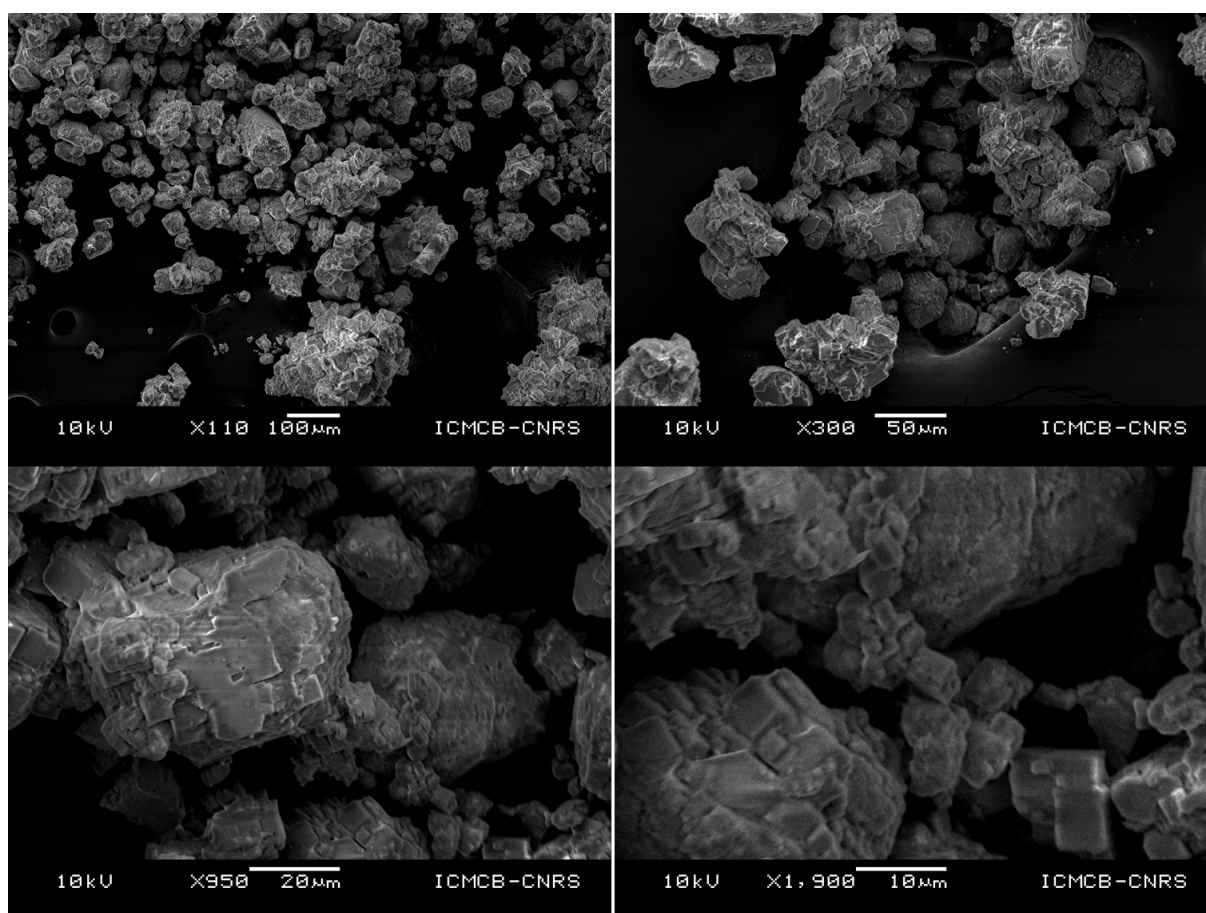


FIGURE 3.21 : Images MEB de NaCl à différents grossissements.



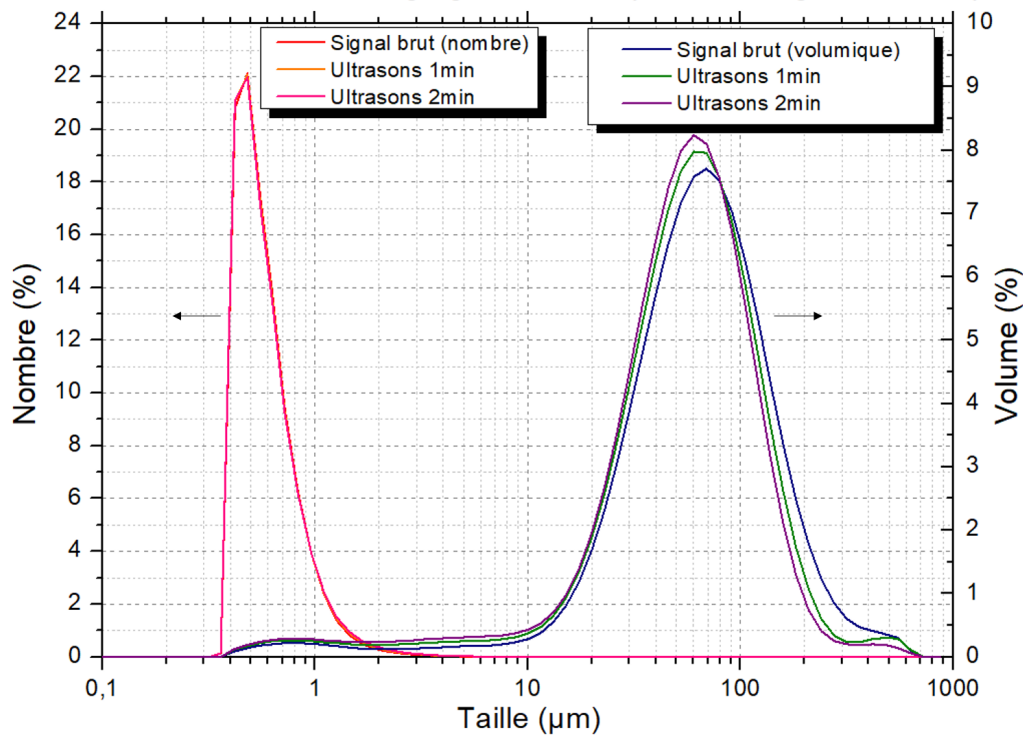


FIGURE 3.22 : Résultats des différentes distributions en tailles d'agrégats de NaCl en nombre et en volume, avec et sans ultrasons.

$\mu\text{m}$ . En revanche, il est tout de même possible d'analyser cette poudre par granulométrie, après un broyage manuel préalable. Trois distributions sont réalisées à la fois en nombre et en volume avec en premier le signal brut obtenu après dispersion de la poudre dans l'éthanol, puis la distribution obtenue après 1 minute d'ultrasons et enfin celle obtenue après 2 minutes d'ultrasons (c.f. Figure 3.22).

Le premier résultat intéressant est la stabilité des agrégats formés. Alors que pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  les ultrasons avaient généralement pour effet de briser les plus gros agrégats et de décaler légèrement les distributions, dans le cas de NaCl, celles-ci ne sont que très peu affectées par l'effet des ultrasons (hormis les plus grosses particules de plus de  $300 \mu\text{m}$ ). A l'image du sulfate de sodium, on retrouve la dissymétrie de distribution entre un grand nombre de petits agrégats centrés autour de  $0,4 \mu\text{m}$ , et un nombre bien moins élevé de gros agrégats, centrés autour de  $50$  et  $60 \mu\text{m}$ .

Bien que les tailles des agrégats formés soient comparables, on distingue ici la principale différence entre NaCl et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à savoir la grande stabilité des entités formées par NaCl, en comparaison de celles plus instables et friables de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tandis que les agrégats de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ne semblaient pas avoir de morphologies préférentielles, ceux de NaCl possèdent une morphologie préférentiellement cubique. La différence de stabilité d'agrégat entre les deux sels se ressent également dans les distributions volumiques, bien plus monodisperses dans le cas de NaCl que dans celui du sulfate de sodium, bien que les tailles moyennes soient proches, avec une majorité de petits agrégats d'environ  $0,4 \mu\text{m}$  et les plus gros entre  $50$  et  $60 \mu\text{m}$ .

Les cas d'agrégation des sels purs NaCl et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ayant été analysés, étudions maintenant le cas d'un déchet réel habituellement traité par le procédé OHSC d'INNOVEOX.

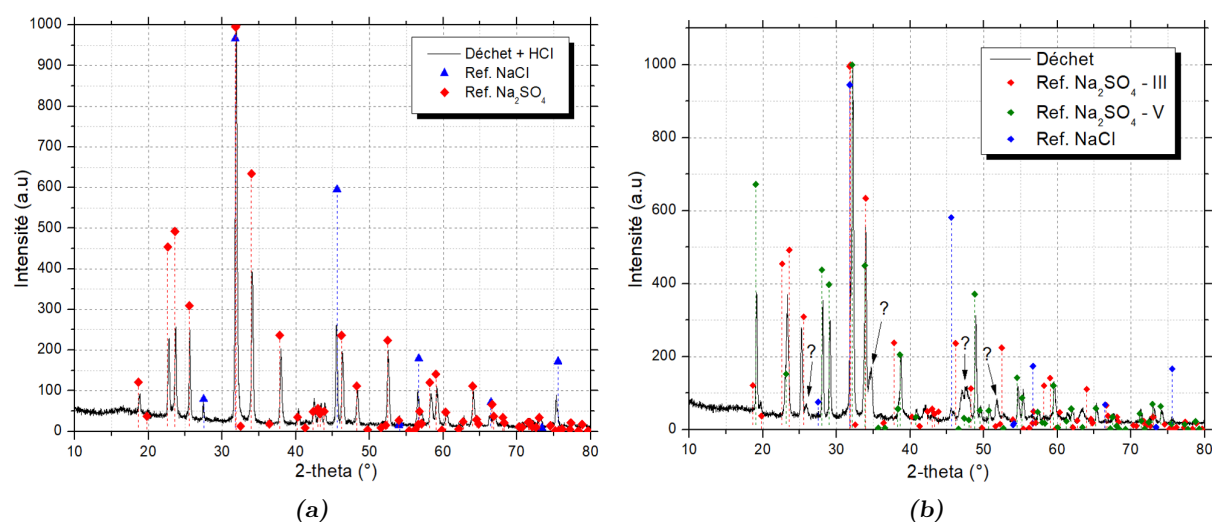


FIGURE 3.23 : (a) Diffractogramme RX de la poudre du déchet INNOVEOX avec ajout d'HCl initialement. (b) Diffractogramme RX de la poudre du déchet Innoveox brut. (Références NaCl [177],  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - III [178] et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - V [176]).

### c) Déchet réel

Le déchet fourni par la société INNOVEOX consiste en un déchet d'eaux usées, contenant des produits organiques donnant une couleur noire au produit, avec une DCO évaluée à 76 g/L. L'échantillon contient également des composés salins inorganiques, principalement du sulfate de sodium (6.49%wt), mais également de la soude (0.17%wt) et du chlorure de sodium (0.04%wt). Le protocole suivi pour faire précipiter les sels de ce déchet est identique à celui suivi précédemment pour NaCl et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à la seule différence qu'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%wt est ajoutée à la solution initiale dans le réacteur, afin de dégrader la matière organique contenue dans le déchet et de se placer dans les conditions réelles de traitement.

La soude présente pouvant potentiellement limiter la précipitation des sels, ou influencer sur le résultat, deux tests différents ont été réalisés à partir du même déchet. Dans le premier cas, le pH de la solution a été ramené à 9 (au lieu de 14) à l'aide d'une solution d'HCl concentrée. Le second test a été réalisé avec le déchet brut. La température maximale atteinte lors de l'expérience est fixée à 430°C pour permettre la précipitation de NaCl et de la soude, et pour maximiser la dégradation des produits organiques. La diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la granulométrie ont été effectuées sur les deux poudres récupérées.

Les poudres récupérées après traitement sont généralement très sèches, et présentent une couleur noire/grise, bien que les solutions de sortie de réacteur soient translucides. Les diffractogrammes des rayons X réalisés sur les deux poudres sont présentés en Figure 3.23.

Plusieurs différences sont visibles sur ces diffractogrammes. Tout d'abord, l'ajout de HCl dans le premier cas a entraîné la précipitation d'une plus grande quantité de NaCl, visible sur le premier diffractogramme mais absent du second car probablement en trop faible quantité par rapport à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce dernier est par ailleurs majoritairement présent dans les deux cas, avec seule la phase métastable dans le premier cas (phase III), et un mélange de deux phases dans le cas du déchet brut. Des impuretés et traces d'autres produits sont en revanche présentes dans

le cas du test brut (signalées par des flèches et points d'interrogation en Figure 3.23 (b)).

Des micrographies MEB ont à nouveau été réalisées sur les deux poudres récupérées, afin d'avoir une idée des tailles d'agrégats formés, ainsi que de leur morphologie. En plus de la microscopie, des analyses de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été conduites afin d'identifier les espèces présentes et ainsi détecter d'éventuelles impuretés.

Les images prises du premier échantillon (c.f. Figure 3.24), ayant préalablement été neutralisé à l'aide de HCl, montrent des tailles et formes d'agrégats très variées, allant de la particule d'une cinquantaine de microns, aux plus petites de moins de 1  $\mu\text{m}$ . Aucune morphologie préférentielle ne semble être visible, si ce n'est une légère tendance à la formation de plaquettes.

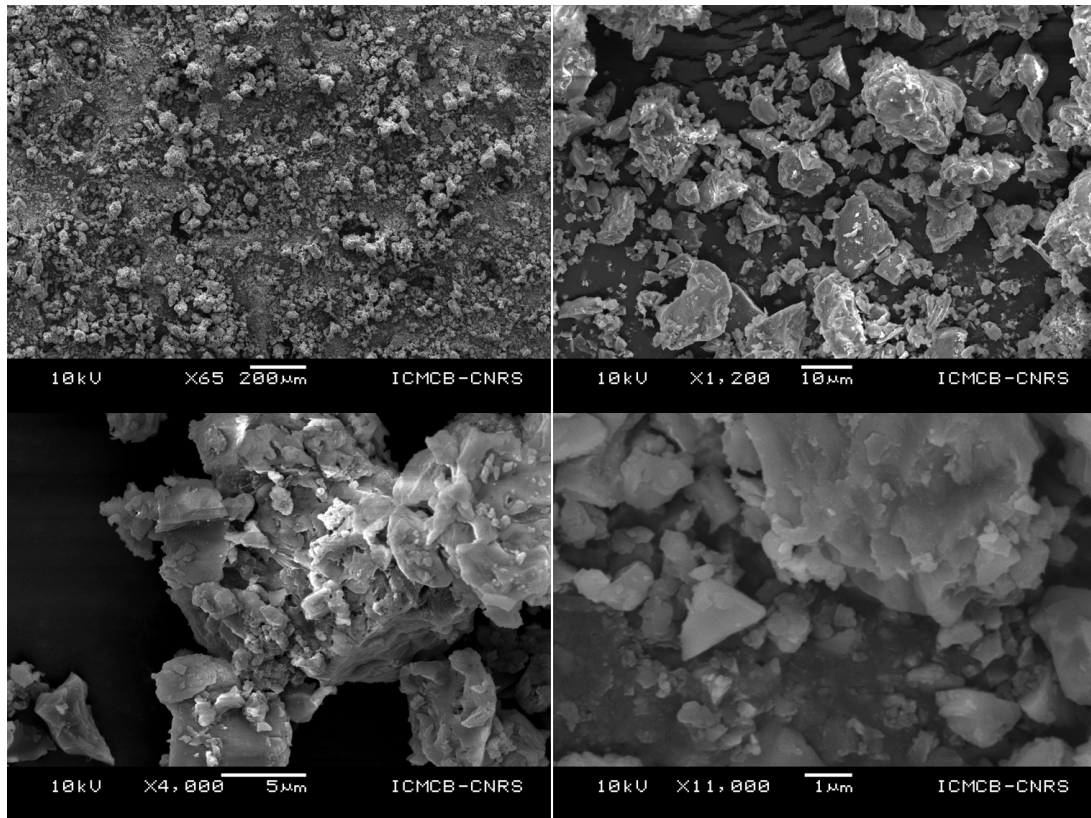
A première vue, ces images ressemblent fortement à celles des échantillons de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sans présence des formes caractéristiques des agrégats cubiques de NaCl. Cependant, c'est ici que l'analyse EDS permet d'apporter de nouvelles informations. En effet, d'après plusieurs spectres d'énergies réalisés sur des agrégats très proches les uns des autres (c.f. Figure 3.25), il est possible de voir qu'en réalité certains agrégats sont bien attribuables à NaCl, et les autres à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il y a donc un mélange intime des composés dans la formation des agrégats, et la morphologie préférentielle cubique des particules de NaCl semble avoir complètement disparu au profit des morphologies plus aléatoires du sulfate de sodium.

Comparons maintenant ces résultats avec ceux du second échantillon, concernant le déchet brut, sans ajout préalable de HCl. Les diffractogrammes RX de cet échantillon ont montré qu'il ne contenait peu ou pas de NaCl, contrairement au premier. En revanche, une importante quantité de soude était présente dans l'échantillon, ce qui pourrait influencer sur la morphologie des agrégats et leurs tailles. Les micrographies MEB réalisées montrent ainsi des tailles d'agrégats à nouveau très variées (de 50  $\mu\text{m}$  à moins de 1  $\mu\text{m}$ ), mais avec cette fois une nette tendance à la formation de plaquettes ou de flocons (c.f. Figure 3.24).

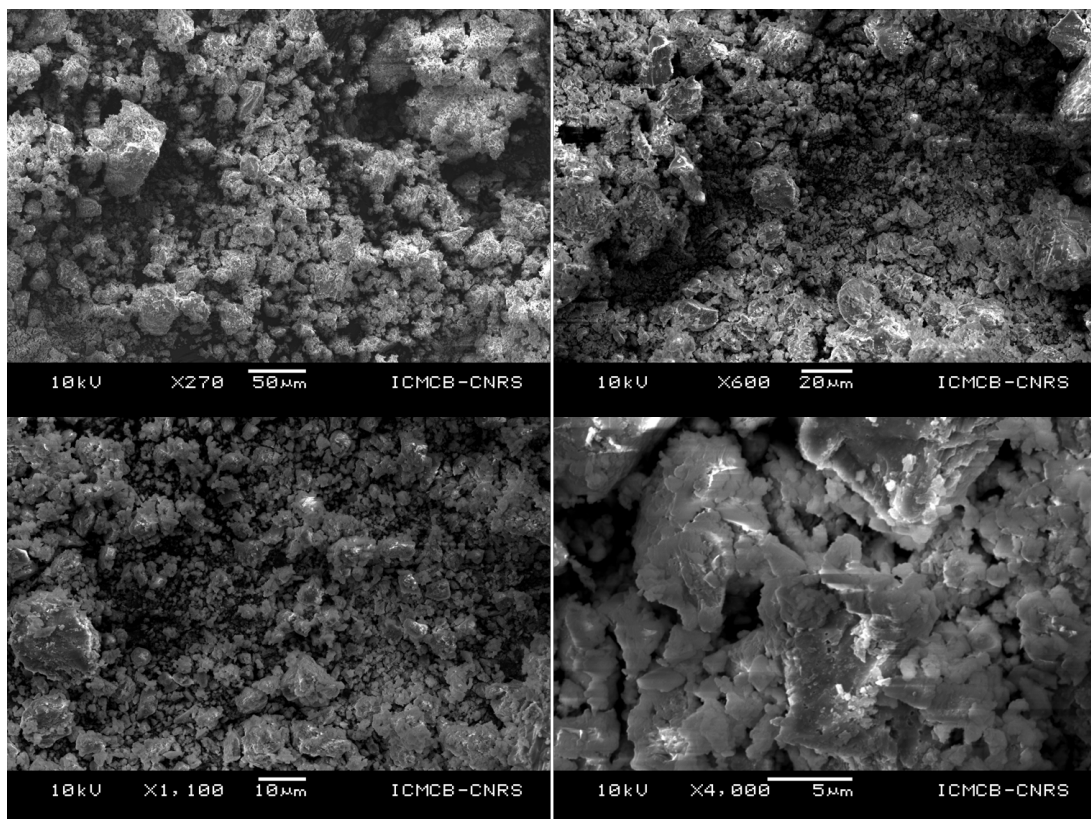
Il est difficile de dire si ce changement de morphologie est dû à l'effet de la soude dans le milieu, ou bien à la quasi absence de NaCl, ou bien à des effets conjugués des deux. Les résultats des analyses EDS sur ce second échantillon confirment en tout cas le fait que la majorité des agrégats visibles sont des particules de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sans présence de NaCl, ou en quantité trop faible pour être détecté avec certitude.

Hormis les différences de morphologie et de composition, il est compliqué de mettre en évidence des différences de tailles de particules entre les deux échantillons, avec les seuls clichés MEB. C'est pourquoi la granulométrie a également été utilisée pour chacun des échantillons.

Les mesures de granulométrie des deux échantillons ont été réalisées en broyant manuellement les poudres puis en les dispersant dans l'éthanol. Deux séries de mesures ont alors été faites (en nombre et en volume). La première consiste à mesurer le signal brut des distributions en taille des particules, puis une seconde mesure après avoir appliqué deux minutes d'ultrasons à la dispersion. Plusieurs choses peuvent alors être observées entre les résultats obtenus pour les deux échantillons (c.f. Figure 3.26). La première remarque concerne les signaux bruts des distributions et les tailles moyennes. En effet, les distributions volumiques sont toutes les deux bimodales et centrées sur une taille de 30  $\mu\text{m}$ , avec un pic également centré sur des grandes tailles de particules de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ . Le premier échantillon semble avoir un plus grand

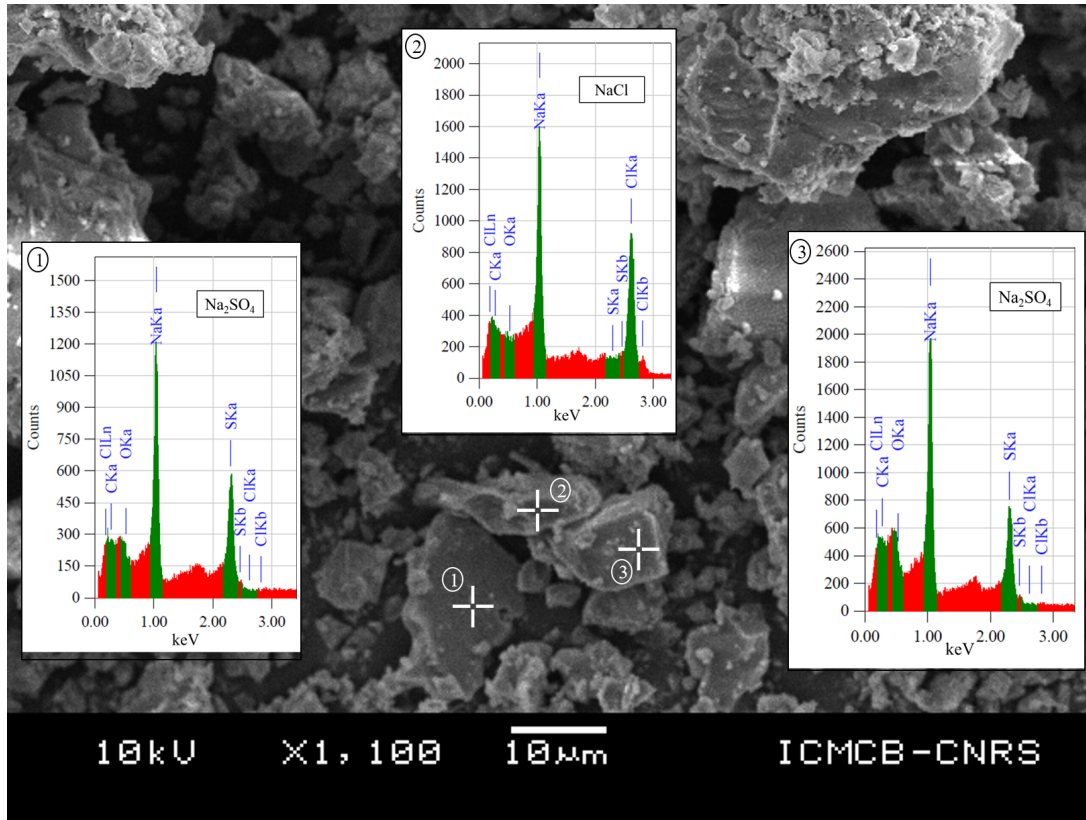


(a)

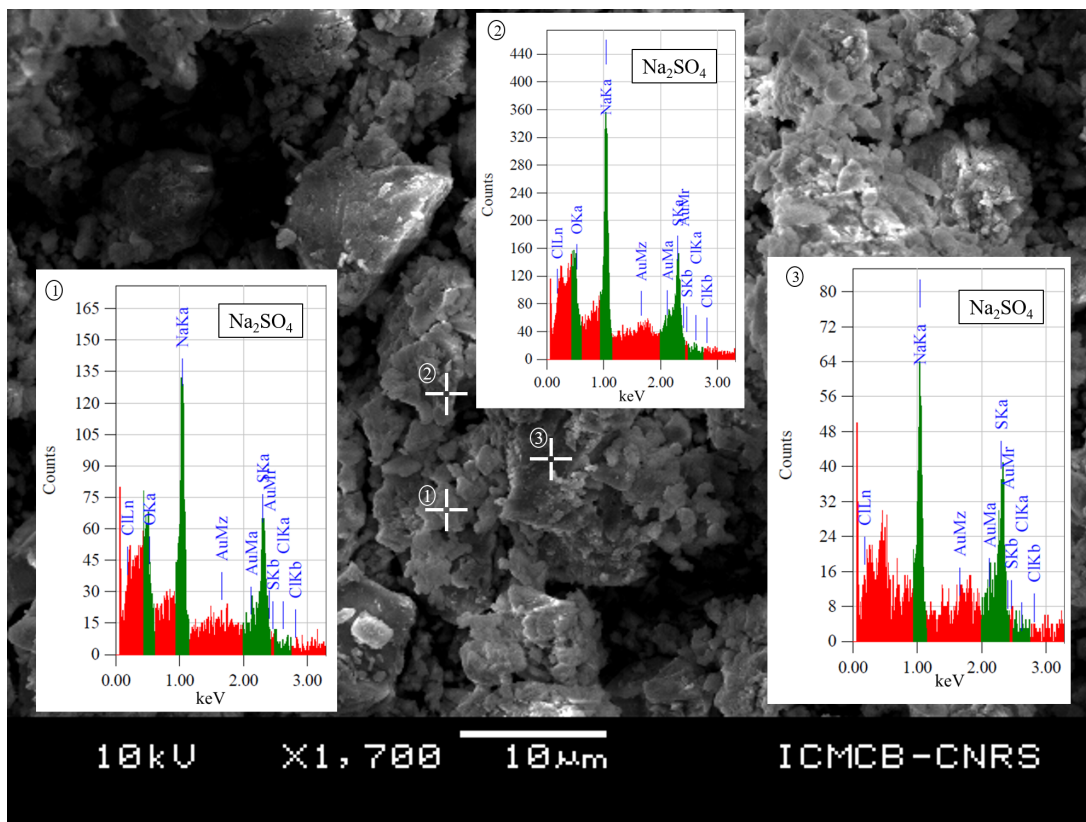


(b)

FIGURE 3.24 : (a) Clichés MEB du premier échantillon de déchet avec l'ajout de HCl. (b) Clichés MEB du second échantillon de déchet brut.



(a)



(b)

FIGURE 3.25 : (a) Exemple d'un cliché MEB du premier échantillon, avec 3 analyses EDS réalisées sur 3 particules proches. (b) Exemple d'un cliché MEB du second échantillon, avec 3 analyses EDS réalisées sur 3 particules proches.

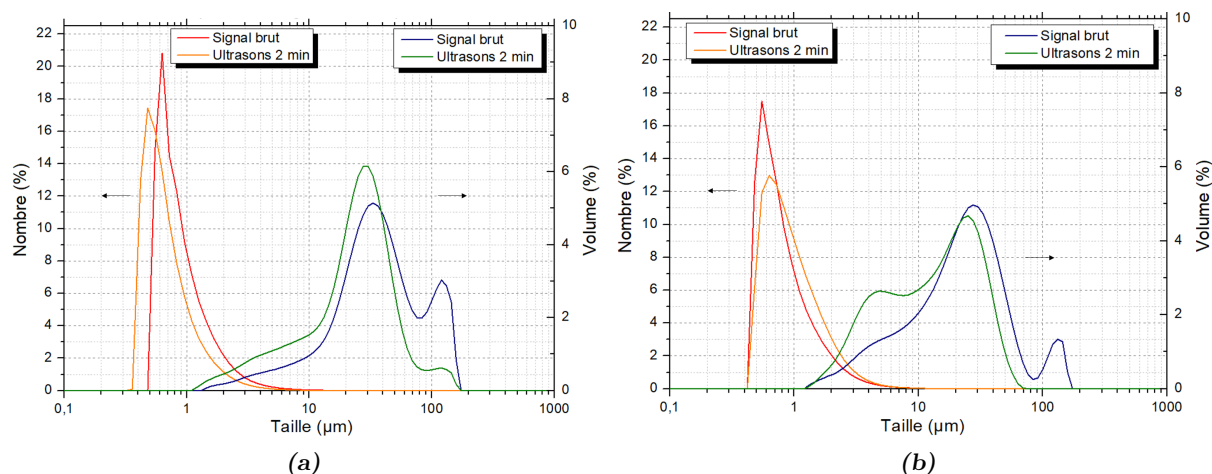


FIGURE 3.26 : Résultats des distributions en tailles des agrégats des deux échantillons du déchet réel. (a) Déchet avec ajout de HCl initial. (b) Déchet brut.

nombre de très gros agrégats, ce qui influe sur la distribution en nombre qui est centrée plutôt autour de 0,6-0,7  $\mu\text{m}$  tandis que le second échantillon possède une distribution en nombre centrée autour de 0,5-0,6  $\mu\text{m}$ . L'étalement des distributions volumiques aux petites tailles (1-10  $\mu\text{m}$ ) est également différent entre les deux, le second échantillon possédant une proportion plus importante de population comprise entre ces tailles. Dans l'ensemble, les distributions sont souvent resserrées vers les petites tailles d'agrégats comparativement à ce qui avait été obtenu avec NaCl (c.f. Figure 3.22) et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (c.f. Figure 3.19).

La seconde observation concerne la différence de comportement après l'utilisation d'ultrasons. Dans le cas du premier échantillon, les ultrasons ont pour effet de briser une partie des gros agrégats, ce qui a pour conséquence de déplacer la distribution (en nombre comme en volume) vers les plus petites tailles, avec une taille moyenne de 0,5  $\mu\text{m}$  en nombre et de 30  $\mu\text{m}$  en volume. Une partie des gros agrégats n'a cependant pas été brisée et est maintenue à une taille de 150  $\mu\text{m}$ . Tandis que dans le second cas, les gros agrégats sont brisés en quasi totalité. Cela entraîne alors un déplacement de la taille moyenne en nombre vers une plus grande taille, autour de 0,6  $\mu\text{m}$ , et l'accentuation de la formation d'une nouvelle distribution bimodale volumique, centrée à 25  $\mu\text{m}$  et 4-5  $\mu\text{m}$ . L'asymétrie des distributions s'est alors réduite, avec un plus grand nombre de petites particules, et quasiment plus de gros agrégats.

La résilience du premier échantillon à l'effet des ultrasons peut faire penser au comportement de NaCl, mis en évidence précédemment. Or NaCl est effectivement présent en grande quantité dans cet échantillon. Les gros agrégats contenant NaCl semblent alors plus difficiles à briser. Tandis que dans le second cas, la quasi totalité des gros agrégats de plus de 100  $\mu\text{m}$  a été brisée par les ultrasons, pour former des particules filles de 4-5  $\mu\text{m}$ .

Hormis ces différences, les tailles d'agrégats obtenues restent du même ordre de grandeur que celles obtenues avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  seul.

## Conclusion

L'étude des mécanismes de nucléation, croissance ou agrégation des particules est cruciale pour permettre de mieux comprendre le phénomène de précipitation des sels en conditions supercritiques. Bien que la théorie classique de la nucléation soit très complète concernant la description de la thermodynamique du phénomène, recueillir des données expérimentales sur le sujet s'avère souvent compliqué. L'apport de la technologie des capillaires saphir a ouvert la voie à de nombreux montages expérimentaux permettant de combler une partie de ce manque de données.

Les expériences réalisées en capillaire saphir au synchrotron ont ainsi permis de clarifier un certain nombre de questions en suspens concernant la précipitation en milieu supercritique. La possibilité de mesurer *in situ* l'évolution des tailles de cristallites formées par les sels apporte déjà un grand nombre d'informations. Il a ainsi été possible de montrer que la taille moyenne de cristallites est généralement comprise entre 20 et 30 nm, mais que le phénomène est très rapide et la majeure partie du sel est consommée lors de l'étape de nucléation, induisant une croissance quasi nulle des cristallites dans le temps. Le temps nécessaire à la formation des particules et à leur stabilisation à la taille finale se déroule ainsi en moins d'une seconde, probablement même en quelques millisecondes, bien qu'il soit très difficile de réussir à évaluer précisément ce temps. De la même manière, il n'est jamais évident de statuer sur la nature de la nucléation, si celle-ci est purement primaire homogène et/ou hétérogène, ou de déterminer si de nucléation secondaire est présente dans le processus. Du fait de la rapidité du phénomène, il est également quasi impossible d'évaluer la vitesse de croissance des cristallites jusqu'à leur taille finale, et donc d'évaluer le coefficient de transfert de matière nécessaire à la modélisation de cette croissance. Il sera donc nécessaire d'utiliser les tailles finales obtenues afin de rétroactivement déterminer cette constante.

Par ailleurs, au-delà de la formation de particules solides, l'utilisation de milieux transparents comme le saphir a également permis d'observer la séparation de phase qui s'opère entre la soude et l'eau supercritique, phénomène dont l'hypothèse avait été émise lors des premiers résultats de solubilité de la soude dans l'eau, au chapitre 2. L'observation n'a cependant pas permis de statuer quant au mécanisme de formation de la phase soude fondue, mais celui-ci semble également survenir très rapidement.

Mais au-delà de la détermination des tailles de cristallites, du point de vue du procédé, celle des tailles d'agrégats est essentielle. Le montage du réacteur batch réalisé, afin de pouvoir récupérer la poudre des sels précipités de manière contrôlée, a ainsi permis de mener toute l'étude sur la question des tailles et distributions d'agrégats. Que ce soit par comptage à partir de clichés de microscopie électronique, ou bien par analyse granulométrique, les tailles des agrégats formés sont plus ou moins les mêmes, avec un grand nombre de petits agrégats autour de 0,5  $\mu\text{m}$  et quelques gros agrégats de taille moyenne 30  $\mu\text{m}$ . Les stabilités de ces agrégats peuvent en revanche varier, comme l'a montré la différence de comportement entre NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous l'effet des ultrasons. Par ailleurs, contrairement à la taille de cristallites, la concentration initiale en sel ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les tailles des agrégats formés. Il est en revanche très difficile de pouvoir différencier agglomération et agrégation dans notre cas. Il

semble que certaines des grosses particules formées soient des agrégats, dans la mesure où le simple fait d'ajouter des ultrasons permet de les briser et former de plus petites particules. De très nombreux mécanismes d'agrégation sont décrits dans la littérature et seront abordés dans le chapitre suivant pour la simulation numérique du phénomène.

Ce chapitre clôt ainsi la partie expérimentale de ce travail, toutes les données nécessaires à la modélisation numérique ayant été déterminées, il va ainsi être possible de proposer une modélisation du phénomène de précipitation en conditions supercritiques.



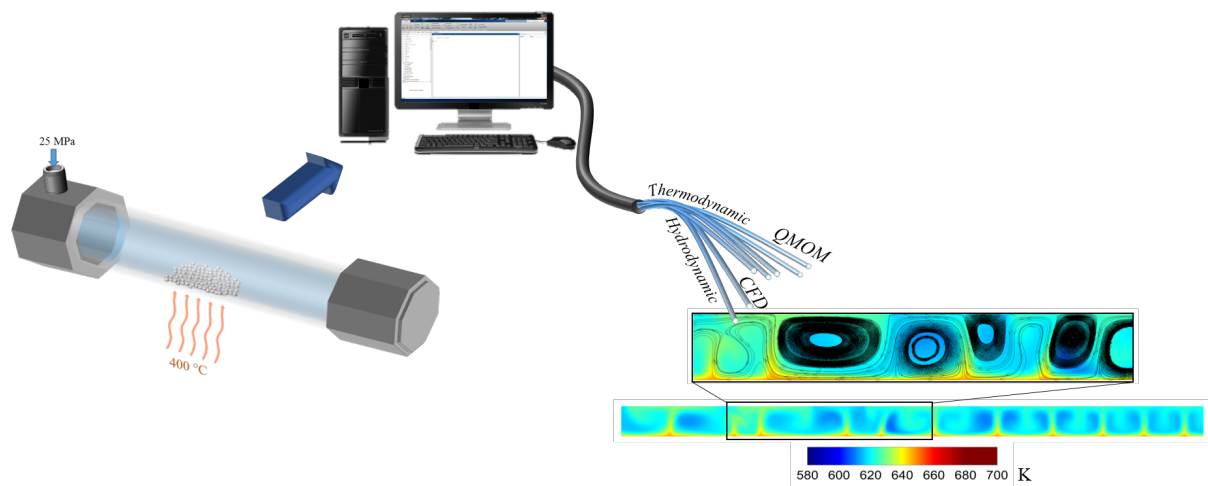


---

## Chapitre 4

# Simulation numérique de la précipitation des sels en eau sous- et supercritique

---



---

<b>4.1</b>	<b>L'équation de bilan de population</b>	<b>125</b>
4.1.1	Méthode de résolution des moments	126
a)	Méthode standard (SMOM)	126
b)	Méthode de quadrature (QMOM)	126
4.1.2	Reconstruction de la distribution des tailles	127
<b>4.2</b>	<b>Modélisation des paramètres de nucléation, croissance, agrégation et brisure</b>	<b>128</b>
4.2.1	Nucléation	128
4.2.2	Croissance	129
4.2.3	Agrégation	129
4.2.4	Brisure	132
<b>4.3</b>	<b>Simulation de la taille finale de cristallites</b>	<b>134</b>
4.3.1	Approche simplifiée : résolution SMOM	134
a)	Modèles et hypothèses	134
b)	Résultats	135
4.3.2	Approche complète : couplage CFD/PBE	138
a)	Modèles et hypothèses	138
b)	Résultats	142
<b>4.4</b>	<b>Simulation de l'agrégation</b>	<b>144</b>
4.4.1	Modèles et hypothèses	144
4.4.2	Résultats	146

## Introduction

Les deux précédents chapitres de ce travail étaient dédiés aux approches expérimentales de la précipitation des sels en milieu hydrothermal supercritique afin, d'une part, de mieux comprendre et connaître les comportements, et d'autre part, d'obtenir les données expérimentales pour permettre la modélisation numérique du phénomène. Cela passe notamment par la relation semi-empirique de la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  déterminée au 2.3.1, mais également par les données recueillies sur la cinétique de précipitation, la taille finale moyenne de 20 nm concernant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et les distributions de tailles obtenues pour les agrégats de sels formés. Toutes ces données seront utilisées pour la modélisation afin de déterminer les tailles de particules en fonction des conditions opératoires. La modélisation concerne la précipitation du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La première étape de la modélisation consiste à déterminer la cinétique de croissance des cristallites, en comparaison avec les données *in situ* obtenues en synchrotron. Dans un premier temps, ces cinétiques seront évaluées sans prendre en compte l'hydrodynamique du milieu, en supposant une concentration homogène dans tout le réacteur. Puis, dans un second temps, le modèle prendra en compte à la fois les effets hydrodynamiques et thermiques du milieu. L'étape suivante consistera alors à utiliser les résultats de la nucléation et croissance, d'y ajouter la prise en compte de l'agrégation, et, en comparant avec les résultats obtenus d'après les poudres du réacteur batch et les mesures de granulométrie, de déterminer les tailles finales d'agrégats.

## 4.1 L'équation de bilan de population

Un grand nombre de particules est synthétisé dans le procédé et le suivi lagrangien de chaque particule apparaît alors être une solution bien trop coûteuse en temps de calcul. Une alternative intéressante consiste à résoudre une équation de bilan de population [179] de type équation de Boltzmann, qui permet de déterminer dans le réacteur l'évolution d'une fonction densité de population. Cette fonction densité de population,  $n(L,t)$ , est dépendante d'une coordonnée interne, la taille de particule  $L$ , et du temps  $t$ . L'équation est généralement exprimée de la manière suivante :

$$\rho \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + \rho \frac{\partial n(L,t)G}{\partial L} = B_a(L,t) - D_a(L,t) + B_b(L,t) - D_b(L,t) \quad (4.1)$$

avec  $\rho$  la densité du fluide et  $G$  le taux de croissance des particules. Les termes du second membre représentent les termes de naissance ( $B_a$  et  $B_b$ ) ou de mort ( $D_a$  et  $D_b$ ) de particules par agrégation et brisure. Cette équation aux dérivées partielles peut être résolue par différentes méthodes. Parmi celles-ci, on trouve notamment la méthode des classes et la méthode des moments. Dans notre cas, la résolution se fera à l'aide de la méthode des moments, la méthode des classes faisant intervenir un trop grand nombre d'équations. La méthode de résolution des moments de la distribution existe également sous plusieurs formes, plus ou moins complexes en fonction des cas et des hypothèses, dont les 2 principales sont la méthode standard et la méthode de quadrature. Elles seront toutes deux utilisées en fonction des cas, afin de résoudre l'équation de bilan de population et d'obtenir la distribution des tailles de particules.

### 4.1.1 Méthode de résolution des moments

La méthode de résolution des moments consiste à introduire la notion de moment d'ordre  $j$ , appelé  $m_j$  et défini comme :

$$m_j = \int_0^\infty n(L, t) L^j dL \quad j = 0, \dots, n \quad (4.2)$$

L'équation 4.1 peut être transformée à l'aide de ces moments en un ensemble de  $j$  équations différentielles plus simples à résoudre numériquement. Mais quelques détails fondamentaux différencient la méthode standard des moments (SMOM pour "Standard Method Of Moments") et la méthode de quadrature des moments (QMOM pour "Quadrature Method Of Moments"). La méthode standard des moments (SMOM) se limite à des cas spécifiques de croissance, d'agrégation et de brisure. En effet, ceux-ci doivent être constants ou linéaires afin de bien "fermer" le système. Cette limitation peut être levée par l'utilisation d'une méthode faisant appel à une approximation de quadrature de l'intégrale définissant le moment (QMOM), ce qui en fait une méthode plus générale que la SMOM [180].

#### a) Méthode standard (SMOM)

La méthode standard des moments considère un taux de croissance  $G$  des particules indépendant de la taille de particule  $L$  ou avec une dépendance linéaire du type  $G(L) = a + bL$ . En introduisant alors la notion de taux de nucléation des particules  $B_0$ , on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dm_j}{dt} = 0^j B_0 + j G m^{j-1} \quad j = 0, \dots, n \quad (4.3)$$

Généralement, quatre moments suffisent pour obtenir une bonne représentation de la distribution  $n(L, t)$ . Le premier moment  $m_0$  représente le nombre total de particules,  $m_1$  la longueur totale,  $m_2$  la surface totale et  $m_3$  le volume total. Il est alors possible d'obtenir la taille moyenne de particules selon les rapports :  $d_{10} = m_1/m_0$ ,  $d_{21} = m_2/m_1$  et  $d_{32} = m_3/m_2$  qui sont respectivement les diamètres moyens linéique, surfacique et volumique de particules. Un cas particulier de nucléation croissance présentant de l'agrégation pouvant être résolu à l'aide de la SMOM existe dans le cas d'une agrégation constante [181]. Dans ce cas particulier, un développement limité de Taylor du terme d'agrégation permet alors d'obtenir l'ensemble des moments  $j$  à partir des 3 moments  $m_0$ ,  $m_3$  et  $m_6$ . Cela nécessite cependant de résoudre un total de 7 équations au lieu de 4.

Dans les cas plus complexes de croissance et/ou d'agrégation/brisure de particules, la méthode de résolution QMOM est mieux adaptée car applicable à tous les cas.

#### b) Méthode de quadrature (QMOM)

La méthode de quadrature des moments (ou quadrature Gaussienne) a initialement été utilisée afin de simuler l'évolution d'une population de particules dans un aérosol [182]. Cette méthode de résolution de l'équation de bilan de population est maintenant utilisée dans de nombreux cas de formation et d'évolution de tailles de particules [183, 184] et également pour des cas de

précipitation en conditions fluides supercritiques [185].

Le principe de la méthode QMOM est d'approximer l'intégrale des moments de la fonction densité (Equation 4.2), par une méthode de quadrature. L'intégrale est alors remplacée par une somme pondérée en un certain nombre de points du domaine :

$$m_j = \int_0^\infty n(L, t) L^j dL \approx \sum_{i=1}^N w_i L_i^j \quad (4.4)$$

Les coefficients  $w_i$  et  $L_i^j$  étant alors respectivement les poids et abscisses de la somme d'intégration. La valeur  $N$  représente le nombre de nœuds utilisés pour l'approximation, ce qui implique qu'il est nécessaire d'avoir deux fois plus de moments que de nœuds. Cette condition confère à la méthode l'avantage de bénéficier d'un degré de précision de  $2N-1$  ; pour un nombre de nœuds limité, le degré de précision est quasiment doublé par rapport à d'autres méthodes de résolutions [186]. En contrepartie, un plus grand nombre d'équations doit être résolu, un degré de précision acceptable étant souvent atteint avec un minimum de 3 nœuds [187]. Le système d'équations différentielles à résoudre est alors :

$$\begin{aligned} \frac{dm_j}{dt} = & 0^j B_0 + j \sum_{i=1}^N G(L_i) w_i L_i^{j-1} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{k=1}^N w_k (L_i^3 + L_k^3)^{j/3} \beta_{ik} \\ & - \sum_{i=1}^N L_i^j w_i \sum_{k=1}^N \beta_{ik} w_k + \sum_{i=1}^N a_i b_i^{(j)} w_i - \sum_{i=1}^N L_i^j a_i w_i \quad \text{pour } j = 0, \dots, 2N - 1 \end{aligned} \quad (4.5)$$

La détermination des poids et abscisses caractéristiques peut se faire selon différentes méthodes de calcul, la plus utilisée étant généralement celle du produit différentiel [186].

Ainsi, la méthode QMOM permet de s'adapter à quasiment tous types de problématique de formation de particules en milieu fluide, quelles que soient les lois de croissance, nucléation, agrégation ou brisure considérées. Afin de vérifier et valider la méthode de résolution, quelques exemples sont disponibles dans la littérature et sont proposés (c.f. Annexe B). Une fois le bilan de population résolu, et les moments du système déterminés, il est possible de reconstruire la distribution des tailles de particules à partir des résultats obtenus.

#### 4.1.2 Reconstruction de la distribution des tailles

Afin de pouvoir comparer avec l'expérience, il est nécessaire de déterminer numériquement la distribution en taille de particules. La reconstruction des tailles de particules peut se faire selon différentes méthodes. La méthode la plus directe, lorsque la QMOM est employée, consiste à tracer les poids caractéristiques des moments, en fonction de leurs abscisses. On obtient alors la distribution des tailles de particules formées (c.f. Figure 4.1). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle dépend directement du nombre de nœuds impliqués dans la méthode de résolution QMOM. En sachant qu'il existe moitié moins de nœuds que de moments à résoudre, obtenir une distribution complète des tailles demande alors une résolution d'un très grand nombre de moments.

Une seconde méthode de reconstruction consiste à émettre une hypothèse sur la nature de la distribution (normale, log-normale, gamma...). Dans le cas de particules précipitées comme

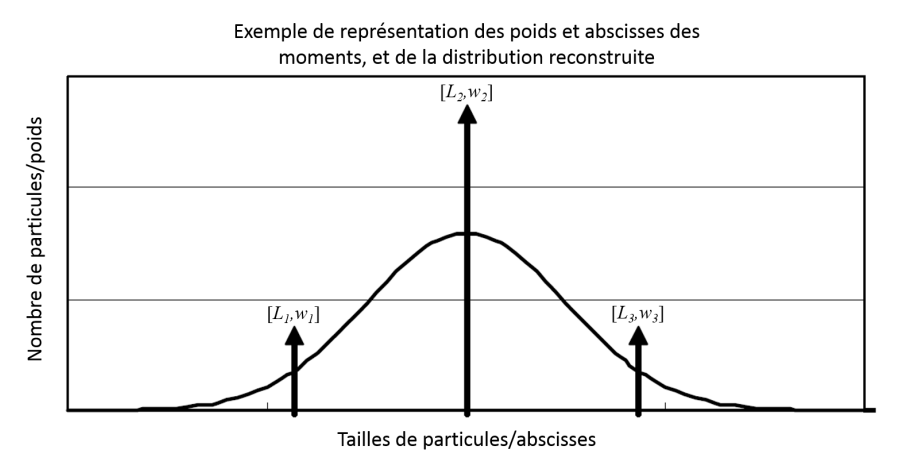


FIGURE 4.1 : Comparaison des deux types de distributions accessibles à partir des moments calculés et de leurs poids et abscisses (adapté de [188]).

les sels en conditions hydrothermales supercritiques, les distributions sont généralement de type log-normale [189, 190, 191]. Il est alors possible d'obtenir la distribution des tailles selon l'expression suivante :

$$N(L) = \frac{1}{L \ln(\sigma) \sqrt{2\pi}} \left( \frac{-\ln^2\left(\frac{L}{\bar{L}}\right)}{2 \ln^2(\sigma)} \right) \quad (4.6)$$

avec  $\ln^2(\sigma) = \ln\left(\frac{m_0 m_2}{m_1^2}\right)$ , où  $\sigma$  est la variance de la distribution, et  $\bar{L} = d_{10} = \frac{m_1}{m_0}$  la taille moyenne de particules. Dans le cas d'une résolution QMOM avec un nombre de nœuds supérieur à 2, les moments au-delà du moment 3 n'entrent généralement pas en ligne de compte dans le calcul de la distribution des tailles. Cela peut engendrer des erreurs au niveau du nombre total de particules des différentes familles de tailles. Il est alors possible de prendre en compte dans la reconstruction, les moments d'ordre supérieur à 3, à l'aide d'un polynôme de Laguerre [180]. Suite à la présentation de la méthode de résolution du bilan de population et de la méthode des moments, nous introduisons les modèles requis afin de modéliser les phénomènes de nucléation, croissance, agrégation et brisure de particules.

## 4.2 Modélisation des paramètres de nucléation, croissance, agrégation et brisure

L'équation de bilan de population et sa méthode de résolution ayant été introduites, intéressons nous aux équations utilisées afin de modéliser la nucléation, croissance, agrégation et brisure des particules.

### 4.2.1 Nucléation

Abordé plusieurs fois précédemment, un des paramètres les plus importants concernant la précipitation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en conditions supercritiques est la sursaturation  $S$  définie comme  $S = \frac{C}{C_{sat}}$ . La valeur de  $C_{sat}$  est connue, dans les conditions de température et de pression, grâce à la relation de solubilité du sulfate de sodium déterminée au chapitre 2. La valeur de densité de l'eau est déterminée d'après les données du NIST et le logiciel REFPROP.

La formation des particules étant supposée se faire principalement dans le volume, et non aux parois, seule la nucléation primaire homogène est considérée dans le modèle, selon l'expression suivante [169] :

$$B_0 = \frac{3}{2} D_b (C_{sat} S N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma}{k_b T}} V_m \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \left[\frac{\gamma}{k_b T}\right]^3 \frac{V_m^2}{\ln^2(S)}\right) \quad (4.7)$$

avec  $D_b$  le coefficient de diffusion du sel dans l'eau,  $N_A$  la constante d'Avogadro,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $\gamma$  la tension interfaciale solide-fluide et  $V_m$  le volume moléculaire du soluté. Il est très difficile de déterminer expérimentalement la valeur de la tension de surface solide-liquide. Nous utiliserons donc le modèle déterminé entre des composés inorganiques et des solvants, développé par Benema et Söhnel [192] où  $\gamma$  s'exprime comme :

$$\gamma = \frac{1}{4} k_b T V_m^{-2/3} (0.7 - \ln(X_{sat})) \quad (4.8)$$

avec  $X_{sat}$  la fraction molaire à saturation du sel dans l'eau. Le coefficient de diffusion  $D_b$  du sel dans l'eau est déterminé à partir de la relation empirique de conductivité molaire  $\Lambda$  du sulfate de sodium (c.f. 2.2.3) et de la relation d'Einstein [41] :

$$D_b = \frac{\Lambda k_b T}{2e_0 F} \quad (4.9)$$

où  $e_0$  est la charge élémentaire de l'électron et  $F$  la constante de Faraday. Bien que d'autres relations de coefficients de diffusion à haute température existent dans la littérature [193], la relation d'Einstein présente l'avantage d'être bien adaptée aux électrolytes.

### 4.2.2 Croissance

De manière classique, nous avons choisi de considérer une loi de croissance de type condensation/diffusion, indépendante de la taille de particules, suivant la relation :

$$G = k_g C_{sat} (S - 1) \quad (4.10)$$

où  $k_g$  est le coefficient de transfert de matière, dont la valeur n'est pas connue. Cette dernière sera ajustée de manière à ce que les tailles de particules correspondent à la valeur expérimentale obtenue en synchrotron.

### 4.2.3 Agrégation

Introduit au début du chapitre 3, le phénomène d'agrégation de particules regroupe en réalité un grand nombre de phénomènes comme l'agglomération et la coalescence. Les mécanismes impliqués dans ces phénomènes sont très variés et souvent dépendants de la nature des composés étudiés, des forces d'interactions mises en jeu, de l'hydrodynamique du système, etc... C'est pourquoi la littérature concernant ce sujet est très diversifiée et généralement adaptée au cas par cas, avec des paramètres empiriques ajustables.

Les modèles utilisés pour les cas d'agrégation (également tous les cas de coagulation, floculation, polymérisation...) sont communément appelés modèles d'agrégation kernel, d'après le



terme faisant référence aux transformées opérées sur les fonctions intégrales utilisées dans la description du phénomène (“kernel” signifiant noyau en Allemand). Von Smoluchowski fut le premier à mettre en équation l’évolution temporelle du nombre de particules d’une solution soumise à l’agrégation de particules entre elles [194]. Par agrégation, cela signifie l’approche, la rencontre puis l’attachement entre deux particules initiales, pour former un agrégat composé de deux particules. La cinétique d’agrégation dépend alors du carré du nombre de particules, pondéré par un coefficient d’agrégation  $\beta$ , selon la formule suivante :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\beta N(t)^2 \quad (4.11)$$

Trois types majeurs de mécanismes d’agrégation peuvent alors être impliqués dans l’expression de  $\beta$  :

1. l’agrégation péricinétique : l’agrégation est causée par les collisions dues aux mouvements browniens d’une population de particules sous-microniques ( $< 500$  nm [195]), dans une solution non agitée. Le mécanisme est alors majoritairement gouverné par la diffusion et l’agitation Brownienne.
2. l’agrégation orthocinétique : applicable aux plus grosses particules (taille  $> 500$  nm [195]), l’agrégation est gouvernée par les collisions entre particules du fait des forces de cisaillement du fluide agité. Le mécanisme dépend principalement de la force d’agitation et des propriétés du fluide.
3. l’agrégation orthocinétique différentielle : ce mécanisme particulier concerne les cas d’agrégation induite par sédimentation différentielle des particules, du fait de la gravitation ou des forces centrifuges impliquées dans l’écoulement.

Lors des développements de ses équations, Smoluchowski considère le cas idéal d’une solution monodisperse composée d’une seule taille de particules. Les relations d’évolution temporelles qu’il décrit alors pour le cas de l’agrégation péricinétique et orthocinétique sont de la forme suivante :

$$\text{Péricinétique : } \frac{dN(t)}{dt} = -4\pi D_{AB} L N(t)^2 \quad (4.12)$$

$$\text{Orthocinétique : } \frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot A_{agg} \dot{\gamma} L^3 N(t)^2 \quad (4.13)$$

où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion des particules primaires, souvent pris selon la loi de Stokes-Einstein  $D_{AB} = \frac{k_b T}{6\pi L \mu}$  ( $\mu$  étant la viscosité du fluide),  $L$  le diamètre de particule,  $A_{agg}$  le facteur d’attachement des particules entre elles et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement de l’écoulement, souvent considéré comme très proche de la vitesse de rotation de l’agitateur. Ces expressions ont par la suite été validées sur des cas expérimentaux, et les comparaisons entre les différents taux d’agrégation en fonction de la taille de particules considérée sont représentés en Figure 4.2.

Cependant, le cas d’un ensemble de particules de mêmes tailles est souvent bien éloigné de la réalité d’une distribution de tailles de particules différentes. C’est pourquoi le paramètre d’agrégation  $\beta$  est généralement fonction de deux paramètres :

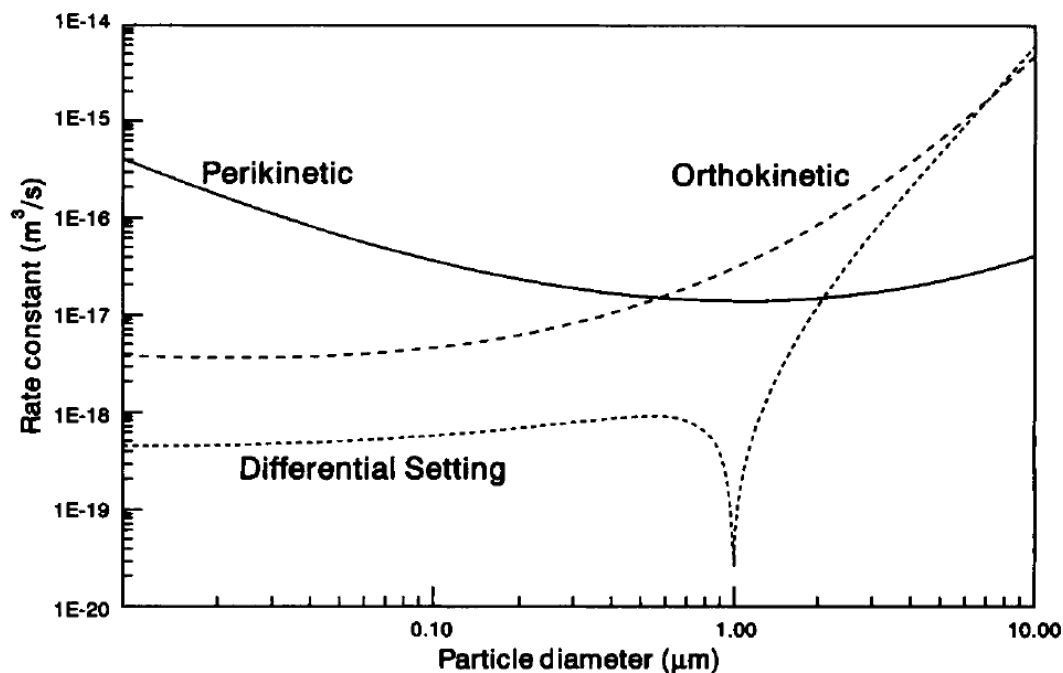


FIGURE 4.2 : Comparaison des différents taux d'agrégation en fonction de la taille des particules, selon les expressions de Smoluchowski (tiré de [195]).

Tableau 4.1 : Expressions des différentes expressions de  $\beta^*$  en fonction du mécanisme d'agrégation considéré [196].

Mécanisme d'agrégation	$\beta^*(L, \lambda)$
Constante	1
Péricinétique (brownien)	$\frac{(L+\lambda)^2}{L\lambda}$
Orthocinétique (hydrodynamique)	$(L + \lambda)^3$
Somme	$L^3 + \lambda^3$
Orthocinétique différentielle	$(L + \lambda)^2   L^2 - \lambda^2  $

$$\beta(\lambda, L) = W_{eff}\beta^*(\lambda, L) \quad (4.14)$$

avec  $W_{eff}$  l'efficacité de collision ( $0 < W_{eff} < 1$ ) et  $\beta^*(\lambda, L)$  le taux de collision dépendant de la taille de particules  $\lambda$  considérée. De très nombreuses expressions de  $\beta^*$  existent dans la littérature selon les cas considérés. Quatre d'entre elles sont les plus couramment utilisées, dérivant directement des expressions définies par Smoluchowski précédemment (c.f. Tableau 4.1).

Expérimentalement, il est rare de n'avoir qu'un seul mécanisme d'agrégation impliqué, auquel cas, le coefficient d'agrégation global est alors défini comme la somme des coefficients d'agrégation de chaque mécanisme impliqué. Une manière d'estimer la pertinence du choix entre un mécanisme péricinétique ou orthocinétique est de déterminer la valeur du nombre de Knudsen, défini comme le rapport du libre parcours moyen des particules dans l'écoulement, sur la taille des particules. Dans le cas d'un Knudsen faible ( $< 0,001$ ), le milieu peut être considéré comme continu, pour lequel un mécanisme orthocinétique est adapté, tandis que pour un Knudsen élevé ( $> 0,1$ ), un mécanisme péricinétique correspond mieux à la réalité du milieu, alors considéré

comme libre.

Concernant la question de l'efficacité de collision  $W_{eff}$ , de très nombreuses variantes existent, en fonction des cas. L'intérêt de ce terme est qu'il peut permettre de prendre en compte certaines forces d'interactions intervenant entre particules (interactions faibles de type Van Der Waals, interaction électrostatiques, gêne stérique...). En 1934, Fuch [197] décrit l'efficacité de collision comme l'expression de la diffusion de particules dans un champ de forces répulsives ou attractives, tel que :

$$W_{eff} = 2 \int_0^\infty \frac{\exp\left(\frac{\varphi}{k_b T}\right)}{(u+2)^2} du \quad (4.15)$$

avec  $\varphi$  exprimant une énergie d'activation, et la variable  $u$  définie comme :  $u = \frac{2d}{L+\lambda}$ , où  $d$  exprime la distance moyenne séparant deux particules. En reprenant l'idée de cette formulation, Reerink & Overbeek [198] définissent alors l'efficacité comme :

$$W_{eff} = \frac{1}{\kappa(L+\lambda)} \exp\left(\frac{\varphi}{k_b T}\right) \quad (4.16)$$

Le paramètre  $\kappa$  étant alors le paramètre de Debye-Huckel, introduit au début du chapitre 1 (c.f. 1.2b)). L'intérêt d'introduire ici la théorie de Debye-Huckel est de pouvoir bénéficier d'un paramètre spécifique à la concentration en ions, la nature du rapport ionique du sel (type 1 : 1, 1 : 2...) ainsi que la constante diélectrique de l'eau, tout en conservant un indice global des distances moyennes séparant les particules.

Maintenant que le terme d'agrégation est mieux défini, il est important de bien réaliser le bilan correspondant à l'évolution du nombre de particules du fait de l'agrégation. En effet, l'ensemble du phénomène d'agrégation d'une particule de taille  $\lambda$  avec une autre pour former un agrégat de taille  $L$ , est généralement exprimé sous la forme des deux termes  $B_a$  et  $D_a$  de l'équation 4.1 :

$$\begin{cases} B_a(L, T) &= \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta\left(\frac{(L^3-\lambda^3)^{1/3}, \lambda}{(L^3-\lambda^3)^{2/3}}\right)}{(L^3-\lambda^3)^{2/3}} n\left(\frac{(L^3-\lambda^3)^{1/3}, t}{(L^3-\lambda^3)^{2/3}}\right) n(\lambda, t) d\lambda \\ D_a(L, T) &= n(L, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \end{cases} \quad (4.17)$$

Le premier terme intégral représente ainsi le taux de formation d'un agrégat de taille  $L$  à partir d'une particule de taille  $\lambda$  et d'une seconde particule de taille  $(L-\lambda)$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  est nécessaire afin d'éviter de compter deux fois l'agrégation de chaque particule. Le second terme intégral représente quant à lui le taux de disparition ("Death Rate") d'agrégats, par collision ou agrégation entre eux [195]. A ces termes peuvent également s'ajouter les termes de brisure des agrégats formés, présentés ci-après.

#### 4.2.4 Brisure

Le phénomène de brisure de particules et d'agrégats, dont la notion a été introduite au chapitre 3 (c.f. 3.1b)), est particulièrement difficile à évaluer expérimentalement. De plus, les modèles théoriques et la littérature sur le sujet sont loin d'être aussi riche que pour l'agrégation. Cependant, la brisure est souvent nécessaire afin de limiter l'agrégation des particules entre elles, en

Tableau 4.2 : Expressions des différentes fonctions de fragmentation d'agrégats [196].

Mécanisme de fragmentation	$b(L   \lambda)$
Fragmentation symétrique	$\begin{cases} 2 & \text{si } L = \frac{\lambda}{2^{1/3}} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$
Erosion	$\begin{cases} 1 & \text{si } L = 1 \\ 1 & \text{si } L = (\lambda^3 - 1)^{1/3} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$
Ratio massique 1 :4	$\begin{cases} 1 & \text{si } L = \lambda \left(\frac{1}{5}\right)^{1/3} \\ 1 & \text{si } L = \lambda \left(\frac{4}{5}\right)^{1/3} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$
Uniforme	$\begin{cases} \frac{6L^2}{\lambda^3} & \text{si } 0 < L < \lambda \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$
Distribution parabolique	$\frac{3CL^2}{\lambda^3} + \left(1 - \frac{C}{2}\right) \left[ \frac{72L^8}{\lambda^9} - \frac{72L^5}{\lambda^6} + \frac{18L^2}{\lambda^3} \right]$

introduisant la notion de taille limite d'agrégats. Le principe étant qu'au-dessus d'une certaine taille, les agrégats formés peuvent se briser, selon des schémas et mécanismes variés, pour former à nouveaux des particules différentes. La taille finale d'agrégats peut ainsi être limitée, afin d'éviter une agrégation infinie des particules entre elles, ce qui aurait peu de sens physique.

La brisure est généralement exprimée à l'aide de deux paramètres caractéristiques  $a$  et  $b$ . Le premier représente le taux de brisure, souvent dépendant de la taille d'agrégat (les gros agrégats se brisant plus facilement que les petits) et le second représente la forme de la distribution des particules filles formées après brisure, appelée distribution des fragments. Le taux de brisure est généralement exprimé selon 3 types de lois simples :

$$\begin{cases} a(L) = 1 & \text{Loi constante} \\ a(L) = L^\alpha & \text{Loi puissance} \\ a(L) = \exp(\delta L^3) & \text{Loi exponentielle} \end{cases} \quad (4.18)$$

Le paramètre  $\alpha$  de la loi puissance est généralement pris égal à 2 ou 3, et le coefficient  $\delta$  est souvent compris entre 0 et 1. Il n'est cependant pas rare d'avoir à ajouter un facteur constant pour chaque expression, adapté au cas considéré. Concernant les différentes distributions de fragments, 5 mécanismes principaux sont identifiables [196] (c.f. Tableau 4.2).

De la même manière que pour l'agrégation, deux termes sont réservés à la brisure dans le bilan de population, l'un concernant le taux d'apparition de brisure et le second pour la disparition de brisure (naissance et disparition de la brisure, tout comme l'agrégation), selon les termes  $B_b$  et  $D_b$  de l'équation 4.1 :

$$\begin{cases} B_b(L, t) &= \int_L^\infty a(\lambda)b(L | \lambda)n(\lambda, t)d\lambda \\ D_b(L, t) &= a(L)n(L, t) \end{cases} \quad (4.19)$$

Les modèles présentés seront donc utilisés au cours des différentes simulations :

- la première simulation est une approche simplifiée de la formation des cristallites de

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , selon les conditions opérées au synchrotron, afin de déterminer les paramètres de nucléation et croissance d'après la taille finale de cristallites. Les phénomènes hydrodynamiques du milieu ne sont en revanche pas pris en compte et le milieu est considéré comme homogène. Le bilan de population est résolu selon la méthode SMOM.

- la seconde simulation vise à coupler les phénomènes hydrodynamiques et thermiques du milieu, avec ceux de nucléation/croissance. Ceci s'effectue par couplage d'un code CFD avec la résolution de l'équation de bilan de population.
- la troisième simulation incorpore les phénomènes d'agrégation et de brisure, nécessitant alors de résoudre le bilan de population selon la méthode QMOM. L'hydrodynamique n'est en revanche pas prise en compte dans ce dernier cas.

### 4.3 Simulation de la taille finale de cristallites

La première étape de la simulation numérique consiste à modéliser la taille finale de cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , selon les mêmes conditions que les expériences menées au synchrotron (c.f. chapitre 3.3.2). Dans un premier temps, cette simulation se fera selon une approche simplifiée, c'est-à-dire sans prise en compte des phénomènes hydrodynamiques et thermiques, afin de déterminer les paramètres de nucléation et de croissance. Dans ce cas, nous considérons que la concentration et la température sont homogènes dans le réacteur. Une fois cette étape réalisée, une approche plus complète sera utilisée, en couplant la résolution de l'équation de bilan de population avec la résolution des phénomènes hydrodynamiques et thermiques du milieu.

#### 4.3.1 Approche simplifiée : résolution SMOM

##### a) Modèles et hypothèses

Afin de simuler la formation des cristallites de sulfate de sodium, seules les étapes de nucléation et de croissance de particules sont nécessaires. Aucune agrégation ou brisure n'est donc considérée dans la résolution du bilan de population et nous faisons l'hypothèse d'un milieu et d'une concentration d'espèces parfaitement homogène. De ce fait, un modèle de résolution SMOM est suffisant pour résoudre le système d'équations des moments et obtenir la taille finale ainsi que la distribution de tailles des cristallites. Le système complet à résoudre se présente sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{dm_0}{dt} = B_0 \\ \frac{dm_1}{dt} = Gm_0 \\ \frac{dm_2}{dt} = 2Gm_1 \\ \frac{dm_3}{dt} = 3Gm_2 \\ \frac{dm}{dt} = -3\rho_p k_v Gm_2 \end{cases} \quad (4.20)$$

La nucléation  $B_0$  est considérée comme primaire homogène (c.f. équation 3.4) et la croissance indépendante de la taille de particules (c.f. équation 4.10). La cinquième équation est ajoutée afin d'assurer la conservation de la masse au cours des calculs. Le coefficient  $k_v$  représente le facteur de forme du volume de particules (pris égal à 1 dans le cas de cubes), et  $\rho_p$  la densité des particules. La concentration initiale en sel est fixée à 1,0 mol/L, et le profil d'évolution de

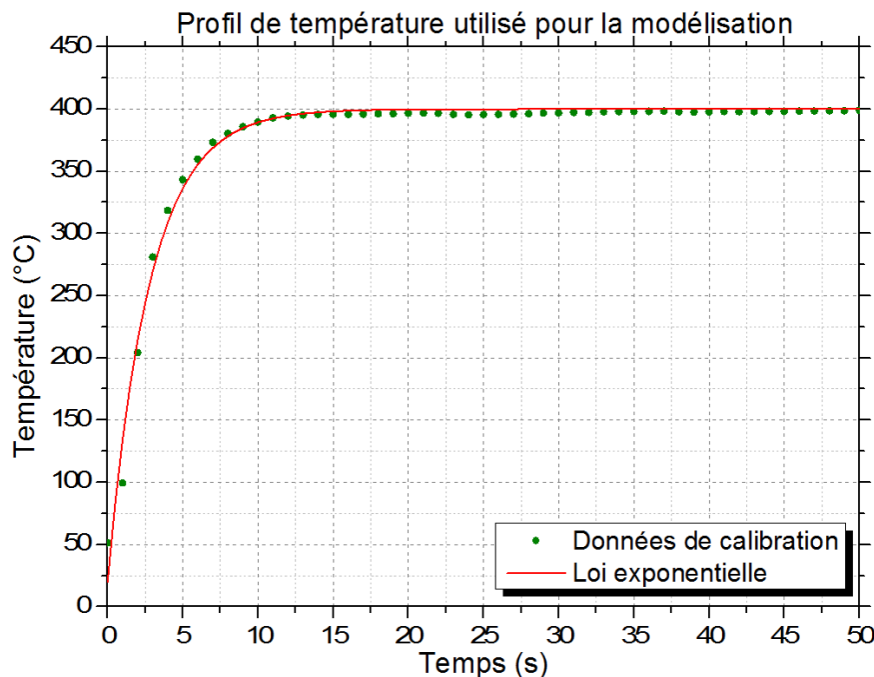


FIGURE 4.3 : Profil de température utilisé, en comparaison du profil expérimental de calibration des expériences réalisées au synchrotron.

la température est celui du chauffage rapide de 25 à 400°C, à 250 bar (c.f. 4.3) effectué pendant les expériences synchrotron.

L'ensemble des équations est résolu avec le logiciel Matlab et de la fonction *ode45*, pour un pas de temps de 0.1 ms sur un temps total de 10 s. Les résultats obtenus sont présentés en section suivante.

### b) Résultats

La taille finale de particules obtenue est de 21 nm, pour un coefficient de transfert de masse d'une valeur de :  $k_g = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . De manière assez fidèle aux observations expérimentales, l'ensemble du phénomène survient en un peu moins d'une seconde. Dès que la concentration atteint la valeur de solubilité (c.f. Figure 4.4 (b)), le niveau de sursaturation augmente très rapidement jusqu'à une valeur maximale de 3,6 (c.f. Figure 4.4 (a)).

Dès lors, nous observons une nucléation importante (c.f. Figure 4.4 (c)), puis une croissance rapide des particules (c.f. Figure 4.4 (d)). La taille finale des cristallites est alors très vite atteinte (c.f. Figure 4.5 (a)). Les particules continuent alors de croître au fur et à mesure que la concentration suit la courbe de solubilité, mais cette croissance est négligeable du fait des sursaturations proches de 1. On peut également noter que la valeur maximale de sursaturation atteinte est indépendante du pas de temps de résolution, pour un pas de temps inférieur à 1 ms. En faisant l'hypothèse d'une distribution log-normale des tailles de cristallites, il est alors possible de reconstruire la distribution des tailles obtenues, à partir des valeurs finales des moments (c.f. Figure 4.5 (b)). La distribution obtenue est étroite et centrée sur 20 nm. Cependant, on peut remarquer la différence de valeur finale entre le  $d_{10}$  et le  $d_{32}$ , qui traduit la présence d'un grand nombre de petites particules centrées sur 21 nm, malgré la présence

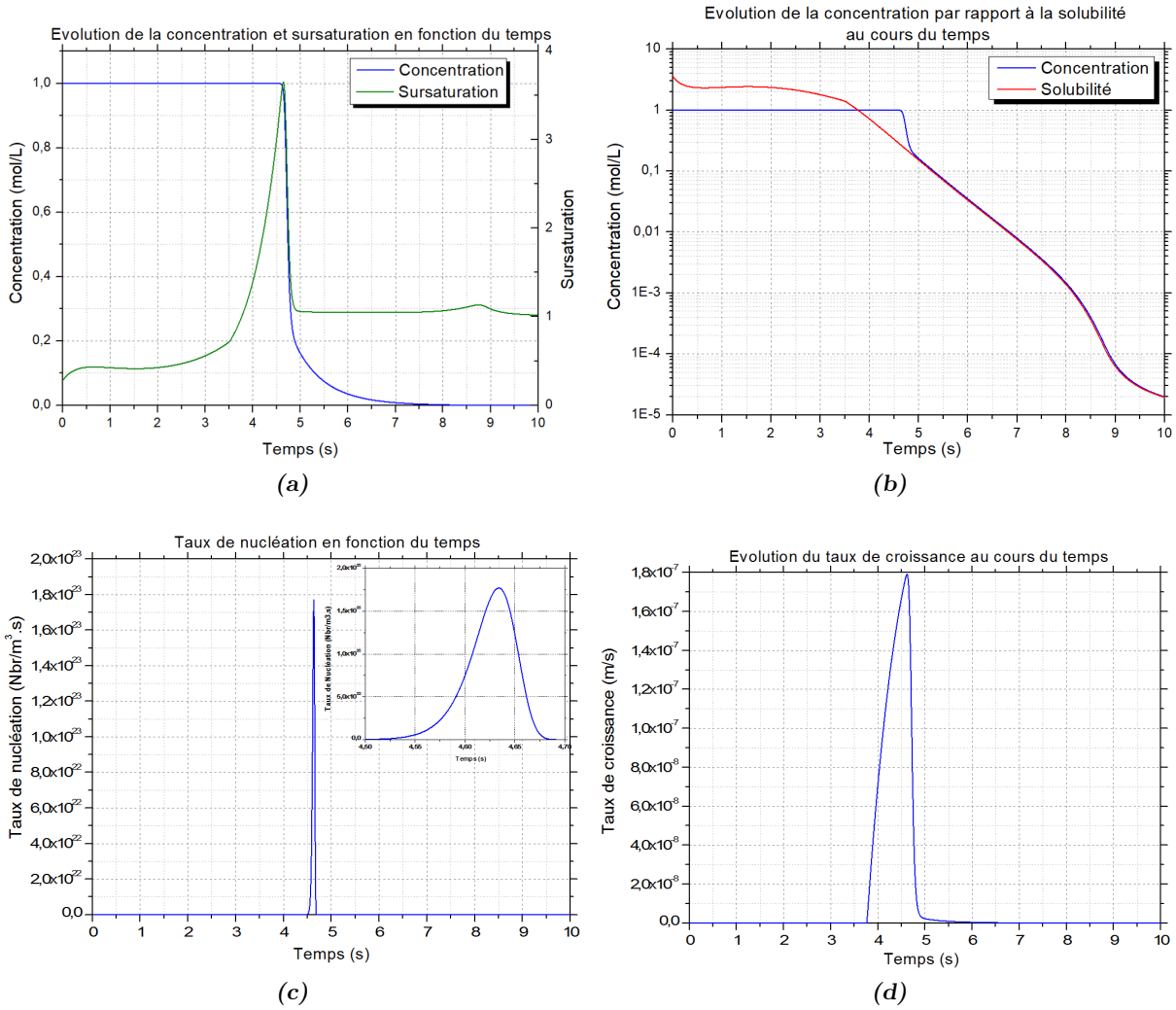


FIGURE 4.4 : (a) Évolution de la concentration et de la sursaturation. (b) Evolution de la concentration par rapport à la solubilité. (c) Mise en évidence du pic de nucléation (zoom sur la base du pic en haut à droite). (d) Evolution du taux de croissance au cours du temps.

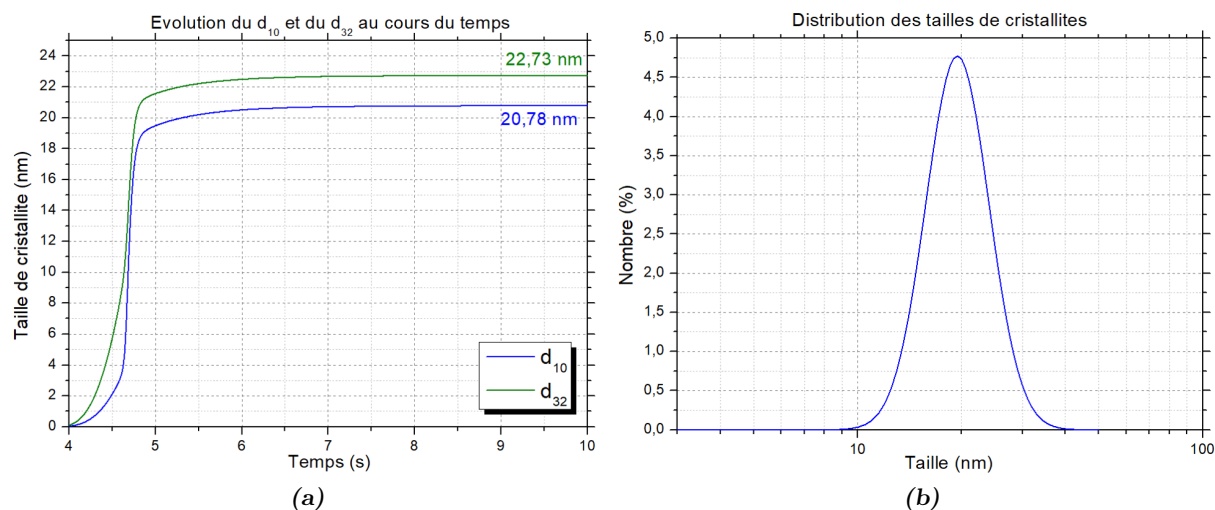


FIGURE 4.5 : (a) Évolution des tailles  $d_{10}$  et  $d_{32}$  de cristallites au cours du temps. (b) Distribution des tailles de cristallites.

de quelques particules plus grosses, centrées autour de 23 nm. Cet écart reste malgré tout relativement faible.

Un résultat intéressant que la modélisation permet d'apporter, et qui n'avait pas pu être obtenu expérimentalement, est le comportement du système en fonction de la concentration initiale. Intuitivement, nous pouvons imaginer que, la sursaturation étant directement proportionnelle à la concentration, en diminuant la concentration la valeur maximale de sursaturation atteinte serait moindre et donc que la croissance des particules serait favorisée par rapport à la nucléation, engendrant alors des particules de plus grosses tailles. Trois autres concentrations initiales de 0,5 ; 0,2 et 0,1 mol/L ont été simulées, et les tailles finales ainsi que les distributions obtenues sont comparées en Figure 4.6.

Étonnamment, les tailles moyennes de cristallites obtenues diminuent lorsque la concentration initiale diminue, ce qui est l'inverse de ce qui était attendu. En réalité, ce résultat n'est pas dû à une aberration numérique ou du modèle, mais à l'allure de la courbe de solubilité elle-même. En effet, dans le cas de la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de l'allure de la montée en température, la pente de la courbe de solubilité est plus forte pour les plus faibles concentrations que pour les hautes. De ce fait, les valeurs de sursaturation atteintes pour les faibles concentrations sont plus importantes, elles favorisent alors la nucléation par rapport à la croissance, donc la formation de plus petites particules. Ce résultat est grandement dû à l'allure de température au cours du temps, car en considérant dans le modèle une température constante, supérieure à la température de précipitation du sel, alors nous retrouvons bien le résultat attendu à savoir une augmentation de taille avec une diminution de concentration. Bien que cela n'ait pas été réalisé au cours du travail expérimental, il serait intéressant de voir si ce résultat peut également être mis en évidence expérimentalement par une étude *in situ*, afin de confirmer les résultats numériques.

Ainsi, on voit que les hypothèses relativement simples faites sur le modèle de précipitation (nucléation homogène, croissance par diffusion, ...) sont suffisantes pour obtenir des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement. Dans un deuxième temps, nous nous affran-



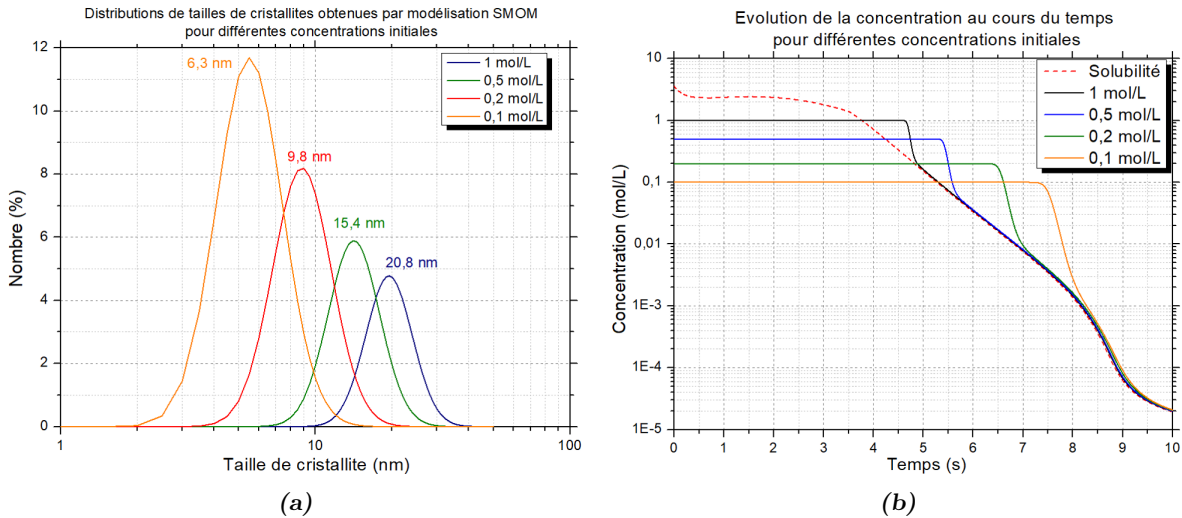


FIGURE 4.6 : (a) Évolution des tailles finales de cristallites et des distributions des tailles obtenues par modélisation, pour différentes concentrations initiales. (b) Evolution de la concentration par rapport à la solubilité, en fonction du temps et pour différentes concentrations initiales.

chirons de l'hypothèse du milieu parfaitement homogène, en couplant la résolution du bilan de population avec un modèle CFD permettant de résoudre l'hydrodynamique et les transferts thermiques dans le milieu, qui peuvent influencer le comportement global de la précipitation et donc les tailles finales de particules obtenues.

### 4.3.2 Approche complète : couplage CFD/PBE

Le dispositif expérimental utilisé lors des analyses synchrotron possède un système de chauffage par le bas du capillaire saphir. Ce type de chauffage risque d'entraîner de la convection dans le milieu et donc de provoquer une inhomogénéisation des températures et des concentrations. C'est pourquoi, afin d'aller plus loin que la seule résolution du bilan de population de la précipitation du sel en eau supercritique, il est nécessaire de prendre en compte les effets hydrodynamiques et thermiques. Pour cela, un couplage entre le bilan de population précédent et un code de CFD est réalisé. Ces résultats seront comparés aux résultats obtenus lors de l'expérience en capillaire saphir au synchrotron de Lund. Le logiciel de CFD utilisé est le code appelé THETIS<sup>®</sup> (en référence à la nymphe marine de la mythologie grecque) et développé depuis plusieurs années par l'Institut d'Ingénierie et de Mécanique de Bordeaux (I2M-Bordeaux INP).

#### a) Modèles et hypothèses

##### Équations du bilan de population

L'intégration de l'hydrodynamique dans la résolution du bilan de population fait intervenir un terme d'advection permettant le transport des moments de la distribution dans le réacteur, il

vient :

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial m_0}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} m_0) = \rho B_0 \\ \rho \frac{\partial m_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} m_1) = \rho G m_0 \\ \rho \frac{\partial m_2}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} m_2) = 2\rho G m_1 \\ \rho \frac{\partial m_3}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} m_3) = 3\rho G m_2 \end{cases} \quad (4.21)$$

Les modèles de nucléation, croissance et tension interfaciale restent identiques aux équations 4.7, 4.8 et 4.10. Le coefficient de transfert de matière  $k_g$  (c.f. équation 4.10) sera adapté comme précédemment. Afin de prendre en compte les effets hydrodynamiques et thermiques, il est nécessaire de résoudre les équations de conservation de la quantité de mouvement, de la masse et de l'énergie.

### *Contributions de l'hydrodynamique*

La résolution du système d'équations est effectuée pour une gamme de températures de 300°C à 400°C selon le même gradient de température que précédemment. La particularité du système considéré provient du passage d'un milieu liquide sous pression à un milieu supercritique très compressible. Le passage du domaine sous-critique au domaine supercritique de l'eau induit alors une grande variation de plusieurs propriétés thermo-physiques de l'eau (compressibilité isotherme, expansion thermique, capacité calorifique...). Afin de correctement prendre en compte ces changements, un modèle compressible non conservatif est utilisé. Celui-ci a été validé pour des écoulements en conditions proches critiques [199]. Les équations de conservation sont présentées ci-dessous. L'établissement du modèle Eulerien/Lagrangien est décrit en détails dans un précédent travail de recherche [199].

L'équation de conservation de la quantité de mouvement est décrite par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \nabla \mathbf{V} \right) = & \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \left( \mu \left( \nabla \mathbf{V} + \nabla^t \mathbf{V} - \frac{2}{3} \nabla \mathbf{V} \cdot \underline{\underline{\mathbf{I}}} \right) \right) \\ & - \nabla \left( P^0 - \delta t \left( \frac{1}{\chi_T} + \frac{\beta_T^2 T}{\rho C_V \chi_T^2} \right) \nabla \cdot \mathbf{V} - \delta t \frac{\beta_T}{\rho C_V \chi_T} \nabla \cdot \phi \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

$\rho$  représente la masse volumique de l'eau pure,  $\mathbf{V}$  la vitesse,  $\mu$  la viscosité de l'eau,  $\mathbf{g}$  le vecteur gravité,  $\chi_T$  la compressibilité isotherme de l'eau,  $\beta_T$  l'expansion thermique de l'eau,  $C_V$  la capacité calorifique (à volume constant),  $T$  la température,  $P$  la pression,  $t$  le temps,  $\phi$  le flux de chaleur et  $\delta t$  le pas de temps. Le premier terme du second membre représente le terme des forces de gravité, le second le tenseur des contraintes visqueuses. Le dernier terme inclut la contrainte de conservation de la masse et prend en compte les effets thermocompressibles. Cette spécificité permet d'introduire directement la contrainte de continuité dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement, permettant alors de se passer de l'utilisation d'algorithmes de couplage vitesse/pression. L'équation de conservation de l'énergie s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho C_V \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla T \right) = -\nabla \cdot \phi - \frac{\beta_T T}{\chi_T} \nabla \cdot \mathbf{V} \quad (4.23)$$

et le flux de chaleur  $\phi$  est défini par la loi de Fourier :

$$\phi = -\lambda_T \nabla T \mathbf{n} \quad (4.24)$$

où  $\lambda_T$  est la conductivité thermique de l'eau. Les valeurs des propriétés de l'eau ( $\beta_T, \chi_T \dots$ ) sont estimées d'après les valeurs du NIST, en fonction de la température et de la pression. La pression du réacteur est calculée par la relation suivante :

$$P = P^0 - \delta t \left( \frac{1}{\chi_T} + \frac{\beta_T^2 T}{\rho C_V \chi_T^2} \right) \nabla \cdot \mathbf{V} - \delta t \frac{\beta_T}{\rho C_V \chi_T} \nabla \cdot \phi \quad (4.25)$$

La masse volumique est directement déterminée à partir de l'équation de continuité :

$$\rho = \rho^0 \exp(-\delta t \nabla \cdot \mathbf{V}) \quad (4.26)$$

Ces grandeurs lagrangiennes (pression et masse volumique) sont alors advectées dans le champ eulerien, tel que :

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{dP}{dt} - \mathbf{V} \cdot \nabla P \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{dt} - \mathbf{V} \cdot \nabla \rho \end{cases} \quad (4.27)$$

Dans le milieu binaire sel-eau, la concentration des espèces sera déduite de l'équation de conservation du sel qui s'écrit de la manière suivante :

$$\rho \frac{\partial x}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho x \mathbf{V} - \rho D_w \nabla x) = -3\rho_p k_v G m_2 \quad (4.28)$$

où  $x$  représente la fraction massique de sel dans l'eau,  $D_w$  le coefficient de diffusion de la corrélation de Wilke & Chang [193],  $\rho_p$  la densité des particules formées,  $G$  le taux de croissance,  $k_v$  le facteur de forme des cristaux à nouveau pris égal à 1, et  $m_2$  le second moment représentant l'aire totale de particules formées. Le terme du second membre de l'équation 4.28 correspond à la quantité de sel solide formée.

L'ensemble d'équations est résolu numériquement avec le code THETIS développé à l'I2M, afin d'estimer les vitesses, compositions et moments de la distribution de particules, pour chaque pas de temps. La discrétisation spatiale est assurée par la méthode des volumes finis, pour un maillage régulier. La discrétisation en temps est implicite pour tous les termes des équations de Navier-Stokes et de l'énergie, excepté pour le terme inertiel de l'équation de conservation de la vitesse. Pour les équations de transport, un schéma TVD ( "Total Variation Diminishing") est utilisé afin de limiter la diffusion numérique [200].

Les conditions initiales restent identiques, avec une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 1 mol/L, pour un capillaire de 12,5 mm de long et 0,7 mm de diamètre interne. Le maillage utilisé est constitué de 60 000 nœuds (750x80, c.f. Figure 4.7 (a)). Comme indiqué précédemment, la température est imposée sur la paroi inférieure par une condition de Dirichlet. Les résultats sont alors obtenus pour une durée totale de 3 secondes et un pas de temps de 1  $\mu\text{s}$ .

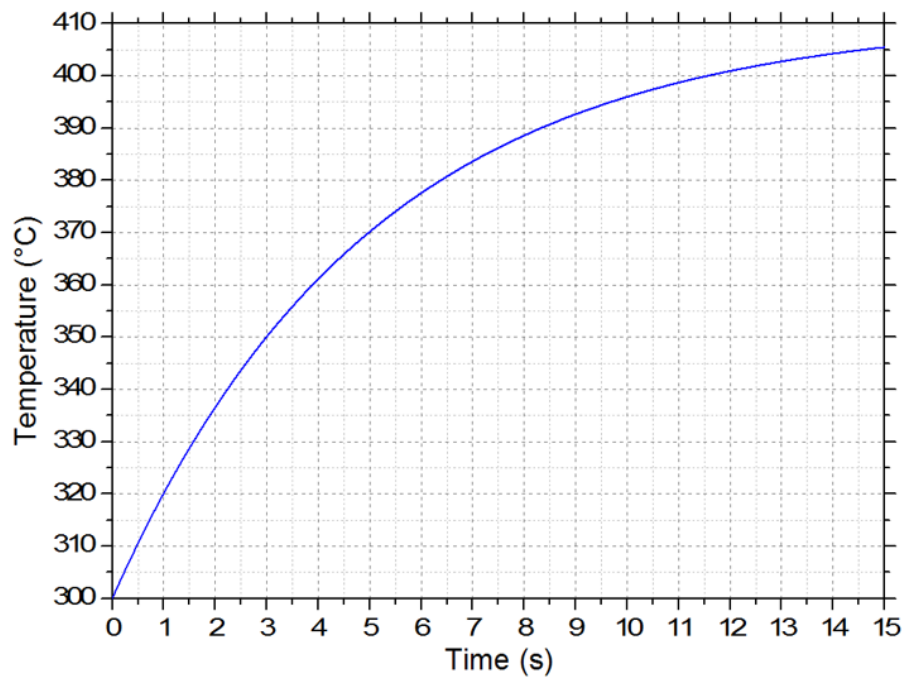
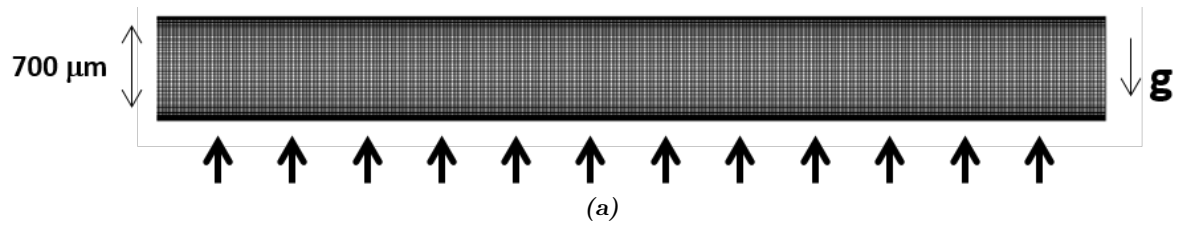


FIGURE 4.7 : (a) Schéma du maillage utilisé pour la simulation. (b) Profil de température utilisé pour une température initiale de 300 $^{\circ}\text{C}$ .

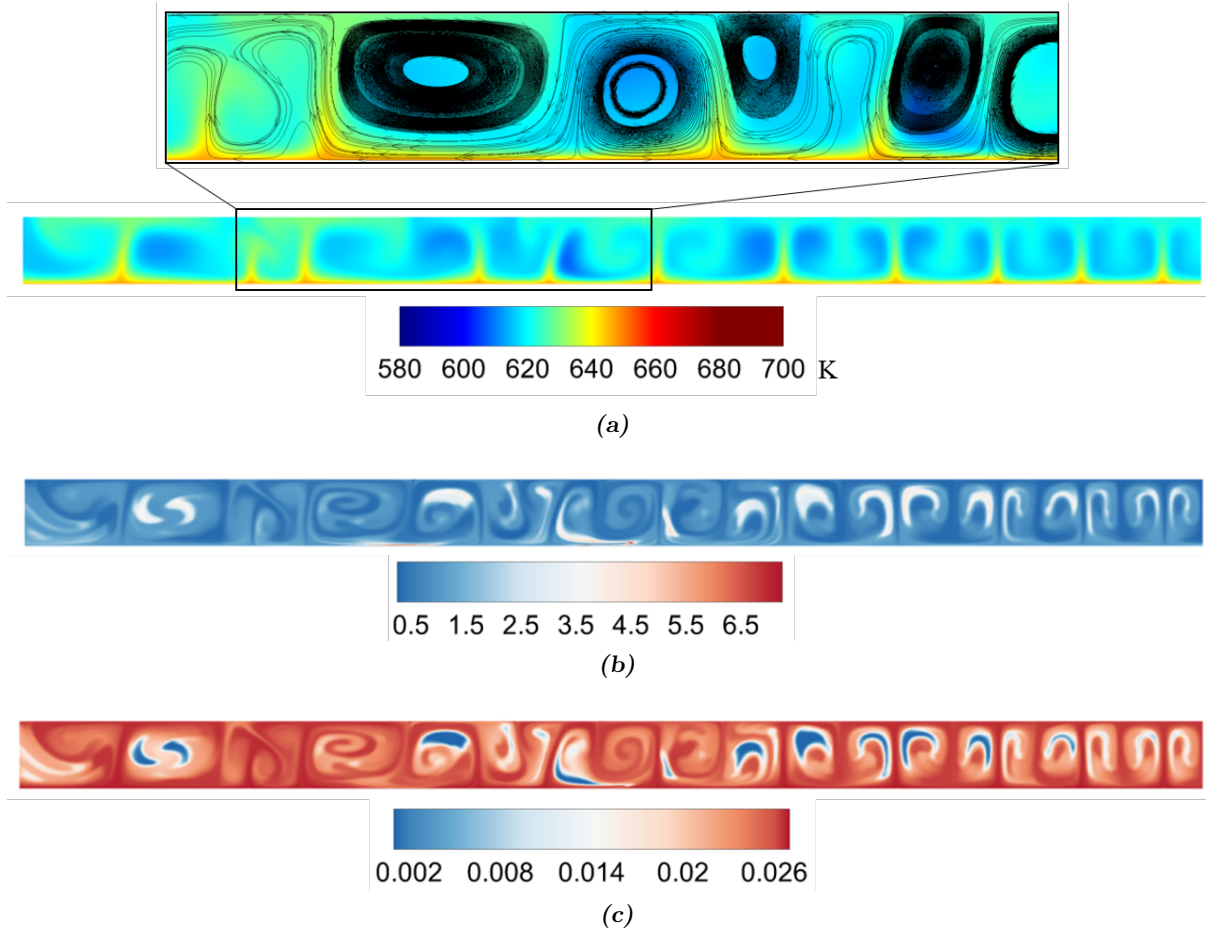


FIGURE 4.8 : Représentation de quelques variables représentatives des résultats de simulation, après 1,280 s. (a) Champs de température (K) avec un gros plan sur les champs de vitesse et rouleaux de convection (image du haut). (b) Champs des valeurs de sursaturation. (c) Troisième moment de la distribution ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

### b) Résultats

Les résultats obtenus montrent qu'une durée de simulation de 3 secondes est tout à fait suffisante, étant donné que tout survient dans les 2 premières secondes de la modélisation (passage de la température de précipitation du sel, c.f. Figure 4.8). La vidéo intégrale de la modélisation est disponible en ligne (c.f. vidéo n°6).

Du fait de la gravité et du chauffage par le bas, un phénomène de convection thermique apparaît rapidement dans le capillaire, entraînant la formation d'instabilités de Poiseuille-Rayleigh-Benard bien visibles sur les images (rouleaux de convection contra-rotatifs, c.f. Figure 4.8 (a)). Ces instabilités promeuvent une rapide thermalisation de l'ensemble du milieu, mais pas de manière homogène.

A la fin de la simulation, une taille moyenne de cristallites de 20 nm est obtenue, pour un coefficient de transfert de masse  $k_g = 8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La différence de valeur entre cette simulation et celle réalisée précédemment sans hydrodynamique, peut s'expliquer par la présence des rouleaux de convection. Dans le cas du milieu parfaitement homogène, seule la diffusion intervenait pour le phénomène de croissance, tandis qu'avec l'intervention des phénomènes convectifs, le transport des espèces pour permettre la croissance se fait bien plus rapidement,

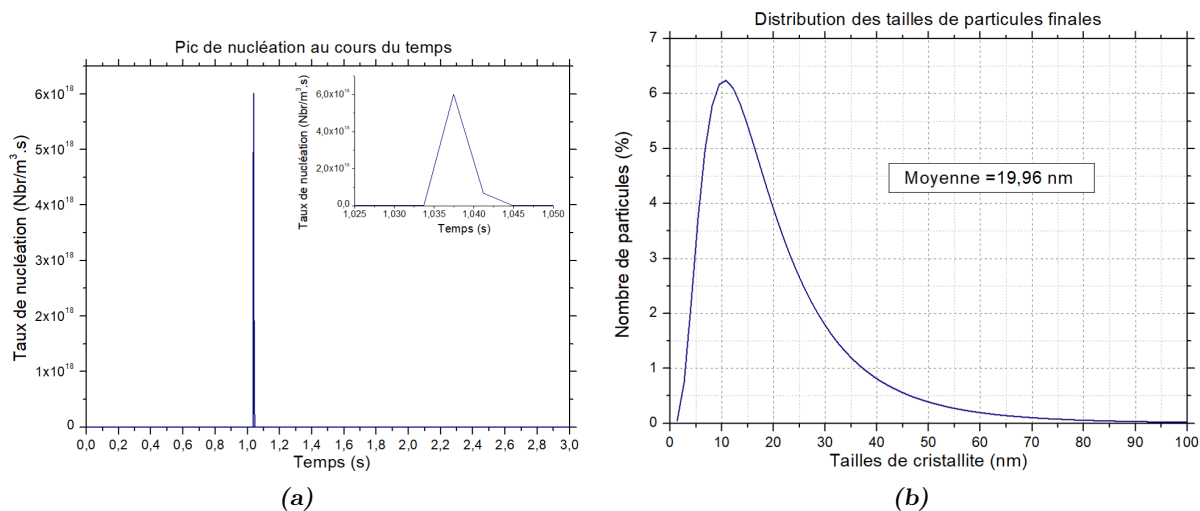


FIGURE 4.9 : (a) Exemple de pic de nucléation survenant lors de la modélisation. (b) Distribution moyenne des tailles de particules obtenues à la fin des 3 s de modélisation d'après le champ des tailles moyennes  $d_{10}$ .

d'où un coefficient plus faible.

La seconde observation concerne la nucléation et la croissance des particules. Il avait été montré expérimentalement que l'ensemble du phénomène se déroulait en moins d'une seconde. Le résultat de simulation vient ici confirmer ce résultat, puisqu'entre le passage du point de précipitation et l'homogénéisation complète de la concentration dans le capillaire, moins d'une seconde s'écoule. Étant donné la bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation, il semble que le modèle choisi, c'est-à-dire une nucléation primaire homogène et une croissance par diffusion, soit en accord avec le mécanisme survenant dans le réacteur.

Résultat peu surprenant, les niveaux de sursaturation atteints sont élevés et proches des précédents (c.f. Figure 4.4 (a)), allant de 1 à 7 en certains points chauds. Ces hautes valeurs de sursaturation favorisent ainsi de forts taux de nucléation, survenant très rapidement en une dizaine de milliseconde (c.f. Figure 4.9 (a)), ce qui n'est pas sans rappeler l'ordre de grandeur des cinétiques observées à l'aide de la caméra rapide (c.f. 3.3.1).

Ces importants résultats mettent à nouveau en exergue l'importance de réaliser des études *in situ*, qui permettent d'obtenir une grande quantité d'informations au niveau des mécanismes, cinétiques et d'ordres de grandeurs des phénomènes physico-chimiques.

Le dernier résultat d'intérêt de cette simulation est la possibilité d'accéder à la distribution des tailles de particules (c.f. Figure 4.9 (b)). Difficile à évaluer expérimentalement, elle peut ici être effectuée en chaque point du maillage, en faisant l'hypothèse d'une distribution de type log-normale. La distribution montre une large polydispersité des tailles, allant de quelques nanomètres à près de 100 nm, et confirme à nouveau une distribution possédant un très grand nombre de petites particules, centrant ainsi le maximum de la distribution sur une taille de 11-12 nm, mêlées à quelques grosses particules, déplaçant la distribution vers les grandes tailles, donnant sa forme asymétrique à l'ensemble et une taille moyenne de 20 nm.

Ainsi, il a été possible de modéliser de manière plus réaliste le phénomène de précipitation du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en milieu hydrothermal supercritique, en incluant la résolution des équations

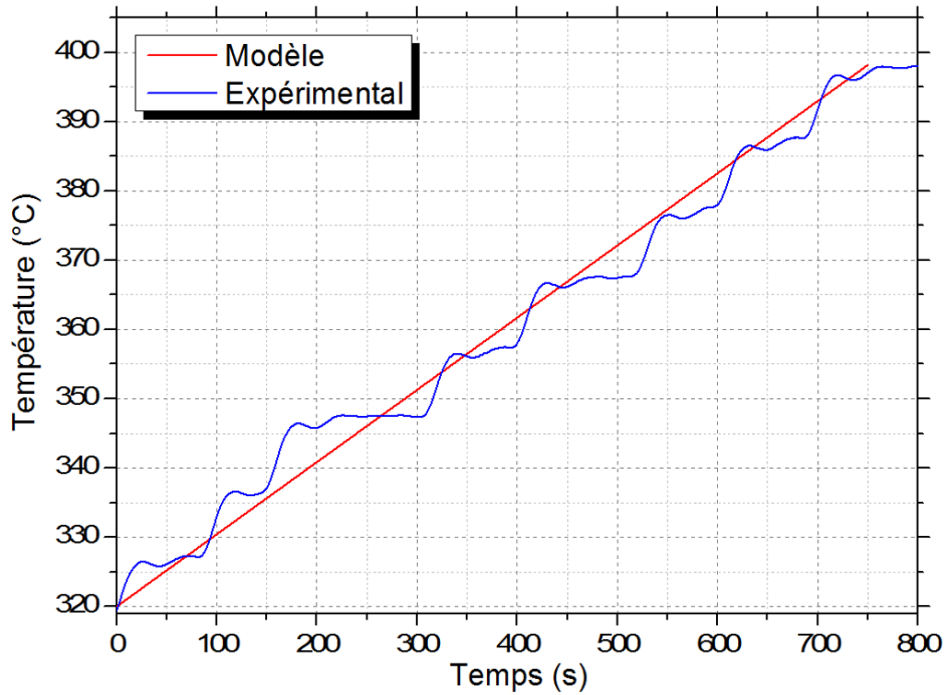


FIGURE 4.10 : Allure du gradient de température utilisé dans le modèle, comparativement au gradient expérimental.

gouvernant l'hydrodynamique et les échanges thermiques à l'intérieur du capillaire saphir. Les résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales, et permettent d'obtenir de nouvelles informations détaillées concernant le mécanisme et le phénomène. Cependant, l'obstruction des réacteurs OHSC n'est de toute évidence pas due à la formation de particules nanométriques, mais bien à la formation d'agrégats à partir des cristallites. Dans la partie suivante, nous proposons une simulation incorporant les phénomènes d'agrégation de particules.

## 4.4 Simulation de l'agrégation

### 4.4.1 Modèles et hypothèses

Le dispositif expérimental (présenté au chapitre 3) ayant permis d'étudier les agrégats de sel se présente sous la forme d'un réacteur batch, chauffé latéralement, et de manière bien plus lente que les gradients imposés au capillaire saphir. Afin de pouvoir comparer les résultats de simulation de l'agrégation et les distributions de tailles expérimentales, le profil de température utilisé pour la simulation est donc celui des données expérimentales (c.f. Figure 4.10). Dû à une lente montée en température, le milieu sera considéré comme homogène, sans prise en compte de l'hydrodynamique. La résolution de l'équation de bilan de population est réalisée à l'aide de la méthode QMOM, moins restrictive que la méthode SMOM.

En reprenant le bilan de population incluant l'agrégation et la brisure (Equation 4.1) avec les termes des équations 4.17 et 4.19, il est possible de transformer l'expression selon la méthode de résolution QMOM, et ainsi d'obtenir l'expression de chacun des moments en fonction des termes d'agrégation et de brisure. En incluant alors les termes de nucléation et de croissance précédemment utilisés (c.f. équation 4.5), on obtient le bilan de population complet, repré-

sentant la nucléation, la croissance, l'agrégation et la brisure des particules de sel pour  $N=3$  noeuds :

$$\begin{aligned} \frac{dm_j}{dt} = & 0^j B_0 + j \sum_{i=1}^N G(L_i) w_i L_i^{j-1} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{k=1}^N w_k (L_i^3 + L_k^3)^{j/3} \beta_{ik} \\ & - \sum_{i=1}^N L_i^j w_i \sum_{k=1}^N \beta_{ik} w_k + \sum_{i=1}^N a_i b_i^{(j)} w_i - \sum_{i=1}^N L_i^j a_i w_i \quad \text{pour } j = 0, \dots, 5 \end{aligned} \quad (4.29)$$

Afin de fermer le système, il est nécessaire d'inclure l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{dm}{dt} = -3\rho_p k_v G m_2 \quad (4.30)$$

Les modèles et paramètres de nucléation et croissance, sont ceux utilisés pour la simulation du capillaire saphir en synchrotron (c.f. 4.2.1), avec une nucléation primaire homogène et croissance par diffusion. Concernant le paramètre d'agrégation  $\beta$ , étant donnée la faible taille des cristallites, seule l'agrégation péricinétique sera considérée (Tableau 4.1), c'est-à-dire que l'agrégation est gouvernée par l'agitation brownienne du milieu. L'efficacité de collision  $W_{eff}$  sera adaptée de manière à prendre en compte le paramètre de Debye-Huckel exprimé dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tel que :

$$\kappa = \sqrt{\frac{6e_0^2 m_6 N_A}{k_b T \epsilon}} \quad (4.31)$$

où  $e_0$  est la charge élémentaire de l'électron dans le vide et  $\epsilon$  la constante diélectrique de l'eau dans les conditions de température et de pression. L'efficacité de collision s'écrit alors :

$$W_{eff}^i = \frac{1}{\kappa (L_i + L_k)} \exp\left(\frac{\varphi}{k_b T}\right) \quad (4.32)$$

le paramètre  $\varphi$  sera ajusté de manière à ce que le résultat corresponde aux valeurs expérimentales. Le paramètre global d'agrégation est donc :

$$\beta_{ik} = \frac{8k_b T}{3\mu} W_{eff}^i \frac{(L_i + L_k)^2}{L_i L_k} \quad (4.33)$$

Concernant les paramètres de brisure, seule une fragmentation symétrique sera considérée, avec un taux de brisure suivant une loi parabolique du type  $a_i = aL^2$  avec  $a$  une constante ajustable. Le paramètre de fragmentation, afin d'être inclus dans l'équation bilan de population, s'écrit sous la forme suivante :

$$b(L | \lambda) \simeq b_i^{(j)} = L_i^j 2^{(3-j)/3}$$

La résolution des équations des moments est réalisée sur un temps total de 750 secondes, pour un pas de temps de 1 ms, à l'aide de la fonction Matlab `ode45`, et pour une concentration initiale de 1 mol/L. La reconstruction de la distribution des tailles se fait quant à elle de nouveau selon une loi log-normale. Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.



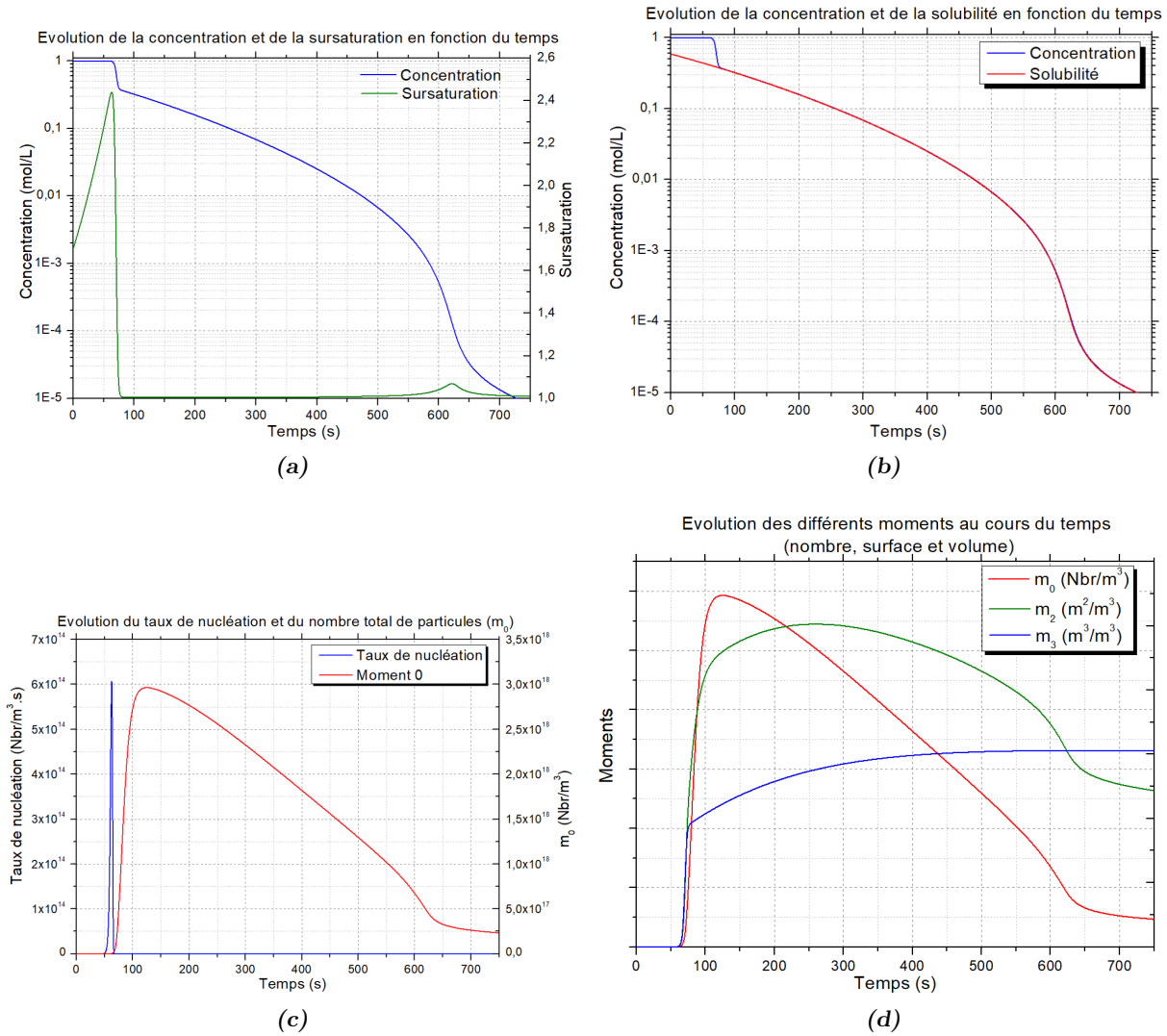


FIGURE 4.11 : Résultats des différents paramètres de la modélisation QMOM avec agrégation.

#### 4.4.2 Résultats

La prise en compte des paramètres d'agrégation implique le passage de la taille nanométrique précédente, à des tailles finales proches du micron. La première différence concerne la valeur de sursaturation maximale (environ 2.5), bien inférieure à celle obtenue précédemment en capillaire saphir ( $>3.5$ ), certainement dû à une montée en température beaucoup plus progressive. Dès la fin de la précipitation, la concentration en sel suit alors parfaitement l'évolution de la solubilité (c.f. Figure 4.11 (b)) et on retrouve également un pic de nucléation similaire, bien que la quantité totale de particules diminue après coup, du fait de l'agrégation, comme l'atteste l'évolution du moment 0 (c.f. Figure 4.11 (c)).

Il est ensuite intéressant de remarquer qu'un second saut de sursaturation est présent au moment de la chute de solubilité, peu après le passage de la température critique. Ce sursaut est principalement dû au fait qu'en présence d'agrégation, le volume total de particules est conservé, mais l'aire totale en revanche diminue (du fait des plus grosses particules formées). Or, le bilan de matière total du modèle est effectué à partir du moment 2, donc de l'aire to-

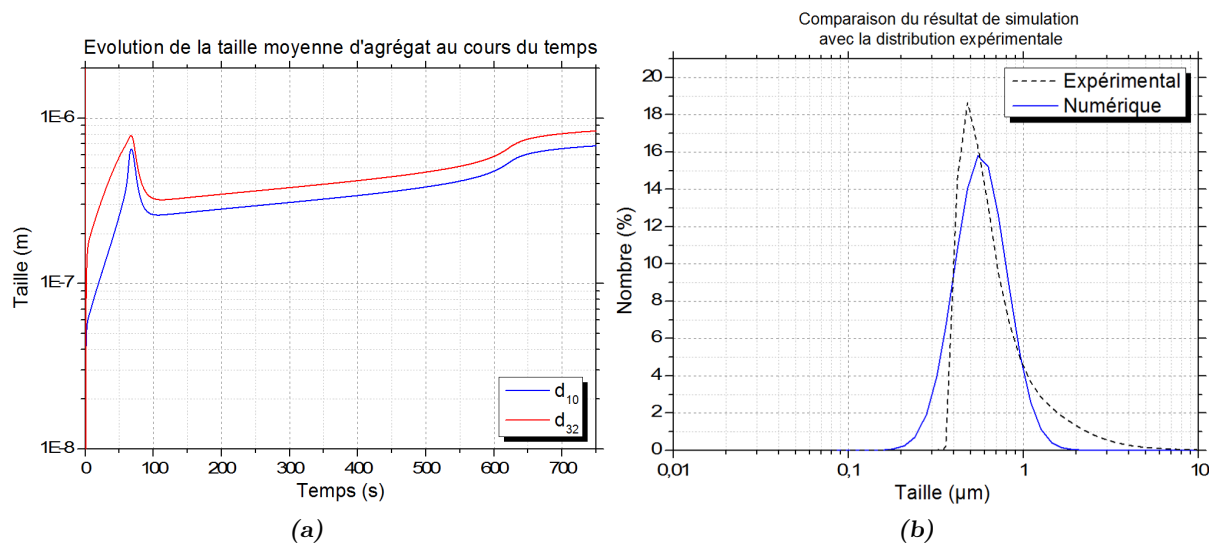


FIGURE 4.12 : (a) Évolution des tailles d'agrégats formés selon le  $d_{10}$  et le  $d_{32}$ . (b) Distribution des tailles d'agrégats obtenus comparativement à la distribution expérimentale.

tale de particules. En ajoutant à cela la brusque diminution de solubilité dans ce domaine de température, cela suffit pour permettre un écart suffisant entre la concentration et la solubilité, faisant remonter la sursaturation au-dessus de 1. Mais du fait des très faibles concentrations, ce sursaut de sursaturation n'engendre aucune nouvelle nucléation ou croissance de particules (suffisamment faible pour le considérer négligeable). Enfin, l'évolution des tailles d'agrégats formés est présentée en Figure 4.12, ainsi que la distribution de tailles d'agrégats obtenue (en nombre), comparée à celle obtenue expérimentalement. Les deux distributions sont très proches l'une de l'autre, bien que celle obtenue numériquement soit moins décalée vers les grandes tailles d'agrégats. Le calcul numérique dans le cas du milieu parfaitement homogène, peine à retranscrire la dissymétrie de la distribution expérimentale. Comme cela a été vu précédemment avec les tailles de cristallites (c.f. Figure 4.9 (b)), la résolution complète de l'hydrodynamique du système permettrait certainement de mieux mettre en évidence cette asymétrie.

En reprenant l'étude de l'influence de la concentration initiale réalisée précédemment sur les tailles de cristallites et en l'appliquant au cas de l'agrégation, on obtient alors un léger décalage de la distribution de tailles vers les plus petites particules.

Ce décalage aux petites tailles peut s'expliquer par le fait que le seul mécanisme d'agrégation considéré est celui engendré par les mouvements browniens, donc par une probabilité de rencontre entre particules majoritairement aléatoire et statistique. Une concentration d'espèces plus faible engendre donc statistiquement moins de collisions, donc des tailles plus petites d'agrégats.

Expérimentalement, quasiment aucune différence n'était visible entre les distributions de tailles de différentes concentrations initiales (c.f. Figure 3.19). Afin d'avoir la même distribution de tailles quelle que soit la concentration initiale, le paramètre  $W_{eff}$  ne sera plus défini selon la relation 4.32, mais simplement dépendant de la concentration initiale en sel selon la relation :

$$W_{eff} = \frac{1}{100.C_0} \quad (4.34)$$

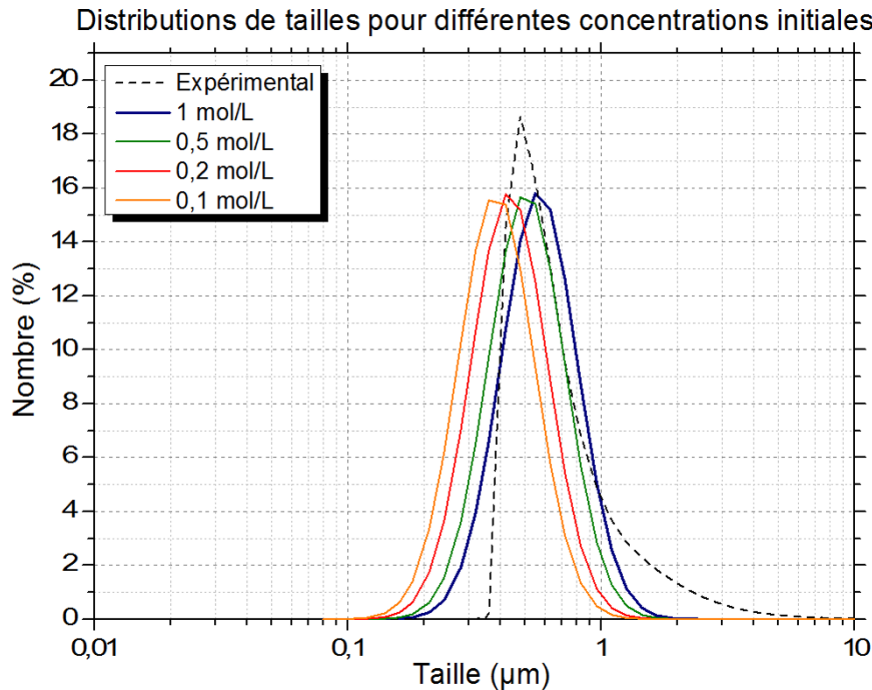


FIGURE 4.13 : Résultat des différentes distributions obtenues en fonction de la concentration initiale.

avec  $C_0$  la concentration initiale en sel, en mol/L. En effectuant la modélisation avec les mêmes conditions que précédemment, on obtient alors des distributions identiques à celles obtenues expérimentalement (c.f. Figure 4.14).

Le fait d'inclure un paramètre  $W_{eff}$  directement dépendant de la concentration initiale est totalement empirique (tout comme le terme 100 devant), bien que le paramètre de Debye-Huckel possède également une dépendance à la concentration en espèces.

Enfin, un dernier test est réalisé, non plus selon la loi de température adaptée à l'expérience batch (c.f. Figure 4.10), mais selon la loi de température utilisée lors de l'expérience saphir. La montée en température étant beaucoup plus rapide, il est intéressant de voir le résultat de la modélisation de l'agrégation en conservant les mêmes paramètres précédents ( $W_{eff}$  est repris égal à la relation 4.32). Les résultats montrent ainsi une taille finale et une distribution des tailles comparables (c.f. Figure 4.15 (d)), avec des évolutions bien plus rapides des différents paramètres. On peut cependant remarquer une nette différence dans l'évolution de la concentration par rapport à la solubilité, ainsi que dans l'évolution de la sursaturation. En effet, en raison de la très rapide évolution de la température et donc de la solubilité, la nucléation, croissance et agrégation surviennent en quelques secondes, ce qui laisse peu de temps au système pour se stabiliser, ce qui se traduit par un écart entre la concentration et la solubilité (c.f. Figure 4.15 (a)) et un sursaut de sursaturation très élevé ( $S > 13$ ), mais dont la nucléation et croissance résultantes restent négligeables par rapport à la nucléation/croissance de la précipitation initiale. En effet, dans ce domaine de température, la sursaturation  $S$  très élevée reste cependant négligeable devant la très faible valeur de solubilité  $C_{sat}$ . Le produit des deux gouvernant le taux de nucléation et de croissance, ils sont alors négligeables. La rapidité et la simultanéité des différents phénomènes font que la résolution au moment de la nucléation est parfois discontinue

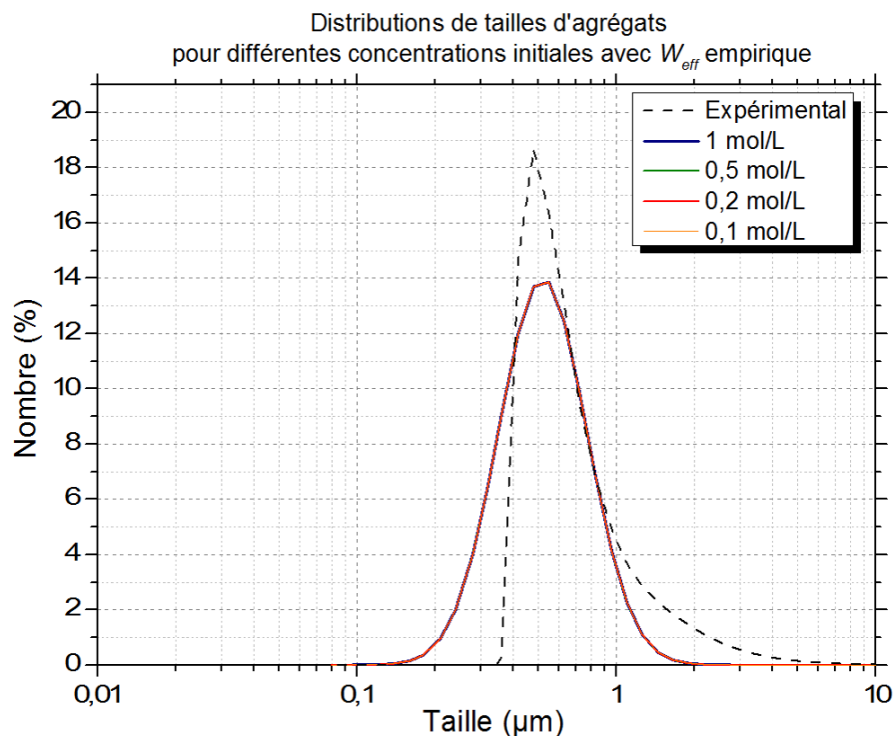


FIGURE 4.14 : Résultat des différentes distributions de tailles obtenues pour différentes concentrations initiales, pour une efficacité de collision suivant la relation 4.34.

(c.f. Figure 4.15 (b)), mais se stabilise rapidement pour reprendre une allure continue. Enfin, bien que la nucléation et la croissance durent moins d'une seconde, l'agrégation se poursuit pendant environ 10 secondes avant d'atteindre sa taille limite (c.f. Figure 4.15 (c)).

En conclusion, les paramètres d'agrégation et de brisure déterminés semblent être adaptés pour permettre d'obtenir des tailles moyennes finales d'agrégats et des distributions de tailles correspondantes aux valeurs expérimentales. La question du choix du paramètre d'efficacité de collision  $W_{eff}$  reste cependant importante puisqu'il influence très fortement le comportement de l'agrégation. Les hypothèses de départ, selon lesquelles seule de l'agrégation péricinétique est impliquée, ainsi qu'une loi de fragmentation symétrique, apparaissent satisfaisantes dans le cas de la précipitation du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en conditions hydrothermales supercritiques.

## Conclusion

La modélisation numérique de phénomènes physico-chimiques permet généralement d'apporter de nouvelles informations sur le comportement du système étudié, mais les résultats de modélisation se doivent d'être validés expérimentalement. L'intérêt du travail expérimental réalisé au cours de cette thèse était donc d'effectuer le plus d'analyses possibles sur la précipitation des sels en eau supercritique, afin de déterminer le maximum de paramètres caractéristiques du système. Outre l'importance cruciale de connaître précisément la loi de solubilité du composé étudié, il est également nécessaire de connaître la taille de cristallites et la taille d'agrégats, pour ensuite permettre de déterminer les paramètres inconnus.

Les résultats expérimentaux présentés précédemment ont ainsi permis, dans un premier temps,

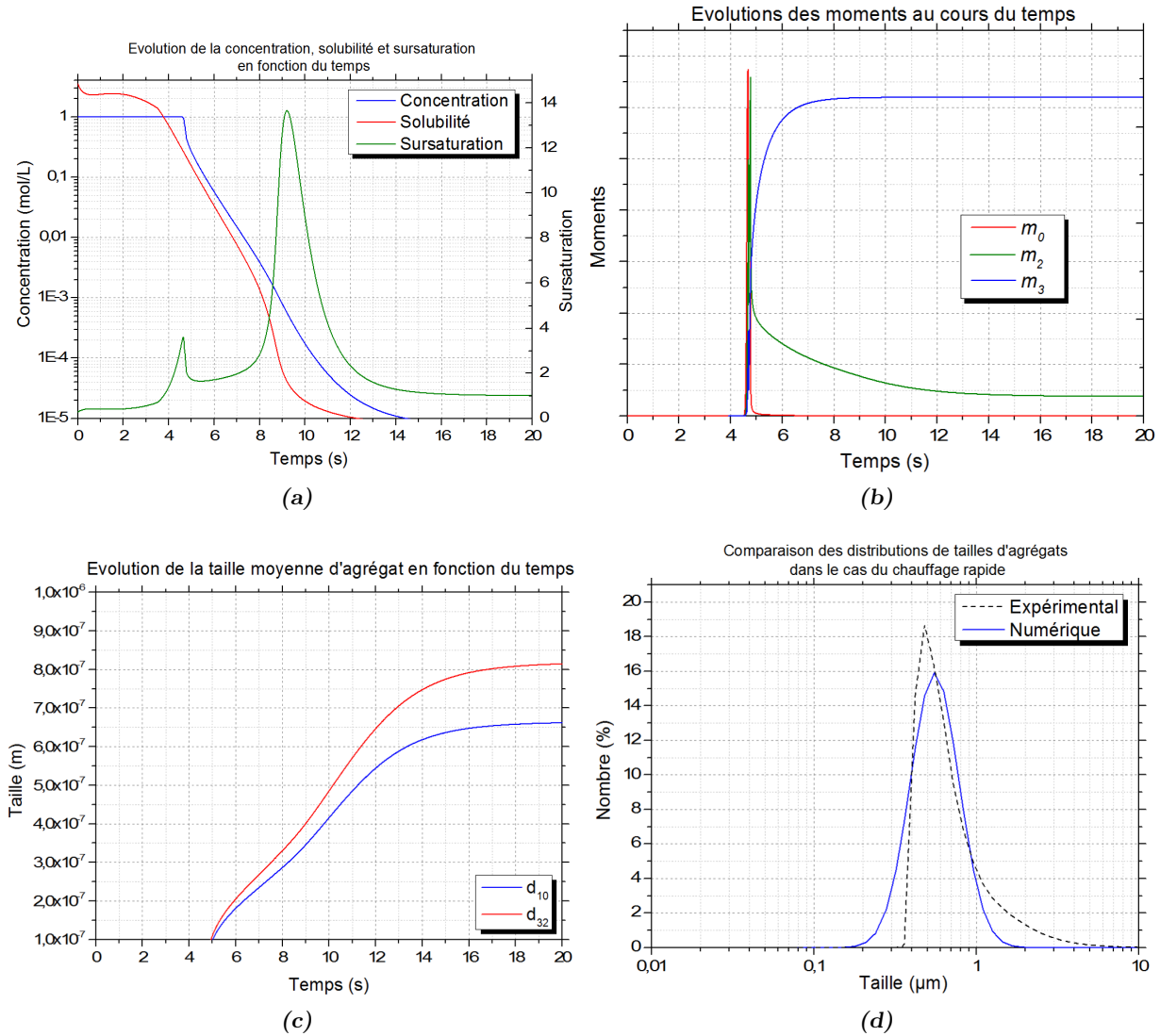


FIGURE 4.15 : Évolution des différents paramètres caractéristiques d'agrégation en fonction du temps, dans le cas du chauffage rapide du capillaire saphir. (a) Evolution de la concentration, solubilité et sursaturation. (b) Evolution des moments 0, 2 et 3. (c) Evolution de la taille moyenne d'agrégats selon le  $d_{10}$  et le  $d_{32}$ . (d) Comparaison de la distribution expérimentale obtenue numériquement, avec le résultat expérimental.

de correctement modéliser la nucléation et la croissance des cristallites de sel, observées *in situ* à l'aide des expériences en capillaire saphir. Sur la base d'hypothèses simples, telle qu'une nucléation primaire homogène et une croissance par diffusion, non dépendante de la taille de cristallites, l'utilisation de la méthode standard des moments a permis dans un premier temps de modéliser la taille de cristallites de 20 nm, et de déterminer un ordre de grandeur du coefficient de transfert de masse, déterminant pour la croissance des cristallites. Cette simulation a été améliorée par le couplage avec le code CFD THETIS, afin de coupler la résolution de l'hydrodynamique du système avec le modèle de précipitation et la résolution SMOM. Ces résultats ont mis en évidence une forte convection du fluide dans le capillaire, entraînant une thermalisation rapide du milieu, et ainsi une précipitation dans une grande partie du volume du capillaire saphir. Du fait de la résolution de l'hydrodynamique, le milieu n'est alors plus considéré comme parfaitement homogène, entraînant *in fine* une distribution de tailles de cristallites bien plus asymétrique que par la seule méthode SMOM, et plus fidèle à la réalité de dispersion des tailles observée en synchrotron. Dans les deux cas, la résolution numérique montre une bonne adéquation des cinétiques de précipitation avec celles observées expérimentalement.

Enfin, l'incorporation de l'agrégation dans le modèle permet de prédire la taille des agrégats générés, entraînant le bouchage des réacteurs. La littérature sur le sujet de la modélisation de l'agrégation est relativement fournie, mais des cas concrets de couplage de nucléation/croissance/agrégation en conditions fluides supercritiques, avec comparaison par rapport à des résultats expérimentaux, sont très rares [201, 202]. Dans le cas de la précipitation du sel en eau supercritique, des hypothèses d'agrégation relativement simples (collision péricinétique, fragmentation symétrique...) suffisent pour permettre d'obtenir des tailles et distributions très proches de celles obtenues expérimentalement, autour de 500-600 nm. Cependant, le fait de considérer un milieu parfaitement homogène ne permet pas d'obtenir des distributions aussi asymétriques que les distributions expérimentales. Il est probable qu'à l'instar de la différence de symétrie obtenue entre la distribution de la modélisation SMOM et celle réalisée avec couplage CFD, dans le cas de l'agrégation, un couplage QMOM-CFD permettrait d'obtenir des distributions de tailles finales dont l'asymétrie serait bien plus prononcée. Malheureusement, cette modélisation n'a pas pu être effectuée par manque de temps.

Les paramètres choisis et déterminés concernant l'agrégation semblent bien retranscrire la réalité, puisqu'en changeant drastiquement la méthode de chauffage (du chauffage lent du réacteur batch, au chauffage brutal du capillaire saphir), le modèle est capable de converger vers la bonne taille d'agrégat malgré un temps bien plus court. Cependant, la question du temps et de la cinétique est ici cruciale. Il est en effet possible de modéliser un phénomène thermo-chimique, mais bien plus complexe de réussir à obtenir la bonne cinétique du mécanisme (si cette dernière est connue). Le temps moyen de nucléation et croissance des cristallites a pu être estimé expérimentalement, avec des temps inférieurs à la seconde. Le résultat de modélisation SMOM a également pu montrer la rapidité du mécanisme. Cependant, concernant l'agrégation, il est très difficile de dire quel est le temps moyen nécessaire afin d'obtenir la taille finale d'agrégat. Ces résultats de simulation permettent de comprendre un certain nombre de phénomènes difficilement appréhendables expérimentalement. Tout d'abord, le fait de pouvoir prédire la distribution de tailles de particules, et d'analyser l'influence des différents paramètres, est très

intéressant du point de vue synthèse de matériaux, mais également dans le cas des procédés OHSC puisque les tailles de particules influent sur leur capacité à se redissoudre, ou bien à être plus ou moins entraînées par le flux du procédé. Ensuite, l'exemple des résultats de la modélisation des tailles de cristallites, dont l'influence de la concentration initiale est inverse de ce qui pourrait être habituellement attendu, ouvre des pistes de réflexions. L'allure de la courbe de solubilité d'un composé pourrait alors être un paramètre crucial pour contrôler la taille des particules formées. Il serait intéressant de pouvoir vérifier ce résultat par des mesures *in situ* suffisamment sensibles pour pouvoir diminuer la concentration de sel sans perdre en résolution de signal obtenu. De nombreuses autres améliorations peuvent encore être apportées au modèle, de manière à se rapprocher de plus en plus du milieu réel d'un procédé OHSC. L'étape suivante consiste à faire le couplage CFD/QMOM et à incorporer l'exothermicité des réactions d'oxydation. En effet, la prise en compte de ce phénomène entraînerait alors une modification majeure du mode de chauffage, non plus radiale depuis l'extérieur du tube, mais également interne. Les champs de convections s'en trouveraient profondément modifiés et il serait alors très intéressant d'observer l'impact que cela entraînerait sur les tailles et distributions de particules formées.

## Conclusion générale

Les procédés d'oxydation hydrothermale supercritique proposent une solution performante dans les domaines du traitement et du recyclage des déchets, expliquant en grande partie les efforts en recherche et développement ayant eu lieu au cours des dernières décennies. Avec des efficacités de dégradation des déchets supérieures à 99,9 %, des temps de traitement de l'ordre de quelques minutes, aucun rejet de produits toxiques, ni de traitement de fumées, une possibilité de récupération d'énergie... Ces points forts des procédés OHSC contribuent à l'essor croissant de cette technologie de traitement de déchets et de recyclage. Cependant, deux limitations majeures du procédé OHSC persistent : les phénomènes de corrosion des réacteurs et la précipitation des sels inorganiques. En réponse aux problèmes de corrosion, les alliages à base nickel ont pu apporter un début de solution, mais les déchets à forte teneur en composés halogénés par exemple restent trop corrosifs pour le traitement par OHSC. Quant à la précipitation des sels inorganiques, la problématique reste la limitation majeure, malgré les nombreux développements de réacteurs visant à empêcher/limiter le phénomène. La conséquence directe est alors la restriction des gammes de déchets traitables par les procédés OHSC, freinant ainsi son développement industriel. L'objectif de cette thèse était donc de mieux comprendre le phénomène de précipitation des sels pour mieux le maîtriser.

Le paramètre thermodynamique majeur, gouvernant en grande partie la précipitation, est la sursaturation. La question des niveaux de sursaturation atteints en conditions sous- et supercritiques et donc de l'évolution de la solubilité du sel en fonction de la température étant cruciale, une grande partie du travail de thèse a ainsi été dédiée à l'étude de cette grandeur. La première étape a consisté à élaborer un montage expérimental adapté à l'étude de la solubilité des sels en conditions hydrothermales supercritiques. Dans cette optique, un système continu, compact et de faible volume a été mis en place, afin de permettre la mesure par conductimétrie en ligne de la concentration en sel, en fonction de la température et de la pression. Ce dispositif expérimental s'est révélé être tout à fait adapté, permettant une mesure rapide et précise. Ce montage a ainsi permis de récolter les données de solubilité nécessaires pour quelques sels communs choisis ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), ainsi que pour des mélanges de sels et d'observer l'influence que cela peut avoir sur leurs solubilités respectives. La mesure continue de la solubilité a également montré son intérêt pour la mise en évidence de tous les phénomènes dynamiques, hors équilibres, pouvant survenir : domaines diphasiques, solubilisation des sels précipités, formation d'un sel fondu... Ensuite, d'après ces données, nous avons élaboré des lois empiriques de solubilité de ces sels, afin de disposer d'un outil précis de détermination de la solubilité en fonction des conditions de pression et de température. L'élaboration d'un modèle de solubilité a pu se faire pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mais difficilement pour les trois autres sels. En effet, les phénomènes de



démixtion et d'apparition de seconde phase liquide/vapeur se sont révélés plus courants que prévus. Or ces phénomènes compliquent grandement l'étude de la solubilité, et davantage celle de mélanges entre sels, comme l'a montré l'étude de NaCl et du mélange NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant, cette étude a également permis de révéler une propriété insoupçonnée de NaOH : celle de former une phase sel fondu, favorable à la solvatation des composés inorganiques comme les sels. Cette propriété inattendue ouvre la voie à un grand nombre d'applications, et l'espoir d'une solution, autre que technologique, au problème de dépôt de sels solides dans les réacteurs OHSC. Cependant, une question majeure se pose concernant les possibles interactions de NaOH avec d'autres composés, comme le CO<sub>2</sub>, dont la formation de carbonate solide est favorisée par la basicité du milieu. La présence de NaOH favorisait alors la précipitation de sels solides.

Bien au-delà des discussions sur la caractérisation des sels selon les type I ou type II, et des interactions entre types, les solubilités de mélanges de sels sont bien plus sensibles aux secondes phases saumures formées par certains sels avec l'eau. Bien que les effets "salting in" et "salting out" liés à l'effet d'ion commun influencent les solubilités de mélanges, cela reste négligeable en comparaison de l'impact d'une seconde phase dense avec la phase eau supercritique. Il est alors nécessaire d'étudier un sel pur dans l'eau, afin de déceler d'éventuelles démixtions, et ensuite, d'étudier le comportement des mélanges avec ce sel. Il est également déterminant de toujours essayer de tendre vers des conditions d'expérimentation les plus proches possible de la réalité du système à étudier. Dans le cas des déchets injectés en réacteur OHSC, la question de l'influence de la présence de l'oxydant en conditions supercritiques sur la solubilité du sel a été abordée. D'après nos études elle ne semble pas modifier significativement la solubilité des sels. En parallèle du travail effectué sur la solubilité des sels, la seconde partie du travail expérimental de la thèse s'est concentrée sur l'étude approfondie des mécanismes de formations des particules de sels lors de la précipitation. Grâce au développement de montages utilisant des capillaires saphirs, il a ainsi été possible de réaliser un grand nombre d'analyses *in situ*. Le premier résultat intéressant de ces analyses a sans doute été l'ensemble des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles, effectuées au synchrotron de Lund, en Suède. Permettant à la fois de visualiser la précipitation, mesurer la température et d'obtenir l'évolution des tailles de cristallites formées au cours du temps, ces données ont ainsi permis d'avancer sur la compréhension du phénomène de précipitation des sels et notamment la formation de cristallites de tailles comprises entre 20 et 30 nm, en un temps inférieur à 1 seconde, selon un processus parfaitement réversible.

Concernant l'étude des agrégats de sel, le montage expérimental mis en place a permis de récupérer de manière contrôlée les poudres de sel précipitées et ainsi de les caractériser. Ces analyses ont notamment permis d'obtenir les distributions de taille des agrégats, ainsi que leur morphologie, généralement aléatoire dans le cas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et cubique pour NaCl. Les distributions de taille révèlent ainsi que les poudres de sel sont constituées d'une majorité de petits agrégats d'environ 0,5 µm, et quelques gros agrégats d'une taille moyenne de 30 µm. Il serait par ailleurs intéressant de développer un système d'analyse *in situ* des agrégats, à l'instar du synchrotron pour les cristallites, qui permettrait d'accéder également aux cinétiques d'agrégation. Une analyse approfondie de l'influence de la présence d'un oxydant sur la formation des cristallites et des agrégats, ainsi que sur d'autres systèmes salins moins connus, serait également intéres-

sante. A l'avenir, le développement de systèmes de mesure PDF ("Pair Distribution Function") en synchrotron, adapté aux composés alcalins, aiderait probablement à mieux décomposer les étapes de nucléation et de croissance des cristaux au moment de la précipitation.

Enfin, la dernière partie du travail de thèse a été celle de l'élaboration d'un modèle numérique visant à simuler la précipitation des sels en conditions hydrothermales supercritiques. Sur la base des modèles de la théorie classique de la nucléation, et en utilisant les données expérimentales obtenues au cours de la thèse, la formation des cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 20 nm a pu être modélisée avec succès, utilisant la méthode standard des moments pour la résolution. Cette première étape a ainsi permis de valider les relations utilisées et de déterminer les paramètres encore inconnus. L'étape suivante a donc été de coupler la résolution du bilan de population avec le code CFD THETIS, incorporant la résolution complète de l'hydrodynamique et de la thermodynamique du système. Les résultats de distributions des tailles des cristallites se sont avérés proches de la réalité, brisant la symétrie inhérente à l'hypothèse d'un milieu homogène en l'absence de CFD. En conservant l'ensemble des paramètres précédents de modélisation de la précipitation des cristallites, un modèle d'agrégation des particules a été ajouté, afin d'obtenir *in fine* les tailles et distributions en tailles des agrégats de sels obtenues expérimentalement par granulométrie. Selon des hypothèses alors relativement simples de mécanismes d'agrégation et de brisure, il a été possible d'obtenir des tailles d'agrégats en accord avec les données expérimentales.

L'intérêt de réaliser la modélisation complète d'un phénomène physico-chimique comme celui de la précipitation des sels en conditions hydrothermales supercritiques est double. Cela permet d'élaborer à la fois un outil de prédiction efficace et rapide, pour tester l'influence de différents paramètres clés (température, concentration...), mais également de développer un outil de compréhension. En effet, cet outil permet notamment l'accès à des données complexes à obtenir expérimentalement, pour les questions de cinétique par exemple, ou d'évolution des distributions en tailles. Ce travail montre aussi à quel point le couplage entre modélisation et expérience est important, quand un phénomène complexe comme la précipitation des sels est abordé. L'apport de la résolution de l'hydrodynamique du système est également favorable à une meilleure correspondance entre les données de simulation et la réalité. Les perspectives de développement du modèle numérique sont nombreuses, avec en premier lieu le couplage entre la résolution QMOM de l'agrégation, et la résolution en CFD, qui devrait permettre d'obtenir de nouvelles informations relatives au mécanisme d'agrégation. Par ailleurs, dans l'optique de se rapprocher des conditions de réacteur OHSC, l'incorporation de l'exothermicité des réactions d'oxydation serait également très intéressante à prendre en compte. Les points chauds du système ne seraient alors plus situés sur les parois des réacteurs mais dans le volume, pouvant alors influencer la précipitation et donc les tailles et distributions de particules. Enfin, à plus long terme, la modélisation de la vitesse de dépôt des sels par précipitation serait idéale, mais demande encore à ce jour un gros travail de développement de modèles numériques, tout comme la prise en compte de l'apparition des domaines diphasiques de certains sels. Il serait alors possible d'imaginer un modèle capable de prédire la vitesse de dépôt d'un sel dans un réacteur OHSC, en fonction des conditions opératoires, et de déterminer ensuite la quantité de soude à injecter pour éviter l'obstruction complète du procédé.



# Bibliographie

- [1] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, and F. Cansell. Supercritical water for environmental technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5) :583–589, May 2010.
- [2] I. M. Smallwood. *Handbook of Organic Solvent Properties*. Arnold, London, 1996.
- [3] L. Henry. *Étude et Développement d'un Procédé Propre et Innovant de Traitement de La Surface de Fibres Céramiques En Conditions Hydrothermales*. Bordeaux, November 2016.
- [4] C. Aymonier. *Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sono-chimique et électrochimique*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, July 2000.
- [5] M. D. Bermejo and M. J. Cocero. Supercritical water oxidation : A technical review. *AIChE Journal*, 52(11) :3933–3951, November 2006.
- [6] G. Brunner. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3) :373–381, January 2009.
- [7] P. Kritzer. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions : A review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1-2) :1–29, April 2004.
- [8] G. Brunner. Chapter 12 - Corrosion in Hydrothermal and Supercritical Water. In G. Brunner, editor, *Supercritical Fluid Science and Technology*, volume 5 of *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*, pages 591–619. Elsevier, 2014.
- [9] P. Kritzer, N. Boukis, and E. Dinjus. Corrosion of alloy 625 in aqueous solutions containing chloride and oxygen. *Corrosion*, 54(10) :824–834, 1998.
- [10] P. Kritzer and E. Dinjus. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) : Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83(3) :207–214, 2001.
- [11] M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, and J. W. Tester. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A : Fundamentals and research. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(3) :265–288, May 2004.
- [12] P. A. Marrone, M. Hodes, K. A. Smith, and J. W. Tester. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B : Commercial/full-scale applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(3) :289–312, May 2004.
- [13] D. H. Xu, S. Z. Wang, Y. M. Gong, Y. Guo, X. Y. Tang, and H. H. Ma. A novel concept reactor design for preventing salt deposition in supercritical water. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(11) :1515–1522, November 2010.

- [14] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. Martínez de la Ossa. Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(23) :7617–7629, June 2013.
- [15] D. Xu, C. Huang, S. Wang, G. Lin, and Y. Guo. Salt deposition problems in supercritical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 279 :1010–1022, November 2015.
- [16] W. Killilea, G. Hong, K. Swallow, and T. Thomason. Supercritical water oxidation : Microgravity solids separation. *SAE Technical Papers*, 1988.
- [17] G. T. Hong, W. R. Killilea, and T. B. Thomason. United States Patent : 4822497 - Method for solids separation in a wet oxidation type process, April 1989.
- [18] C.-Y. Huang. United States Patent : 5100560 - Apparatus and method for supercritical water oxidation, March 1992.
- [19] L. S. Cohen, D. Jensen, G. Lee, and D. W. Ordway. Hydrothermal oxidation of Navy excess hazardous materials. *Waste Management*, 18(6) :539–546, 1998.
- [20] H. Roche, M. Weber, and C. Trepp. Design rules for the wallcooled hydrothermal burner (WHB). *Chemical engineering & technology*, 20(3) :208–211, 1997.
- [21] M. Cocero and J. Martínez. Cool wall reactor for supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 31(1) :41–55, September.
- [22] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, and H. Schmieder. Supercritical water oxidation (SCWO) : A process for the treatment of industrial waste effluents. *High Pressure Research*, 20(1-6) :537–547, May 2001.
- [23] B. Wellig, K. Lieball, and P. Rudolf von Rohr. Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source. *The Journal of Supercritical Fluids*, 34(1) :35–50, May 2005.
- [24] K. Příkopský, B. Wellig, and P. von Rohr. SCWO of salt containing artificial wastewater using a transpiring-wall reactor : Experimental results. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(2) :246–257, March 2007.
- [25] J. A. Titmas. United States Patent : 4594164 - Method and apparatus for conducting chemical reactions at supercritical conditions, June 1986.
- [26] A. F. Reid and A. H. Halff. United States Patent : 5425883 - Method for separation and removal of impurities from liquids, \* June 20, 1995.
- [27] J. W. Griffith and D. H. Raymond. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant. *Waste Management*, 22(4) :453–459, 2002.
- [28] C. Aymonier, M. Bottreau, B. Berdeu, and F. Cansell. Ultrasound for Hydrothermal Treatments of Aqueous Wastes : Solution for Overcoming Salt Precipitation and Corrosion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12) :4734–4740, December 2000.
- [29] F. CANSSELL and M. Bottreau. Method for starting up a system for treating waste by hydrothermal oxidation, January 2003. International Classification C02F1/72, C02F11/08, B01J3/00 ; Cooperative Classification C02F2303/16, C02F1/72, Y02E20/12, C02F11/08 ; European Classification C02F1/72, C02F11/08.

- [30] F. Cansell. Method for treating waste by hydrothermal oxidation, August 2005. U.S. Classification 210/752, 210/759, 210/761 ; International Classification B01J19/00, B01J3/04, C02F1/04, C02F1/78, B01J3/00, C02F1/74, C02F11/08, B01J19/24, C02F1/72 ; Cooperative Classification B01J3/042, B01J19/2415, B01J2219/00135, C02F1/722, C02F11/086, C02F1/78, C02F1/72, B01J2219/0009, B01J3/008, B01J2219/00162, Y02P20/544 ; European Classification C02F1/72, B01J3/04B, B01J19/24D, B01J3/00S.
- [31] F. CANSELL. Procédé optimisé de traitement de déchets par traitement hydrothermal, November 2013. International Classification B01J3/00, B01J3/04, B01J19/00, B01J19/24, C02F1/72, C02F11/08 ; Cooperative Classification C02F2303/08, C02F2301/066, C02F2209/29, C02F2209/08, C02F2209/05, C02F2209/001, C02F2103/34, C02F2103/32, C02F2101/30, C02F11/086, C02F1/727, B01J19/2415, C02F1/72, C02F11/06.
- [32] G. SARRAIL and O. SADOSCHENKO. Installation de traitement d'un effluent aqueux par oxydation hydrothermale, July 2015. International Classification B01F5/04, B01J19/24, B01J4/00 ; Cooperative Classification C02F11/086, C02F1/727, C02F1/025, B01J19/243, B01J4/002, B01J4/001, B01F2215/0052, B01F2015/0221, B01F2003/04879, B01F15/0201, B01F5/0461, B01F3/04503, B01F5/0647, B01F5/0451, C02F1/72, C02F1/02, C02F1/006, B01F2005/0017.
- [33] G. Brunner. Near and supercritical water. Part II : Oxidative processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3) :382–390, January 2009.
- [34] G. Brunner. Supercritical process technology related to energy and future directions – An introduction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96 :11–20, January 2015.
- [35] M. Schubert, J. W. Regler, and F. Vogel. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1 : Type 1 salts. *The Journal of Supercritical Fluids*, 52(1) :99–112, February 2010.
- [36] M. Schubert, J. W. Regler, and 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(1) :113–124, February 2010.
- [37] M. Schubert, J. Aubert, J. B. Müller, and 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 :44–54, January 2012.
- [38] C. Morin, A. Loppinet-Serani, F. Cansell, and C. Aymonier. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource : State of the art. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66 :232–240, June 2012.
- [39] A. Loppinet-Serani, C. Reverte, F. Cansell, and C. Aymonier. Supercritical Water Biomass Gasification Process As a Successful Solution to Valorize Wine Distillery Wastewaters. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(1) :110–117, January 2013.
- [40] A. Loppinet-Serani and C. Aymonier. Chapter 7 - Hydrolysis in Near- and Supercritical Water for Biomass Conversion and Material Recycling A2 - Anikeev, Vladimir. In M.

- Fan, editor, *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, pages 139–156. Elsevier, Boston, 2014.
- [41] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry - Ionics*, volume 1. 1998.
- [42] N. Gavish and K. Promislow. Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration - a microfield approach. *Physical Review E*, 94(1), 2016.
- [43] R. L. Scott and P. N. Van Konynenburg. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 49 :87–97, 1970.
- [44] L. Z. Boshkov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 294 :901, 1987.
- [45] V. M. Valyashko. Fluid phase diagrams of ternary systems with one volatile component and immiscibility in two of the constituent binary mixtures Presented at the International Bunsen Discussion Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Walberberg, Germany, 19–22 August, 2001. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(7) :1178–1189, March 2002.
- [46] V. M. Valyashko. Phase equilibria of water-salt systems at high temperatures and pressures. In A. H. Harvey, editor, *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, Physical Chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. Elsevier academic press edition, 2004.
- [47] V. Valyashko. Heterogeneous fluids in supercritical binary and ternary water–salt systems. *Fluid Phase Equilibria*, 290(1-2) :80–87, March 2010.
- [48] V. M. Valyashko, editor. *Hydrothermal Experimental Data : [Experimental Data on Aqueous Phase Equilibria and Solution Properties at Elevated Temperatures and Pressures]*. Wiley, Chichester, 2008.
- [49] W. L. Marshall. Water and its solutions at high temperature and high pressure. *Chemistry*, 48(2), 1975.
- [50] V. M. Valyashko. Phase equilibria in water-salt systems : Some problems of solubility at elevated temperature and pressure. In *High Temperature and High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*, number 4 in Natl. Assoc. Corrosion Eng. 1976.
- [51] R. W. Shaw and N. Boukis. Guidelines for Phase Separations in High-Temperature and Supercritical Water Solutions. In *A Report on a Workshop Organized by the US Army Research Office and the Forschungszentrum Karlsruhe*, volume 7, 1999.
- [52] F. J. Armellini and J. W. Tester. Experimental methods for studying salt nucleation and growth from supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 4 :254–264, 1991.
- [53] M. Benedict. Properties of Saturated Aqueous Solutions of Potassium Chloride at Temperatures above 250° C. *The Journal of Geology*, 47(3) :252–276, April 1939.
- [54] N. B. Keevil. Vapor Pressures of Aqueous Solutions at High Temperatures1. *Journal of the American Chemical Society*, 64(4) :841–850, 1942.
- [55] A. Olander and H. Liander. The Phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point. *acta chemica scandinavica*, (4) :1437–1445, 1950.
- [56] S. Sourirajan and G. C. Kennedy. The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am J Sci*, 260(2) :115–141, January 1962.

- [57] K. Khaibullin and N. Borisov. Experimental investigation of the thermal properties of aqueous and vapor solutions of sodium and potassium chlorides at phase equilibrium. pages 518–523, 1966.
- [58] C. J. Parisod and E. Plattner. Vapor-liquid equilibria of the NaCl-H<sub>2</sub>O system in the temperature range 300-440 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 26 :16–20, 1981.
- [59] J. Bischoff, R. Rosenbauer, and K. S. Pitzer. The system NaCl-H<sub>2</sub>O : Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300°C to 500°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 :1437–1444, 1986.
- [60] J. F. Galobardes, G. A. Owelgreen, and L. B. Rogers. In Situ preconcentration for the determination of sodium ion in dry steam. *Analytical Chemistry*, 53(7) :1043–1047, 1981.
- [61] J. F. Galobardes, D. R. Van Hare, and L. B. Rogers. Solubility of sodium chloride in dry steam. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26(4) :363–366, 1981.
- [62] M. A. Styrikovich, K. Khaibullin, and D. G. Tschvirachvili. Solubility of salts in high pressure steam. *Akad. Nauk. SSSR Dokl.*, 100 :1123–1126, 1955.
- [63] O. I. Martynova and Y. F. Samoilov. Dissolution of sodium chloride in an atmosphere of water vapor of high parameters. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2(12) :236–243, 1957.
- [64] O. I. Martynova and Y. F. Samoilov. The formation of solutions of inorganic substances in water vapor. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 7(4) :372–375, 1962.
- [65] Y. V. Alekhin and A. G. Vakulenko. Thermodynamic parameters and solubility of NaCl in water vapor at 300-500°C up to 300 bar. *Geochemistry International*, 25(5) :97–110, 1988.
- [66] A. G. Vakulenko, Y. V. Alekhin, and M. V. Rasina. Solubility and thermodynamic properties of alkali chlorides in steam. In M. Pichal and O. Sifner, editors, *Properties of Water and Steam*, pages 395–401. New York edition, 1989.
- [67] J. M. H. G. W. Morey. The Solubility of Some Minerals in Superheated Steam at High Pressures. *Economic Geology*, 46(8) :821–835, 1951.
- [68] O. I. Martynova. Solubility of inorganic compounds in subcritical and supercritical water. In D. deG. Jones and R. W. Staehle, editors, *High Temperature and High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions*. Houston, TX edition, 1976.
- [69] F. J. Armellini and 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 :123–142, 1993.
- [70] I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, and G. F. Versteeg. Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(2) :117–127, December 2008.
- [71] P. Dell’Orco, H. Eaton, T. Reynolds, and S. Buelow. The solubility of 1-1 nitrate electrolytes in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 8 :217–227, 1995.
- [72] M. Khan and S. Rogak. Solubility of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and their mixture in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30(3) :359–373, August 2004.



- [73] I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, and G. F. Versteeg. Solubility of 1 :1 Alkali Nitrates and Chlorides in Near-Critical and Supercritical Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(12) :3215–3223, December 2009.
- [74] I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, and G. F. Versteeg. The solubilities of phosphate and sulfate salts in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 54(1) :1–8, July 2010.
- [75] I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, and G. F. Versteeg. The solubility of magnesium chloride and calcium chloride in near-critical and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53(1-3) :17–24, June 2010.
- [76] S. N. Rogak and P. Teshima. Deposition of sodium sulfate in a heated flow of supercritical water. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 45(2) :240, 1999.
- [77] H. Higashi, Y. Iwai, K. Matsumoto, Y. Kitani, F. Okazaki, Y. Shimoyama, and Y. Arai. Measurement and correlation for solubilities of alkali metal chlorides in water vapor at high temperature and pressure. *Fluid phase equilibria*, 228 :547–551, 2005.
- [78] W. T. Wofford and E. F. Gloyna. Solubility of potassium hydroxide and potassium phosphate in supercritical water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(4) :968–973, 1995.
- [79] G. Lemoine, H.-A. Turc, A. Leybros, J.-C. Ruiz, Y. S. de Gélécourt, and H. Muhr. Na 2 CO 3 and K 3 PO 4 solubility measurements at 30 MPa in near-critical and supercritical water using conductimetry and high pressure calorimetry. *The Journal of Supercritical Fluids*, August 2017.
- [80] L. Li and E. Gloyna. Separation of ionic species under supercritical water conditions. *Separation Science and Technology*, 34(6-7) :1463–1477, 1999.
- [81] 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*, 38 :587–592, 1964.
- [82] 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(3) :450–453, 1974.
- [83] M. I. Ravich and F. E. Borovaya. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, (9) :520–532, 1964.
- [84] M. S. Hodes, K. S. Smith, W. A. J. Hurst, W. J. Bowers, and P. Griffith. Measurement and modeling of deposition rate from a near supercritical aqueous sulfate solution. volume 12, pages 107–119, 1997.
- [85] M. M. DiPippo, K. Sako, and 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(2) :229–255, 1999.
- [86] D. Shvedov and P. R. Tremaine. The solubility of sodium sulfate and the reduction of aqueous sulfate by magnetite under near-critical conditions. *Journal of Solution Chemistry*, 29(10) :889–904, 2000.

- [87] W. S. Hurst, M. S. Hodes, W. J. Bowers Jr, V. E. Bean, J. E. Maslar, P. Griffith, and K. A. Smith. Optical flow cell and apparatus for solubility, salt deposition and Raman spectroscopic studies in aqueous solutions near the water critical point. *The Journal of Supercritical Fluids*, 22 :157–166, 2002.
- [88] A. Kruse, D. Forchheim, M. Gloede, F. Ottinger, and J. Zimmermann. Brines in supercritical biomass gasification : 1. Salt extraction by salts and the influence on glucose conversion. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53(1-3) :64–71, June 2010.
- [89] A. Kruse and N. Dahmen. Water – A magic solvent for biomass conversion. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96 :36–45, January 2015.
- [90] J. Reimer and F. Vogel. Influence of anions and cations on the phase behavior of ternary salt solutions studied by high pressure differential scanning calorimetry. *The Journal of Supercritical Fluids*, 109 :141–147, March 2016.
- [91] F. J. Millero, F. Huang, and A. L. Laferiere. Solubility of oxygen in the major sea salts as a function of concentration and temperature. *Marine Chemistry*, 78(4) :217–230, 2002.
- [92] F. J. Millero, F. Huang, and A. L. Laferiere. The solubility of oxygen in the major sea salts and their mixtures at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13) :2349–2359, 2002.
- [93] F. J. Millero and F. Huang. Solubility of Oxygen in Aqueous Solutions of KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and CaCl<sub>2</sub> as a Function of Concentration and Temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(4) :1050–1054, July 2003.
- [94] F. J. Millero, F. Huang, and T. B. Graham. Solubility of oxygen in some 1-1, 2-1, 1-2, and 2-2 electrolytes as a function of concentration at 25 C. *Journal of solution chemistry*, 32(6) :473–487, 2003.
- [95] M. Geng and Z. Duan. Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19) :5631–5640, October 2010.
- [96] D. G. Archer. Thermodynamic properties of the NaCl H<sub>2</sub>O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl.2H<sub>2</sub>O(cr), and phase equilibria. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(4) :793–829, 1992.
- [97] K. S. Pitzer, J. L. Bischoff, and R. J. Rosenbauer. Critical behavior of dilute NaCl in H<sub>2</sub>O. *Chemical Physics Letters*, 134(1) :60–63, 1986.
- [98] K. S. Pitzer. Fluids both ionic and non-ionic, over wide ranges of temperature and composition. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 21 :1–17, 1989.
- [99] A. Anderko and K. S. Pitzer. Equation of state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :1657–1680, 1992.
- [100] A. Anderko and K. S. Pitzer. Phase equilibria and volumetric properties of the systems KCl-H<sub>2</sub>O and NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O above 573 K : Equation of state representation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :4885–4897, 1993.

- [101] H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, and G. C. Flowers. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5kb. *American Journal of Science*, 281 :1249–1516, 1981.
- [102] E. L. Shock and H. C. Helgeson. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 :2009–2036, 1988.
- [103] J. C. Tanger IV and H. C. Helgeson. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Revised equation of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*, 288 :19–98, 1988.
- [104] E. L. Shock, H. C. Helgeson, and D. A. Sverjensky. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 :2157–2183, 1989.
- [105] E. L. Shock, E. H. Oelkers, J. W. Johnson, D. A. Sverjensky, and H. C. Helgeson. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000 C and 5 kbar. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88(6) :803–826, 1992.
- [106] K. Sue, T. Adschiri, and K. Arai. Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(13) :3298–3306, 2002.
- [107] P. C. Ho, D. A. Palmer, and R. E. Mesmer. Electrical conductivity measurements of aqueous sodium chloride solutions to 600 C and 300 MPa. *Journal of solution chemistry*, 23(9) :997–1018, 1994.
- [108] P. C. Ho and D. A. Palmer. Ion association of dilute aqueous potassium chloride and potassium hydroxide solutions to 600°C and 300 MPa determined by electrical conductance measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15) :3027–3040, 1997.
- [109] M. S. Gruszkiewicz and R. H. Wood. Conductance of dilute LiCl, NaCl, NaBr, and CsBr solutions in supercritical water using a flow conductance cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(33) :6549–6559, 1997.
- [110] P. C. Ho, H. Bianchi, D. A. Palmer, and R. H. Wood. Conductivity of dilute aqueous electrolyte solutions at high temperatures and pressures using a flow cell. *Journal of solution chemistry*, 29(3) :217–235, 2000.
- [111] D. A. Palmer, J. M. Simonson, and J. P. Jensen. Partitioning of electrolytes to steam and their solubilities in steam. Ch. 12. In *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures : Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, pages 409–440. Academic Press, 2004.

- [112] M. A. Styrikovich. Steam solutions. *Vestnik Akad. Nauk. SSSR (in Russian)*, 39 :70–77, 1969.
- [113] A. H. Harvey and J. C. Bellows. *Evaluation and Correlation of Steam Solubility Data for Salts and Minerals of Interest in the Power Industry*. National Institute of Standards and Technology (U.S.), 1997.
- [114] J. P. Jensen and K. Daucik. Solubility of sodium chloride in superheated steam. *Power-Plant Chem.*, 4(11) :653–659, 2002.
- [115] G. M. Anderson, S. Castet, J. Schott, and R. E. Mesmer. The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7) :1769–1779, 1991.
- [116] J. Chrastil. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(15) :3016–3021, July 1982.
- [117] F. Masoodiyeh, M. Mozdianfard, and J. Karimi-Sabet. Solubility estimation of inorganic salts in supercritical water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 78 :260–268, November 2014.
- [118] M. Škerget, Ž. Knez, and M. Knez-Hrnčič. Solubility of Solids in Sub- and Supercritical Fluids : A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4) :694–719, April 2011.
- [119] T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, D. Mateos, A. Kunegel, F. Cansell, and C. Aymonier. Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment : Application to SCWO processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 120 :18–31, February 2017.
- [120] X. Wang, I.-M. Chou, W. Hu, and R. C. Burruss. In situ observations of liquid–liquid phase separation in aqueous MgSO<sub>4</sub> solutions : Geological and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103 :1–10, February 2013.
- [121] P. C. Ho, D. A. Palmer, and R. H. Wood. Conductivity Measurements of Dilute Aqueous LiOH, NaOH, and KOH Solutions to High Temperatures and Pressures Using a Flow-Through Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(50) :12084–12089, December 2000.
- [122] G. H. Zimmerman, P. W. Scott, and W. Greynolds. A New Flow Instrument for Conductance Measurements at Elevated Temperatures and Pressures : Measurements on NaCl(aq) to 458 K and 1.4 MPa. *Journal of Solution Chemistry*, 36(6) :767–786, May 2007.
- [123] A. S. Quist and W. L. Marshall. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800. degree. and at pressures to 4000 bars. *The journal of physical chemistry*, 72(2) :684–703, 1968.
- [124] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, and R. Wachter. Calibration of conductance cells at various temperatures. *Journal of solution chemistry*, 9(3) :209–219, 1980.
- [125] P. Ho and D. A. Palmer. Electrical conductivity measurements of aqueous electrolyte solutions at high temperatures and high pressures. In *Physical Chemistry of Aqueous Systems : Meeting the Needs of Industry*, page 518. Begell House New York, 1995.

- [126] L. Henry, A. Schneller, J. Doerfler, W. M. Mueller, C. Aymonier, and S. Horn. Semi-continuous flow recycling method for carbon fibre reinforced thermoset polymers by near- and supercritical solvolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 133 :264–274, November 2016.
- [127] R. M. Fuoss and L. Onsager. CONDUCTANCE OF STRONG ELECTROLYTES AT FINITE DILUTIONS. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 41(5) :274–283, May 1955.
- [128] R. M. Fuoss. *Electrolytic Conductance*,. New York,, [english ed.]. edition, 1959.
- [129] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum. Conductance in electrolyte solutions using the mean spherical approximation. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(9) :3833–3840, 1992.
- [130] E. Pitts and B. E. Tabor. Concentration dependence of electrolyte conductance. Part 2.—Comparison of experimental data with the Fuoss-Onsager and Pitts treatments. *Transactions of the Faraday Society*, 66 :693–707, 1970.
- [131] E. Pitts, B. E. Tabor, and J. Daly. Concentration dependence of electrolyte conductance. Part 1.—Comparison of the Fuoss-Onsager and Pitts treatments. *Transactions of the Faraday Society*, 65 :849–862, 1969.
- [132] G. Whitehead. Electrical conductivity of dilute aqueous phosphate solutions and phosphoric acid at elevated temperatures and pressures. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 11(4) :136–140, 1961.
- [133] K. N. Marsh and R. H. Stokes. The conductance of dilute aqueous sodium hydroxide solutions from 15 to 75. *Australian Journal of Chemistry*, 17(7) :740–749, 1964.
- [134] R. Weast. *CRC Handbook of Chemistry, and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 70th edition edition, 1989.
- [135] M. H. Lean, J. Seo, and A. R. Volkel. Desalination using supercritical water and spiral separation, November 2009.
- [136] S. O. Odu, A. G. J. van der Ham, S. Metz, and S. R. A. Kersten. Design of a Process for Supercritical Water Desalination with Zero Liquid Discharge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(20) :5527–5535, May 2015.
- [137] J. L. Bischoff and K. S. Pitzer. Liquid-vapor relations for the system NaCl-H<sub>2</sub>O : Summary of the P-T-x surface from 300°C to 500°C. *American Journal of Science*, 289 :217–248, 1989.
- [138] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, and R. E. Mesmer. Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> ion pair association in supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 103(21) :9379, 1995.
- [139] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy. Ion-Ion interactions. Chapter 3. In *Modern Electrochemistry - Ionics*, volume 1. 1998.
- [140] R. M. Fuoss. Paired ions : Dipolar pairs as subset of diffusion pairs. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 75(1) :16–20, January 1978.

- [141] A. A. Chialvo, M. S. Gruszkiewicz, and D. R. Cole. Ion-Pair Association in Supercritical Aqueous Environments : Successful Interplay among Conductance Experiments, Theory, and Molecular Simulations <sup>†</sup>. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(5) :1828–1836, May 2010.
- [142] J. L. Fulton, Y. Chen, S. M. Heald, and M. Balasubramanian. Hydration and contact ion pairing of Ca[<sup>sup</sup> 2+] with Cl[<sup>sup</sup> -] in supercritical aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*, 125(9) :094507, 2006.
- [143] D. Broadbent, G. G. Lewis, and E. A. Wetton. Phase equilibria in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5) :464–468, 1977.
- [144] S. Villain, E. Nigrelli, and G. Nihoul. Ionic conductivity of pure sodium pyrophosphate Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics*, 116(1) :73–83, 1999.
- [145] H. Ebert and F. Pichon. *Chimie Technique*. Formulaire de poche. Auckland ; bogota ; paris : Mcgraw-hill edition, 1985.
- [146] F. Lantelme and H. Groult, editors. *Molten Salts Chemistry : From Lab to Applications*. Elsevier, Amsterdam, 1. ed edition, 2013.
- [147] A. Ding, Y. Wang, S. Ma, S. Zheng, and F. Guo. Phase Diagram for the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaOH–H<sub>2</sub>O System and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solubility in Sodium Aluminate Solution with Caustic Ratios of 12 and 15 at 80 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(4) :964–968, April 2013.
- [148] P. Beslin. *Conversion Hydrothermale Des Déchets : Étude de La Réactivité Chimique de Composés Modèles et Application à La Destruction Des Boues et d’effluents Industriels*. Bordeaux 1, January 1997.
- [149] S. Wang. Properties of supercritical water oxygen mixtures. Master thesis, University of British Columbia, 2001.
- [150] F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonette, and R. H. Petrucci. *General Chemistry : Principles and Modern Applications*. Pearson Learning Solutions, Boston, MA, 2011.
- [151] G. J. Janz and R. P. T. Tomkins. Molten salts : Volume 5, part 2. Additional single and multi-component salt systems. Electrical conductance, density, viscosity and surface tension data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12(3) :591, 1983.
- [152] M. I. Ravich and F. E. Borovaya. Solubility of sodium carbonate and orthophosphate in aqueous solutions of sodium hydroxide at elevated temperatures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 13(12), 1968.
- [153] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz, and R. P. T. Tomkins. Molten salts : Volume 1, electrical conductance, density, and viscosity Data. *National Standard Reference Data Series - National Bureau of Standards*, 15, 1968.
- [154] G. J. Janz and C. G. M. Dijkhuis. Molten salts volume 2. Section 1. Electrochemistry of molten salts : Gibbs free energies and excess free energies from equilibrium-type cells. *National Standard Reference Data Series - National Bureau of Standards*, 28, 1969.

- [155] G. J. Janz, U. Krebs, H. F. Siegenthaler, and R. P. T. Tomkins. Molten Salts : Volume 3 Nitrates, Nitrites, and Mixtures : Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(3) :581, 1972.
- [156] G. J. Janz, G. L. Gardner, U. Krebs, and R. P. T. Tomkins. Molten Salts : Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3(1) :1, 1974.
- [157] G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, C. B. Allen, J. R. Downey, G. L. Garner, U. Krebs, and S. K. Singer. Molten salts : Volume 4, part 2, chlorides and mixtures—electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 4(4) :871, 1975.
- [158] G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, C. B. Allen, J. R. Downey, and S. K. Singer. Molten Salts : Volume 4, Part 3, Bromides and Mixtures ; Iodides and mixtures—Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(2) :409, 1977.
- [159] G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, and C. B. Allen. Molten salts : Volume 4 part 4. Mixed Halide Melts. Electrical conductance, density, viscosity and surface tension data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(1) :125, 1979.
- [160] G. J. Janz. Molten salt data reference standards for density, surface tension, viscosity and electrical conductance : KNO<sub>3</sub> and NaCl. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4) :791, 1980.
- [161] G. J. Janz and R. P. T. Tomkins. Molten salts : Volume 5 part 1. Additional single and multi-component salt systems. Electrical conductance, density, viscosity and surface tension data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4) :831, 1980.
- [162] D. G. Lovering. *Molten Salt Technology*. Springer, November 2014.
- [163] V. Nunes, C. Queirós, M. Lourenço, F. Santos, and C. Nieto de Castro. Molten salts as engineering fluids – A review. *Applied Energy*, 183 :603–611, December 2016.
- [164] Z. Yao, J. Li, and X. Zhao. Molten salt oxidation : A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere*, 84(9) :1167–1174, August 2011.
- [165] B. Prabowo, B. Veriansyah, and J.-D. Kim. Hydrothermal decomposition of pentachlorophenol in subcritical and supercritical water with sodium hydroxide addition. *J Environ Sci (China)*, 19(6) :663–666, 2007.
- [166] Z. Fang and C. C. Xu. *Near-Critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries*. Springer, July 2014.
- [167] J. W. Mullin. *Crystallization*. Butterworth Heinemann, 4th edition, 2001.
- [168] F. PUEL, S. VEESLER, and D. MANGIN. Cristallisation : Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J2710), 2005.
- [169] A. Mersmann. *Crystallization Technology Handbook*. Marcel Dekker, 2nd edition, 2001.

- [170] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverón, Y. Garrabos, and F. Cansell. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38(2) :242–251, September 2006.
- [171] B. Giroire, S. Marre, A. Garcia, T. Cardinal, and C. Aymonier. Continuous supercritical route for quantum-confined GaN nanoparticles. *React. Chem. Eng.*, 1(2) :151–155, 2016.
- [172] G. Philippot, E. D. Boejesen, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, and B. B. Iversen. Insights into  $\text{BaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) Synthesis under Supercritical Fluid Conditions. *Chemistry of Materials*, 28(10) :3391–3400, May 2016.
- [173] G. Philippot, K. M. Jensen, M. Christensen, C. Elissalde, M. Maglione, B. B. Iversen, and C. Aymonier. Coupling in situ synchrotron radiation with ex situ spectroscopy characterizations to study the formation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  nanoparticles in supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 87 :111–117, March 2014.
- [174] J. Becker, M. Bremholm, C. Tyrsted, B. Pauw, K. M. Ø. Jensen, J. Eltzholt, M. Christensen, and B. B. Iversen. Experimental setup for *in situ* X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near- and supercritical fluids. *Journal of Applied Crystallography*, 43(4) :729–736, August 2010.
- [175] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann. Two-dimensional detector software : From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-6) :235–248, January 1996.
- [176] W. Eysel, H. H. Höfer, K. L. Keester, and T. Hahn. Crystal chemistry and structure of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (I) and its solid solutions. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 41(1) :5–11, 1985.
- [177] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. Accuracy of an automatic diffractometer. Measurement of the sodium chloride structure factors. *Acta Crystallographica*, 18(5) :926–932, 1965.
- [178] B. N. Mehrotra. The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ III. *Zeitschrift für Kristallographie*, 155 :159–163, 1981.
- [179] H. M. Hulburt and S. Katz. Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19(8) :555–574, 1964.
- [180] A. D. Randolph and M. A. Larson. Theory of particulate processes. In *Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, Academic Press. 1971.
- [181] D. L. Marchisio, R. O. Fox, A. A. Barresi, and G. Baldi. A CFD approach to study the local importance of aggregation in precipitation. Bologna, Italy, September 2000.
- [182] R. McGraw. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. *Aerosol Science and Technology*, 27(2) :255–265, January 1997.
- [183] D. L. Marchisio, A. A. Barresi, and R. O. Fox. Simulation of turbulent precipitation in a semi-batch Taylor-Couette reactor using CFD. *AIChE Journal*, 47(3) :664–676, 2001.
- [184] J. Cheng, C. Yang, Z.-S. Mao, and C. Zhao. CFD Modeling of Nucleation, Growth, Aggregation, and Breakage in Continuous Precipitation of Barium Sulfate in a Stirred Tank. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15) :6992–7003, August 2009.



- [185] T. Adschiri, S. Takami, M. Umetsu, and T. Tsukada. Hydrothermal synthesis at supercritical conditions : Experiments and simulation. In *Sixth International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, France*, volume 28, page 30, 2003.
- [186] D. L. Marchisio and R. O. Fox. *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*. Cambridge University Press, March 2013.
- [187] D. L. Marchisio, J. T. Pikturna, R. O. Fox, R. D. Vigil, and A. A. Barresi. Quadrature method of moments for population-balance equations. *AIChE Journal*, 49(5) :1266–1276, 2003.
- [188] L. Claudotte. *Prédiction de La Taille et de La Composition Des Inclusions Dans Une Poche d’acier Liquide - Étude Numérique*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 2010.
- [189] S. E. Pratsinis. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2) :416–427, 1988.
- [190] A. Erriguible, F. Marias, F. Cansell, and C. Aymonier. Monodisperse model to predict the growth of inorganic nanostructured particles in supercritical fluids through a coalescence and aggregation mechanism. *The Journal of Supercritical Fluids*, 48(1) :79–84, February 2009.
- [191] A. Erriguible, T. Fadli, and P. Subra-Paternault. A complete 3D simulation of a crystallization process induced by supercritical CO<sub>2</sub> to predict particle size. *Computers & Chemical Engineering*, 52 :1–9, May 2013.
- [192] P. Bennema and O. Söhnel. Interfacial surface tension for crystallization and precipitation from aqueous solutions. *Journal of crystal growth*, 102(3) :547–556, 1990.
- [193] C. R. Wilke and P. Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2) :264–270, 1955.
- [194] M. Von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Z. Phys. Chem*, 92 :129–168, 1917.
- [195] M. Elimelech, editor. *Particle Deposition and Aggregation : Measurement, Modelling and Simulation*. Colloid and surface engineering series. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [196] D. L. Marchisio, R. Vigil, and R. O. Fox. Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258(2) :322–334, February 2003.
- [197] v. N. Fuchs. Über die stabilität und aufladung der aerosole. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 89(11) :736–743, 1934.
- [198] H. Reerink and J. T. G. Overbeek. The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discussions of the Faraday Society*, 18 :74–84, 1954.
- [199] S. Amiroudine, J.-P. Caltagirone, and A. Erriguible. A Lagrangian–Eulerian compressible model for the trans-critical path of near-critical fluids. *International Journal of Multiphase Flow*, 59 :15–23, February 2014.

- [200] S. Vincent and J.-P. Caltagirone. Efficient solving method for unsteady incompressible interfacial flow problems. *International Journal for numerical methods in fluids*, 30(6) :795–811, 1999.
- [201] A. Leybros, R. Piolet, M. Ariane, H. Muhr, F. Bernard, and F. Demoisson. CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, 70 :17–26, October 2012.
- [202] F. Masoodiyeh, M. Mozdianfard, and J. Karimi-Sabet. Modeling zirconia nanoparticles prepared by supercritical water hydrothermal synthesis using population balance equation. *Powder Technology*, 317 :264–274, July 2017.
- [203] J. Gimbut, Z. K. Nagy, and C. D. Rielly. Simultaneous Quadrature Method of Moments for the Solution of Population Balance Equations, Using a Differential Algebraic Equation Framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(16) :7798–7812, August 2009.
- [204] B. Wan and T. A. Ring. Verification of SMOM and QMOM population balance modeling in CFD code using analytical solutions for batch particulate processes. *China Particuology*, 4(5) :243–249, 2006.



---

## Annexe A

# Paramètres des relations de solubilité de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{NaCl}$

---

### $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Cette annexe présente les valeurs des différents paramètres utilisés dans la relation de la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ . La relation semi-empirique de solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été déterminée selon deux intervalles de température, avec, pour  $T < 325$  °C :

$$\ln ([\text{Na}_2\text{SO}_4]_{sat}) = a_1 + (b_1 + c_1 \cdot \rho_w) \cdot \ln(\rho_w) + \frac{d_1}{T}$$

Pour  $T \geq 325$  °C :

$$\ln ([\text{Na}_2\text{SO}_4]_{sat}) = a_2 + b_2 \cdot \rho_w^{3/2} + \frac{c_2}{T} + \frac{d_2}{T^2}$$

Les valeurs des paramètres déterminés sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau A.1 : Valeurs des paramètres du modèle de solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Pour $T < 325$ °C	Pour $T \geq 325$ °C
$a_1 = -227,0217$	$a_2 = 2,0891$
$b_1 = 40,6870$	$b_2 = 5,9680 \cdot 10^{-4}$
$c_1 = -0,0061$	$c_2 = -1207,1$
$d_1 = 60,9356$	$d_2 = 4,0079 \cdot 10^4$

### $\text{NaCl}$

La relation de solubilité de  $\text{NaCl}$  a été déterminée d'après les données disponibles de la littérature, selon l'expression suivante :

$$\ln ([\text{NaCl}]_{sat}) = a + b(1 + c \cdot \rho_w) \cdot \ln(\rho_w) + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2}$$

Ci-dessous les valeurs des paramètres de la relation de solubilité de  $\text{NaCl}$  déterminée à partir des données de la littérature.

---

Tableau A.2 : Valeurs des paramètres du modèle de solubilité de NaCl.

<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
<i>a</i>	-34,1302
<i>b</i>	5,8506
<i>c</i>	-1,1965
<i>d</i>	5,8488
<i>e</i>	1,3455

---

## Annexe B

# Cas tests de validation de la méthode QMOM

---

### *Cas tests de validation de la QMOM*

Cinq cas tests sont proposés afin de valider la résolution de l'équilibre de bilan de population par la méthode QMOM :

- croissance par diffusion
- croissance en loi puissance
- nucléation et croissance
- aggrégation constante
- brisure

### *Cas de croissance par diffusion*

Le premier cas test correspond au cas d'une population initiale de particules connue, qui est laissée à évoluer avec un facteur de croissance par diffusion, dépendant de la taille de particules [203]. La distribution initiale  $N_0$  est définie comme :

$$N(L) = 3L^2 \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{L^3}{v_0}\right) \quad (\text{B.1})$$

avec  $N_0=1$ ,  $v_0=1$ , et le taux de croissance  $G$  des particules est défini comme  $G = \frac{G_0}{L}$ , avec  $G_0=0.01 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . La valeur initiale des moments peut ainsi être déterminée en intégrant la distribution selon l'équation 4.2, et permettre la résolution du système d'équations :

$$\frac{dm_j}{dt} = j \sum_{i=1}^{N=3} G(L_i(t)) \cdot L_i^{j-1}(t) w_i(t) \quad j = 0, \dots, 5 \quad (\text{B.2})$$

La résolution se fait à l'aide de l'algorithme de produit différentiel et de la fonction de résolution du logiciel Matlab *ode15s*, pour un temps total de 100s et un pas de temps de 1s. Dans ce cas particulier, une solution analytique du problème existe, afin de pouvoir comparer la méthode de résolution numérique QMOM et la solution exacte du problème. L'expression des moments

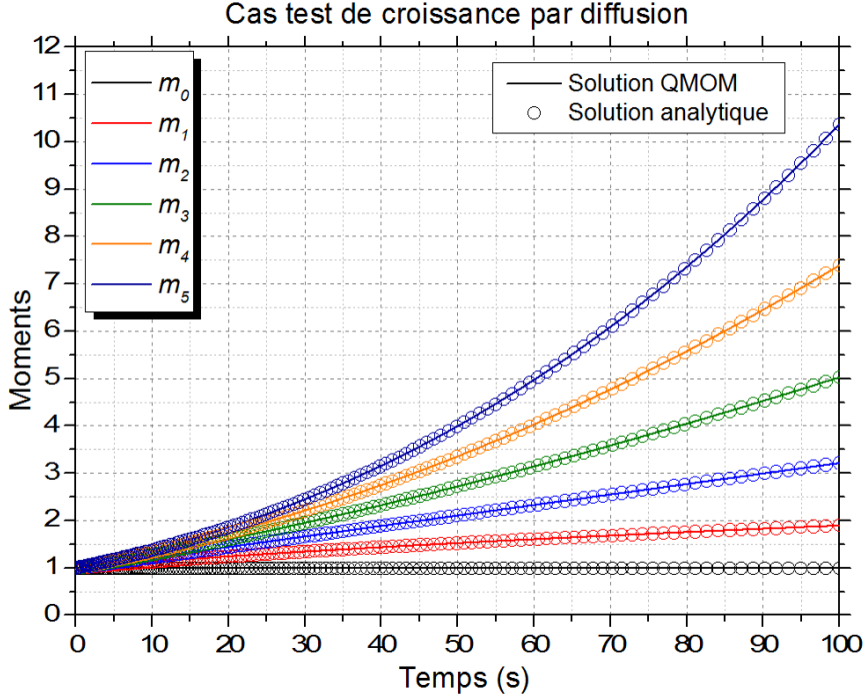


FIGURE B.1 : Comparaison entre solution analytique et résolution QMOM pour le cas test de croissance par diffusion.

exacte est la suivante :

$$m_j = \int_0^\infty \frac{3N_0}{v_0} L \sqrt{L - G_0 t} \exp\left(-\frac{(L^2 - 2G_0 t)^{3/2}}{v_0}\right) L^j dL \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{cases} m_0 = N_0 \\ m_2 = 2G_0 m_0 + m_2(t=0) \\ m_4 = 4G_0^2 m_0 t^2 + 4G_0 m_2(t=0)t + m_4(t=0) \end{cases}$$

Seuls les moments pairs ( $m_0$ ,  $m_2$  et  $m_4$ ) possèdent une solution exacte à l'expression analytique B.3, les autres moments doivent être approximés par une résolution numérique de l'intégrale. On retrouve un très bon accord entre les deux méthodes (c.f. Figure B.1).

### *Cas de croissance en loi puissance*

Le second cas test correspond au second cas simple de croissance de particules, selon une loi de puissance de la taille de particules [203]. La distribution normale initiale  $N_0$  est définie par :

$$N_0 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{L - \bar{L}}{\sigma}\right)^2\right) \quad (\text{B.4})$$

avec  $\sigma=0,05$  et  $\bar{L} = 0,5$ . La distribution initiale des moments peut ainsi être déterminée par intégration selon  $L^j$  de la distribution  $N_0$ . Le taux de croissance  $G$  est alors défini selon

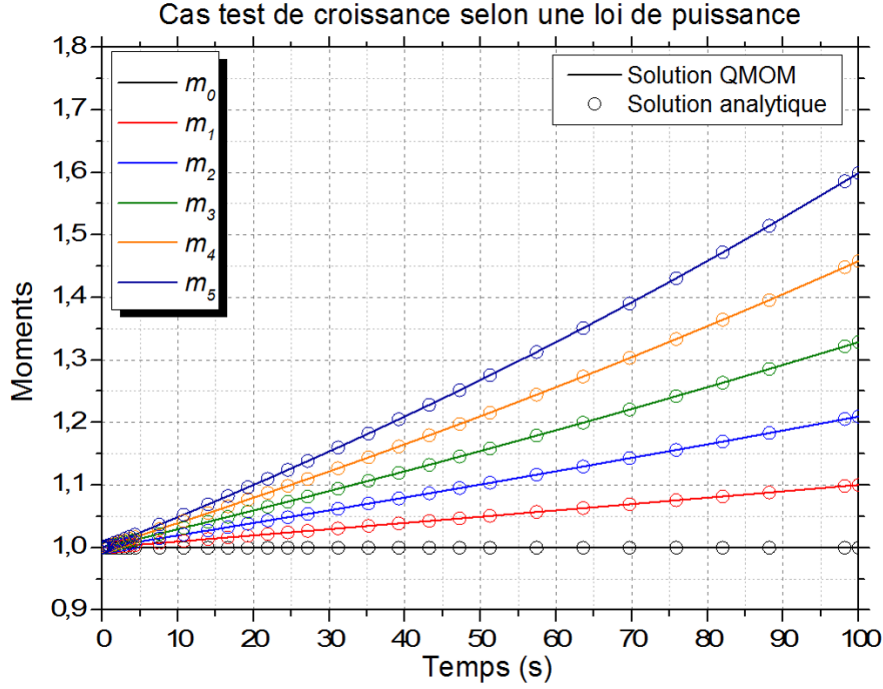


FIGURE B.2 : Comparaison entre solution analytique et résolution QMOM pour le cas test de croissance selon une loi puissance.

l'expression :  $G_j = b\sqrt{L_j}$  avec le paramètre  $b$  défini comme :

$$b = \frac{\sqrt{0,8} - \sqrt{0,3}}{\sqrt{1000}} \quad (\text{B.5})$$

chaque moment  $m_j$  est alors calculé selon la même formule que l'équation B.2 précédente, à l'aide de l'algorithme du produit différentiel pour la détermination des poids et abscisses. A titre de comparaison, la solution analytique est obtenue par résolution de l'intégrale de la distribution selon chaque moment  $j$  tel que :

$$m_j^{analytique} = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{bt}{2\sqrt{L}}\right) \exp\left(-\frac{\left(\left(\sqrt{L} - \frac{1}{2}bt\right)^2 - \bar{L}\right)^2}{2\sigma^2}\right) L^j dL \quad (\text{B.6})$$

Un très bon accord est obtenu entre les 2 solutions (c.f. Figure B.2).

### *Cas de nucléation et croissance*

Le troisième cas test inclue à la fois la nucléation et la croissance. Cette dernière est considérée constante avec  $G=0,01$  [203]. La distribution initiale est reprise identique à celle du premier cas test (c.f. équation B.1) afin de déterminer les moments initiaux. Le taux de nucléation  $B_0$  est quant à lui pris égal à 0,1. On a alors chacun des moments  $m_j$  défini comme :

$$\frac{dm_j}{dt} = 0^j B_0 + jG \sum_{i=1}^N L_i^{j-1} w_i \quad N = 3 \text{ et } j = 0, \dots, 5 \quad (\text{B.7})$$



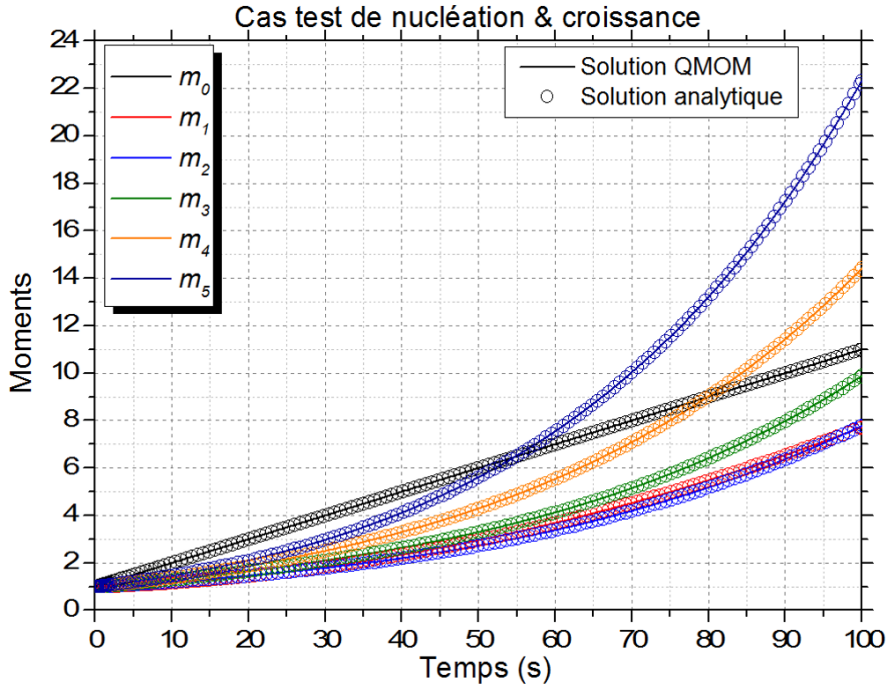


FIGURE B.3 : Comparaison entre solution analytique et résolution QMOM pour le cas test de nucléation & croissance

Chacune des solutions analytiques des moments est exprimée par :

$$\begin{cases} m_0 = B_0 t + 1 \\ m_1 = \frac{1}{2} G B_0 t^2 + G t + m_1(t_0) \\ m_2 = \frac{1}{3} G^2 B_0 t^3 + (G t)^2 + 2 G t m_1(t_0) + m_2(t_0) \\ m_3 = \frac{1}{4} G^3 B_0 t^4 + (G t)^3 + 3 (G t)^2 m_1(t_0) + 3 G t m_2(t_0) + m_3(t_0) \\ m_4 = \frac{1}{5} G^4 B_0 t^5 + (G t)^4 + 4 (G t)^3 m_1(t_0) + 6 (G t)^2 m_2(t_0) + 4 G t m_3(t_0) + m_4(t_0) \\ m_5 = \frac{1}{6} G^5 B_0 t^6 + (G t)^5 + 5 (G t)^4 m_1(t_0) + 10 (G t)^3 m_2(t_0) + 10 (G t)^2 m_3(t_0) + 5 G t m_4(t_0) + m_5(t_0) \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

On observe alors un très bon accord entre les deux solutions (c.f. Figure B.3).

### *Cas d'agrégation constante*

Un des seuls cas d'agrégation possédant une solution analytique permettant la comparaison avec la méthode de résolution des moments, est le cas d'une agrégation constante à partir d'une distribution initiale de tailles de particules [204, 203]. La distribution initiale est prise identique du cas test 1 (c.f. équation B.1). Aucune brisure, nucléation ou croissance n'est considérée, et le coefficient d'agrégation  $\beta$  est pris égal à 1. Les moments sont obtenus après résolution, selon la méthode QMOM, dans l'équation suivante :

$$\frac{dm_j}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{k=1}^N w_k (L_i^3 + L_k^3)^{j/3} - \sum_{i=1}^N L_i^j w_i \sum_{k=1}^N w_k \quad (\text{B.9})$$

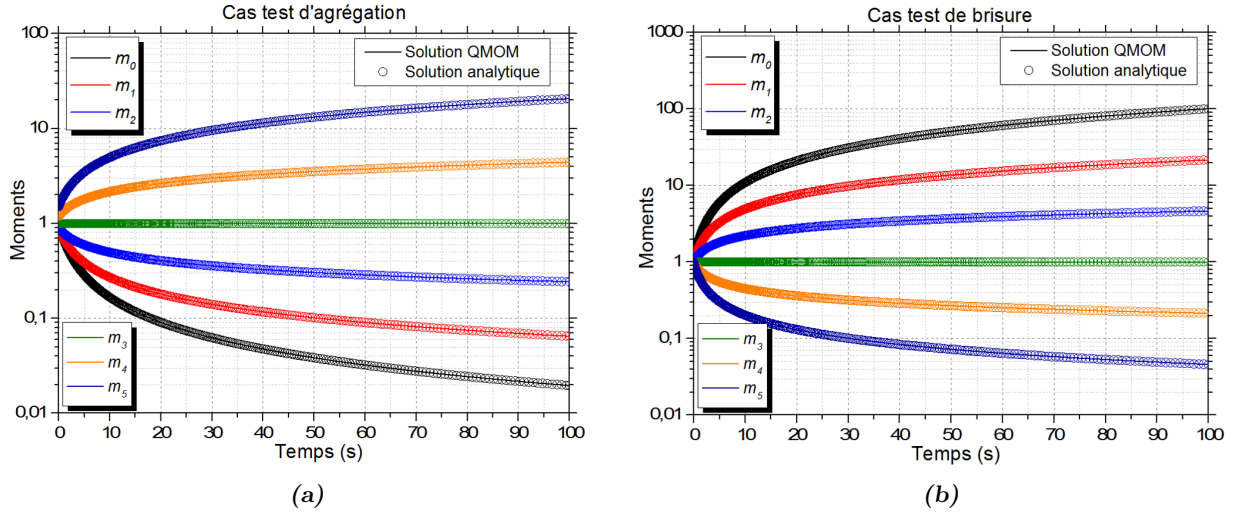


FIGURE B.4 : (a) Comparaison entre solution analytique et résolution QMOM pour le cas test d'agrégation constante. (b) Comparaison entre solution analytique et résolution QMOM pour le cas test de brisure.

La solution analytique des moments s'obtient d'après la valeur initiale de chaque moment, selon l'expression :

$$m_j^{analytique} = m_j(t_0) \left( \frac{2}{2+t} \right)^{1-\frac{j}{3}} \quad (\text{B.10})$$

On observe une très bonne adéquation entre les deux solutions (c.f. Figure B.4 (a)).

### *Cas de brisure*

Le dernier cas considéré consiste en un cas de brisure seule, à partir d'une distribution initiale de particules [203]. La distribution considérée est identique à celle utilisée pour le premier cas test (c.f. équation B.1). La brisure considérée est une loi cubique de la taille de particule tel que  $a(L) = L^3$ , avec fragmentation symétrique des particules. Les moments  $m_j$  sont donc obtenus après résolution, selon la méthode QMOM, de l'expression suivante :

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_{i=1}^N a_i L_i^j \frac{6}{j+3} w_i - \sum_{i=1}^N a_i L_i^j w_i \quad (\text{B.11})$$

La solution analytique est obtenue en calculant l'intégrale suivante :

$$m_j^{analytique} = \int_0^\infty 3L^2(L+t)^2 \exp(-L^3(L+t)) L^j dL \quad (\text{B.12})$$

On obtient alors une très bonne adéquation des résultats des deux méthodes de résolution (c.f. Figure B.4 (b)).



**Titre :** Etude des phénomènes de précipitation en eau supercritique : application au traitement des déchets industriels

**Résumé :** Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration étroite entre la société Innoveox (<http://www.innoveox.com>) et le groupe Fluides Supercritiques de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). La société Innoveox a mis en œuvre une technologie révolutionnaire non polluante qui détruit des déchets qu'ils soient dangereux ou non, urbains, industriels ou même militaires, avec une efficacité de 99.99%. Cette technologie s'appelle l'oxydation hydrothermale supercritique. Cette technologie est étudiée à l'ICMCB depuis le début des années 1990 au sein du groupe Fluides Supercritiques. Ce travail de recherche a pour objet l'étude des phénomènes de précipitation des sels en eau supercritique. La motivation de ce projet repose sur la compréhension des processus mis en jeu lors de la précipitation afin d'améliorer le fonctionnement du procédé industriel. Ce projet de thèse repose sur 3 principaux objectifs. Le premier concerne la détermination expérimentale de la solubilité des sels en conditions supercritiques, via la mise en place d'un système de mesure en continu. Le second objectif porte sur la détermination expérimentale des tailles de particules de sel, aussi bien au niveau de la formation de la cristallite que de l'agrégat. Pour ce faire, des analyses in situ sont notamment réalisées. Enfin, le dernier objectif est la réalisation d'une simulation numérique de la précipitation des sels en conditions supercritiques, utilisant les résultats expérimentaux des deux précédents objectifs. Les résultats de cette modélisation sont en accord avec les résultats expérimentaux et apportent également de nouveaux éléments de compréhension du mécanisme de précipitation.

**Mots clés :** Eau supercritique, précipitation, OHSC, traitement des déchets, solubilité, modélisation numérique, sels inorganiques

---

**Title :** Study of the precipitation phenomenon in supercritical water : application to the industrial waste

**Abstract :** This thesis is part of a close collaboration between the Innoveox Company (<http://www.innoveox.com>) and the Supercritical Fluids group in the Institute of Chemistry and Condensed Matter of Bordeaux (ICMCB). The Innoveox Company has developed a revolutionary nonpolluting technology, degrading toxic and dangerous waste from industrial, urban or military use, with a 99.99% efficiency. This technology is called Supercritical Water Oxidation and is studied at the ICMCB since the beginning of the 90's in the Supercritical Fluids Group. The present research work objective is the study of the salt precipitation phenomenon in supercritical water, with the aim of understanding the processes and mechanisms involved during precipitation, to then improve the industrial process. The project is built on 3 main objectives. The first one is dedicated to the experimental determination of solubility data of salts, in supercritical conditions, with the development of a continuous experimental set-up. The second objective is related to the experimental determination of particle sizes, from crystallite to aggregates formation, using in situ analyses. Last objective concerns the numerical modeling of salt precipitation in supercritical water conditions, using previous experimental data obtained. The results of the modeling are in agreement with the experimental ones, and bring new understanding elements for the precipitation mechanism.

**Keywords :** Supercritical water, precipitation, SCWO, solubility, numerical modeling, inorganic salts

---

## Unité de Recherche



Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
UPR9048 - 87, Av du Docteur Albert Schweitzer - 33608 PESSAC