



HAL
open science

Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO₂ supercritique : mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite

Olivier Regnault

► **To cite this version:**

Olivier Regnault. Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO₂ supercritique : mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite. Planète et Univers [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1536 . pastel-00004063

HAL Id: pastel-00004063

<https://pastel.hal.science/pastel-00004063>

Submitted on 24 Jul 2008

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.

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Le stockage géologique de CO ₂	5
1.2	Comprendre la réactivité du CO ₂	5
1.3	Expériences préliminaires	6
1.4	Objectifs de l'étude	14
2	Approche expérimentale	15
2.1	Introduction	16
2.2	Principe de l'expérience	17
2.3	Conditions expérimentales	20
2.4	Présentation du dispositif expérimental	25
2.5	Présentation du protocole expérimental	29
2.6	Observation de la fraction solide au MEB	32
2.7	Mesure de la surface spécifique par BET	33
2.8	Analyse du fluide réactionnel	34
2.9	Analyses quantitatives DRX	38
3	Modélisation thermodynamique	51
3.1	Diagrammes de phases	52
3.2	Calcul de l'équilibre	56
3.3	Choix d'une équation d'état	62
3.4	Validation du modèle	69
3.5	Application	77
4	Résultats expérimentaux	83
4.1	Présentation des mesures	84
4.2	État de phase de l'eau : un paramètre clef	94
4.3	Cinétiques de carbonatation	108
4.4	Conclusions	111
5	Modélisation	113
5.1	Équilibre chimique	113
5.2	Cinétique chimique	120

5.3	Modélisation des expériences	125
6	Conclusions générales	131
6.1	Réactivité de la portlandite	131
6.2	Perspectives	132
	Bibliographie	135
A	Liste des expériences de carbonatation	143
B	Détail des analyses DRX de la fraction solide	145
B.1	Synthèse des taux de carbonatation	145
B.2	Reproductibilité des expériences P ₁ , P ₂ et P ₃	147
B.3	Modélisation Rietveld des diagrammes DRX des étalons.	148

Table des figures

1.1	Vues de la cellule de réaction	7
1.2	Réactivité de l'anorthite en présence d'un mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	9
1.3	Réactivité de l'anorthite en présence de CO_2 anhydre	10
1.4	Diagrammes DRX du phlogopite avant et après l'expérience S_2	11
1.5	Photographies MEB du phlogopite au contact de CO_2 initialement anhydre	12
1.6	Diagrammes DRX de la portlandite avant et après l'expérience S_2	13
1.7	Photographie MEB de la portlandite	13
2.1	Diagramme de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 200°C	21
2.2	Évolution de la teneur en eau au cours des expériences P_1 , P_2 et P_3	22
2.3	Diagrammes de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 80 et 120°C	23
2.4	Schéma de la ligne expérimentale	25
2.5	Vue des cellules de réaction	26
2.6	Vues de l'échantillonneur ROLSI	27
2.7	Vue générale de la ligne d'injection	28
2.8	Photographies MEB de la portlandite avant réaction	29
2.9	Suivi de la pression et de la température au cours d'un run.	31
2.10	Carbonatation de portlandite en conditions atmosphériques	31
2.11	Isotherme d'adsorption BET	33
2.12	Spectre de chromatographie en phase gazeuse.	35
2.13	Courbes d'étalonnage du CPG pour les composés CO_2 et H_2O	37
2.14	Diagramme DRX du mélange portlandite-calcite	39
2.15	Courbes d'étalonnage du diffractomètre de rayons X	42
2.16	Évolution des pics principaux de la calcite et de la portlandite	43
2.17	Résultat de l'ajustement Rietveld	46
2.18	Écart de l'analyse Rietveld à la composition théorique des étalons	47
2.19	Répétabilité des mesures DRX	49

3.1	Diagramme de phases P-T du corps pur CO ₂ .	53
3.2	Diagramme de phases P- ν du corps pur CO ₂	54
3.3	Diagramme de phases PT du binaire CO ₂ -H ₂ O	55
3.4	Diagramme de phases P-x du binaire CO ₂ -H ₂ O	55
3.5	Algorithme de calcul du flash isotherme	61
3.6	Isothermes de Van der Waals pour le corps pur CO ₂ .	63
3.7	Fonction alpha	65
3.8	Représentation de l'équation de Peng-Robinson	67
3.9	Ajustement du modèle pour 75 et 200°C	71
3.10	Mesures et prédictions des fractions molaires en phase liquide	73
3.11	Mesures et prédictions de la densité molaire du mélange CO ₂ -H ₂ O	76
3.12	Test de carbonatation en cellule fermée : variation de la pression	79
3.13	Algorithme de calcul du bilan de matière	82
4.1	Diagramme DRX de la fraction solide de expérience P ₁	84
4.2	Évolution du taux de carbonatation de la fraction solide	85
4.3	Enregistrement de l'avancée du piston	86
4.4	Soustraction de la phase de chargement	87
4.5	Conversion du déplacement en flux de CO ₂	88
4.6	Avancement de la consommation de CO ₂	89
4.7	Exemple de courbe de déplacement rejetée.	90
4.8	Évolution de la teneur en eau	91
4.9	Simulation des courbes d'avancement	92
4.10	Calcul du flux compensatoire de CO ₂	93
4.11	Calcul de la production d'eau	94
4.12	Courbe d'avancement de la carbonatation; expérience P ₁	96
4.13	Photographies MEB de la fraction solide; expérience P ₁	97
4.14	Courbe d'avancement de la carbonatation; expérience P ₂	98
4.15	Photographies MEB de la fraction solide; expérience P ₂	99
4.16	Évolution de la mi-hauteur du pic principal de la calcite	99
4.17	Courbe d'avancement de la carbonatation; expérience P ₃	100
4.18	Photographies MEB de la fraction solide; expérience P ₃	101
4.19	Photographies MEB de la fraction solide; l'expérience P ₃ (suite)	102
4.20	Comparaison des courbes d'avancement DRX/piston; expérience P ₃	103

4.21	Évolution de la constante diélectrique du fluide réactionnel	106
5.1	Influence de la loi de surface sur l'avancement de la réaction	123
5.2	Variation de la surface en fonction de l'avancement de la réaction	124
5.3	Modélisation de l'expérience P ₁ à 200°C.	126
5.4	Modélisation de l'expérience P ₂ à 200°C	127
5.5	Modélisation de l'expérience P ₃ à 200°C	129
B.1	Avancement de la carbonatation à 80, 120 et 200°C; expérience P ₁	145
B.2	Avancement de la carbonatation à 120 et 200°C; expérience P ₂	146
B.3	Avancement de la carbonatation à 80, 120 et 200°C; expérience P ₃	146

Liste des tableaux

2.1	Conditions expérimentales d'un choix d'études de carbonatation de la portlandite	16
2.2	Conditions de pression et de température moyennes des aquifères profonds	20
2.3	Conditions expérimentales et réactifs initiaux	24
2.4	Paramètres d'utilisation des MEB au cours de notre étude.	32
2.5	Paramètres d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse.	36
2.6	Paramètres d'utilisation du diffractomètre de rayons X.	40
2.7	Composition des étalons	41
2.8	Dispersion des mesures de la fraction molaire de calcite	44
2.9	Fraction molaire en calcite obtenue par analyse Rietveld des diagrammes DRX des étalons.	47
3.1	Coordonnées critiques et facteur acentrique de Pitzer du CO ₂ et de l'eau .	66
3.2	Données expérimentales d'équilibres du binaire CO ₂ -H ₂ O	70
3.3	Valeurs des k_{ij} à 80, 120 et 200°C	70
3.4	Mesures expérimentales et prédiction de la fraction molaire en phase vapeur du mélange CO ₂ -H ₂ O	72
3.5	Mesures expérimentales et prédictions de la fraction molaire liquide du mélange CO ₂ -H ₂ O	74
3.6	Erreur relative introduite dans le bilan du CO ₂	75
3.7	Données expérimentales de la densité molaire du binaire CO ₂ -H ₂ O	75
3.8	Propriétés volumétriques de la portlandite et de la calcite.	78
4.1	Moment dipolaire et polarisabilité du CO ₂ et de l'eau.	106
4.2	Coefficients de vitesse de la réaction de carbonatation de la portlandite .	109
5.1	Décomposition du système chimique en composantes de base.	115
5.2	Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P ₁ à 200°C	127

5.3	Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P_2 à 200°C	128
5.4	Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P_3 à 200°C	130
A.1	Liste des expériences de carbonatation	143
A.2	Liste des expériences de carbonatation (suite)	144
B.1	Relevé des écart maximaux entre les réplicats des expériences P_1 , P_2 et P_3	147

Résumé

Le stockage géologique de CO₂ est une des solutions techniques envisagées pour faire face aux émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Déjà mis en oeuvre aujourd'hui dans quelques sites pilotes, son acceptabilité à grande échelle requiert la démonstration de la tenue à long terme des propriétés de confinement des couvertures sus-jacentes aux réservoirs, et des ouvrages en ciment, particulièrement sensibles, qui constituent notamment les scellements de fond de puits. Pendant la phase d'injection, une bulle de CO₂ supercritique se forme, migre vers le sommet du réservoir sous l'effet de la poussée d'Archimède et se solubilise lentement (plusieurs dizaines d'années pour que la solubilisation soit complète). Alors que les réactions de dissolution et de carbonatation en présence d'eau liquide sont largement étudiées et commencent à être bien connues, la réactivité de la bulle de CO₂ en phase supercritique ou vapeur est encore mal appréhendée. C'est face à ces incertitudes que nous avons mené une série d'expériences visant à décrire, à comprendre et à quantifier la réactivité d'un matériel minéral en présence d'une phase vapeur riche en CO₂. Un minéral a été particulièrement étudié : la portlandite. Il s'agit d'un constituant clef des ciments riches en calcium, et à ce titre, peut, en première approche, être considéré comme un analogue des ciments de scellements de fond de puits. La cinétique de carbonatation de la portlandite a été déterminée à 80, 120 et 200°C, sous une pression de 160 bar et au contact de CO₂ initialement anhydre, ou d'un mélange CO₂-H₂O. Un protocole original a été élaboré : il associe mesures de l'avancement de la réaction (principalement, analyses par DRX du taux de carbonatation de la fraction solide et enregistrement de la consommation de CO₂ au cours de la réaction) et modélisation de l'évolution des équilibres de phases et des propriétés volumétriques du fluide réactionnel. D'un point de vue phénoménologique, nous avons montré que l'état de phase du système (vapeur ou biphasique liquide-vapeur) est déterminant. Il contrôle en grande partie le mode de réactivité et l'évolution cinétique de la réaction. Un modèle géochimique prenant en compte les spécificités de notre système réactionnel pauvre en eau a alors été développé pour simuler la carbonatation de la portlandite et à terme celle d'un ciment complet de type « fond de puits ».

Abstract

The efficiency on the long term of CO₂ geological storage will rely on trapping mechanisms and good sealing properties of the caprock and the eventual access wells. A series of experiments has been devised to observe and quantify the reactivity of portlandite with supercritical CO₂. The portlandite has been chosen as a key component of calcium-rich cement for its interest in borehole cement degradation. Initial carbonation rates have been measured under different conditions : pressure 160 bar, temperatures 80, 120, and 200°C and with various amount of water. SEM observations show that the reacting fluid state (absence or presence of liquid phase) controls strongly the carbonation behaviour and the reaction path. A specific geochemical model has been developed in order to account for the particular conditions of our experiments. These results (portlandite carbonation rate and water-poor geochemical system modelling techniques) should be useful to simulate wellbore cement degradation.

Ce travail a été réalisé au Centre de Géosciences de l'École des Mines de Paris à Fontainebleau. Il a bénéficié du soutien financier d'EDF et de la région Île de France à travers le programme du Réseau de Recherche sur le Développement Durable. Chez EDF, j'ai apprécié l'encadrement attentif d'Hubert Catalette puis d'Hélène Schneider. Merci également à Michel Mahé pour sa patience au MEB face à une portlandite parfois peu encline à se dévoiler.

Je remercie MM Jacques Schott, François Guyot et Jacques Pironon d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger à mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Vincent Lagneau et Emmanuel Ledoux, pour m'avoir accueilli et proposé un sujet de recherche sur lequel j'ai pris un réel plaisir à travailler. Merci Vincent, pour ton écoute, ta disponibilité, tes conseils toujours précieux et ton soutien sans faille tout au long de la thèse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Médard Thiry pour ses conseils et ses discussions autour du diffractomètre de rayons X. Merci également à Nicole Forette, Lynh-Thy Mingault et André Raulo qui m'ont assisté avec une grande efficacité au laboratoire.

J'ai effectué une grande partie des travaux expérimentaux au sein du Centre Énergétique et Procédés de l'École des Mines de Paris à Fontainebleau. Merci à Dominique Richon de m'y avoir accueilli et, d'une manière générale, un grand merci à toute l'équipe : Christophe Coquelet, Pascal Théveneau, Alain Valtz, Albert Charenton ainsi qu'aux techniciens de choc, David Marques et Hervé Legendre, toujours présents pour parer aux diverses fuites et autres plaisirs des lignes pression-température.

Je garderai un souvenir très agréable des années passées sur le site de Fontainebleau : Marc, Clément, Cédric, Pierre-Yves, Rose, Sunsea, Xavier, David... — vous êtes trop nombreux pour que je vous cite tous. Merci pour votre amitié.

Une pensée plus particulière enfin à mes parents, à ma sœur, à mon frère et à Maud, ma famille qui m'a toujours soutenu et à qui je dédie ce mémoire.

1 Introduction

Sommaire

1.1	Le stockage géologique de CO₂	5
1.2	Comprendre la réactivité du CO₂	5
1.3	Expériences préliminaires	6
1.3.1	Réactivité de l'anorthite	8
1.3.2	Réactivité du phlogopite	8
1.3.3	Réactivité de la portlandite	11
1.3.4	Conclusions	11
1.4	Objectifs de l'étude	14

1.1 Le stockage géologique de CO₂

LA COMMUNAUTÉ scientifique internationale a aujourd'hui largement admis l'existence d'un réchauffement climatique mondial engendré par les rejets d'origine anthropique de gaz à effet de serre, et notamment par les émissions de CO₂ issues de la combustion de matière organique fossile (IPCC, 2007). Différentes solutions techniques pour lutter contre ces émissions peuvent être envisagées. En amont, économies d'énergie et réduction de combustion de carbone fossile au profit d'énergies non émettrices de CO₂, en aval capture et séquestration du CO₂ produit.

La séquestration géologique dans des aquifères profonds ou des réservoirs épuisés est une solution intéressante à bien des aspects : réduction immédiate des émissions, grands volumes disponibles, large répartition géographique et enfin, faible intérêt économique de ces formations limitant les risques d'exploitation future de ces systèmes géologiques (Bachu, 2000). L'efficacité de la séquestration dépend tout d'abord du faible taux de transfert des aquifères, de la solubilisation du CO₂, de son possible piégeage sous forme de carbonates et de l'étanchéité des couvertures susjacentes (Bachu et al., 1994; Gunter et al., 1997; Rochelle et al., 1999).

Par ailleurs, la décision de mise en œuvre de la séquestration sera soumise à la démonstration de la sûreté du système. Celle-ci repose sur la capacité initiale de confinement des réservoirs et sur une bonne tenue dans le temps face aux modifications physiques et chimiques induites par un apport massif de CO₂. Parallèlement, il sera nécessaire de mettre en place un système de monitoring permettant de suivre l'évolution de la bulle de CO₂ et de constater l'apparition d'éventuelles fuites.

1.2 Comprendre la réactivité du CO₂

S'assurer de la bonne tenue des sites de stockage de CO₂ nécessite d'être capable de prévoir l'évolution à long terme de la bulle de CO₂ dans la formation réservoir ainsi que

son impact sur la couverture et les matériaux de scellement de puits.

La solubilité du CO_2 dans les saumures est aujourd'hui relativement bien connue (Duan et Sun, 2003; Portier, 2005) et la réactivité du CO_2 dissous avec l'encaissant est largement abordée par la littérature. De nombreux travaux ont en effet vu le jour concernant la réactivité d'espèces minérales pures comme la calcite, la dolomite (Pokrovsky et al., 2005; Golubev et al., 2005), ou l'olivine (Giammar et al., 2005), concernant également la réactivité de roches représentant aussi bien la formation réservoir que la couverture (Pearce et al., 1996; Kaszuba et al., 2003, 2005). Enfin, de nombreuses études intéressent plus spécifiquement la dégradation des scellements de fond de puits d'injection (Krillov et al., 2000; Pironon et al., 2007).

En revanche, la réactivité du CO_2 supercritique avant qu'il ne se dissolve dans l'eau de l'encaissant est encore largement méconnue. Cette réactivité est *a priori* faible et ne devrait pas bouleverser les bilans de piégeage minéral au sein de l'aquifère. Cependant, même de second ordre, elle pourrait jouer un rôle important : l'effet de la poussée d'Archimède allié à la très faible viscosité du CO_2 pourrait permettre à celui-ci de percoler à travers les pores de la couverture et de modifier ses propriétés hydrodynamiques : par augmentation locale de la perméabilité ou par dégradation de la configuration des pores. Risque d'autant plus grand qu'une part importante de la bulle de CO_2 est amenée à demeurer sous cette forme durant des décennies (Gale, 2004).

Il existe néanmoins quelques travaux traitant de la réactivité d'une phase $\text{CO}_2(\text{sc})$ vis-à-vis de minéraux (et non pas d'une phase $\text{CO}_2(\text{sc})$ au contact d'une phase aqueuse dans laquelle baigne le minéral). La plupart portent sur la dégradation des ciments (Onan, 1984; Hartmann et al., 1999; Duguid, 2006; Jacquemet, 2006) ou décrivent des process industriels comme la synthèse de calcite à partir de carbonatation de la portlandite en présence de $\text{CO}_2(\text{sc})$ (Gu et al., 2006). Mais, dans l'ensemble, les phénomènes inhérents à la réactivité du CO_2 vapeur ou supercritique sont encore peu décrits et encore moins quantifiés.

Les incertitudes qui demeurent sur ces questions sont à l'origine de nos travaux et nous nous sommes attaché à décrire, comprendre et quantifier la réactivité d'un matériel minéral au contact de $\text{CO}_2(\text{sc})$. Mais avant de définir avec plus de précision les objectifs de notre étude, nous commencerons par présenter une série d'expériences qui a servi de cadre préparatoire à notre recherche.

1.3 Expériences préliminaires

L'objectif de ces premiers travaux expérimentaux visait à mettre en évidence et à décrire les indices d'une éventuelle réactivité minérale vis-à-vis du $\text{CO}_2(\text{sc})$. C'est à partir de cette étude qu'a été dimensionné l'ensemble de la campagne d'expériences que nous allons présenter dans ce mémoire.

Nous exposerons tout d'abord brièvement la méthode expérimentale adoptée ainsi que les principaux résultats obtenus. L'ensemble a déjà fait l'objet d'une publication qui rend compte de façon plus précise du contenu de ces expériences (Regnault et al., 2005). Nous souhaitons présenter ici les conclusions auxquelles nous étions parvenu et qui nous

ont guidé pour la suite de notre recherche.

Face au caractère exploratoire de cette étude, nous avons monté un protocole expérimental très simple consistant à faire réagir en batch une sélection de phases minérales pures avec du CO_2 anhydre ou initialement enrichi en eau. La pression et la température ont été fixées à 105/160 bars et 200°C , conditions compatibles avec celles d'une formation géologique profonde susceptible de stocker du CO_2 . La durée du batch a varié de 45 à 60 jours suivant les expériences.

Le réacteur, présenté dans la figure 1.1, se compose d'une cellule en titane comportant plusieurs puits périphériques destinés à accueillir la charge minérale. Le puits central est dédié à l'injection du CO_2 . Pour chaque expérience, nous avons placé cinq minéraux au fond des puits périphériques. Il est important de remarquer que toutes les phases, bien qu'isolées dans leurs compartiments, sont au contact du même fluide réactionnel.

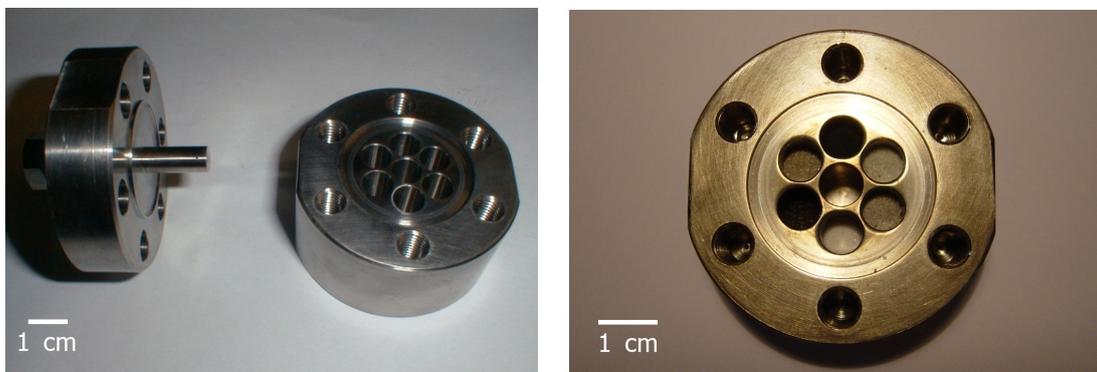


FIG. 1.1 – Vues de la cellule de réaction. (a) Vue générale de la cellule ouverte avec son couvercle. (b) Vue de dessus : les puits périphériques accueillent les minéraux, le puits central est destiné à l'injection du CO_2 .

Les minéraux ont été choisis pour représenter l'ensemble des milieux géologiques visés par le stockage de CO_2 ; six phases ont été retenues. Les cinq premières, à défaut d'être courantes à l'état naturel, appartiennent toutes à des classes minérales fréquemment rencontrées dans les milieux géologiques concernés. Ces cinq minéraux sont le phlogopite, l'anorthite, la glauconite, la forsterite et la dolomite. Le choix de pôles purs pour les solutions solides¹ est destiné à faciliter l'interprétation des résultats en simplifiant le système chimique. Le sixième minéral, la portlandite, constitue l'une des phases les plus intéressantes de la sélection. C'est un composant majeur de nombreux ciments et l'étude de sa réactivité est *a priori* riche en informations sur le comportement des phases cimentaires constituant les puits d'injection et servant à terme à leur scellement.

¹Pôle calcique anorthite pour les plagioclases et pôle magnésien respectivement phlogopite et forstérite pour pour les biotites et les olivines.

1.3.1 Réactivité de l'anorthite

L'anorthite a développé au cours de ces expériences une réactivité notable et très contrastée selon que le fluide réactionnel contenait ou non de l'eau initialement.

En présence d'eau liquide, le minéral montre de nombreux indices de corrosion associés à une précipitation massive de minéraux secondaires. Le cortège des phases néoformées se compose majoritairement d'argiles (smectites), de calcite et dans une moindre mesure d'aragonite et de tridymite. Les argiles tapissent entièrement certaines faces des grains d'anorthite (cf. Fig. 1.2 a). La calcite apparaît majoritairement sous la forme de rhomboèdres d'une dizaine de micromètres de côté. L'aspect irrégulier des faces est dû à une croissance préférentielle de certains plans cristallins. La calcite a également précipité en petits rhomboèdres de 1 à 2 μm de côté parfaitement bien cristallisés. L'aragonite, présente en plus faible quantité, apparaît en amas de cristaux hexagonaux de 1 à 5 μm de côté recouverts partiellement par des argiles (cf. Fig. 1.2 e). Enfin, nous avons observé localement la présence de tridymite qui s'est développée en lépidosphères de plaquettes de 1 à 5 μm de côté (cf. Fig. 1.2 f).

En absence d'eau initiale dans le fluide, la réactivité de l'anorthite semble moins importante, mais les indices de réactions sont omniprésents. Les faces des grains, initialement lisses, sont recouvertes de nombreuses figures interprétées comme des traces de dissolution associées à des amorces de cristallisations secondaires. On aperçoit notamment de petits minéraux pseudo-rhomboédriques pouvant être attribués à des carbonates, ainsi que de nombreuses formes en croissant évoquant l'ébauche d'un tapis argileux (cf. Fig. 1.3 a). Plaquées sur ces surfaces, de nombreuses cristallisations fibreuses, de grande taille (10 μm), participent également à la démonstration d'une réactivité non négligeable (cf. Fig. 1.3b). Il s'agit de calcite à croissance radiale.

1.3.2 Réactivité du phlogopite

Concernant le phlogopite, nous n'avons relevé d'indice de réactivité que pour l'expérience mettant en jeu un fluide réactionnel composé de CO_2 initialement anhydre. L'analyse en diffraction de rayons X (cf. Fig. 1.4) traduit une réaction de carbonatation à travers l'apparition de magnésite.

L'observation en microscopie électronique à balayage montre que les grains de petite taille, mais aussi les surfaces des grains les plus gros, présentent un faciès arrondi, émoussé, et paraissent parfois comme enrobés par une précipitation secondaire mal définie (cf. Fig. 1.5 a). Par ailleurs, de nombreux corps sphériques plurimicrométriques sont apparus au cours de l'expérience (cf. Fig. 1.5 b). Leur nature n'a pas été clairement déterminée. On peut seulement suspecter qu'il s'agit de la magnésite dont la présence a été mise en évidence en diffraction de rayons X.

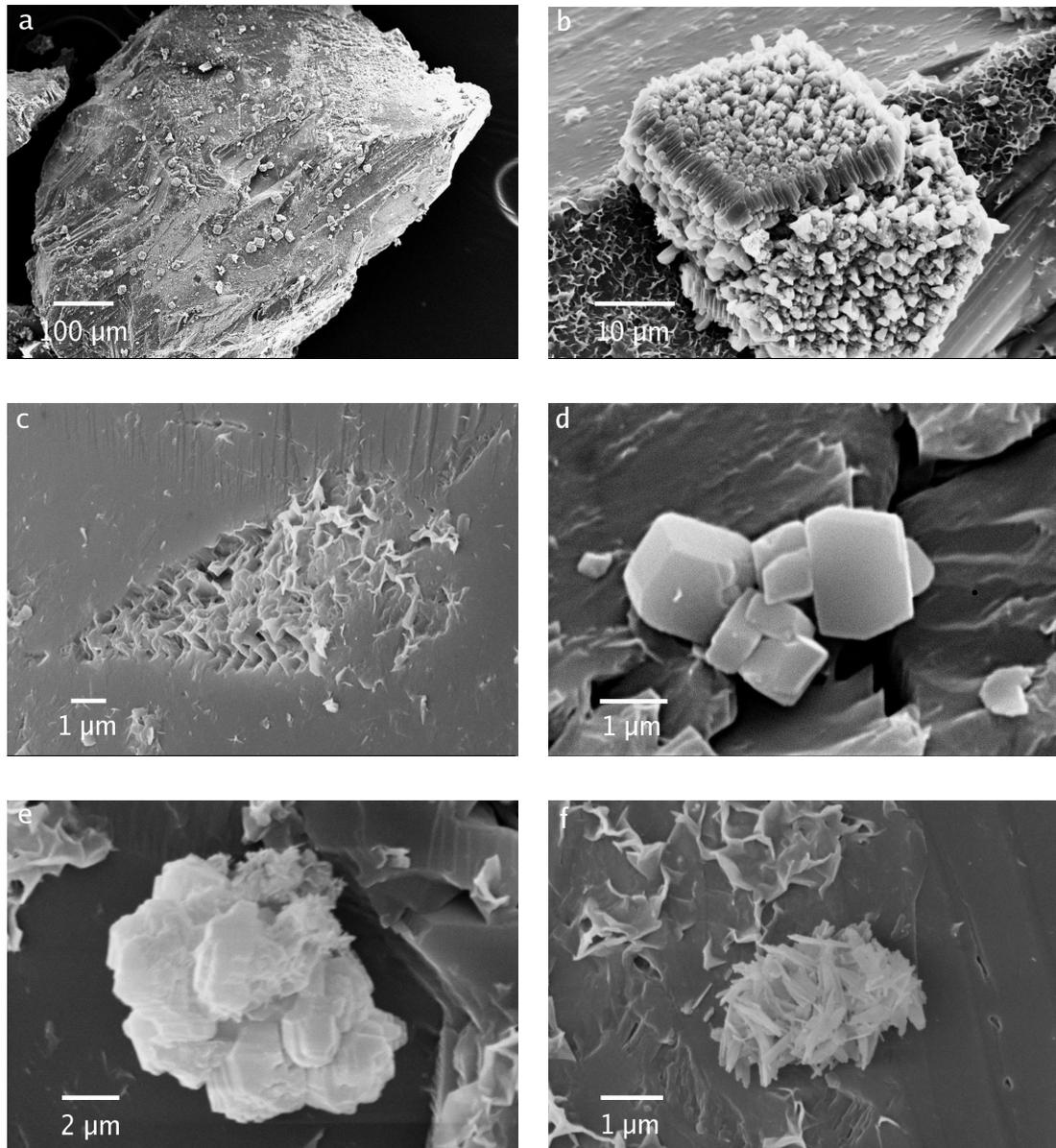


FIG. 1.2 – Photographie MEB des cristallisations secondaires associées à la réactivité de l’anorthite en présence d’eau liquide. (a) Vue d’ensemble d’un grain : de nombreux cristaux de calcite sont visibles à la surface de l’anorthite. (b) Détail de la photo précédente : un monocristal de calcite s’est développé sur un tapis de minéraux argileux (smectites) ; l’aspect irrégulier des faces est dû à une croissance différentielle des plans du cristal. (c) Figure de dissolution associée à une croissance d’argiles par épitaxie. (d) Cristaux de calcite rhomboédrique (e) Amas de cristaux d’aragonite recouvert partiellement par des argiles. (f) Lépidosphère de tridymite en plaquette et croissance d’argiles épitaxiales.

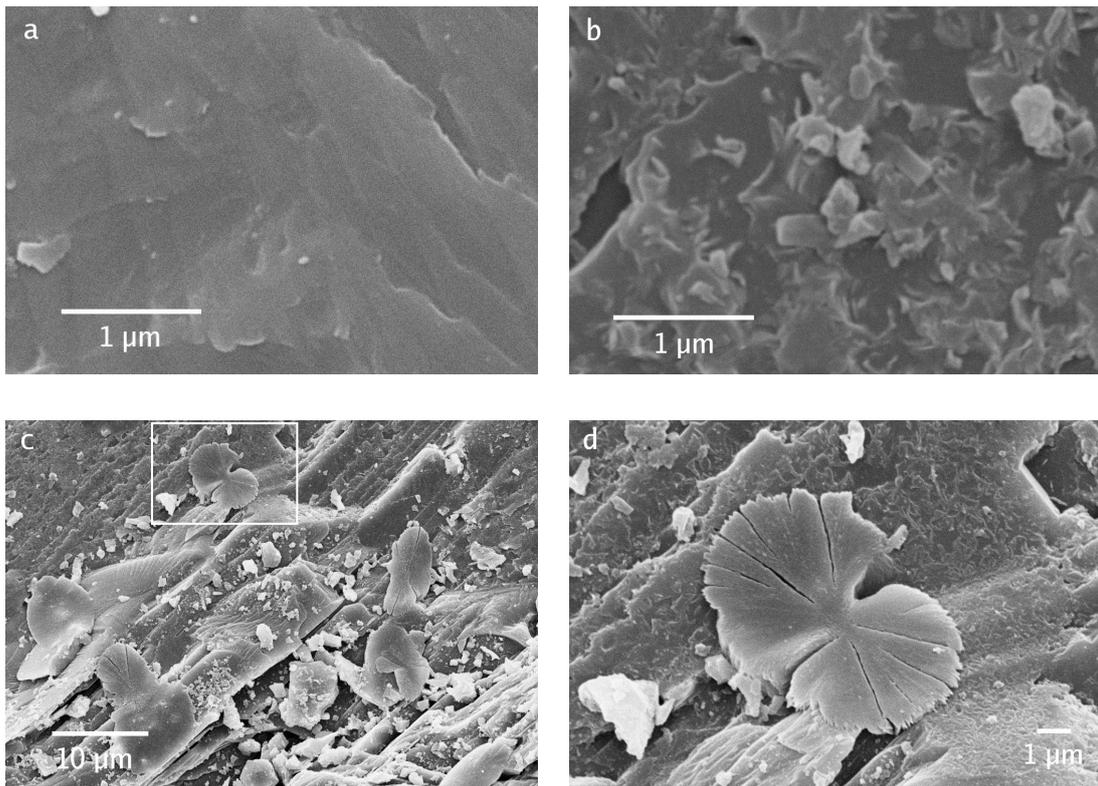


FIG. 1.3 – Photographie MEB de l’anorthite après réaction au contact de CO₂ anhydre. (a) Vue caractéristique de la surface de l’anorthite avant expérience. (b) Après la réaction, la surface est tapissée de petits minéraux pseudo-rhombodriques (carbonates) et de nombreuses figures en croissant, interprétées comme la mise en place d’argiles épitaxiales. (c) et (d) Calcite fibreuse à croissance radiale plaquée sur la surface de l’anorthite.

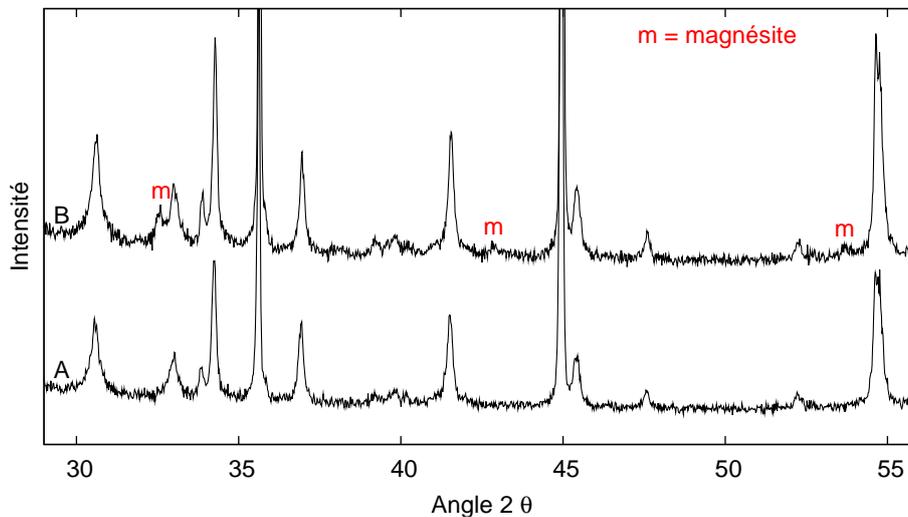


FIG. 1.4 – Diagrammes de diffraction de rayons X : pour le phlogopite non traité (A) et pour le phlogopite après réaction en présence de CO_2 initialement anhydre (B). On note l'apparition des trois pics de diffraction principaux de la magnésite.

1.3.3 Réactivité de la portlandite

La portlandite est la phase minérale qui présente la réactivité la plus marquée : en présence ou en absence d'eau initiale dans le fluide réactionnel, la portlandite est massivement carbonatée.

En présence d'eau liquide les analyses en diffraction de rayons X traduisent une recristallisation complète de la portlandite en calcite. Celle-ci se présente sous la forme de petits cristaux rhomboédriques bien définis (cf. Fig. 1.7 a).

En absence d'eau initiale dans le fluide, la réaction de carbonatation est également presque complète. Elle se manifeste par la précipitation de calcite et d'aragonite. La présence de ces deux polymorphes du carbonate de calcium a été mise en évidence par diffraction de rayons X. Les trois pics de diffraction principaux de l'aragonite sont bien visibles sur le diagramme DRX de la figure 1.6. Les cristaux de calcite sont de forme rhomboédrique mais apparaissent moins bien cristallisés qu'en présence d'eau liquide. L'aragonite se développe en plaquettes hexagonales (cf. Fig. 1.7 b).

1.3.4 Conclusions

Au terme de ces expériences, nous avons mis en évidence l'existence d'une réactivité non négligeable (et même parfois marquée) en présence d'un fluide réactionnel composé de CO_2 plus ou moins enrichi en eau. De l'ensemble des résultats que nous venons de présenter, se dégage l'idée d'une influence de la teneur en eau sur ce qui apparaît comme un mode de réactivité. En absence d'eau initiale, les précipitations secondaires associées aux réactions de carbonatation présentent, dans tous les cas, une morphologie différente

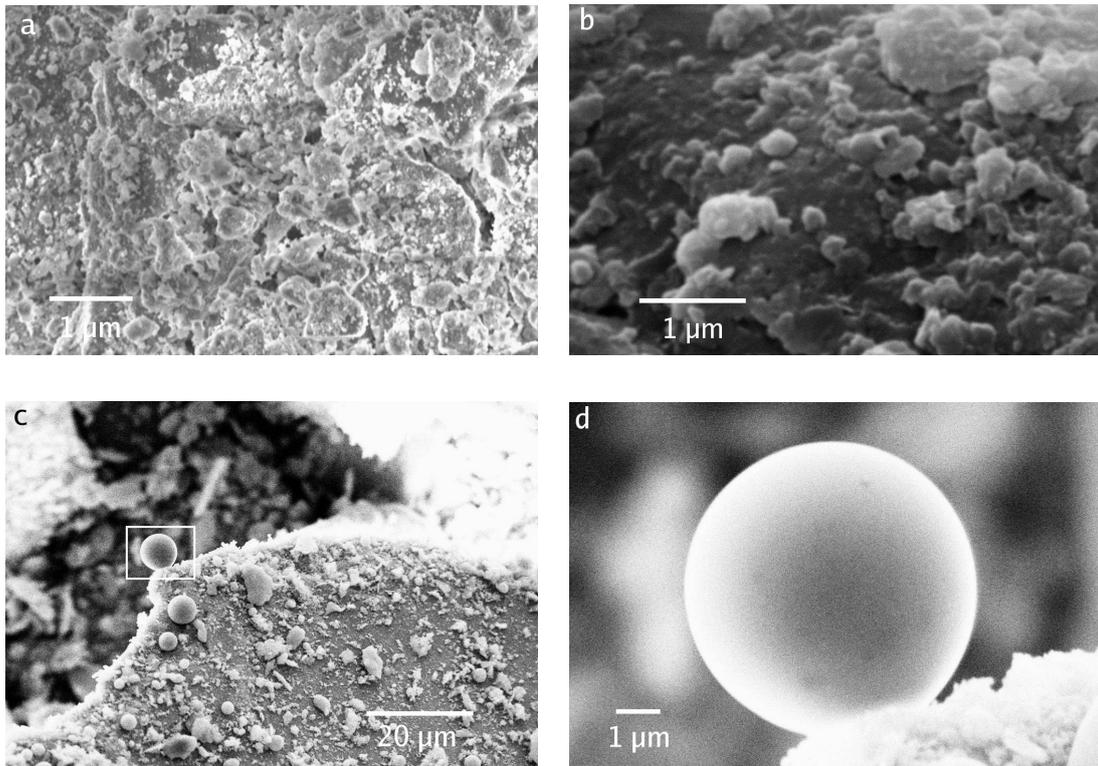


FIG. 1.5 – Photographies MEB du phlogopite au contact de CO_2 initialement anhydre. (a) Vue caractéristique de la surface du phlogopite après réaction : les petits grains recouvrant la surface sont arrondis et paraissent comme enrobés. (b) Sphère précipitée au cours de l'expérience ; magnésite suspectée.

que pour la même expérience en présence d'eau liquide. L'exemple de l'anorthite est particulièrement étonnant : la réaction globale paraît être la même (attaque de l'anorthite et précipitation d'argiles et de carbonates), mais la morphologie de la calcite secondaire est extrêmement différente : bien définie en rhomboèdres en présence d'eau liquide, fibreuse et plaquée à la surface de l'anorthite pour un fluide composé de CO_2 initialement anhydre. Des observations similaires ont été effectuées sur la portlandite : rhomboèdres de calcite mieux définis en présence d'eau liquide qu'en présence d'une unique phase vapeur $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

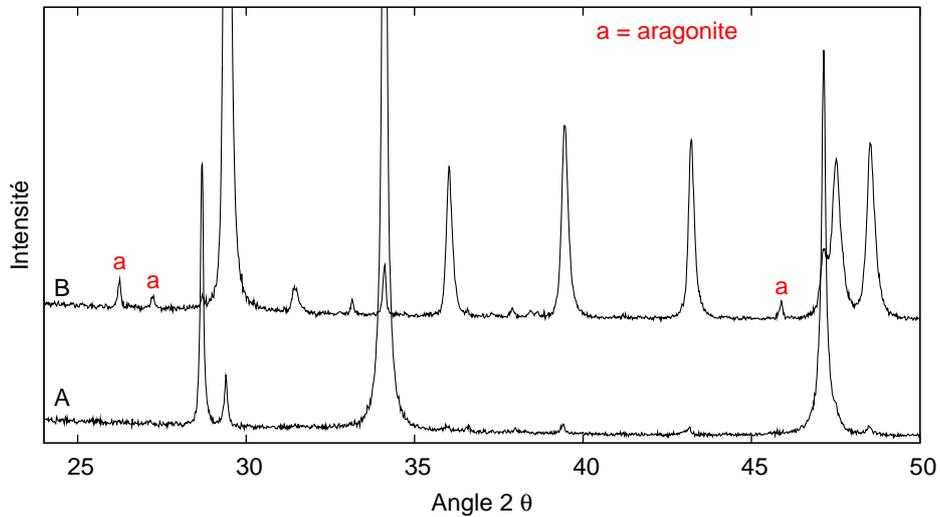


FIG. 1.6 – Diagrammes de diffraction de rayons X : pour la portlandite non traitée (A) et pour la portlandite après carbonatation en présence de CO_2 initialement anhydre (B). Presque toute la portlandite a été carbonatée majoritairement en calcite et en aragonite dans une moindre mesure : cela se traduit par l'inversion des pics de diffraction principaux de la calcite (29 degrés 2θ) et de la portlandite (34 degrés 2θ) et par l'apparition des trois pics principaux de l'aragonite.

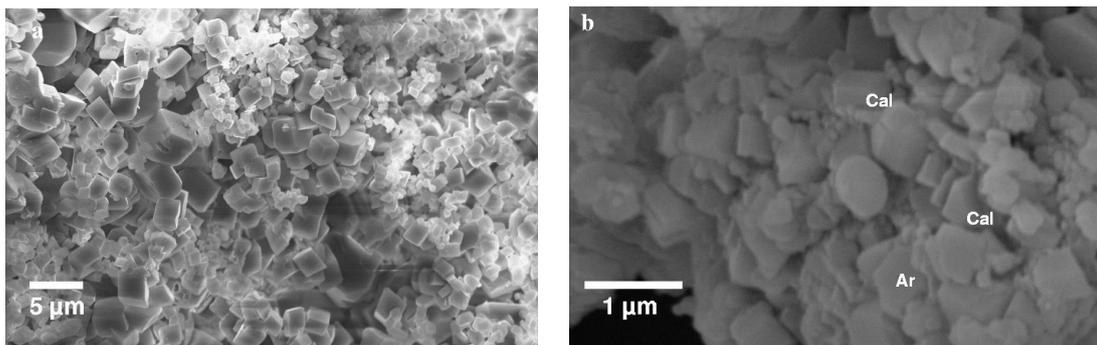


FIG. 1.7 – Photographie MEB de la portlandite après réaction. (a) Au contact d'une phase riche en liquide, la portlandite est entièrement recristallisée en calcite rhomboédrique. (b) En présence de CO_2 initialement anhydre, la carbonatation est presque complète : deux polymorphes du carbonate de calcium sont visibles : la calcite et l'aragonite.

1.4 Objectifs de l'étude

Nous avons choisi la portlandite pour poursuivre notre étude et lui donner un caractère quantitatif. Ce minéral, produit d'hydratation des certains ciments (Taylor, 1997), est une phase cristalline dont la chimie pourrait, en première approche, décrire en partie celle des ciments de fond de puits au contact de $\text{CO}_2(\text{sc})$. La dégradation de ces ciments est une des thématiques majeures de l'étude de l'intégrité à long terme des sites de séquestration. Les puits constituent en effet un point potentiellement fragile : traversant la couverture, ils deviennent, s'ils sont attaqués, un chemin préférentiel pour les fuites de CO_2 .

D'autre part, la forte réactivité de la portlandite, mise en évidence au cours des expériences préliminaires, implique des vitesses de réaction rapides. Cela permet des expériences courtes, répétables et donc favorables à la mise en place d'un protocole expérimental nouveau.

L'objectif de ces travaux consiste donc à acquérir des données cinétiques décrivant la carbonatation de la portlandite au contact de CO_2 pour des conditions de pression, de température et de teneur en eau décrivant celle d'un site de stockage. L'un des points clefs de notre recherche sera d'observer l'impact de l'état de phase du fluide réactionnel (monophasique vapeur ou biphasique comportant une phase riche en eau liquide) sur la réactivité chimique.

Nous avons construit notre travail en trois temps. Tout d'abord, une phase de dimensionnement au cours de laquelle nous avons mis au point l'approche expérimentale. Elle est présentée dans le chapitre suivant.

Vient ensuite la phase d'acquisition et de traitement des données. À ce stade de notre étude, nous avons développé un code basé sur le calcul des équilibres de phases et des propriétés volumétriques du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Cet exercice de modélisation répond à deux enjeux principaux : suivre l'évolution de l'état de phase du fluide réactionnel au cours de la réaction et relier entre eux les différents paramètres mesurés (carbonatation de la portlandite et consommation de CO_2 par exemple). Ce point fera l'objet du chapitre 3.

Enfin, après avoir présenté les résultats expérimentaux de l'étude dans le chapitre 4, nous développerons quelques pistes concernant la modélisation géochimique de nos expériences. Nous avons pour cela écrit un code prenant en compte la spécificité du système réactionnel. Le caractère pauvre en eau de la phase fluide a nécessité une méthode adaptée de résolution de la spéciation chimique. Parallèlement, l'évolution des surfaces réactives au cours de la réaction a été représentée par une loi de variation de surface spécifique.

2 Approche expérimentale

Sommaire

2.1	Introduction	16
2.2	Principe de l'expérience	17
2.3	Conditions expérimentales	20
2.3.1	Conditions de pression et de température	20
2.3.2	Teneur en eau du fluide réactionnel	20
2.3.3	Résumé	24
2.4	Présentation du dispositif expérimental	25
2.5	Présentation du protocole expérimental	29
2.5.1	Réactifs initiaux	29
2.5.2	Déroulement d'un run de carbonatation	30
2.5.3	Conservation des échantillons	30
2.6	Observation de la fraction solide au MEB	32
2.7	Mesure de la surface spécifique par BET	33
2.8	Analyse du fluide réactionnel	34
2.8.1	Présentation de la méthode	34
2.8.2	Moyens de mesure et d'acquisition.	35
2.8.3	Étalonnage de l'appareil	35
2.9	Analyses quantitatives DRX	38
2.9.1	Présentation de la méthode	38
2.9.2	Moyens de mesure et d'acquisition.	39
2.9.3	Quantification par la méthode des surfaces de pics	39
2.9.4	Analyse de la calibration par la méthode de Rietveld	45
2.9.5	Répétabilité de la mesure DRX	48

NOUS PRÉSENTONS dans ce chapitre la méthode expérimentale que nous avons développée afin d'étudier la réactivité de la portlandite en présence de CO_2 , pour des conditions de pression, de température et de teneur en eau décrivant celles d'un stockage géologique de dioxyde de carbone.

Le protocole expérimental a été construit pour répondre à deux objectifs : quantifier la réaction de carbonatation de la portlandite et comprendre la phénoménologie des processus mis en jeu. Comprendre en particulier l'influence de la teneur en eau et de l'état de phase du fluide réactionnel sur le mode de réactivité.

2.1 Introduction

La portlandite a été découverte par [Tilley \(1933\)](#) à Scawt Hill (Irlande). Il s'agit de la forme cristallisée du dihydroxyde de calcium. Elle doit son nom au ciment portland¹, dont elle est l'un des produits d'hydratation caractéristiques.

La portlandite précipite dans le système réticulaire trigonal, elle est de couleur blanche, et se présente habituellement sous forme fibreuse ou cristallisée en plaquettes hexagonales. Elle est rare à l'état naturel où on la rencontre généralement associée à d'autres minéraux caractéristiques des produits d'hydratation de ciment comme l'ettringite ou la tobermorite ([Minguzzi, 1937](#); [Hentschel, 1961](#); [Bentor, 1963](#)). Elle peut être en revanche facilement synthétisée par précipitation : par exemple à partir de solutions de chlorure de calcium et d'hydroxyde de potassium ([Ashton et Wilson, 1927](#); [Dave et Chopra, 1966](#)).

La portlandite est connue pour être très réactive au contact du CO₂. Nous l'avons mis en évidence au cours des expériences présentées au chapitre précédent ([Regnault et al., 2005](#)). Cependant, même sans se placer à haute température et haute pression partielle en CO₂, la carbonatation de la portlandite au contact du CO₂ atmosphérique est un phénomène qui intervient précocement dans le vieillissement des ciments ([Taylor, 1997](#); [Thiery, 2006](#)).

Concernant la réactivité du minéral pur, nous avons retenu quatre expériences portant sur la carbonatation de la portlandite en présence d'un mélange CO₂-H₂O pour différentes gammes de pression et de température. Le tableau 2.1 détaille les conditions expérimentales de ces travaux.

TAB. 2.1 – Conditions expérimentales d'un choix d'études de carbonatation de la portlandite

Référence	Température ° C	Pression totale bar
Shih et al. (1999)	60-90	1
Beruto et Botter (2000)	20-100	1
Gu et al. (2006)	50	100
Montes-Hernandez et al. (2007)	30-90	55-90

Nous disposons donc de données décrivant la carbonatation de la portlandite entre 20 et 100°C et 1 et 100 bars. Ce domaine sera couvert par notre étude et nous pourrions comparer nos résultats à ceux de ces études. Cependant, les auteurs que nous venons de citer n'ont pas cherché à mesurer la cinétique proprement dite de la réaction comme nous souhaitons le faire dans cette étude. Leur objectif consistait davantage à montrer l'influence

¹Joseph Aspdin est reconnu comme l'inventeur du ciment portland. Il dépose un brevet, reçu en 1824, et le nomme « ciment portland » en référence à sa couleur grise, lui rappelant celle des calcaires extraits des carrières de l'île de Portland.

des conditions expérimentales (pression, température, teneur en eau) sur le taux maximal de conversion de la portlandite en calcite (Gu et al., 2006; Montes-Hernandez et al., 2007). C'est un paramètre que nous examinerons également au cours de nos expériences.

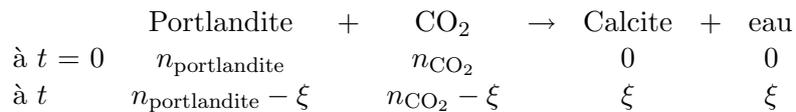
Ces études fournissent aussi des conclusions intéressantes sur la phénoménologie de la réaction en particulier en ce qui concerne l'évolution de la surface réactive au cours de la carbonatation (Shih et al., 1999). Nous reviendrons sur ces travaux après avoir présenté nos résultats expérimentaux au chapitre 4, afin de rapprocher et de confronter nos conclusions avec les leurs.

2.2 Comment mesurer la cinétique de carbonatation ?

L'objectif premier de nos expériences est d'acquérir des données cinétiques sur la carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 . L'équation globale de cette réaction s'écrit :



Mesurer la cinétique de carbonatation de la portlandite revient à étudier son avancement défini comme la quantité de matière ayant réagi à un instant donné de la réaction :



où n désigne le nombre de moles du minéral et ξ l'avancement de la réaction. On peut alors définir la vitesse de réaction r par :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\xi = r dt \\ \xi = \int_0^t r dt \end{array} \right.$$

À la lecture de ces équations, il apparaît que trois mesures permettent de quantifier de façon indépendante l'avancement de la carbonatation de la portlandite : le taux de carbonatation de la fraction solide, la consommation de CO_2 et enfin la production d'eau. Afin de conforter nos résultats expérimentaux, nous avons exploré et retenu ces trois approches.

Mesure du taux de carbonatation de la fraction solide

La manière la plus naturelle d'appréhender l'avancement de la carbonatation de la portlandite est sûrement de suivre l'évolution du taux de carbonatation de la fraction solide. Cette option, retenue dans les études que nous venons de citer, est simple à mettre en œuvre et suffisante quand il s'agit de mesurer un taux de conversion maximal de la réaction. Son principal intérêt est qu'il s'agit d'une mesure directe, et donc sûre, pour peu que l'on détermine précisément le ratio portlandite/calcite.

Différentes méthodes peuvent être envisagées pour mesurer le taux de carbonatation. L'une des plus simples consiste à effectuer une pesée de la fraction solide avant et après carbonatation (Montes-Hernandez et al., 2007; Shih et al., 1999), le taux de conversion est alors donné par :

$$T_{\text{carb}} = \frac{\delta m}{(M_{\text{calcite}} - M_{\text{portlandite}})} \times \frac{M_{\text{portlandite}}}{m_{\text{initiale}}}$$

où δm désigne la différence de masse, m_{initiale} , la masse de portlandite initiale, et M , la masse molaire. Cette méthode semble donner de bons résultats en terme de taux de conversion global, mais ne s'est pas révélée suffisamment précise, dans notre configuration expérimentale, pour mesurer de faibles taux de carbonatation, ce qui est indispensable si l'on veut déterminer la vitesse de la réaction à l'origine.

Gu et al. (2006) et Beruto et Botter (2000) présentent des résultats de taux de conversion mesurés respectivement par thermogravimétrie et spectroscopie infra-rouge. Nous n'avons pas exploré ces possibilités.

Dans notre étude, le taux de carbonatation de la fraction solide a été mesuré par diffraction de rayons X. Le choix de cette méthode est à relier dans un premier temps à la compétence de notre laboratoire dans ce domaine et donc à la grande disponibilité de l'appareil de mesure. Du point de vue analytique, la diffraction de rayons X est reconnue comme un bon outil de quantification des mélanges binaires de carbonates pourvu que l'appareil soit correctement étalonné (Kontoyannis et Vagenas, 2000; Dickinson et Mcgrath, 2001). Cette technique semble également avoir été utilisée avec succès sur un mélange portlandite-calcite par Gu et al. (2006). Enfin l'analyse en diffraction de rayons X, contrairement à la pesée et à la thermogravimétrie, délivre plus qu'une information quantitative : elle renseigne également sur la cristallinité des minéraux et sur son éventuelle évolution au cours de la réaction. Elle participe alors à l'enquête phénoménologique des processus mis en jeu.

Remarquons néanmoins que cette approche présente certains inconvénients. D'une part, la mesure requiert l'ouverture de la cellule de la réaction, et de ce fait peut perturber le système réactionnel et fausser le taux de carbonatation réel de la fraction solide. D'autre part, comme l'analyse est faite après un temps de réaction donné, la mesure n'est pas continue. Cela pose problème si l'on veut intercepter des taux de carbonatation très rapides, car effectuer un échantillonnage resserré et précis dans le temps serait peu réaliste dans nos conditions de pression et de température. Enfin, le coût en temps n'est pas négligeable : chaque point mesuré correspond à une expérience complète nécessitant au total plusieurs heures de manipulation comme nous le décrivons dans la suite de ce mémoire.

Mesure de la consommation du CO₂

La consommation en CO₂ a été quantifiée en enregistrant le flux de CO₂ entrant dans la cellule au cours de la réaction. Travaillant à pression constante, il est en effet nécessaire de réalimenter le réacteur en CO₂ au fur et à mesure qu'il est consommé par la carbonatation de la portlandite. La consommation du CO₂ présente l'intérêt de pouvoir être mesuré en continu tout au long de la réaction. Il ne s'agit cependant pas d'une

mesure directe puisque seul le flux de CO_2 alimentant la cellule pour maintenir la pression constante est quantifié. Le lien entre consommation de CO_2 et flux compensatoire nécessite la modélisation des propriétés volumétriques du fluide réactionnel. Cet aspect spécifique fera l'objet du chapitre 3.

Mesure de l'évolution de la teneur en eau

L'évolution en eau au cours de la réaction a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse sur des micro-échantillons prélevés dans la phase vapeur aux conditions de pression et de température de l'étude. Cette mesure n'est pas continue comme le suivi de la consommation de CO_2 , mais elle présente l'avantage d'être effectuée *in situ* et de ne pas perturber le système : plusieurs mesures peuvent être effectuées sur le même run.

Intérêt de l'approche multiple

Nous disposons donc au final de trois jeux de données apportant des informations indépendantes et complémentaires sur la cinétique de la réaction étudiée : mesure directe du taux de carbonatation de la fraction solide, suivi continu de consommation de CO_2 et analyse *in situ* de la production d'eau. Leur cohérence serait alors un gage de validité de la mesure des paramètres cinétiques de la réaction. Pour s'en assurer, il sera nécessaire de relier ces données entre elles afin de pouvoir les comparer. Ce point sera développé dans le chapitre suivant qui traite de la modélisation de l'évolution des équilibres de phases et des propriétés volumétriques du fluide réactionnel au cours de la réaction de carbonatation de la portlandite.

2.3 Conditions expérimentales

Trois séries d'expériences P_1 , P_2 et P_3 ont été menées. Elles se composent chacune d'une série de runs de carbonatation d'un échantillon de poudre de portlandite, menés à des conditions de pression, de température et de teneur en eau différentes. Nous détaillons dans les paragraphes suivants les conditions de ces expériences ainsi que les motivations qui nous ont amené à les sélectionner.

2.3.1 Conditions de pression et de température

Le domaine de pression et de température étudié a été choisi pour représenter les conditions d'un stockage géologique de CO_2 . Le tableau 2.2 présente les conditions de pression et de température moyennes de trois formations aquifères profondes : l'aquifère d'Utsira surmontant le gisement gazier de Sleipner en mer du Nord et les aquifères du Keuper et du Dogger dans le bassin de Paris.

TAB. 2.2 – Conditions de pression et de température moyennes des formations aquifères d'Utsira, du Dogger et du Keuper d'après Worden et al. (1994), Rojas et al. (1989) et Chadwick et al. (2000).

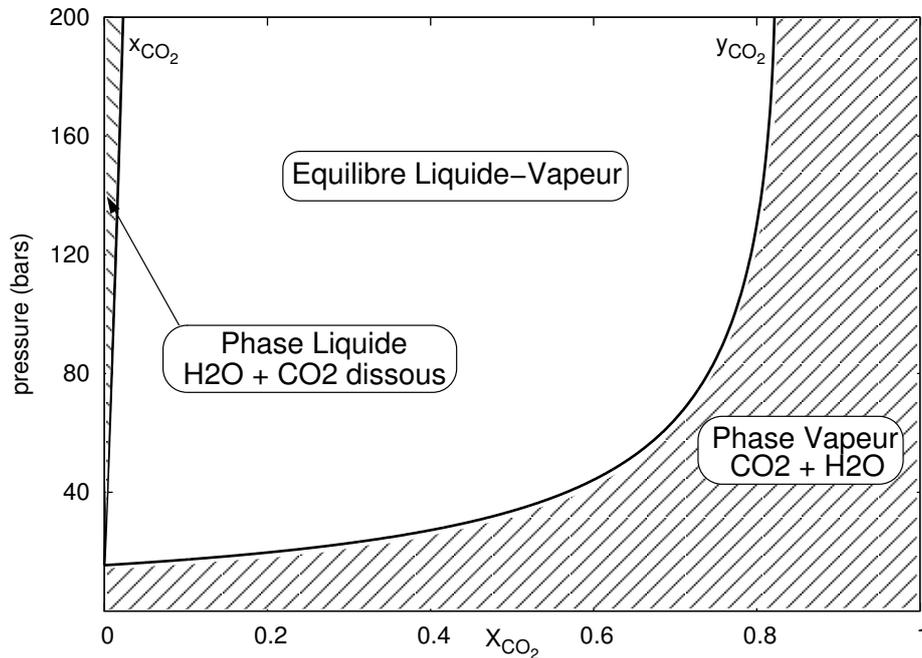
Formation	Pression (bar)	Température (°C)
Utsira	100	37
Dogger	180	70
Keuper	230	105

La pression a été fixée à 160 bars pour toutes les expériences. Trois températures ont été choisies : 80°C et 120°C et 200°C. La limite inférieure de l'intervalle est compatible avec les conditions généralement rencontrées dans les aquifères. Certains gisements d'hydrocarbure épuisés peuvent néanmoins atteindre des températures plus élevées. Citons le cas du gisement de gaz en fin de vie de Rousse (Gironde) converti en pilote de stockage de CO_2 dont la température avoisine les 150°C.

2.3.2 Teneur en eau du fluide réactionnel

L'importance de la teneur en eau du fluide réactionnel a déjà été évoquée au chapitre précédent : le mode de réactivité minérale en présence d'un mélange CO_2 - H_2O dépend fortement de la composition qui règle notamment l'état de phase du système.

Nous avons représenté dans la figure 2.1 le diagramme de phases du mélange CO_2 - H_2O à 200°C. Cette figure montre les trois différents domaines de phases en fonction de la composition du mélange. Elle permet de visualiser facilement les régions du champ pression-composition. De droite à gauche, en suivant l'enrichissement du fluide en eau,

FIG. 2.1 – Diagramme de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 200°C .

on distingue la zone d'existence du mélange vapeur composé d'une seule phase vapeur, puis le domaine d'équilibre liquide-vapeur composé d'une phase liquide riche en eau et d'une phase vapeur riche en CO_2 , et enfin la région d'existence (très réduite) du mélange liquide composé d'une seule phase liquide.

Les conditions en eau des trois principales expériences de notre étude P_1 , P_2 et P_3 ont été choisies afin d'étudier l'influence de la teneur en eau et, par là même, l'influence de l'état de phase du fluide réactionnel sur la carbonatation de la portlandite.

Nous avons représenté dans la figure 2.2 les teneurs en eau initiales des trois expériences. Cependant, la maîtrise de ce paramètre est compliquée par le fait que la réaction de carbonatation de la portlandite produit elle-même de l'eau (cf. Eq. 2.1). En considérant que la réaction de carbonatation de la portlandite était complète, nous avons calculé l'évolution de la teneur en eau pour chacune des expériences (cf. Fig. 2.2). Nous reviendrons de façon plus précise au chapitre 3 sur le calcul de l'évolution de la composition du fluide réactionnel au cours de la réaction.

Pour P_1 , le fluide initial injecté contient suffisamment d'eau pour permettre l'équilibre liquide-vapeur et la réaction se poursuit toujours en présence d'une phase liquide riche en eau. Pour P_2 et P_3 , les fluides initiaux sont composés de CO_2 anhydre, mais leurs évolutions sont différentes. La masse de portlandite introduite rapportée au volume de la cellule permet que toute la réaction se déroule dans le domaine vapeur. En revanche, pour P_3 , la masse de portlandite introduite dans la cellule a été choisie de façon à ce que l'eau produite lors de la carbonatation enrichisse suffisamment le mélange et fasse apparaître une phase liquide.

2.3 Conditions expérimentales

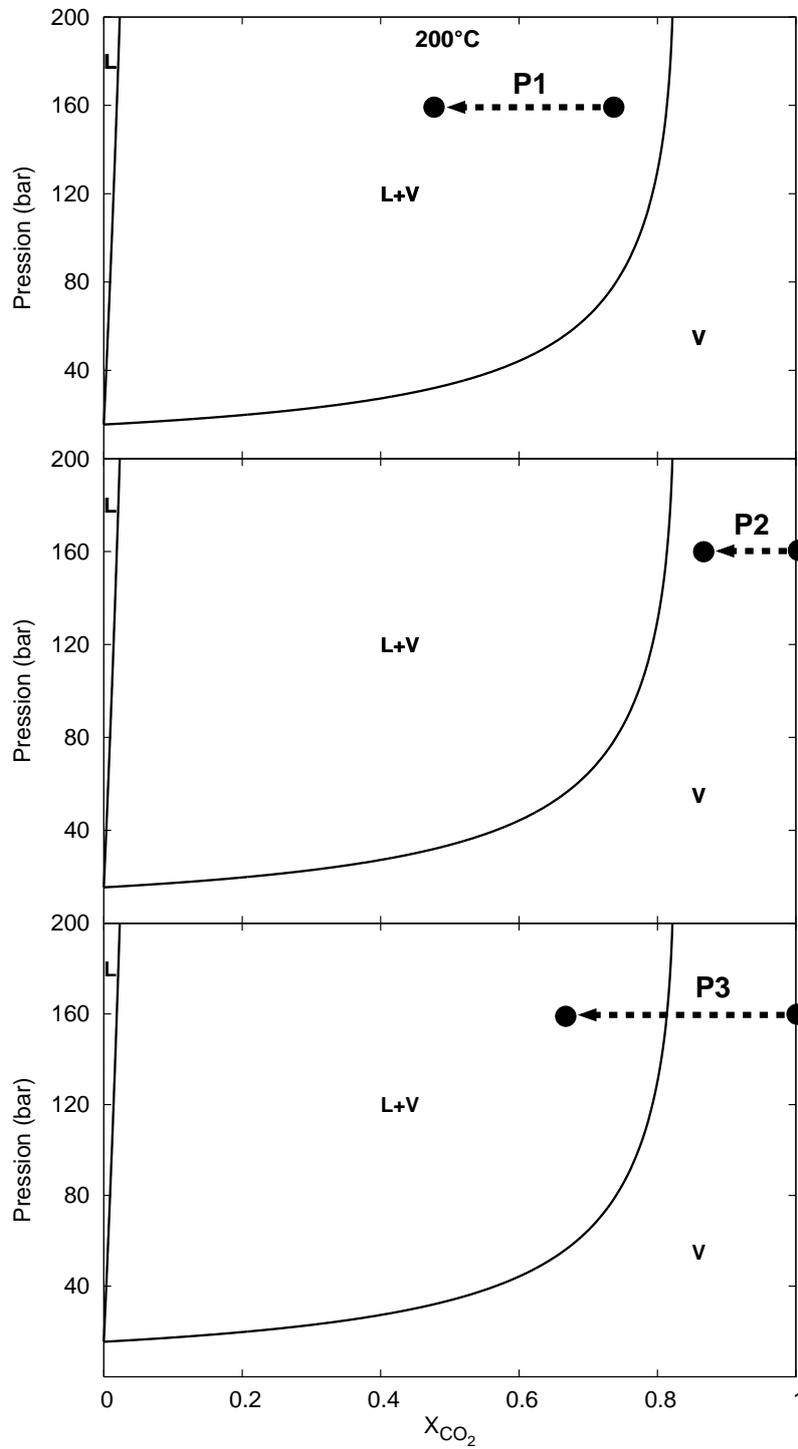


FIG. 2.2 – Évolution de la teneur en eau au cours des expériences P₁, P₂ et P₃ à 200°C.
L : liquide; V : vapeur.

Remarque Le domaine d'existence de la phase vapeur est plus réduit à 120°C, et plus encore à 80°C (cf. Fig. 2.3). Aussi l'expérience P₂ n'a-t-elle été menée qu'à 120 et 200°C. Pour la même raison, l'apparition de la phase liquide lors de l'expérience P₃ intervient plus rapidement à 80 et 120°C.

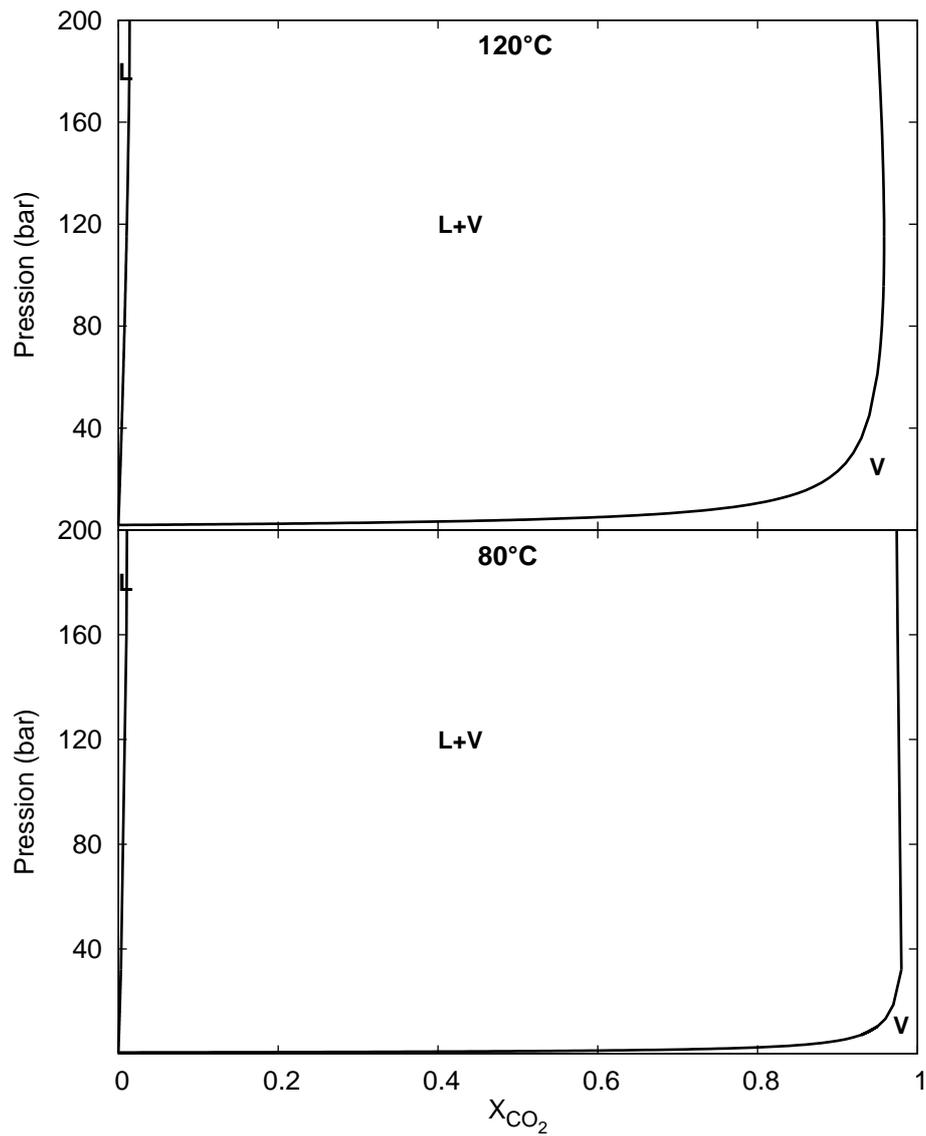


FIG. 2.3 – Diagrammes de phases du mélange CO₂-H₂O à 80 et 120 °C. L : liquide; V : vapeur.

2.3.3 Résumé des conditions expérimentales

Le tableau 2.3 détaille les conditions expérimentales pour chacune des expériences.

TAB. 2.3 – Conditions expérimentales et réactifs initiaux

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Temps de réaction (min)	Portlandite (g)	Eau (mol)
P₁	160	80 - 120 - 200	1 - 120	2.2	0.010
P₂	160	120 - 200	1 - 60	0.5	0
P₃	160	80 - 120 - 200	1 - 120	2.2	0

Pour les expériences P₁, P₂ et P₃ la pression est maintenue constante par le biais d'une presse d'injection.

Chaque expérience se compose d'une série de runs caractérisés par un temps de réaction précis (1, 2, 5, 10 minutes...) afin de mesurer l'avancement de la réaction au cours du temps. Le tableau A.1 en annexe contient l'ensemble des runs de P₁-P₃ réalisés au cours de notre étude.

2.4 Présentation du dispositif expérimental

La figure 2.4 représente la ligne expérimentale. L'architecture générale du montage est similaire à celle du montage utilisé lors des travaux expérimentaux préliminaires exposés au chapitre 1 : la réaction se déroule en batch dans un réacteur pression-température connecté à une presse permettant l'injection de CO_2 à l'état supercritique et le maintien de la pression tout au long de l'expérience. Cependant, la ligne a été davantage instrumentée afin de répondre aux objectifs de quantification. Nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent les différents éléments de ce banc expérimental.

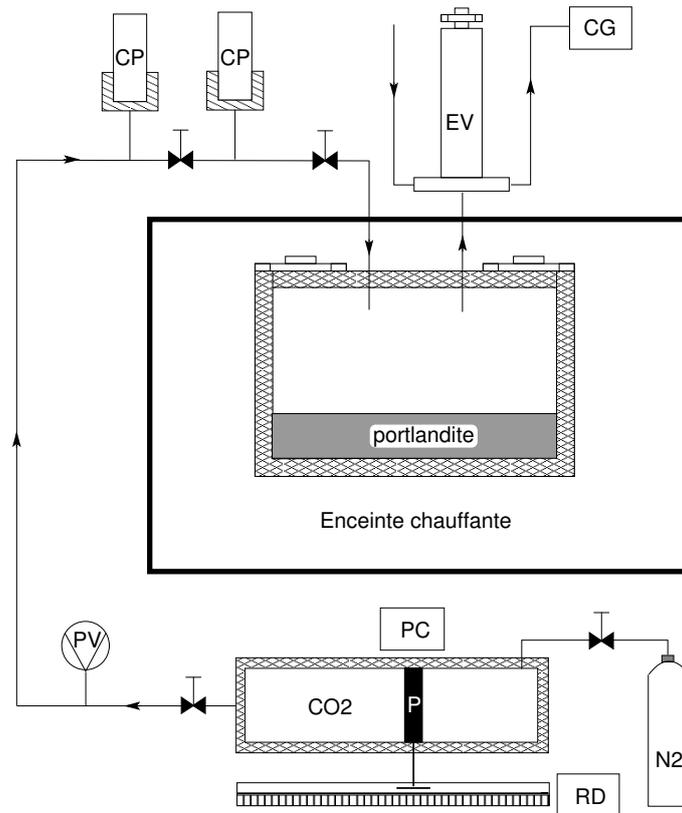


FIG. 2.4 – Schéma du dispositif expérimental. CP : capteur de pression; EV : échantillonneur en phase vapeur de type ROLSITM; P : piston; PV : pompe à vide; PC : presse chauffante; RD : règle de déplacement.

La cellule de réaction

La figure 2.5 montre les deux réacteurs utilisés dans cette étude. Tous deux ont été usinés en titane. Les cellules sont cylindriques et développent un volume interne de 7.25 cm^3 pour la plus petite et de 12.95 cm^3 pour l'autre.

Le volume des cellules a été dimensionné pour permettre la réalisation des condi-

2.4 Présentation du dispositif expérimental

tions expérimentales propres aux trois expériences. La petite cellule est réservée aux expériences P₀, P₁ et P₃. La plus grande est dédiée à l'expérience P₂ pour laquelle un volume plus important est nécessaire afin que le fluide réactionnel demeure monophasique vapeur tout au long de la réaction.

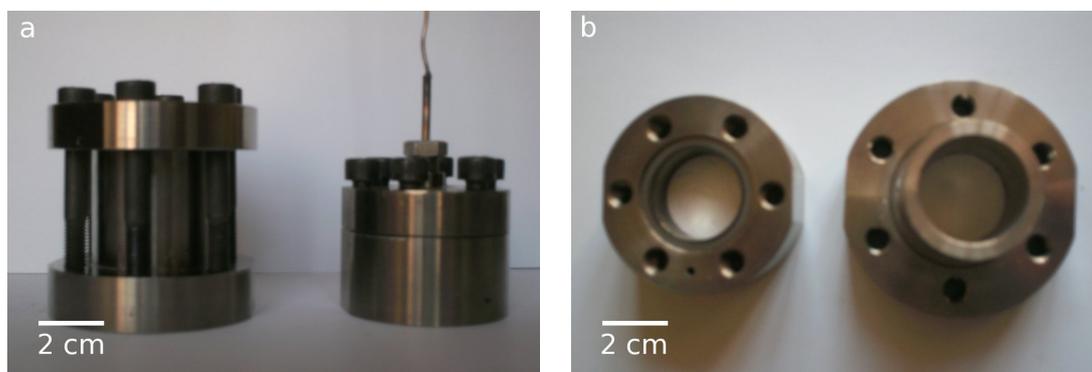


FIG. 2.5 – Vue des deux cellules de réaction : fermées (a) et ouvertes (b), on aperçoit alors la portlandite déposée au fond.

L'échantillonneur de la phase vapeur

La grande cellule a été équipée d'un échantillonneur automatique afin de prélever la phase vapeur au cours de l'expérience P₂. Cet appareil est un ROLSITM électromagnétique, développé au Centre Énergétique et Procédés de l'École des Mines de Paris (Guilbot et al., 2000). Cet échantillonneur est monté au-dessus du corps de la cellule (cf. Fig. 2.6). Il permet de prélever, au cours de la réaction, aux conditions de pression et de température de l'expérience, un échantillon de la phase vapeur du fluide réactionnel. Il est relié à un chromatographe en phase gazeuse qui assure l'analyse du prélèvement.

L'intérêt de cet échantillonnage est de suivre *in situ* l'évolution de la composition du fluide réactionnel sans pour autant perturber le système : le volume prélevé est en effet très petit par rapport au volume interne de la cellule : 1 à 5 μL à comparer aux 13 mL du réacteur.

La presse chauffante et la règle de déplacement

L'alimentation en CO₂ est assurée par une presse à piston se situant à l'extrémité de la ligne expérimentale (cf. Fig. 2.7). Ce réservoir développe un volume voisin de 20 cm³. La presse est chauffée à 80°C afin que le CO₂ injecté soit supercritique. La pression est imposée par une bouteille d'azote connectée à l'amont de la presse.

Cet appareil a deux fonctions : assurer l'injection du CO₂ dans la cellule au début de l'expérience, puis maintenir constante la pression tout au long de l'expérience en compensant la variation de pression liée à la consommation de CO₂ et la production d'eau au cours de la carbonatation de la portlandite.

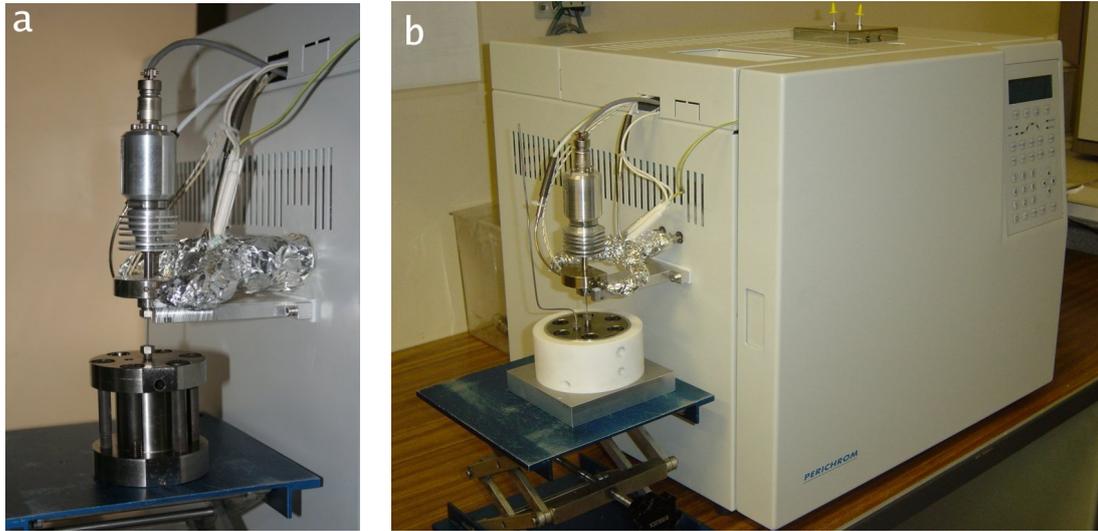


FIG. 2.6 – Vues de l'échantillonneur ROLSITM : (a) monté sur la grande cellule lors d'un run de l'expérience P₂, (b) relié au chromatographe en phase gazeuse.

Le débit de la presse au cours de l'injection et de la réaction a été suivi par le biais d'une règle de déplacement solidaire de la tige du piston. L'avancée du piston a été enregistrée en fonction du temps pour toutes les expériences de carbonatation *via* une unité d'acquisition.

Les capteurs de pression et de température

Le banc expérimental est équipé de deux capteurs de pression DRUCKTM de type PTX611. Le premier mesure la pression dans la ligne d'injection, le second, la pression dans la cellule lorsque celle-ci est isolée. Les capteurs ont été régulièrement étalonnés par le biais d'une balance à poids morts.

La température de la cellule est mesurée par une sonde de platine Pt100 insérée dans le corps du réacteur. Deux autres sondes de même type ont été utilisées pour contrôler la température de la presse et de la partie aval de la ligne d'injection. Les sondes ont été étalonnées par rapport à une sonde de platine étalon, elle-même calibrée par le Laboratoire National suivant le protocole ITS99.

L'acquisition automatique des signaux des capteurs de pression et de température a été assurée par l'unité HP Agilent 34970A.

2.4 Présentation du dispositif expérimental



FIG. 2.7 – Vue générale de la ligne d'injection. 1 : enceinte chauffante ; 2 : capteurs de pression ; 3 : presse chauffante ; 4 : règle de déplacement ; 5 : acquisition de la pression et de la température ; 6 : acquisition du déplacement du piston de la presse ; 7 : bouteille d'azote connectée à l'arrière de la presse.

2.5 Présentation du protocole expérimental

2.5.1 Réactifs initiaux

La portlandite qui a servi de base à notre étude est un minéral synthétique fourni par Merck. Le degré de pureté minimum certifié par l'industriel est de 96% : la poudre contient au maximum 3% de calcite et 1% d'autres impuretés. Nous avons mesuré par la suite que la teneur en calcite initiale était de l'ordre de 1.5%. La portlandite se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine. L'observation en microscopie électronique à balayage (cf. Fig. 2.8) révèle que la poudre se compose d'amas constitués de petites plaquettes hexagonales bien définies (jusqu'à 500 nm) et de grains à l'aspect fibreux. Quelques grains bien cristallisés de plus grosse taille (plusieurs microns) sont également visibles.

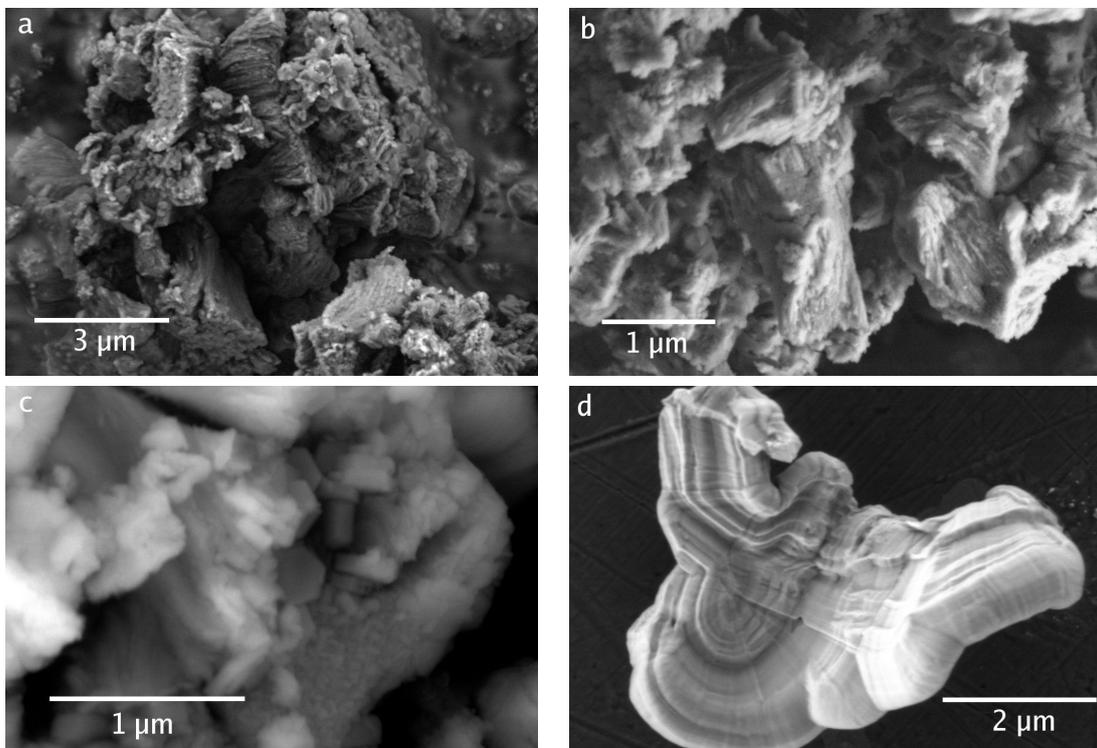


FIG. 2.8 – Photographies MEB de la portlandite avant réaction. Une part importante de la poudre se compose d'amas de grains irréguliers à l'aspect fibreux (a) et (b) ou de petites plaquettes hexagonales bien définies (c). Quelques grains, plus gros, bien cristallisés, sont également présents (d).

Le CO_2 injecté dans la cellule a été fourni par Messer. Son degré de pureté est de 4.5 soit 99.995 vol%.

De l'eau déionisée a été utilisée pour ajuster la composition en eau initiale pour l'expérience P_1 .

2.5.2 Déroulement d'un run de carbonatation

Pour les quatre expériences, le déroulement d'un run de carbonatation se décompose en 8 étapes.

1. La portlandite est pesée et disposée au fond de la cellule : le volume de minéral dans le réacteur représente une galette de 36 mm de diamètre pour une épaisseur de 1 à 2 mm suivant la quantité introduite.
2. La cellule est placée en étuve à 45°C pendant 12 heures afin d'éliminer les éventuelles traces d'eau interstitielle.
3. La cellule est scellée, puis connectée à la ligne d'injection, mais demeure isolée de cette dernière derrière une vanne.
4. La cellule est portée à la température souhaitée : le temps de chauffe varie entre 2 et 4 heures suivant la température du run. Nous avons vérifié, à ce stade, que la portlandite n'était pas altérée par la phase de chauffe, y compris en présence d'eau initiale.
5. Le CO₂ est ensuite injecté dans la cellule. La stabilisation de la pression est très rapide : de l'ordre de quelques secondes. L'injection du CO₂ est considérée comme le temps 0 de la réaction.
6. À la fin du temps de réaction souhaité, la cellule est à nouveau isolée de la ligne, immédiatement dépressurisée et séparée de son système de chauffe, enceinte ou coque chauffante. Cette dépressurisation à chaud assure l'évacuation du CO₂ et de la majeure partie de l'eau initialement présente (éventuellement) et/ou produite par la réaction. Aussi avons-nous considéré que cette étape marquait l'arrêt de la réaction.
7. La cellule est ouverte et à nouveau placée en étuve à 45°C pendant 12h afin d'éliminer de la poudre l'eau qui n'a pas été expulsée lors de la dépressurisation.
8. La poudre est alors prélevée : une petite fraction est réservée et sera observée en microscopie électronique, le restant est destiné à être analysé en diffraction de rayons X.

La figure 2.9 présente le suivi de la température et de la pression de la cellule au cours d'un run de carbonatation de l'expérience P₁ à 200°C. Durant toute la durée de la réaction, 5 minutes pour cet exemple, la pression et la température de la cellule ne varient pas.

Nous avons cependant mesuré, lors de certains chargements, une légère augmentation de la température due à une mise en pression trop rapide. Cet effet a été essentiellement remarqué à 80°C. L'amplitude de la variation n'excède pas 2° à 200°C et 5° à 80°C.

2.5.3 Conservation des échantillons

La portlandite étant un minéral particulièrement réactif, nous nous sommes interrogé sur sa possible carbonatation au contact du CO₂ atmosphérique. La figure 2.10 illustre le résultat d'une expérience consistant à préparer un échantillon de portlandite pure et à l'analyser en diffraction de rayons X toutes les 6 heures pendant une période de 12

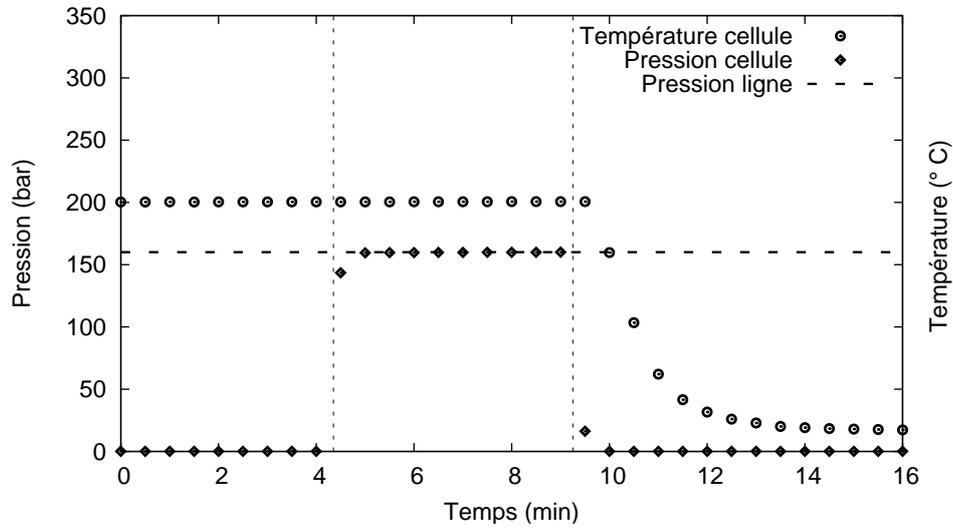


FIG. 2.9 – Enregistrement de la pression et de la température au cours d'un run de carbonatation. Les lignes pointillées verticales marquent le début (injection de CO_2) et la fin du run (dépressurisation de la cellule).

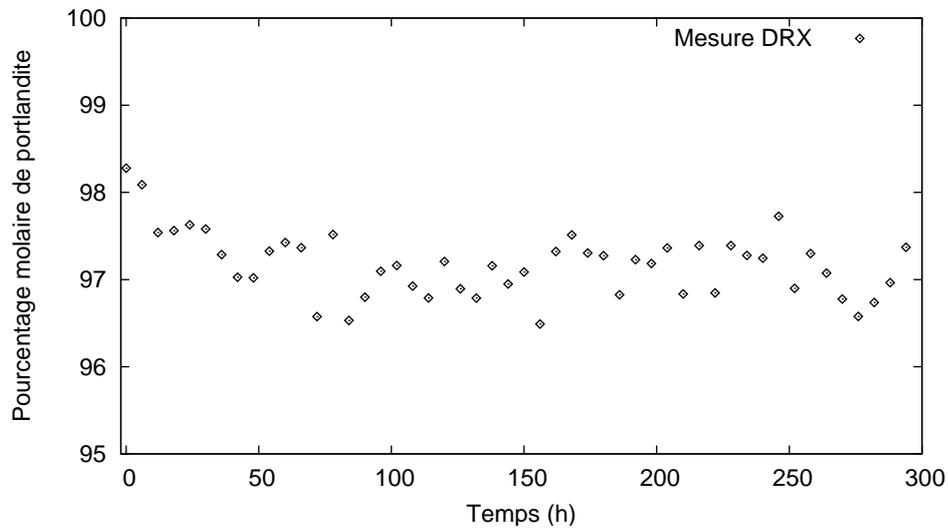


FIG. 2.10 – Carbonatation d'un échantillon de portlandite en conditions atmosphériques.

jours. Le résultat montre bien une carbonatation de l'ordre de 1% de la portlandite se manifestant essentiellement durant les 50 premières heures. L'absence d'une dérive linéaire au cours du temps a été reliée à l'hétérogénéité de la poudre : seule la fraction la plus « fragile », c'est-à-dire la plus mal cristallisée, est sensible sur un temps court aux faibles teneurs en CO_2 de l'atmosphère. D'autre part, cette carbonatation semble être limitée à la surface de l'échantillon : au terme des 12 jours de l'expérience, la même poudre

a été mélangée, re préparée et analysée en DRX : elle présente un taux de carbonatation semblable à celui de la portlandite fraîche.

Face à la possibilité, limitée mais bien réelle, d'une carbonatation à l'atmosphère, nous avons essayé de procéder rapidement aux analyses DRX de la poudre (dans les deux ou trois jours suivant l'expérience). Quand cela n'a pas été possible, certains échantillons ont été conservés dans des tubes fermés sous atmosphère d'argon.

2.6 Observation de la fraction solide en microscopie électronique à balayage

La morphologie de la fraction solide, avant et après carbonatation, a été étudiée par observation en microscopie électronique à balayage (MEB). Deux types d'appareils ont été utilisés.

- Le LEO 774 qui est un MEB à émission thermoïonique (pointe tungstène). Avant l'observation, les poudres sont métallisées avec un alliage or-palladium.
- Le FEI Quanta 600-F qui est un MEB à effet de champ (FEG) environnemental. Le fonctionnement de cet appareil ne nécessite pas la métallisation de l'échantillon². Cet appareil offre une meilleure résolution, en particulier pour les échantillons faiblement carbonatés.

Les réglages des deux appareils sont détaillés dans le tableau 2.4.

TAB. 2.4 – Paramètres d'utilisation des MEB au cours de notre étude.

	LEO 774	FEI Quanta 600-F
Tension d'accélération	15-30 kV	2.5 - 10 kV
Détecteur	BSE	LFD & BSED
Courant de sonde	10-30 pA	-
Pression	10 ⁻⁵ Torr	0.5-2.5 Torr
Focalisation	9 mm	5-10 mm
Grandissement	× 15000-60000	× 20000-100000

L'extrême finesse de la poudre initiale a rendu délicate l'observation MEB : nous étions dans les limites d'utilisation des appareils en termes de résolution. Nous disposons cependant de photographies MEB permettant de décrire de manière convaincante l'évolution de la morphologie de la fraction solide pour les trois expériences.

²En microscopie électronique environnementale, le vide n'est pas poussé dans la chambre. Celle-ci peut contenir un gaz (vapeur d'eau dans notre cas), qui va s'ioniser sous le faisceau d'électrons et c'est le plasma ainsi formé qui décharge la surface de l'échantillon.

2.7 Mesure de la surface spécifique par BET

La surface réactive est un paramètre dont dépendent fortement les cinétiques de précipitation et de dissolution minérales. On exprime couramment ces cinétiques par une loi de la forme (Lasaga, 1981) :

$$r = kS(1 - \Omega)$$

avec k , le coefficient de vitesse de la loi, Ω l'état de saturation du milieu par rapport au minéral et S la surface réactive. Nous mesurerons la cinétique à l'origine de la courbe d'avancement, point pour lequel la surface peut être mesurée avec précision.

La surface spécifique initiale de la portlandite a été mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Cette technique, dérivée de la théorie de Langmuir, est liée à la mesure du volume d'un gaz pouvant être adsorbé sur une surface solide.

Le principe consiste à faire varier la pression, à température constante, et à mesurer le volume de gaz adsorbé à la surface du minéral. L'expression de l'isotherme ainsi obtenue est donnée par :

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{C - 1}{CV_m} + \frac{1}{CV_m}$$

où P et P_0 désignent la pression du système et la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption, V_m est le volume de la première couche de gaz adsorbé, V_a est le volume total de gaz adsorbé, C est une constante dépendant de la chaleur d'adsorption et de la température de liquéfaction du gaz.

La mesure a été réalisée avec de l'azote pour une température de 77 K et une pression variant entre 52 et 104 mm de mercure. La figure 2.11 montre l'allure de l'isotherme mesurée.

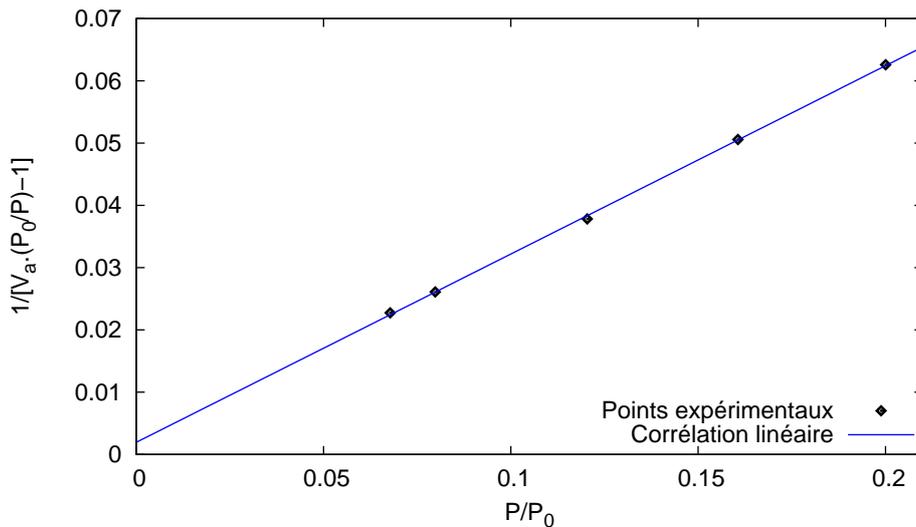


FIG. 2.11 – Isotherme d'adsorption BET à l'azote mesurée à 77 K pour la portlandite.

Pour la gamme de pression relative considérée, l'isotherme est linéaire, ce qui permet de calculer graphiquement V_m le volume de la première couche de gaz adsorbé, et la constante C :

$$\begin{cases} V_m &= \frac{1}{A+B} \\ C &= 1 + \frac{A}{B} \end{cases}$$

où A et B désignent la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite. La surface spécifique BET est alors déterminée par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m N s}{V}$$

où V désigne le volume total du système, N le nombre d'avogadro, et s la surface occupée par un atome d'azote.

D'après la méthode BET, la surface spécifique développée par la portlandite utilisée au cours de nos expériences vaut : $14.3 \pm 0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les mesures BET azote réalisées sur de la portlandite synthétique par [Shih et al. \(1999\)](#) : aux alentours de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.8 Analyse du fluide réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

L'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur a été mesurée au cours de l'expérience P_2 par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La présence d'eau liquide, pour l'expérience P_1 impose une teneur en eau constante dans la phase vapeur ; aussi n'y a-t-il pas d'intérêt à la mesurer. Il en est de même pour l'expérience P_3 , après l'apparition de la phase liquide riche en eau (nous verrons par la suite qu'elle se produit très rapidement).

2.8.1 Présentation de la méthode

La technique de chromatographie en phase gazeuse a été découverte par [Martin et Synge \(1941\)](#). Elle permet de séparer et de quantifier différents composés dans un mélange gazeux.

La séparation s'effectue au moyen d'une colonne contenant une phase stationnaire dont l'affinité est spécifique pour chacun des composés à analyser. La colonne est balayée par un gaz vecteur qui entraîne l'échantillon, et les différents composés, retenus sélectivement, se séparent le long du parcours. Leur temps d'arrivée au détecteur est appelé temps de rétention. Il est caractéristique de la nature du composé pour une colonne donnée. À la sortie de la colonne, un détecteur mesure la quantité de chaque constituant.

La figure 2.12 montre un spectre de chromatographie caractéristique d'une série de prélèvements du fluide réactionnel de l'expérience P_2 . Les pics marquent la sortie des composés H_2O et CO_2 . La surface des pics est fonction de la proportion du composé. Attention : la sensibilité du détecteur a été multipliée par 10 pour l'eau. À sensibilité égale l'aire du pic caractéristique de l'eau serait en fait beaucoup plus petite.

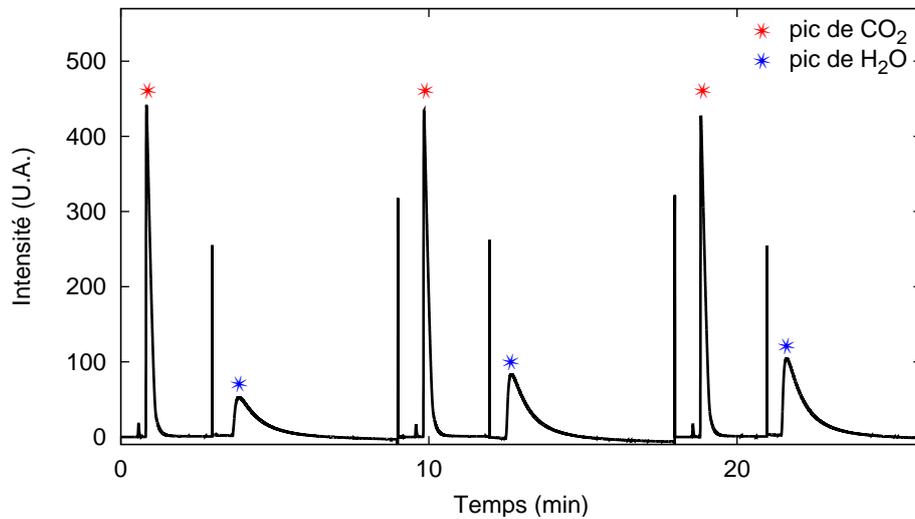


FIG. 2.12 – Spectre de chromatographie en phase gazeuse d’une série de prélèvements. Les pics très fins à 3, 9, 12, 18 et 21 minutes correspondent au changement de sensibilité du détecteur avant et après chaque pic d’eau.

2.8.2 Moyens de mesure et d’acquisition.

Les mesures de compositions en phase vapeur ont été réalisées à l’aide du chromatographe PERICHROM PR200. Une colonne de type Porapak Q, fournie par Restek, a été choisie. Elle permet de séparer correctement les composés à analyser : l’eau et le CO_2 . Pour ce couple de molécules, le facteur de résolution de la colonne R_s est supérieur à 1, garantissant le non recouvrement de la sortie des composés.

$$R_s = 2 \frac{t_{r1} - t_{r2}}{\omega_1 + \omega_2}$$

t_r est le temps de rétention et ω est un facteur de la durée de sortie du composé.

Nous avons utilisé un capteur de type TCD (Thermal Conductivity Detector) dont le principe repose sur la mesure de la conductibilité thermique des mélanges gazeux. Enfin, l’analyse des spectres de chromatographie, c’est-à-dire la mesure du temps de rétention et de l’aire des pics a été faite à l’aide du logiciel WINILAB III développé par Perichrom.

Le tableau 2.5 détaille les réglages de l’appareil.

2.8.3 Étalonnage de l’appareil

L’étalonnage du capteur TCD pour l’eau et le CO_2 a été réalisé par injection de volumes connus, à la seringue, dans la colonne de séparation. On obtient alors une relation entre la surface du pic de sortie du composé et le nombre de moles injectées :

$$n_i = f_i(S_i)$$

TAB. 2.5 – Paramètres d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse.

Colonne	
Type	: Porapak Q
Longueur	: 3 m
Température	: 100°C
Gaz vecteur	
Nature	: Argon
Débit	: 23 ml.min ⁻¹
Détecteur	
Type	: TCD
Température	: 150°C

où n_i désigne le nombre de moles du composé i et S_i la surface du pic de sortie du composé i .

La figure 2.13 présente la courbe d'étalonnage obtenue pour le CO₂ ainsi que les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. La fonction f que nous avons ajustée est un polynôme de degré 2. L'erreur relative pour le CO₂ est comprise entre $\pm 1\%$. Pour l'eau, elle est comprise entre $\pm 3\%$.

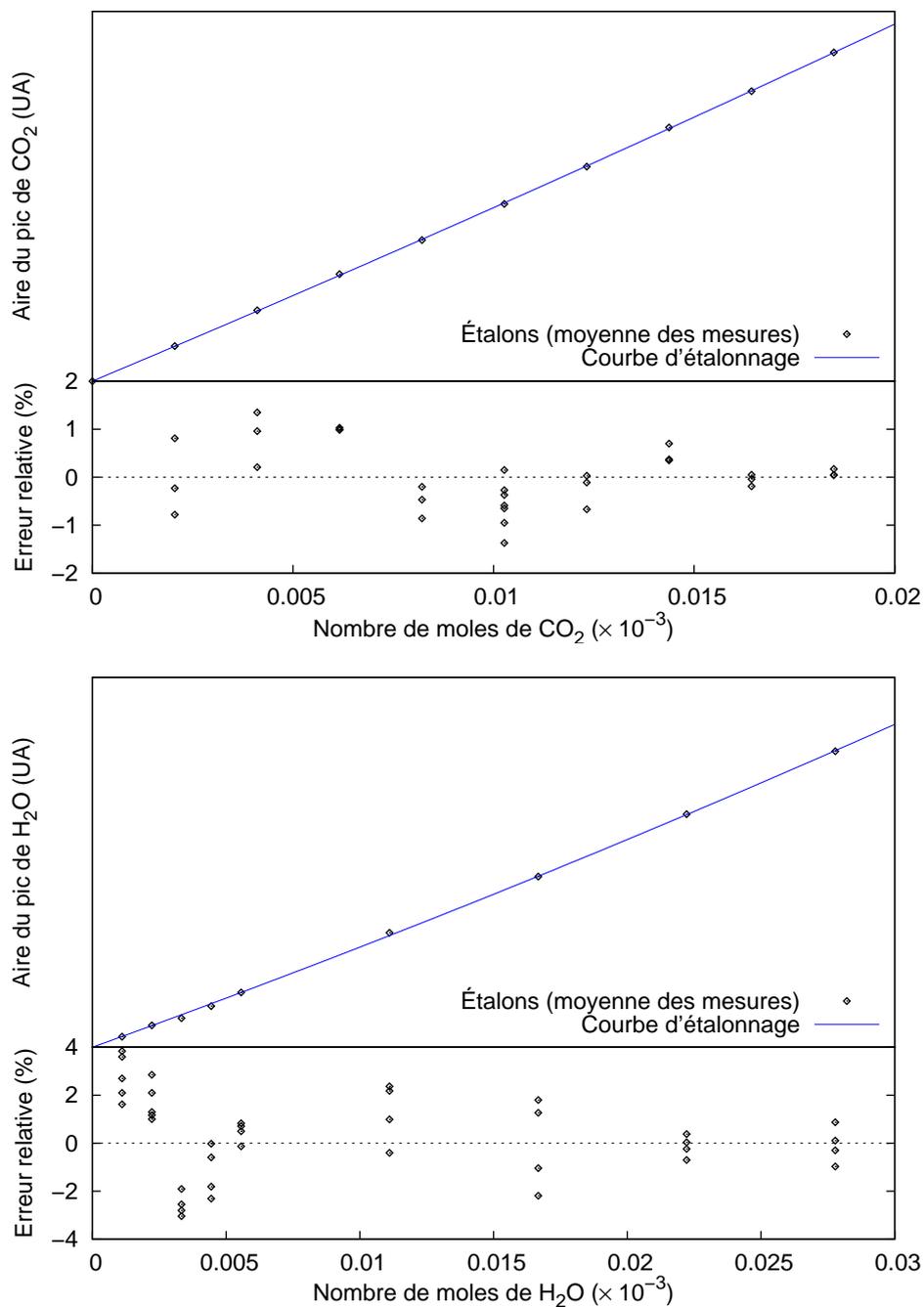


FIG. 2.13 – Courbes d'étalonnage du CPG pour les composés CO₂ et H₂O et écarts relatifs des points expérimentaux à la courbe d'étalonnage.

2.9 Analyse de la fraction solide par diffraction de rayons X

La fraction solide de chaque expérience a été analysée en diffraction de rayons X afin de mesurer le taux de carbonatation de la portlandite. Le taux de carbonatation est défini par :

$$T_{\text{carb}} = \frac{n_{\text{portlandite}}^{\circ} - n_{\text{portlandite}}}{n_{\text{portlandite}}^{\circ}} \times 100 \quad (2.2)$$

où $n_{\text{portlandite}}$ désigne la quantité de portlandite dans l'échantillon analysé et $n_{\text{portlandite}}^{\circ}$ la quantité de portlandite initiale introduite dans le réacteur. La quantité de matière n est exprimée en mol. Il est alors possible, connaissant le nombre total de moles minérales du système :

$$n_{\text{minéral}} = n_{\text{portlandite}} + n_{\text{calcite}} = n_{\text{portlandite}}^{\circ} + n_{\text{calcite}}^{\circ}$$

de calculer le nombre de moles de calcite dans l'échantillon :

$$n_{\text{calcite}} = n_{\text{calcite}}^{\circ} + T_{\text{carb}} n_{\text{portlandite}}^{\circ}$$

L'objectif de l'analyse en diffraction de rayons X est donc de quantifier les proportions respectives de calcite et de portlandite dans la fraction solide.

2.9.1 Présentation de la méthode

L'analyse de la structure d'un corps cristallisé par la diffraction des rayons X (DRX) remonte au début du XX^e siècle. Le phénomène a été découvert par Max von Laue, puis largement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg. La technique proprement dite de diffraction de rayons X sur poudre fut développée parallèlement par Peter Debye et Paul Scherrer ([Debye et Scherrer, 1916](#)) et Albert Wallace Hull ([Hull., 1917](#)).

Le principe de la méthode consiste à soumettre un cristal à un rayonnement X et à enregistrer le rayonnement X réémis après avoir été diffracté dans le réseau cristallin. La réémission d'un rayonnement électromagnétique par la matière est appelé diffusion Rayleigh. Elle est liée à l'interaction entre les atomes et le rayonnement : la vibration ondulatoire du nuage électronique des atomes, induite par le champ électrique de l'onde, est à l'origine de l'émission d'une onde de même fréquence.

Dans un réseau cristallin, le rayonnement X diffusé est diffracté car les distances interatomiques du réseau cristallin sont du même ordre de grandeur (Å) que la longueur d'onde d'un rayon X comprise entre 5 pm et 10 nm. Au final, le rayonnement X n'est réémis que dans les directions de l'espace pour lesquelles les interférences entre les ondes diffractées sont positives. Ces directions sont appelées pics de diffraction et sont données par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec, d , la distance interréticulaire, θ , le demi-angle de déviation, n , l'ordre de réfraction et λ , la longueur d'onde du rayonnement X.

Chaque minéral ayant une structure atomique donnée, son analyse en diffraction de rayons X conduit à l'obtention d'une liste de pics de diffraction propres dont la position

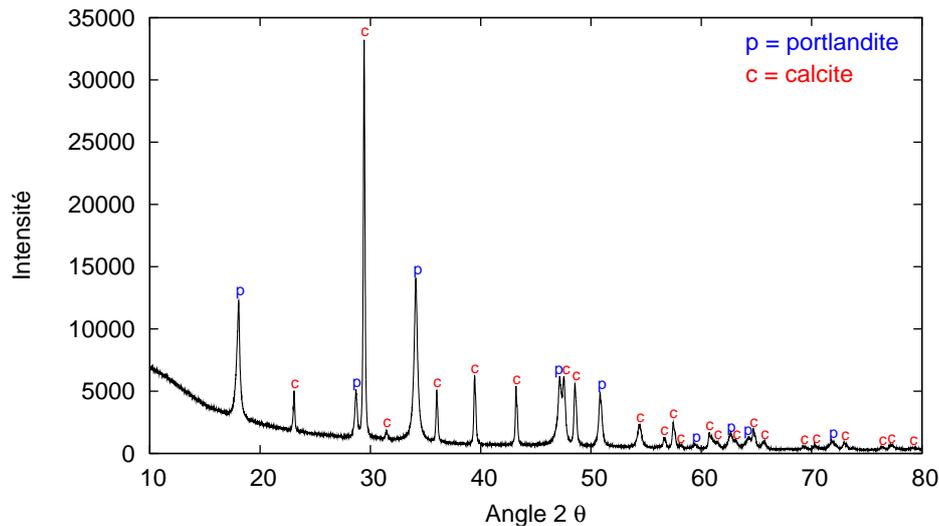


FIG. 2.14 – Diagramme de diffraction de rayons X du mélange portlandite-calcite.

et l'intensité relative comparée à celle du pic principal constituent une véritable signature de la phase cristalline. Le tracé de ces pics de diffraction en fonction, par exemple, du demi angle de déviation, est appelé diagramme de diffraction. La figure 2.14 montre un diagramme DRX obtenu pour un mélange de calcite et de portlandite : chaque pic peut être attribué, soit à la portlandite, soit à la calcite.

2.9.2 Moyens de mesure et d'acquisition.

Toutes les mesures DRX de cette étude ont été réalisées à l'aide du diffractomètre de rayons X Philips PW 3040/60. L'acquisition des diagrammes DRX est assurée par le logiciel X'PERT DATA COLLECTOR développé par Philips. Les réglages de l'appareil sont résumés dans le tableau 2.6.

L'analyse des diagrammes DRX a été réalisée à l'aide du logiciel PROFIT développé par Philips. Sur chaque diagramme ont été mesurées la position, l'intensité, la surface et la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la calcite et de la portlandite.

2.9.3 Quantification par la méthode des surfaces de pics

Principe

La méthode de la surface des pics est une technique d'analyse quantitative. Elle repose sur le fait que, dans un mélange, la concentration d'une phase est fonction de la surface des pics de diffraction. Comme l'intensité relative des pics par rapport au pic principal est constante, il est possible de suivre l'évolution de la surface sur un seul pic. On choisit en général un pic bien isolé de forte intensité, le pic principal si possible. La

TAB. 2.6 – Paramètres d'utilisation du diffractomètre de rayons X.

Source de rayons X	
Nature du filament	: Cuivre
Tension - courant	: 40 kV - 30 mA
Longueur d'onde ($K\alpha$)	: 1.541874 Å
Balayage	
Domaine d'analyse	: 10°- 80° ^a ou 14°- 42° ^b
Pas d'analyse	: 0.0083731°
Vitesse de balayage	: 0.012497 °.s ⁻¹

^aPour les diagrammes complets

^bPour l'étalonnage et les mesures de surfaces sur les pics principaux de la calcite et de la portlandite

concentration d'une phase du mélange s'écrit alors :

$$C_i = f_i(S_i)$$

où C_i désigne la concentration de l'espèce i et S_i la surface du pic principal de diffraction de l'espèce i .

Nous avons opté pour un protocole de calibration externe consistant à préparer des échantillons de composition connue, à mesurer la surface du pic principal de diffraction de la calcite et de la portlandite et à ajuster une fonction f sur les points expérimentaux ainsi obtenus.

Remarquons que notre système se prête particulièrement bien à ce mode de quantification. Tout d'abord, les pics principaux de diffraction de la calcite et de la portlandite sont bien isolés dans le diagramme DRX (cf. Fig. 2.14) : l'absence de recouvrement permet une mesure directe de la surface. Vient ensuite la simplicité de la composition du mélange : ne comportant que deux phases, il est possible de ne construire qu'une seule fonction d'étalonnage, pour la calcite par exemple, et les concentrations en portlandite sont alors données par :

$$C_{\text{portlandite}} = 100 - C_{\text{calcite}}$$

où C_{calcite} et $C_{\text{portlandite}}$ désignent les concentrations en calcite et en portlandite exprimées en pourcentage molaire. Nous construirons néanmoins les deux fonctions f_{calcite} et $f_{\text{portlandite}}$, et nous vérifierons si elles sont concordantes sur les échantillons.

Préparation des étalons

Nous avons identifié deux facteurs susceptibles d'influer sur l'étalonnage : l'homogénéité du mélange et la cristallinité des cristaux utilisés pour préparer les étalons.

L'homogénéité doit être parfaite car seuls les premiers micromètres de la poudre sont pénétrés par le faisceau de rayons X. La surface même de la préparation doit donc être

représentative de la composition de l'étalon. Aussi avons-nous veillé à mêler longuement les poudres au sein d'un mortier d'agate, puis à confectionner, pour chaque étalon, entre deux et quatre préparations afin de nous assurer de l'homogénéité effective du mélange.

La cristallinité renvoie à la taille des domaines cohérents du cristal, c'est-à-dire à la qualité de cristallisation du minéral. Ce facteur peut s'estimer sur un diagramme DRX à partir des largeurs à mi-hauteur des pics : une bonne cristallinité est associée à des pics fins. Il est alors évident que ce paramètre aura une influence sur la surface des pics principaux de la portlandite et de la calcite. Pour diminuer ce facteur d'imprécision, nous avons utilisé la même portlandite que pour les expériences et nous avons « fabriqué » une calcite dont la cristallinité se rapproche *a priori* de celle qui sera présente dans les échantillons : elle provient de la carbonatation complète de portlandite dans les mêmes conditions que l'expérience P₁ pendant 48 heures.

TAB. 2.7 – Composition des étalons (pour 100 g de poudre par étalon).

Numéro	Préparation (g)		% massique		% molaire	
	calcite	portlandite	calcite	portlandite	calcite	portlandite
1	0	100	1.50 ^a	98.50	1.11	98.89
2	10	90	11.35	88.65	8.66	91.34
3	25	75	26.13	73.87	20.75	79.25
4	50	50	50.50	49.50	43.03	56.97
5	75	25	75.13	24.87	69.09	30.91
6	90	10	90.25	9.75	87.14	12.86
7	100	0	100.00	0.00	100.00	0.00

^a La portlandite de synthèse contient 1.5% de calcite.

Sept étalons ont donc été préparés en mélangeant des masses définies de poudres « calcite » et « portlandite ». Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance mécanique Sartorius offrant une précision de 0.1 mg. Le tableau 2.7 détaille la composition des étalons. Notons que la portlandite contient une fraction de calcite qui a été quantifiée à 1.5%. La composition des étalons a été corrigée de cette teneur initiale en calcite et convertie en fraction molaire, unité choisie pour représenter le taux de carbonatation (cf. Eq.2.2).

Courbes d'étalonnage du diffractomètre.

La figure 2.15 représente les courbes d'étalonnage f_{calcite} et $f_{\text{portlandite}}$, obtenues à partir de la mesure de l'évolution de la surface des pics principaux de la calcite et de la portlandite. La fonction f que nous avons ajustée est un polynôme de degré 2.

Pour la calcite, l'erreur relative, c'est-à-dire l'écart des mesures expérimentales à la courbe d'étalonnage, est comprise entre +4 et -2% sur l'ensemble de la gamme et est de l'ordre de $\pm 1\%$ pour les étalons composés d'au moins 40% de calcite.

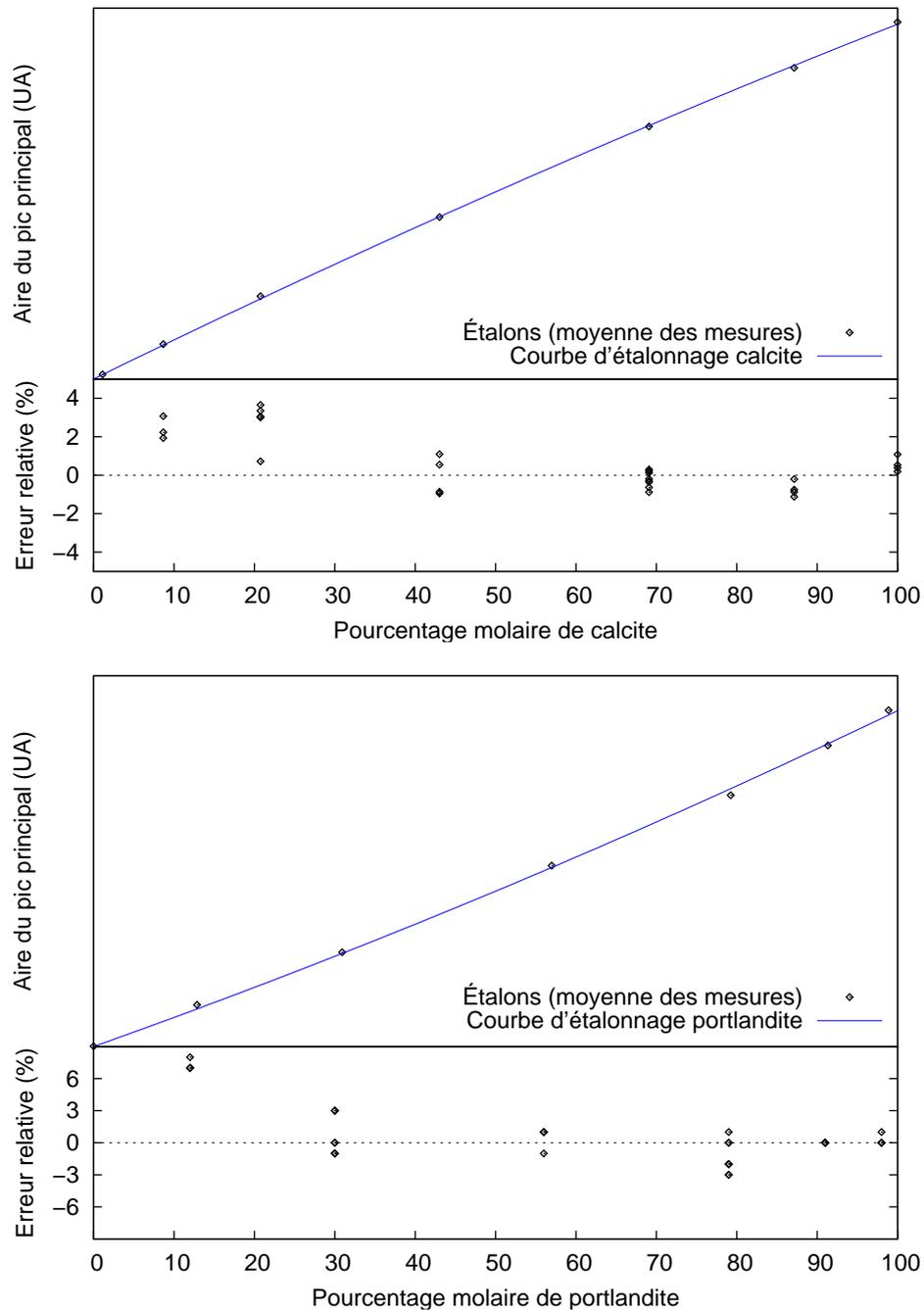


FIG. 2.15 – Courbes d'étalonnage du diffractomètre de rayons X et écarts relatifs des points expérimentaux à la courbe d'étalonnage : f_{calcite} en haut et $f_{\text{portlandite}}$ en bas.

Pour la portlandite, la qualité de l'étalonnage semble moins bonne : l'erreur relative est comprise entre -3 et $+8$ % pour des concentrations en portlandite supérieure à 10%. Pour un étalon comportant moins de 5 % de portlandite (test non représenté ici), l'erreur

est supérieure à 20%.

Dans la pratique, les échantillons de portlandite « carbonatée » comporteront au minimum 30% de calcite. Aussi préférons-nous la courbe d'étalonnage établie à partir de l'évolution du pic principal de calcite : f_{calcite} représente en effet précisément les compositions pour les étalons comportant au moins 40% de calcite.

Nous avons cherché à comprendre la différence de comportement de la calcite et de la portlandite lors de l'étalonnage. La cristallinité des minéraux utilisés en est probablement la cause. Comme nous le verrons par la suite, la calcite fabriquée dans les conditions de P_1 que nous avons utilisée pour les étalons est bien cristallisée. En revanche, la cristallinité de la portlandite ne semble pas homogène : l'observation MEB (cf Fig. 2.8) révèle qu'une fraction importante de la portlandite est fibreuse et *a priori* moins bien cristallisée. Cette hétérogénéité implique que la cristallinité « moyenne » de la portlandite dépend de la proportion de grains fibreux (ou de grains bien cristallisés) à la surface de l'échantillon. Dans ces conditions, l'importance des erreurs relatives enregistrées pour les faibles concentrations en portlandite peut être attribuée à une variation de cette cristallinité moyenne en fonction de la quantité de portlandite dans l'étalon. Au cours de l'expérience, ce biais sera d'autant plus important que l'on s'attend à consommer préférentiellement la partie la plus fine. L'évolution de la granulométrie tendrait alors à faire évoluer plus encore la cristallinité de la portlandite et à s'éloigner de la courbe d'étalonnage.

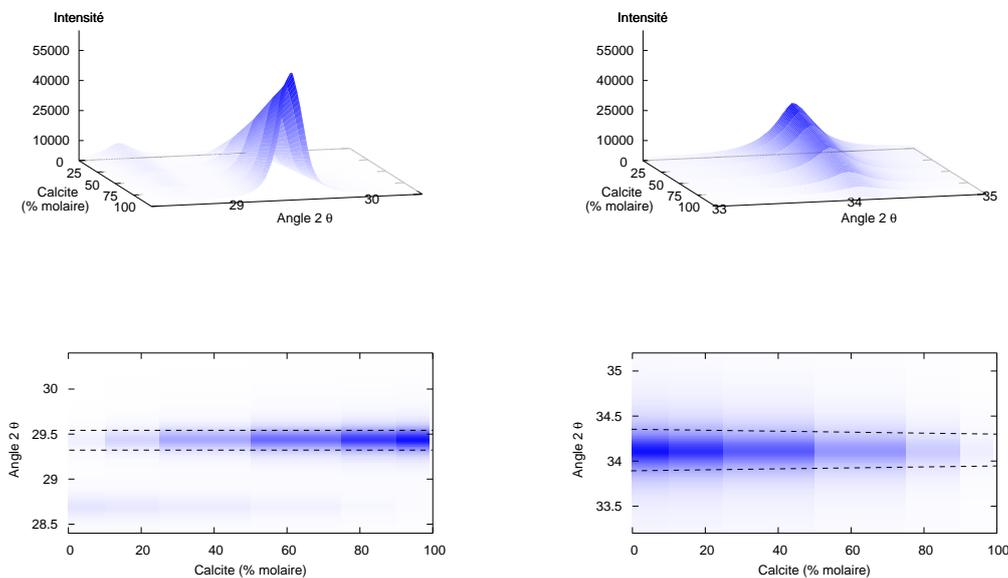


FIG. 2.16 – Évolution de la surface et de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction en fonction de la teneur en calcite dans le mélange : à gauche pour la calcite et à droite pour la portlandite. La largeur à mi-hauteur est représentée par les lignes pointillées.

Cette hypothèse semble attestée par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la calcite et de la portlandite pour les sept étalons. Ce paramètre, indicateur de la cristallinité du minéral, reste constant pour la calcite quelle que soit sa proportion. En revanche, la largeur à mi-hauteur du pic principal de la portlandite diminue pour les concentrations faibles. La figure 2.16 représente l'évolution de la surface et de la largeur à mi-hauteur des pics principaux de la portlandite et de la calcite en fonction de la fraction molaire de la calcite dans l'étalon.

Validité de l'étalonnage

Le protocole d'étalonnage apparaît satisfaisant à condition toutefois de s'assurer du respect des hypothèses évoquées en préambule de cette section. Nous avons déjà discuté de l'importance de la cristallinité des minéraux : l'homogénéité de la calcite en terme de cristallinité nous a conduit à retenir la fonction d'étalonnage établie à partir de cette phase. Concernant la qualité du mélange, nous avons vérifié que les mesures de la fraction molaire en calcite pour les différentes préparations de chaque étalon étaient faiblement dispersées : de l'ordre de 1% pour les teneurs en calcite supérieures à 40% (cf. Tab. 2.8). Cette faible dispersion témoigne d'une bonne homogénéité du mélange, mais n'atteste pas que la surface de la préparation est bien représentative de la composition du mélange. Notre crainte est due à la finesse de la poudre « portlandite » qui pourrait être à l'origine d'une ségrégation des phases au niveau de la surface au cours de la préparation de l'échantillon.

TAB. 2.8 – Dispersion des mesures de la fraction molaire en calcite pour les différentes préparations des étalons.

Étalon	Dispersion %
1	4.8
2	2.2
3	4.4
4	1.1
5	0.6
6	0.5
7	0.3

Pour mettre un terme à cette discussion, nous avons procédé à l'analyse Rietveld des étalons. Cette technique permet de quantifier les phases d'un mélange à partir du seul diagramme DRX. La concordance de cette analyse avec les résultats de l'étalonnage externe permettra de valider fortement notre protocole d'étalonnage.

2.9.4 Analyse de la calibration par la méthode de Rietveld

Principe

La méthode de Rietveld doit son nom au cristallographe Hugo Rietveld. Développée initialement pour la diffraction de neutrons (Rietveld, 1967, 1969) ; son principe consiste à simuler un diagramme de diffraction à partir d'un modèle de la cristallographie de l'échantillon puis à ajuster le diagramme simulé sur le diagramme mesuré par la méthode des moindres carrés :

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - I(2\theta, p))^2 \quad (2.3)$$

où y_i désigne l'intensité mesurée au pas d'analyse i , $I(2\theta, p)$ le diagramme théorique dépendant d'un certain nombre de paramètres groupés dans le vecteur p et w_i le poids des mesures. On considère généralement que l'erreur effectuée sur la mesure suit une loi de Poisson (Will, 2006). En pratique, les y_i sont assez élevés (de l'ordre de 10^3 sur nos diagrammes) pour que les fluctuations poissonniennes soient considérées comme gaussiennes, ce qui justifie le recours à la méthode de minimisation des moindres carrés.

Dans le cadre d'une approche quantitative, l'ajustement comprend deux étapes. La première consiste à fixer des concentrations arbitraires³ et à ajuster tous les paramètres décrivant la structure cristallographique des phases du mélange (Ajustement de Le Bail). Les paramètres relatifs à la nature chimique et à la composition du mélange sont raffinés dans un second temps (Ajustement de Rietveld). Nous ne détaillerons pas davantage la méthode de minimisation, mais il nous a semblé utile de préciser en annexe quels étaient les principaux paramètres que nous avons ajustés.

Résultat de l'ajustement par la méthode de Rietveld

L'analyse quantitative des diagrammes DRX par la méthode de Rietveld a été réalisée à l'aide du Logiciel FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1993). Les données décrivant les éléments de symétrie du réseau cristallin de la calcite et de la portlandite sont issues des tables internationales de cristallographie (Hahn, 1983). Les positions et occupations atomiques, ainsi que les paramètres de Debye-Waller ont été raffinés à partir des mesures expérimentales de Li et al. (2005) pour la calcite et de Henderson et Gutowski (1962) et Nagai et al. (2000) pour la portlandite.

À titre d'illustration, la figure 2.17 représente le résultat de l'ajustement par la méthode de Rietveld pour les diagrammes DRX des étalons 2, 4 et 7.

Résultat quantitatifs Quatre diagrammes DRX, correspondant à autant de préparations, ont été analysés pour chaque étalon. Le tableau 2.9 détaille les fractions massiques de calcite obtenues par l'analyse Rietveld. Les résultats présentés correspondent à la moyenne des quatre valeurs calculées pour chaque étalon. L'écart absolu avec la fraction massique de calcite introduite dans l'étalon est compris entre 0.5 et 13.3% sur l'ensemble de la gamme, et est inférieur à 2.5% pour les étalons contenant plus de 50% de calcite en

³Les intensités calculées sont alors « calées » sur les intensités observées.

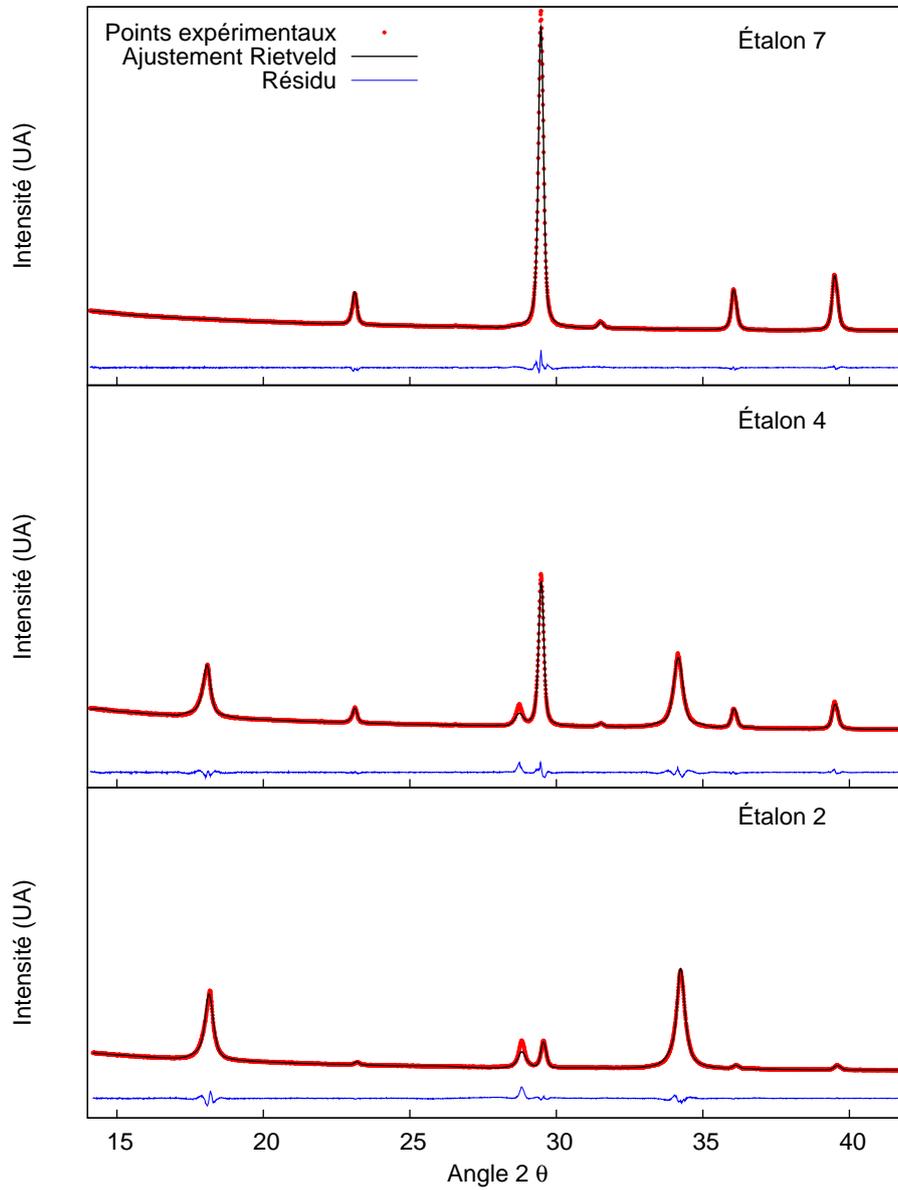


FIG. 2.17 – Résultat de l'ajustement Rietveld sur les diagrammes DRX des étalons 2, 4 et 7.

masse (43% en fraction molaire) soit pour la gamme sur laquelle porteront nos mesures expérimentales.

TAB. 2.9 – Fraction molaire en calcite obtenue par analyse Rietveld des diagrammes DRX des étalons.

Étalon	Calcite étalon (% massique)	Calcite calculée (% massique)	Écart absolu (%)
1	1.5	1.7	13.3
2	11.3	10.5	7.1
3	26.1	29.5	13.0
4	50.7	52.0	2.5
5	75.3	76.0	0.9
6	90.1	88.1	2.2
7	100.0	99.5	0.5

La figure 2.18 permet de visualiser la faible dispersion des quatre analyses Rietveld réalisées pour chacun des étalons, ainsi que l'écart relatif entre la fraction massique de calcite introduite dans l'étalon et celle issue de l'analyse Rietveld.

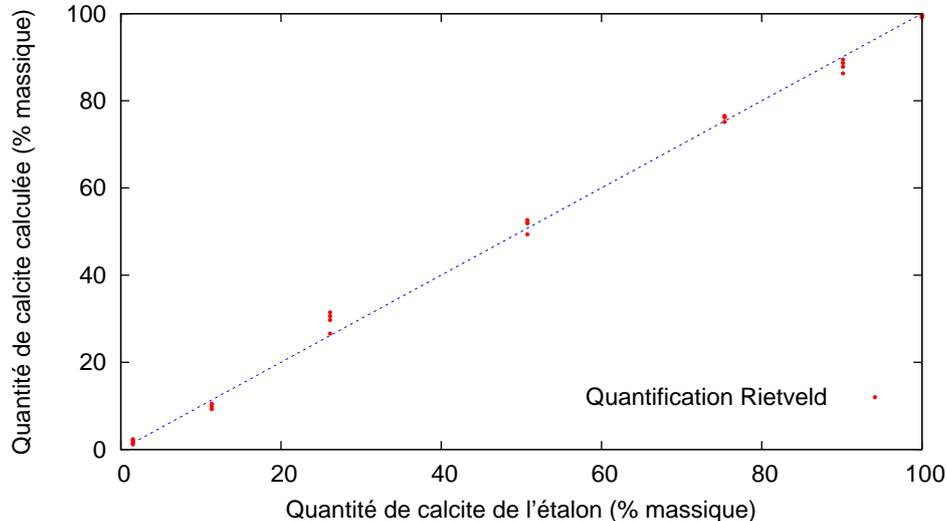


FIG. 2.18 – Écart de l'analyse Rietveld à la composition théorique des étalons.

Conclusion

L'analyse Rietveld permet de valider fortement le protocole de quantification par mesure de la surface des pics : elle représente remarquablement bien les compositions

des étalons utilisés pour construire les courbes d'étalonnage. Ces résultats démontrent en particulier que la surface de la préparation DRX est bien représentative de la composition du mélange.

Cependant, il est important de garder à l'esprit que notre protocole d'étalonnage est en partie dépendant de la cristallinité des minéraux. Nous avons rejeté la courbe d'étalonnage construite à partir du pic principal de la calcite pour cette raison. La calcite s'est révélée plus « stable » au cours de la calibration, reste à vérifier qu'elle le sera pendant les expériences. Celle que nous avons utilisée pour fabriquer les étalons provient en effet de la carbonatation *complète* de portlandite dans les conditions de l'expérience P₁.

2.9.5 Répétabilité de la mesure DRX

Nous possédons déjà quelques éléments en faveur d'une bonne répétabilité de la mesure DRX sur notre matériel : la dispersion des mesures effectuées sur les différentes préparations de chaque étalon était faible (cf. Tab. 2.8). La dispersion était même d'autant plus faible que la fraction molaire en calcite augmentait : l'influence de l'hétérogénéité de la portlandite sur la qualité du mélange avait été évoquée pour expliquer cette corrélation.

Afin d'avoir une estimation plus précise de l'erreur pouvant être imputée à l'analyse DRX, nous avons réalisé deux séries de mesures.

- La première est destinée à quantifier l'erreur liée à l'analyse DRX elle-même. Les mesures proviennent d'un test que nous avons déjà présenté. Il consistait à analyser un échantillon de portlandite pure toutes les six heures pendant 12 jours (cf. Fig. 2.10). Nous ne considérons évidemment pas les deux premiers jours marqués par une légère carbonatation de la portlandite au contact du CO₂ atmosphérique (cf. Fig. 2.10). La dispersion des 42 points de mesure est très faible : elle est représentée dans la figure 2.19 (figure du haut). L'écart type mesuré sur l'histogramme de dispersion est 0.35.
- La seconde vise à estimer l'erreur effectuée lors du processus complet de la mesure DRX : préparation de l'échantillon et analyse. Nous avons préparé et analysé une trentaine d'échantillons du même mélange calcite-portlandite (type étalon numéro 4). Là encore, la dispersion est faible, caractérisée par un écart type de 0.46 (cf. Fig. 2.19 bas).

La faible dispersion de ces deux séries de mesures atteste que le l'analyse DRX incluant la préparation des échantillons est reproductible. L'erreur imputable à la mesure du taux de carbonatation de la fraction solide est d'après cette analyse de l'ordre de 0.5% en valeur absolue. Il faudra toutefois vérifier que l'expérience de carbonatation elle-même est reproductible : nous verrons au chapitre 4 que de nombreux points ont été répliqués afin de tester ce paramètre.

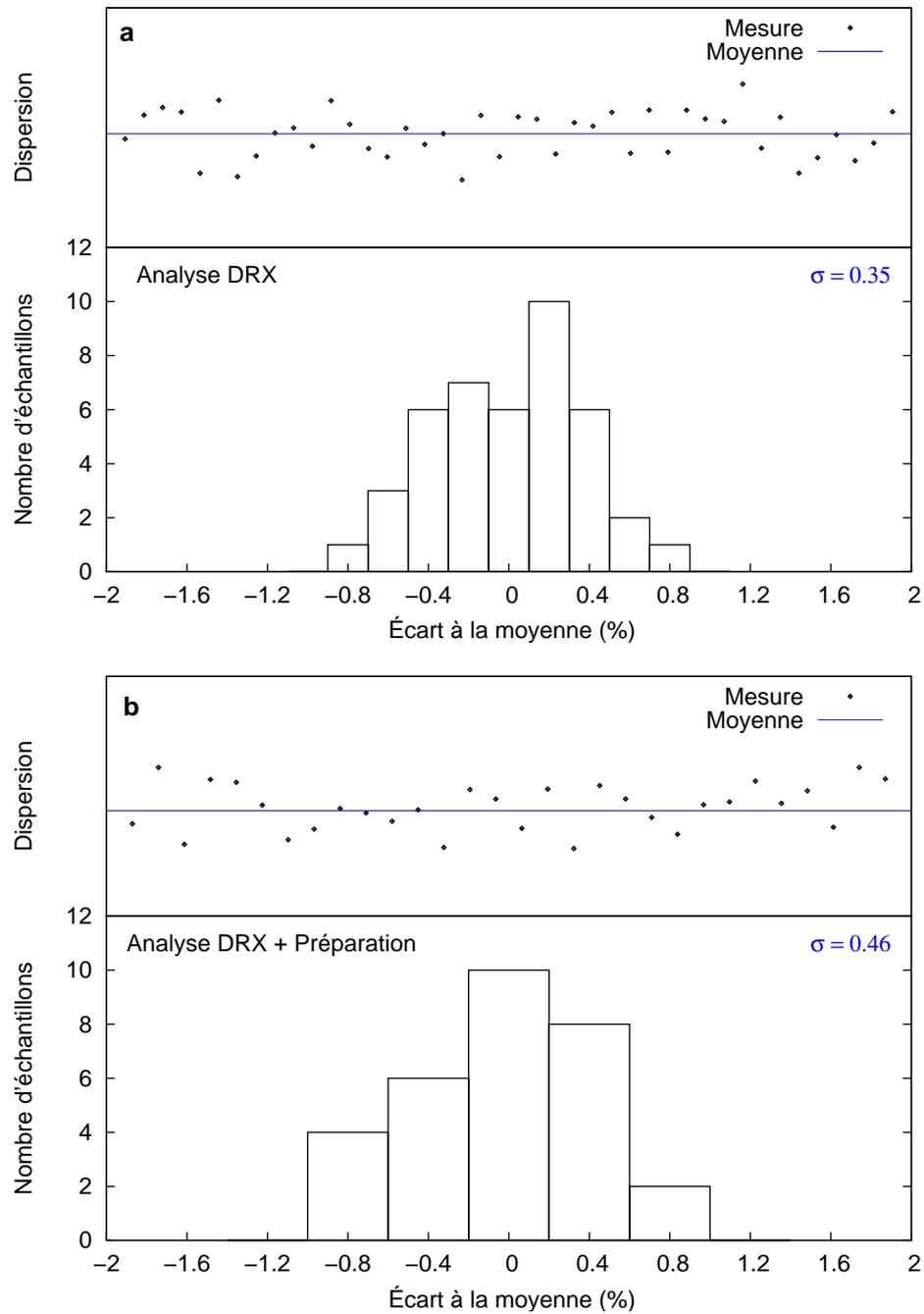


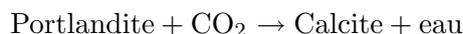
FIG. 2.19 – Répétabilité de la mesure DRX : analyse DRX (a), préparation et analyse DRX (b).

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

Sommaire

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

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



Nous avons choisi de mesurer trois jeux de paramètres.

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

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

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

Objectifs

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

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

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

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

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

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

3.1.1 Définition

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

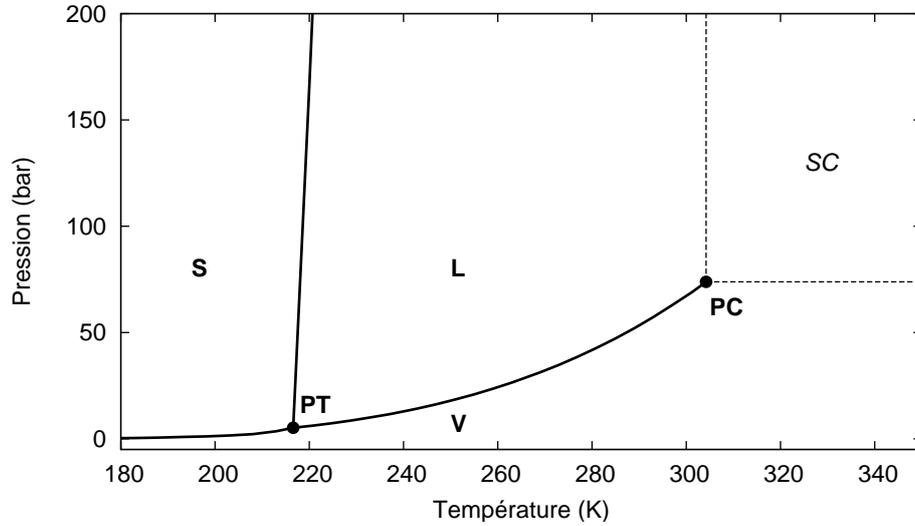


FIG. 3.1 – Diagramme de phases Pression-Température du corps pur CO_2 d'après [Din \(1962\)](#), [Bender \(1970\)](#) et [Angus \(1973\)](#). S : domaine d'existence de la phase solide ; L : phase liquide ; V : phase vapeur ; SC : domaine supercritique ; PT : point triple ; PC : point critique.

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

3.1.2 L'équilibre liquide-vapeur

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

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

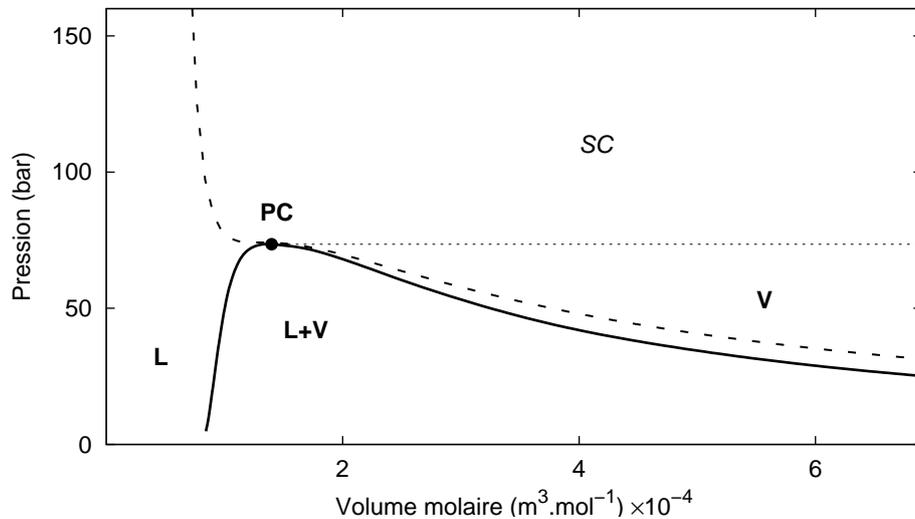


FIG. 3.2 – Diagramme de phases P - ν du corps pur CO_2 d’après [Din \(1962\)](#) et [Bender \(1970\)](#). Le trait plein représente la courbe de saturation du corps pur CO_2 . La courbe en pointillés représente l’isotherme critique. L : domaine d’existence de la phase liquide ; L+V : équilibre liquide-vapeur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

3.1.3 Diagrammes de mélange du système binaire CO_2 - H_2O

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

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

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

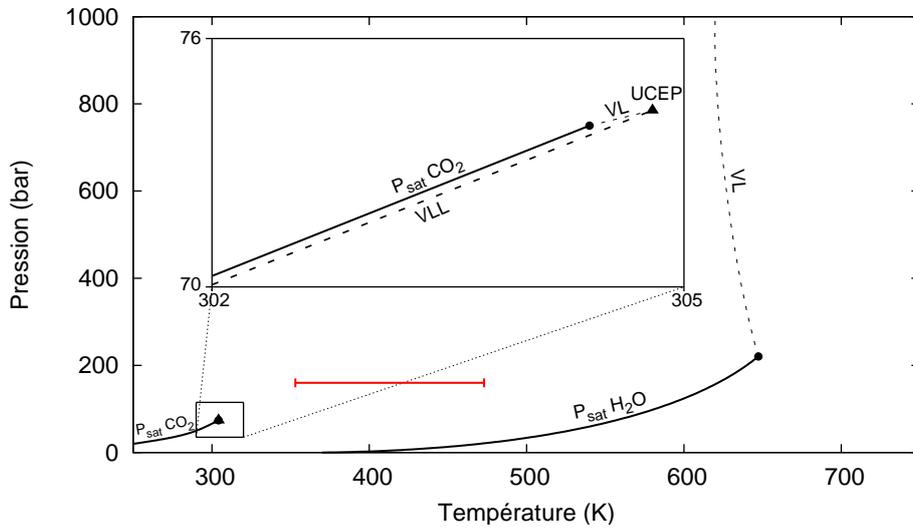


FIG. 3.3 – Diagramme de phases PT du binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, d'après Valtz et al. (2004). Les lignes pleines et les ronds représentent respectivement les pressions de vapeur saturante et les points critiques des deux corps purs. VL désigne les lieux des points critiques liquide-vapeur.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

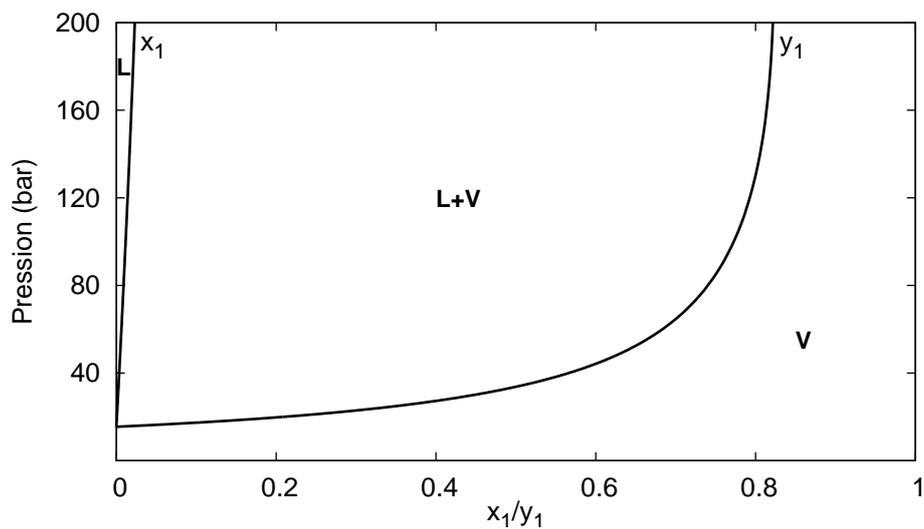


FIG. 3.4 – Diagramme de phases $P\text{-}x$ du binaire $\text{CO}_2(1)\text{-H}_2\text{O}(2)$ à 200°C . L : domaine d'existence de la phase liquide; L+V : équilibre liquide-vapeur; V : phase vapeur.

3.2 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur.

3.2.1 Cas du corps pur

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

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

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

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

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

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

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

$$dg^* = -sdT + \nu^* dP$$

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

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

ou encore :

$$dg^* = RT d(\ln P)$$

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

$$dg = RT d(\ln f) \quad (3.3)$$

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

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

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

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

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

ou encore en fonction des coefficients de fugacité :

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

3.2.2 Cas du mélange

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

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

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

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Méthode du Flash Isotherme

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

Le Bilan de matière global du système est donné par :

$$N_F = N_L + N_V$$

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

Pour le composé i , le bilan de matière devient :

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

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

Nous préférons écrire cette dernière équation sous la forme :

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

avec τ désignant le taux de vaporisation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c'est à dire,

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Calcul de l'équilibre

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

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

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

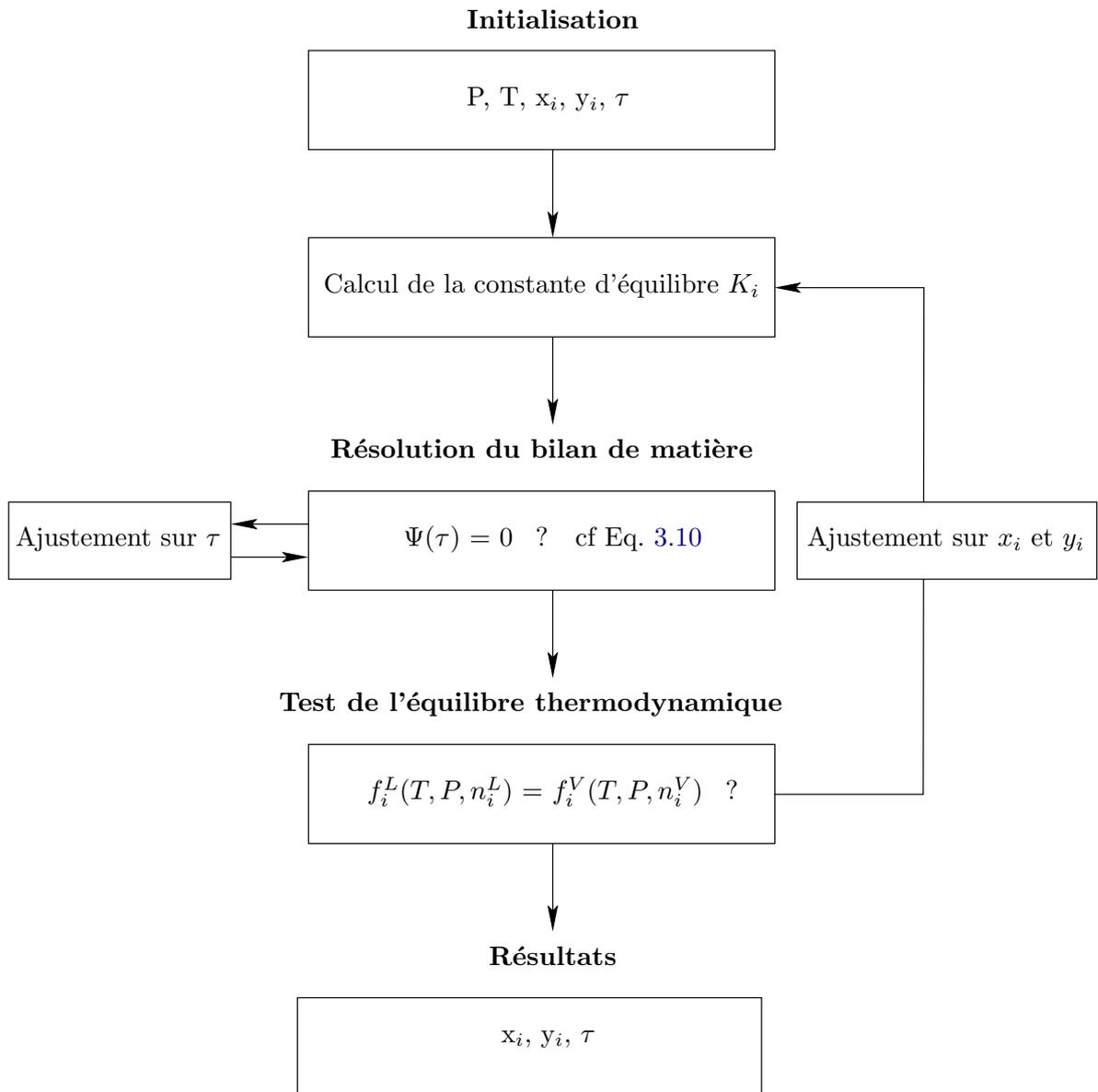


FIG. 3.5 – Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur par la méthode du flash isotherme. τ désigne le taux de vaporisation, x_i, y_i et f_i , les fractions molaires en phases liquide et vapeur et la fugacité du composé i et Ψ , la fonction de résolution d'une unité flash (cf. Eq. 3.10).

3.3 Choix d'une équation d'état

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où R est la constante des gaz parfaits.

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

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

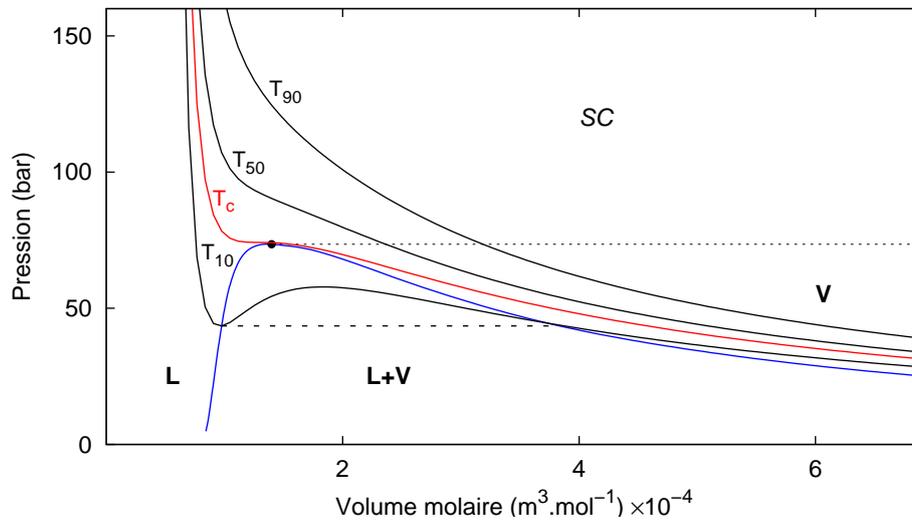


FIG. 3.6 – Isothermes de Van der Waals pour le corps pur CO_2 . L'isotherme critique est représentée en rouge, la courbe de saturation en bleu. Les isothermes T_{10} , T_{50} et T_{90} sont respectivement calculées à 10, 50, et 90 °C.

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

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

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

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

Contrairement au modèle des gaz parfaits, l'équation d'état de Van der Waals rend compte de l'existence du point critique en se soumettant à la relation 3.1 : les paramètres a et b découlent ainsi directement des coordonnées du point critique. À titre d'illustration, la figure 3.6 présente l'allure des isothermes de Van der Waals pour le corps pur CO_2 dans la zone de saturation et dans le domaine supercritique : la réalité du changement d'état liquide-vapeur est bien rendue.

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

$$P = P_R + P_A$$

P_R désigne une pression répulsive due au covolume :

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

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

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

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

3.3.2 L'équation de Peng-Robinson

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le facteur acentrique de Pitzer, ω , représente l'écart à la sphéricité des molécules. Le tableau 3.1 détaille les valeurs de ω pour l'eau et le CO₂.

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

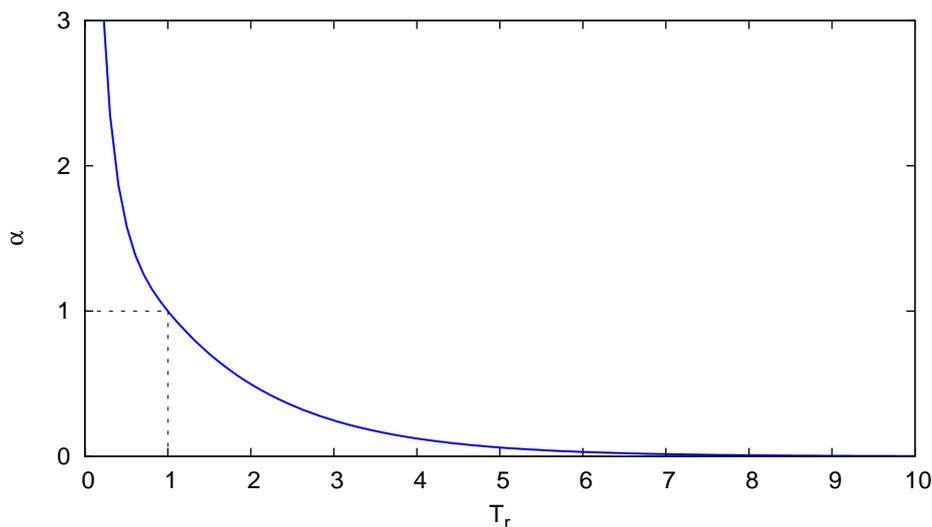


FIG. 3.7 – Représentation de la fonction alpha de Coquelet et al. (2004) en fonction de la température réduite

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

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

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

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

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

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

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

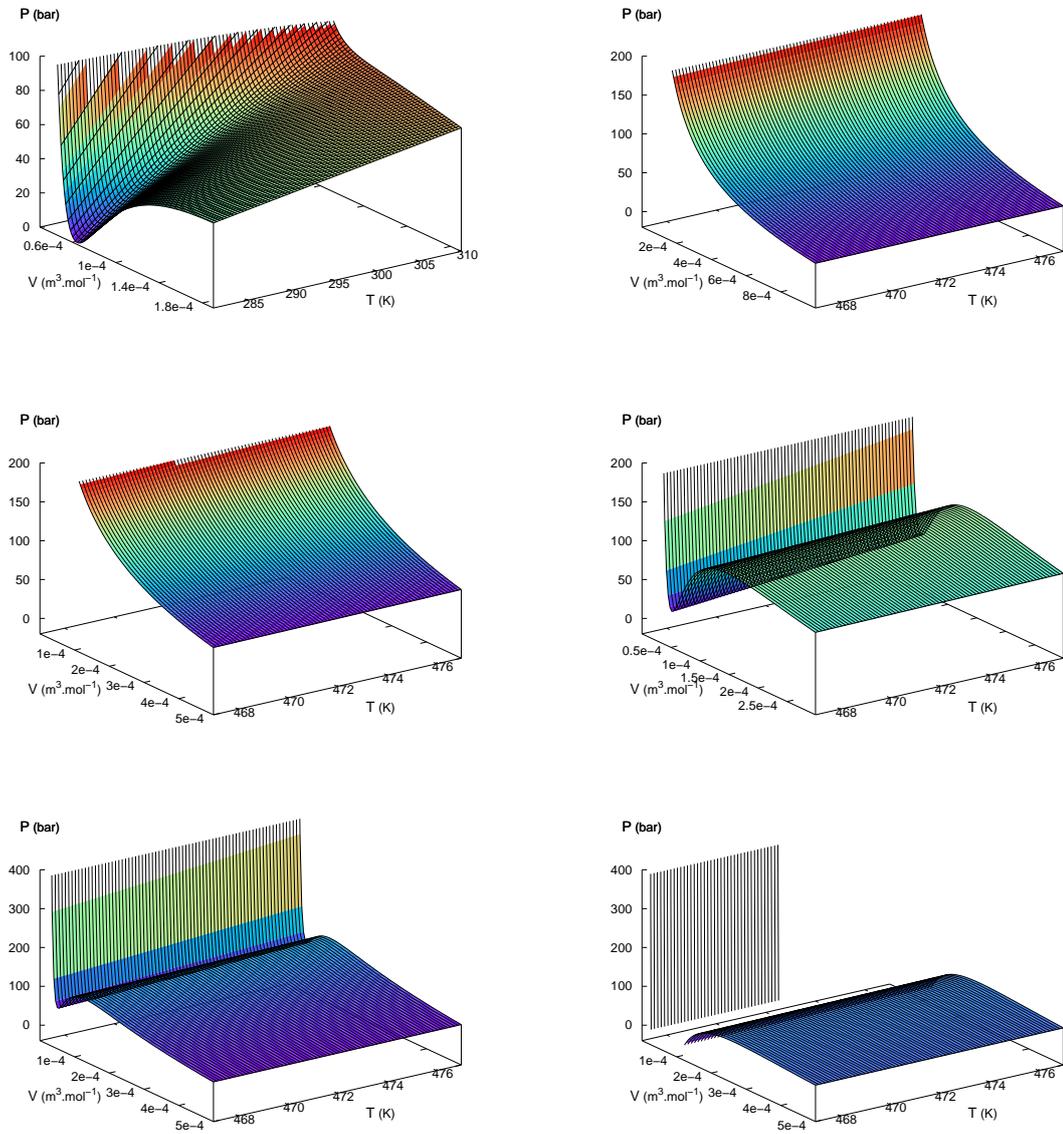


FIG. 3.8 – Représentation de l'équation d'état de Peng-Robinson. Lecture de haut en bas, de gauche à droite. Corps pur CO_2 aux alentours de 12°C , puis aux alentours de 200°C : transition entre les corps pur CO_2 et H_2O *via* les mélanges à 50, 75 et 90% d'eau.

3.3.3 Calcul des coefficients de fugacité

Principe du calcul pour le corps pur

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

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

d'où

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

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

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

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

$$\begin{cases} \lim_{P' \rightarrow 0} f' = P' \\ \lim_{P' \rightarrow 0} \nu' = \infty \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \lim_{P' \rightarrow 0} P'\nu' = RT \\ \lim_{P' \rightarrow 0} f'\nu' = RT \end{cases}$$

Après passage à la limite l'équation 3.16 devient :

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

où Z désigne le facteur de compressibilité défini par :

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

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

3.4 Validation du modèle

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

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

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

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

3.4.1 Calage de la constante de découplage

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

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

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

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

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

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

3.4.2 Prédiction des équilibres

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

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

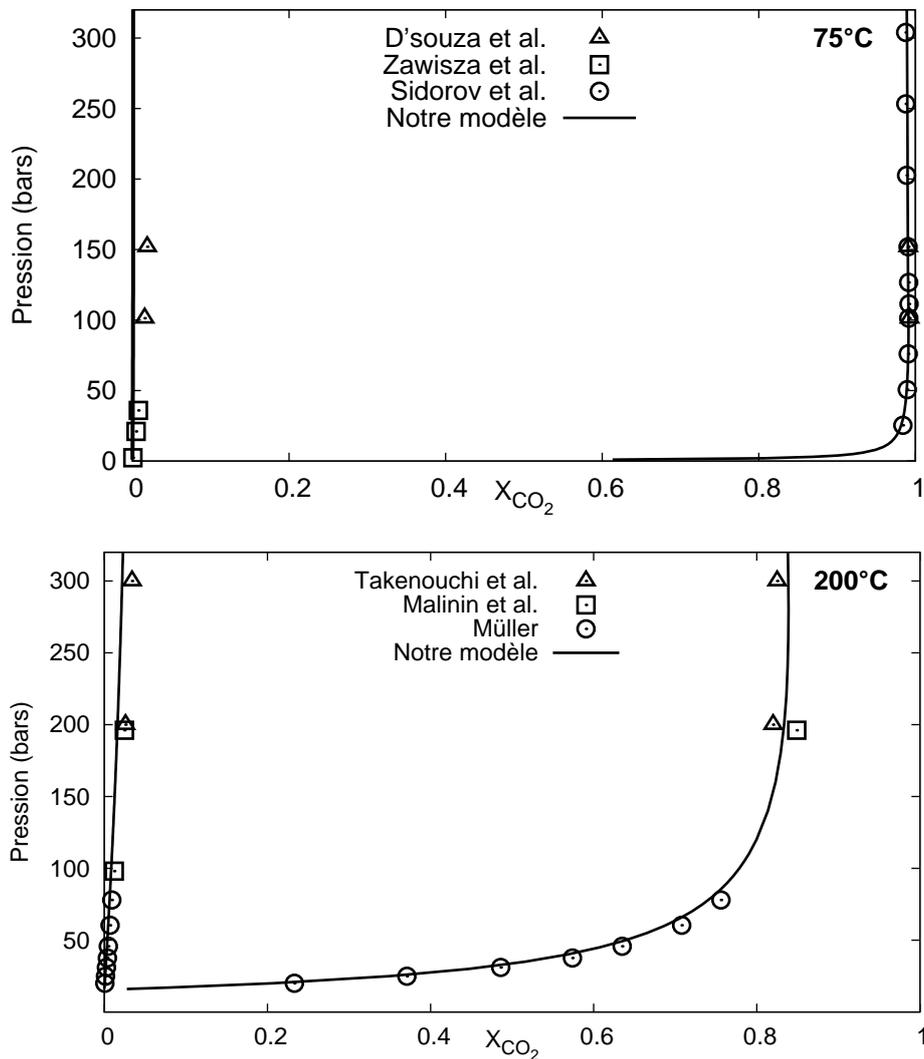


FIG. 3.9 – Ajustement du modèle pour 75 et 200° C à partir des mesures expérimentales de Sidorov et al. (1953) Malinin (1959), Takenouchi et Kennedy (1964), Zawisza et Malinska (1981), Müller (1983) et D'Souza et al. (1988)

considéré.

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

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

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

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

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

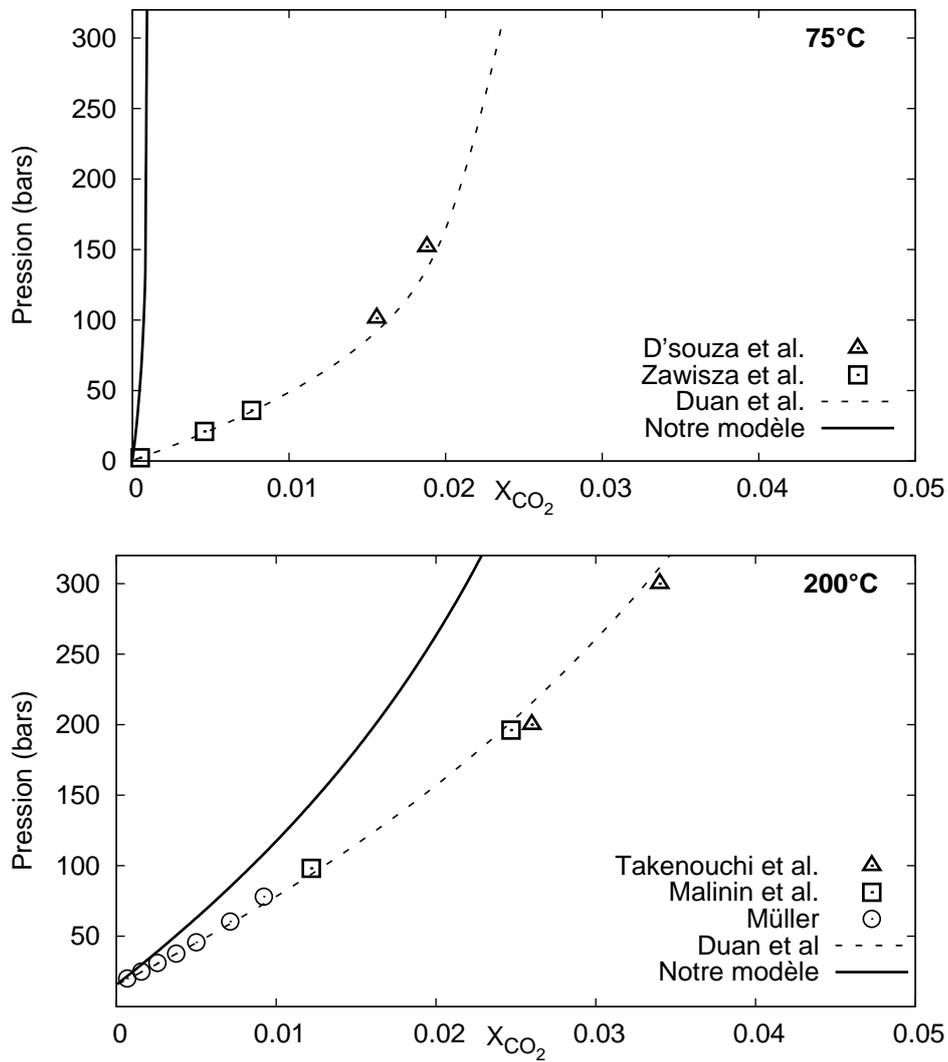


FIG. 3.10 – Mesures et prédictions des fractions molaires en phase liquide. Les points expérimentaux sont issus des travaux de Sidorov et al. (1953) Malinin (1959), Takenouchi et Kennedy (1964), Zawisza et Malesinska (1981), Müller (1983) et D'Souza et al. (1988),

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

3.4 Validation du modèle

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

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

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

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

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

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

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

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

Le tableau 3.6 liste les erreurs relatives Δn_{CO_2} calculées à 75, 120 et 200°C. Sur l'ensemble de la gamme de températures étudiée, l'erreur introduite par la sous-estimation de la solubilité du CO₂ dans la phase liquide est comprise entre 0.8 et 1.6%. Cet ordre de grandeur est tout à fait acceptable pour la prédiction que nous souhaitons apporter à notre modèle. Pour mémoire, les erreurs des mesures expérimentales de l'avancement de la carbonatation de la portlandite, que nous relierons à l'aide de ce modèle, sont comprises entre 1 et 3% suivant les méthodes utilisées (cf. Chap. 2).

TAB. 3.6 – Erreur relative introduite dans le bilan du CO₂ à 75, 120, 200° C

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

3.4.3 Prédiction des densités molaires

Nous avons comparé à 75, 125 et 200°C les prédictions de notre modèle en terme de densité molaire de la phase vapeur du mélange CO₂-H₂O avec les mesures expérimentales des travaux cités dans le tableau 3.7.

TAB. 3.7 – Données expérimentales de la densité molaire du binaire CO₂-H₂O à 125 et 200° C

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

La figure 3.11 illustre la bonne corrélation entre les mesures expérimentales de la densité molaire du CO₂ et les prédictions de notre modèle. L'erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées sont inférieures à 1% sur l'ensemble de la gamme de température de l'étude. Ces résultats rejoignent les conclusions de Fenghour et Wakeham (1996) qui précisent que l'équation d'état de Peng-Robinson associée à une loi de mélange classique de van der Waals représente très précisément les propriétés volumétriques du mélange

3.4 Validation du modèle

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

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

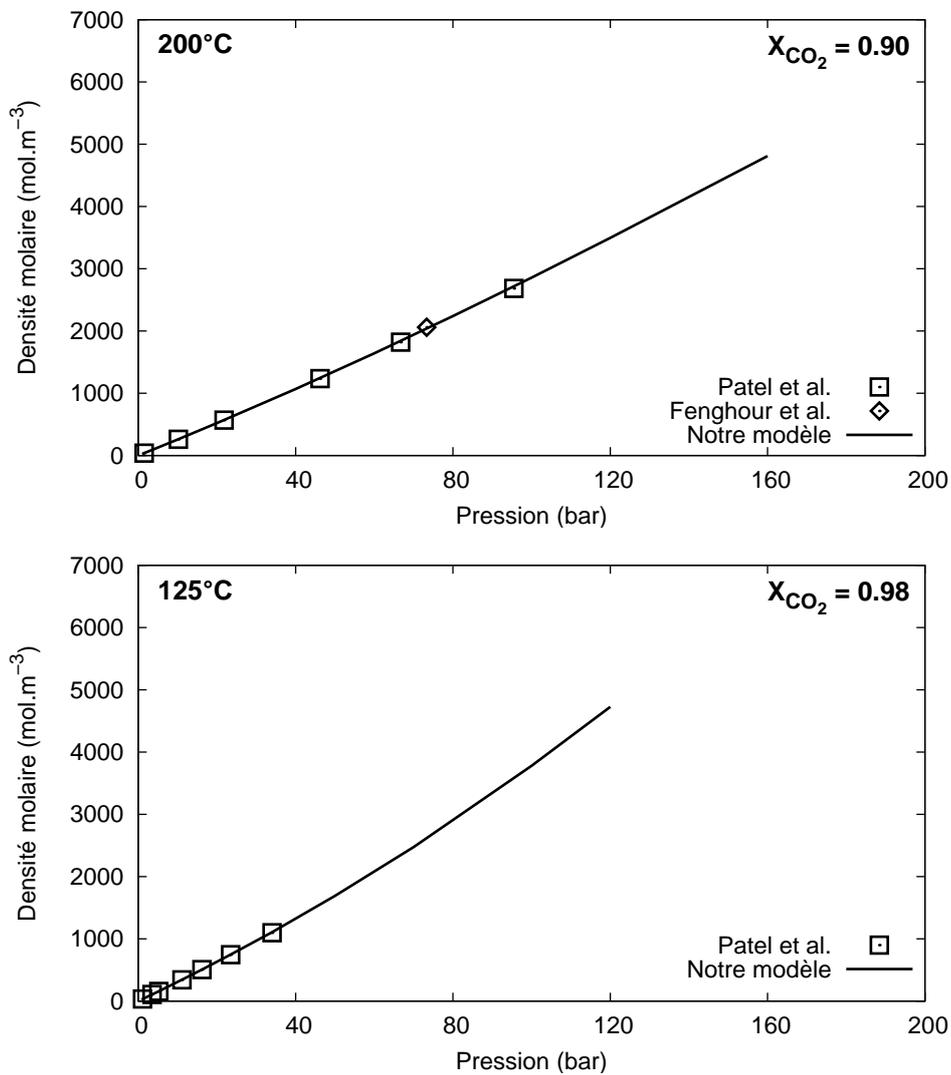


FIG. 3.11 – Mesures et prédictions de la densité molaire du mélange CO₂-H₂O à 125 et 200°C. Les points expérimentaux sont issus des travaux de [Patel et Eubank \(1988\)](#) et [Fenghour et Wakeham \(1996\)](#)

3.5 Application à la carbonatation de la portlandite

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

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

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

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

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

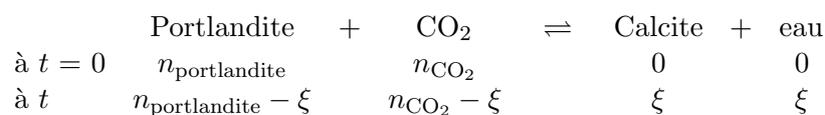
3.5.1 Les données du problème

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

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

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

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



où n désigne le nombre de moles du minéral.

3.5 Application

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

Évolution du volume solide

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

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

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

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

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

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

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

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

Évolution de la quantité d'eau

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

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

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

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

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

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

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

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

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

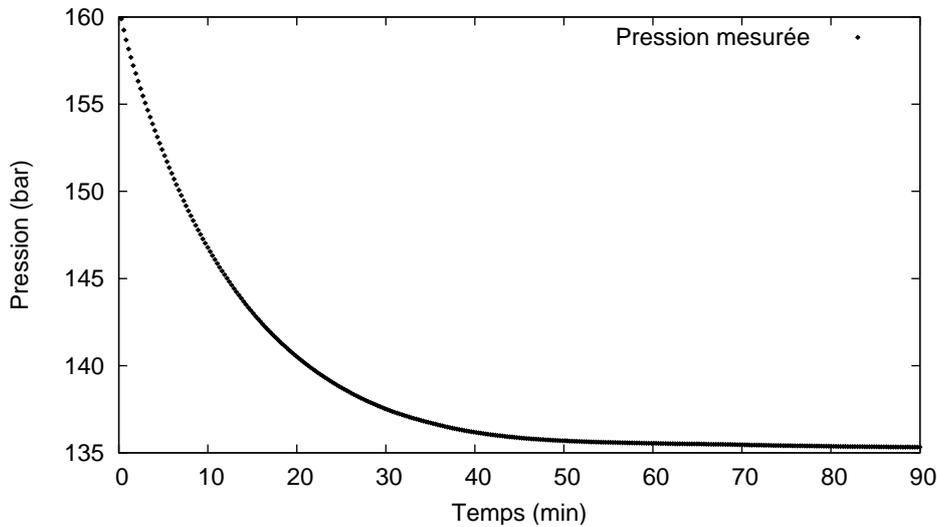


FIG. 3.12 – Variation de la pression lors des tests de carbonatation en cellule fermée.

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

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

3.5.3 Calcul du flux compensatoire de CO₂.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

À pression constante l'égalité 3.24 se traduit par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les fractions molaires sont également connues à l'équilibre :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

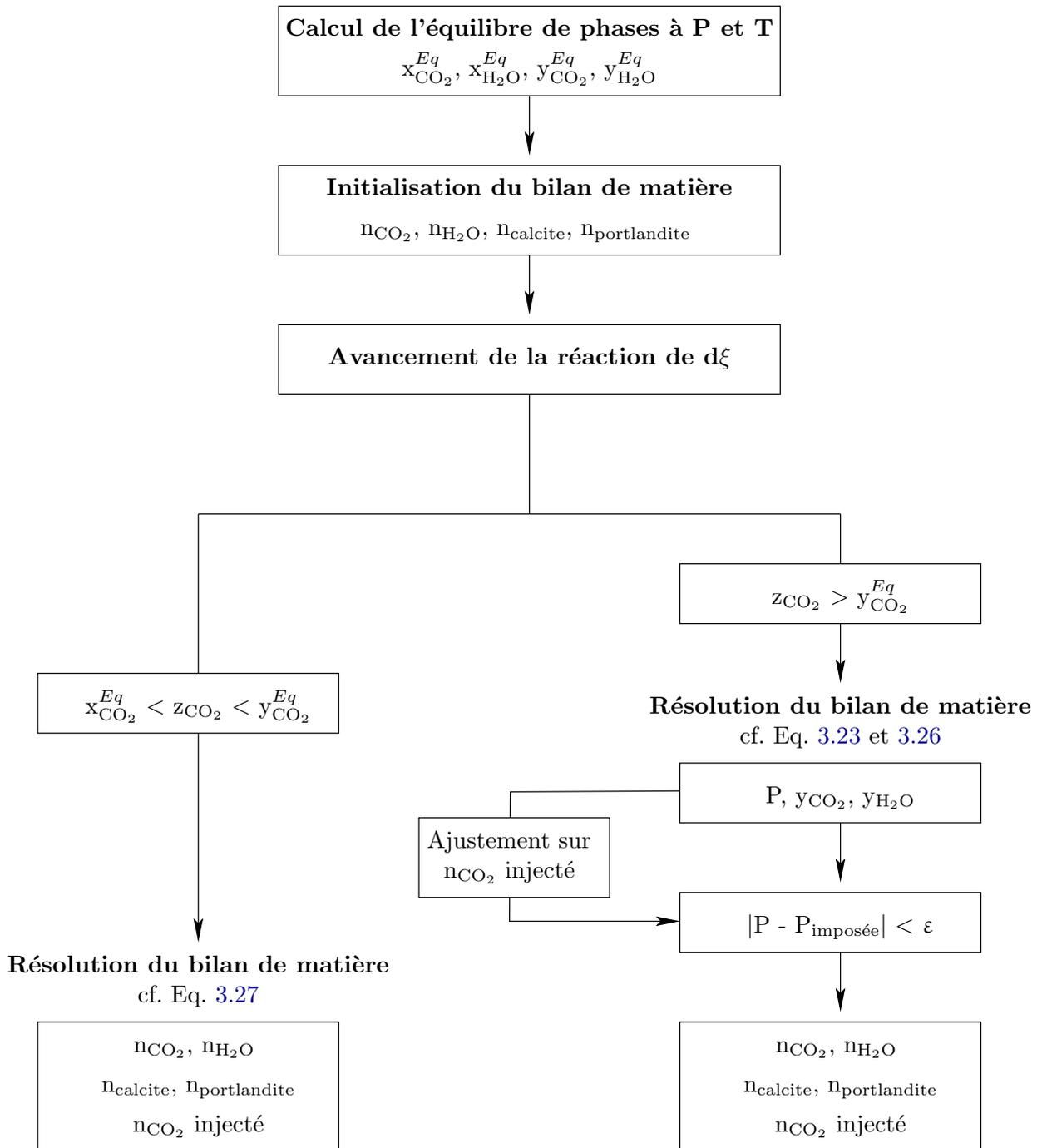


FIG. 3.13 – Algorithme de calcul du bilan de matière au cours d'un pas de temps de la réaction. x_i, y_i, z_i désignent les fractions molaires liquide, vapeur et totale du composé i .

4 Résultats expérimentaux

Sommaire

4.1	Présentation des mesures	84
4.1.1	Mesure du taux de carbonatation de la fraction solide	84
4.1.2	Mesure de la consommation de CO_2	86
4.1.3	Mesure de la production d'eau	90
4.1.4	Comparaison des mesures et validation du protocole	90
4.2	État de phase de l'eau : un paramètre clef	94
4.2.1	Expérience P_1 : carbonatation en présence d'eau liquide	95
4.2.2	Expérience P_2 : carbonatation en présence d'eau vapeur	98
4.2.3	Expérience P_3 : étude de la transition liquide-vapeur	100
4.2.4	Discussion	104
4.3	Cinétiques de carbonatation	108
4.4	Conclusions	111

LA CAMPAGNE expérimentale a été menée pour répondre à deux objectifs de nature différente : quantifier d'une part la réaction de carbonatation de la portlandite dans des conditions précises de pression, de température et de teneur en eau, comprendre d'autre part les processus mis en jeu au cours de la réaction, comprendre en particulier quelle sera l'influence de l'état de phase de l'eau, dans le fluide réactionnel, sur les cinétiques et sur le mode de réactivité. C'est dans cette optique que nous avons conduit trois expériences (P_1 - P_3) mettant en jeu des teneurs en eau initiales différentes (cf. Chap. 2, section 2.3).

Pour quantifier les cinétiques de carbonatation de la portlandite, nous avons développé un protocole de mesure original fondé sur la complémentarité de trois approches indépendantes. L'avancement de la réaction a ainsi été appréhendé par la mesure du taux de carbonatation de la fraction solide à différents temps de réaction, par l'enregistrement du flux de CO_2 entrant dans le réacteur, destiné à maintenir la pression constante en compensant la consommation de CO_2 causée par la réaction de carbonatation, et par la mesure de l'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur du fluide réactionnel. Afin de relier et de comparer ces trois types de données, nous avons développé un outil basé sur la modélisation des propriétés volumétriques du mélange CO_2 - H_2O . Il permet notamment de calculer l'avancement de la consommation de CO_2 à partir de la mesure du flux compensatoire de CO_2 (cf. Chap. 3).

Nous nous proposons d'exposer nos résultats en plusieurs temps. Nous présenterons tout d'abord les différents types de mesures acquises au cours des expériences. Leur comparaison permettra l'analyse de la pertinence de notre démarche expérimentale : le modèle thermodynamique développé relie-t-il bien les mesures entre elles, l'approche multiple apporte-t-elle des informations supplémentaires ? Puis, nous montrerons quelle est l'influence de l'état de phase de l'eau dans le fluide réactionnel sur le mode de réactivité. Nous livrerons enfin les valeurs des cinétiques de carbonatation issues des mesures pour chacune des expériences.

À la fin de ce chapitre, nous rapprocherons nos résultats expérimentaux des conclusions des travaux de [Shih et al. \(1999\)](#), [Beruto et Botter \(2000\)](#) et [Gu et al. \(2006\)](#) qui portent également sur la carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 .

4.1 Présentation des mesures et validation du protocole

Trois types de mesures ont été acquises au cours des expériences : analyse du taux de carbonatation de la fraction solide par DRX, enregistrement de la course du piston de la presse et détermination de l'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur. Une courbe d'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite a été déterminée à partir de chaque jeu de données. La comparaison de ces courbes permettra de discuter de la pertinence de notre approche expérimentale.

Nous illustrerons nos propos par des résultats issus de runs de carbonatation de P_1 et P_2 . Les différences de comportement entre les deux expériences ne seront pas abordées pour l'instant, elles feront l'objet de la section suivante.

4.1.1 Mesure du taux de carbonatation de la fraction solide

La mesure de l'évolution du taux de carbonatation de la fraction solide provient de l'analyse DRX des 74 runs de carbonatation effectués au cours des expériences P_1 , P_2 et P_3 (cf. Tab. A.1 en annexe). À titre d'exemple, la figure 4.1 présente le diagramme de la fraction solide d'un run de 2 minutes pour l'expérience P_1 à 200°C .

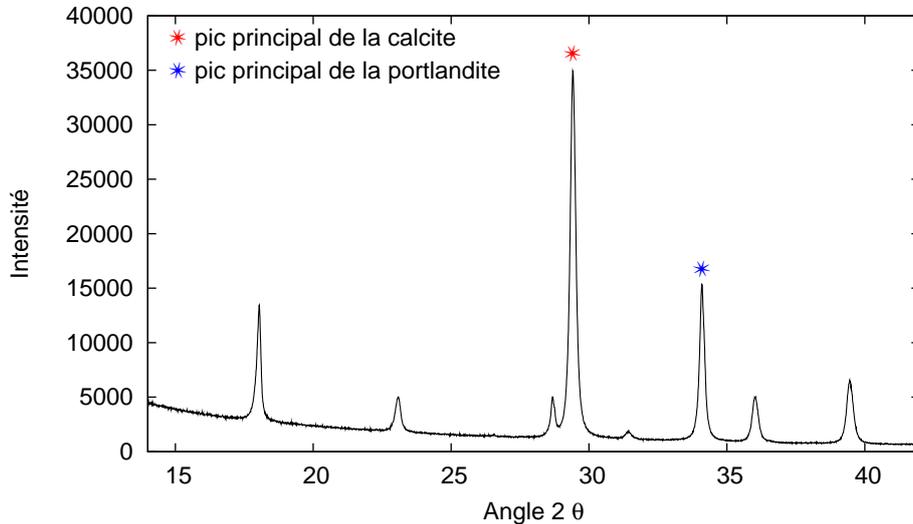


FIG. 4.1 – Diagrammes DRX de la fraction solide d'un run de 2 minutes de l'expérience P_1 à 200°C . Le taux de carbonatation de cet échantillon a été déterminé par la fonction d'étalonnage reliant la surface du pic principal de la calcite à la concentration des phases du mélange (cf. Chap. 2).

Pour chacun de ces runs, le taux de carbonatation a été déterminé par une méthode de quantification basée sur la mesure de la surface des pics de diffraction principaux de la calcite et de la portlandite (cf. Chap. 2). Nous avons vérifié au préalable qu'aucune des poudres analysées ne présentait d'autres phases cristallines : c'est là une condition nécessaire à l'utilisation des courbes d'étalonnage construites à partir du mélange binaire portlandite-calcite.

Remarquons qu'aucune trace d'aragonite n'a été décelée dans l'ensemble des diagrammes traités, contrairement aux résultats des expériences de [Regnault et al. \(2005\)](#) et [Jacquemet \(2006\)](#) qui associaient la carbonatation de la portlandite ou de phases cimentaires en présence d'un fluide CO_2 pauvre en eau à une précipitation secondaire d'aragonite. La relation directe entre carbonatation en milieu anhydre ou pauvre en eau et précipitation d'aragonite n'est donc pas aussi évidente. Une explication peut être recherchée dans la composition du fluide réactionnel. La portlandite est la seule phase au contact du CO_2 , alors que pour les expériences citées plus haut, plusieurs minéraux réagissent de concert : ciment pour les travaux de [Jacquemet \(2006\)](#), phases pures, isolées dans les différents compartiments du réacteur, mais au contact du même fluide réactionnel pour les expériences de [Regnault et al. \(2005\)](#) (cf. Chap 1).

La figure 4.2 montre le résultat de l'analyse quantitative DRX pour l'ensemble des runs de l'expérience P_1 à 200°C : la mesure du taux de carbonatation de chaque échantillon est représentée en fonction de la durée de la réaction. Ce graphique traduit l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite *mesuré par l'analyse DRX de la fraction solide*.

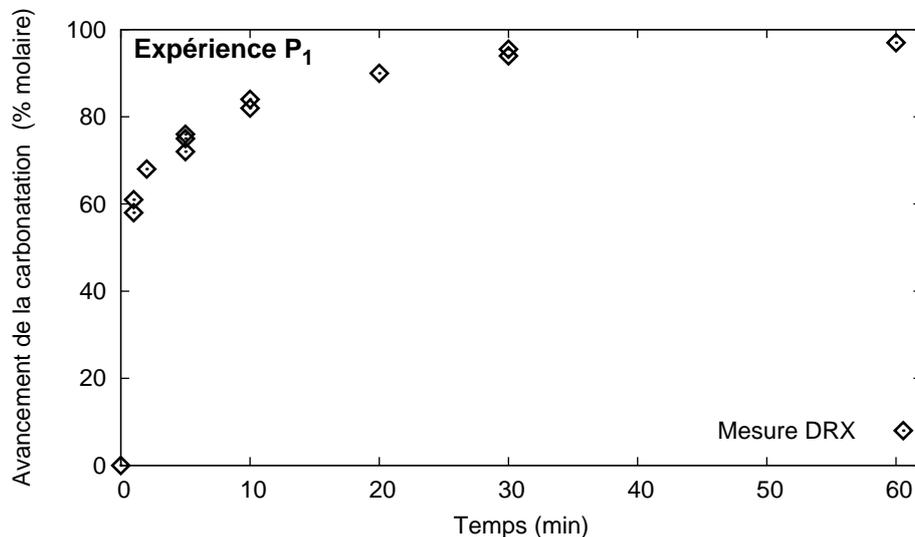


FIG. 4.2 – Avancement de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P_1 à 200°C . Les points représentent la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. L'erreur de la mesure, inférieure à 1% (cf. Chap.2), est comprise dans la taille du symbole.

Reproductibilité de l'expérience

L'ensemble des réplicats, effectués à 1, 5, 10 et 30 minutes pour P_1 , est représenté sur la figure 4.2. À première vue, la reproductibilité de l'expérience est bonne. Comme il n'est pas réaliste de calculer une dispersion au sens statistique du terme avec, au maximum, trois réplicats pour un temps de réaction donné, nous avons estimé la reproductibilité par la valeur de l'écart maximal entre les points qui ont été répliqués.

Sur l'ensemble des expériences P_1 - P_3 , l'écart absolu est compris entre 1.1 et 4.2 % de carbonatation. Pour les runs de courte durée (1 min), à partir desquels sera déterminée la cinétique initiale de la réaction, l'écart moyen relevé est de l'ordre de 3%. (cf. Tab. B.1 en annexe).

4.1.2 Mesure de la consommation de CO_2

La consommation de CO_2 a été calculée à partir de l'enregistrement de l'avancée du piston au cours de la carbonatation. Il ne s'agit pas d'une mesure directe : trois opérations sont nécessaires pour convertir l'enregistrement brut de déplacement en courbe d'avancement de la consommation de CO_2 .

Soustraction de la phase de chargement de la cellule

La figure 4.3 présente le déplacement du piston enregistré au cours d'un run de l'expérience P_1 à 200°C . La mesure débute au moment de l'ouverture de la vanne d'injection : le déplacement comprend donc aussi bien la quantité de CO_2 initialement injectée

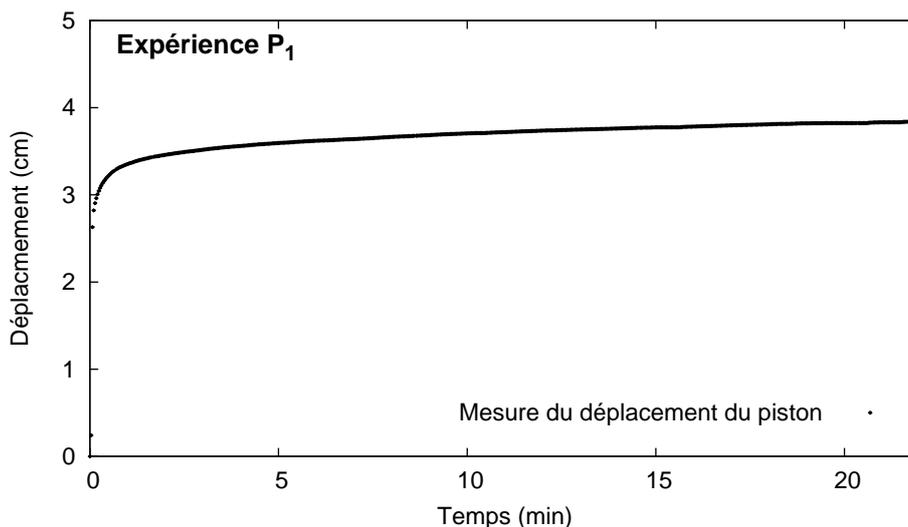


FIG. 4.3 – Enregistrement de l'avancée du piston au cours d'un run de l'expérience P_1 à 200°C . Le déplacement est mesuré toutes les 2 secondes.

pour « remplir » la cellule (part du chargement), que la consommation de CO_2 causée par la carbonatation (part de la réaction).

Il faut donc extraire du déplacement total la part due au chargement en CO_2 du réacteur :

$$\text{dplct}_{\text{réaction}} = \text{dplct}_{\text{total}} - \text{dplct}_{\text{chargement}}$$

Le déplacement imputable au chargement de la cellule a été mesuré par le biais d'expériences d'injection à blanc, c'est-à-dire sans portlandite dans le réacteur, mais aux mêmes conditions de pression, de température et de teneur en eau. Le volume occupé par la portlandite a été remplacé par un volume équivalent de sable de Fontainebleau. La silice peut être considérée comme totalement inerte au contact du CO_2 sur des temps aussi courts que quelques minutes.

La figure 4.4 illustre l'opération précédemment décrite : le déplacement du piston, lié à la carbonatation de la portlandite, représente la différence entre le déplacement enregistré au cours de la réaction et le déplacement enregistré au cours des tests de chargement.

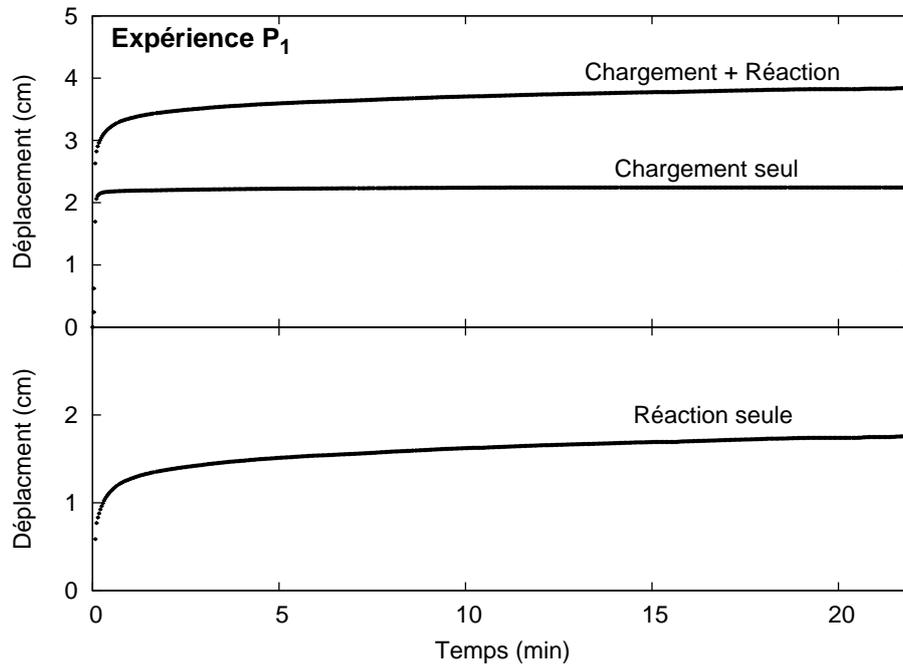


FIG. 4.4 – Illustration de la soustraction de la phase de chargement pour l'expérience P_1 à 200°C . Le déplacement causé par la réaction de carbonatation de la portlandite (réaction seule), est donné par la différence entre le déplacement total enregistré au cours de la réaction (chargement + réaction) et le déplacement enregistré au cours des tests de chargement (chargement seul).

Conversion du déplacement du piston en flux de CO₂ injecté

Le conversion entre déplacement du piston et flux de CO₂ injecté dans le réacteur est immédiate. Elle est donnée par :

$$n_{\text{CO}_2\text{inj}}(t) = \text{dplct}(t) \times \pi \frac{D^2}{4} \times \rho_{\text{CO}_2}$$

où $n_{\text{CO}_2\text{inj}}$ désigne le nombre de moles injectées dans la presse, dplct , la distance parcourue par le piston, D , le diamètre interne de la presse et ρ_{CO_2} , la densité molaire du CO₂ dans la presse.

On obtient alors la courbe de la figure 4.5 représentant le flux de CO₂ injecté dans la cellule imputable à la réaction de carbonatation de la portlandite.

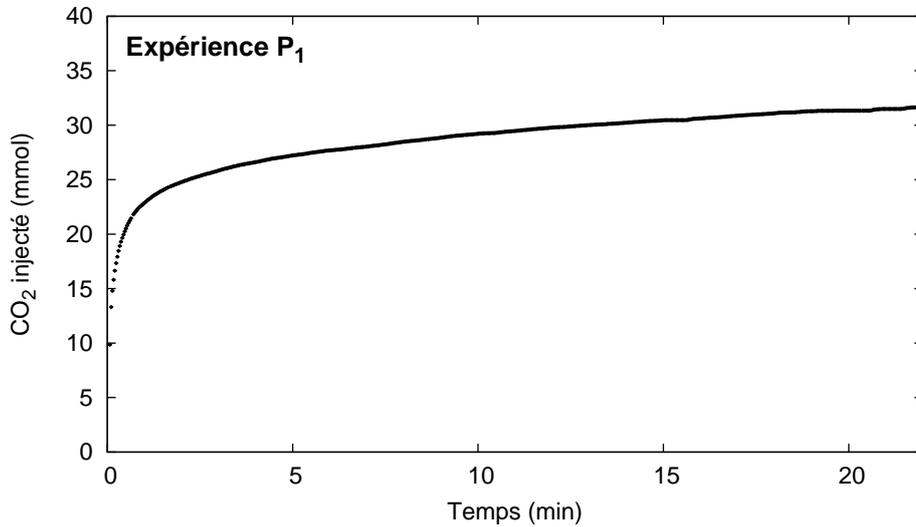


FIG. 4.5 – Flux de CO₂ injecté dans la cellule pour compenser la consommation de CO₂ causée par la réaction de carbonatation.

Conversion du flux de CO₂ injecté en avancement de la réaction

À ce stade, nous ne disposons pas encore de l'avancement de la consommation du CO₂ au cours de la carbonatation. Comme nous l'avons exposé au cours du chapitre 3, le flux injecté dans la cellule pour maintenir la pression constante, ne représente pas directement la consommation. Il dépend de l'état de phase (compensation partielle du CO₂ consommé par de l'eau vapeur et/ou dissolution du CO₂ dans la phase liquide) et de l'évolution de la densité molaire du mélange CO₂-H₂O dans le réacteur pendant la réaction.

Le modèle développé au chapitre 3 permet de relier, l'avancement de la carbonatation au flux compensatoire de CO₂. La figure 4.6 illustre le résultat du calcul. Ce graphique

traduit l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite *découlant de l'enregistrement de la course du piston*.

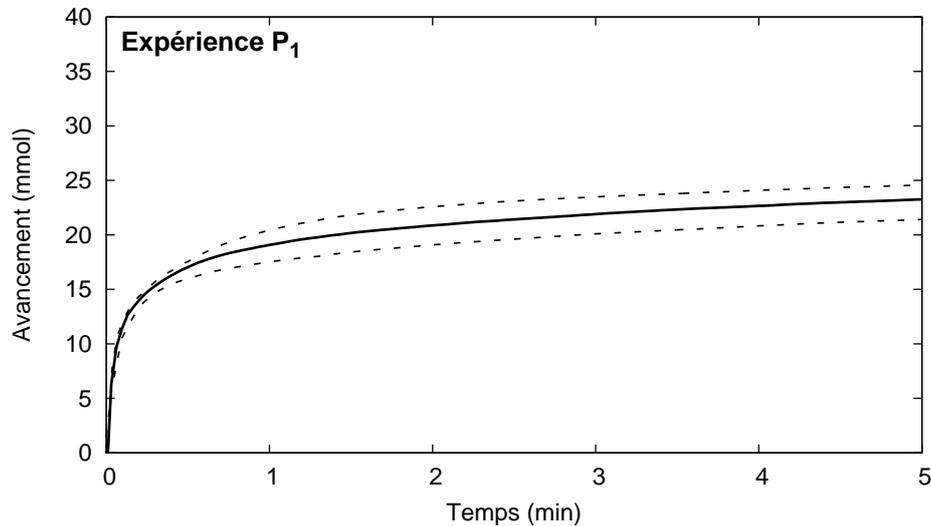


FIG. 4.6 – Avancement de la consommation de CO_2 au cours de la carbonatation pour l'expérience P_1 à 200°C . Les courbes en pointillés représentent le domaine de dispersion de l'ensemble des runs.

Reproductibilité de l'expérience

Le déplacement du piston de la presse a été mesuré au cours de chaque run de carbonatation. Un tiers des enregistrements cependant a été rejeté en raison de problèmes matériels (surpression dans le manomètre) empêchant une mise en pression directe : la phase de chargement est alors effectuée en deux temps et ne peut donc être extraite par la méthode exposée ci-dessus. La figure 4.7 illustre le phénomène : le ressaut enregistré au cours des premières secondes de la réaction est dû au réajustement manuel de la pression.

Les runs retenus attestent de la bonne reproductibilité de la course du piston au cours de la réaction. La figure 4.6 représente le domaine de dispersion de l'expérience P_1 . L'évolution au cours des premières secondes est très bien reproduite. Ce point est important car la cinétique de carbonatation sera mesurée à l'origine de la courbe d'avancement. En revanche, pour des vitesses de réaction plus lentes, la variabilité augmente.

Deux sources de variabilité ont été identifiées. La première est liée à la surface réactive de la portlandite qui ne suit pas exactement la même évolution pour tous les runs. La seconde est d'ordre matériel et concerne les forces de frottement du piston dans la presse. Elles se font d'autant plus ressentir que la vitesse est lente et qu'elle peut varier d'une expérience à l'autre suivant le positionnement et l'ajustement des joints du piston.

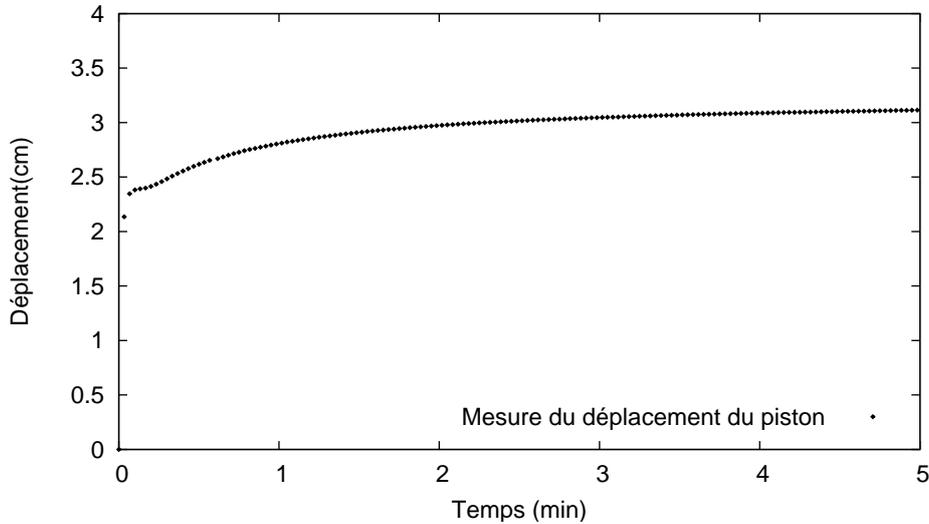


FIG. 4.7 – Exemple de courbe de déplacement rejetée. La pression est imposée en deux temps : la phase de chargement n'est pas bien contrôlée et ne peut donc être soustraite du déplacement total.

4.1.3 Mesure de la production d'eau

La troisième approche consiste à mesurer l'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur. Cette mesure concerne uniquement l'expérience P_2 et le début de P_3 : elle n'apporte aucune information dès lors que l'équilibre liquide-vapeur est établi, les compositions des phases liquide et vapeur sont alors fixées. Cinq runs de 30 minutes à 200°C ont été dédiés à l'acquisition de ces données. L'analyse en chromatographie gazeuse des échantillons prélevés fournit la composition de la phase vapeur. Le modèle thermodynamique développé au chapitre 3 permet ensuite de convertir les fractions molaires en nombre de moles. La figure 4.8 montre l'un des profils obtenus. Son allure est très différente des précédentes courbes d'avancement, nous verrons pourquoi dans le paragraphe suivant.

4.1.4 Comparaison des mesures et validation du protocole

Nous disposons désormais de trois courbes d'avancement représentant la réaction de carbonatation de la portlandite : la première décrit l'évolution du taux de carbonatation de la fraction solide, la seconde, la consommation de CO_2 , la troisième, la production d'eau. Reste à vérifier que l'avancement mesuré concorde pour les trois approches. Nous avons choisi le taux de carbonatation de la fraction solide comme point de référence car il s'agit d'une mesure directe et sûre dont la répétabilité a été particulièrement vérifiée lors de la mise en place du protocole (cf. Chap. 2). La méthode de comparaison consiste à simuler le flux compensatoire de CO_2 et l'évolution de la teneur en eau dans la phase vapeur correspondant à la courbe d'avancement « DRX », puis à confronter

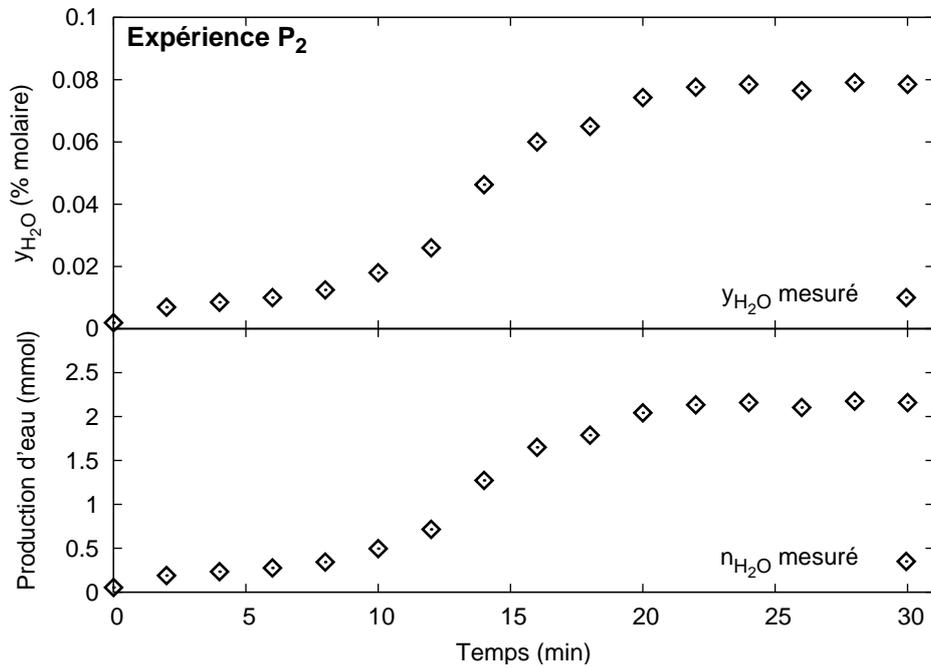


FIG. 4.8 – Évolution de la teneur en eau de la phase vapeur au cours de l'expérience P_2 à 200°C . La figure du haut représente l'évolution de la fraction molaire d'eau dans la phase vapeur, celle du bas, l'évolution du nombre de moles d'eau correspondant. L'erreur de la mesure, de l'ordre de 2%, est comprise dans la taille du symbole.

ces simulations aux mesures expérimentales. Les prédictions sont calculées à l'aide du modèle développé au chapitre 3. La figure 4.9 présente les résultats de ces simulations pour l'expérience P_2 à 200°C .

Cas du flux compensatoire de CO_2

La figure 4.10 compare les flux compensatoires de CO_2 mesurés au cours de l'expérience et simulés à partir de la courbe d'avancement référence (taux de carbonatation de la fraction solide).

Pour P_1 comme pour P_2 , la corrélation entre avancement du taux de carbonatation et avancement de la consommation de CO_2 est très bonne. Cette figure illustre également le fait que la DRX donne une information ponctuelle, alors que l'enregistrement du déplacement du piston est continu. Ce point sera particulièrement important lors de la détermination de la vitesse initiale : le suivi de la consommation de CO_2 permet d'intercepter les premiers instants de la réaction ignorés par l'approche DRX.

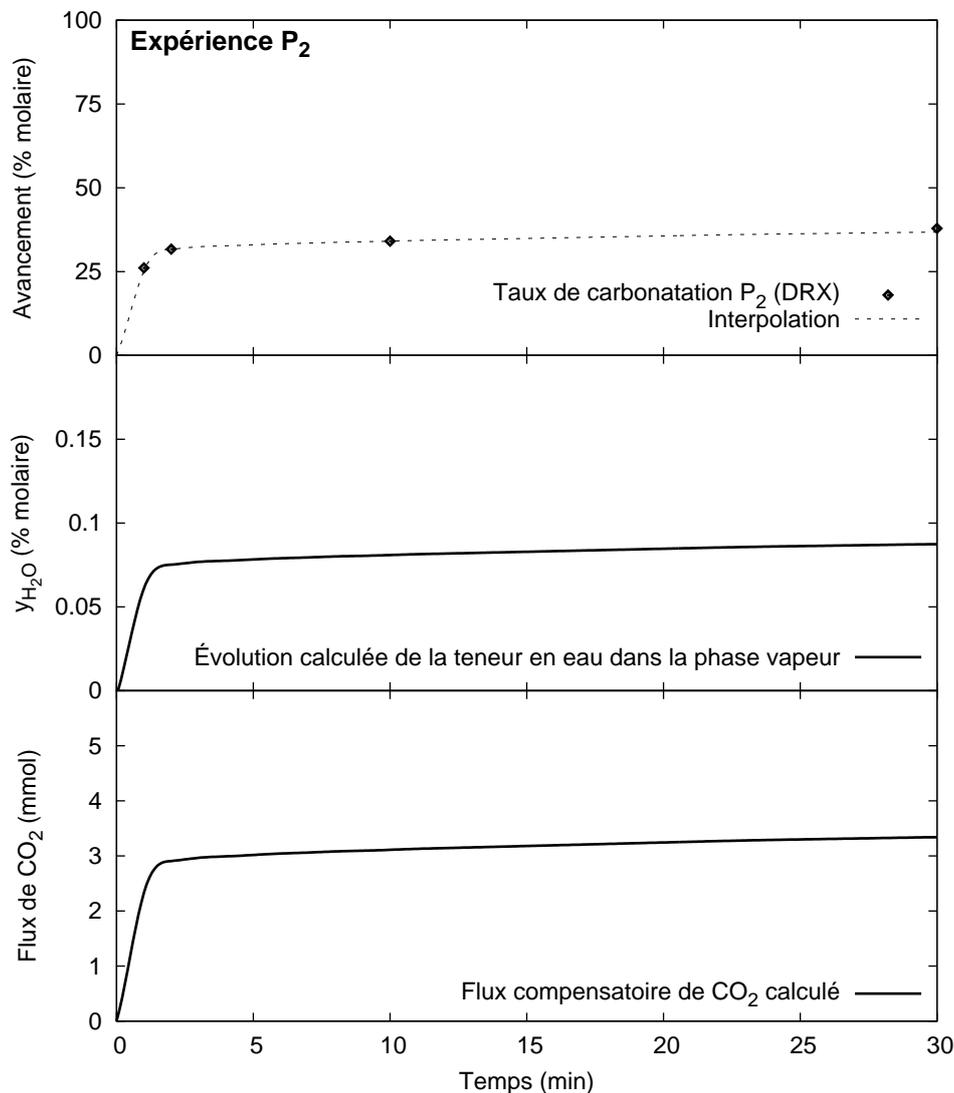


FIG. 4.9 – Simulation de l'évolution de la teneur en eau et du flux compensatoire de CO₂ de l'expérience P₂ à 200°C. Ces courbes sont calculées à partir de l'avancement « référence » issu de la mesure DRX du taux de carbonatation (figure du haut).

Cas de l'évolution de la teneur en eau

La comparaison entre mesure et simulation de l'évolution de la teneur en eau est représentée par la figure 4.11. La corrélation est mauvaise. L'avancement final de la réaction est bien rendu, mais le comportement dynamique n'est pas mesuré.

L'évolution de la composition du fluide réactionnel décrit un avancement en « S », signe d'un retard apparent de la production d'eau. Ce comportement est vraisemblablement à relier avec la qualité de l'homogénéité du fluide dans la cellule. Au cours

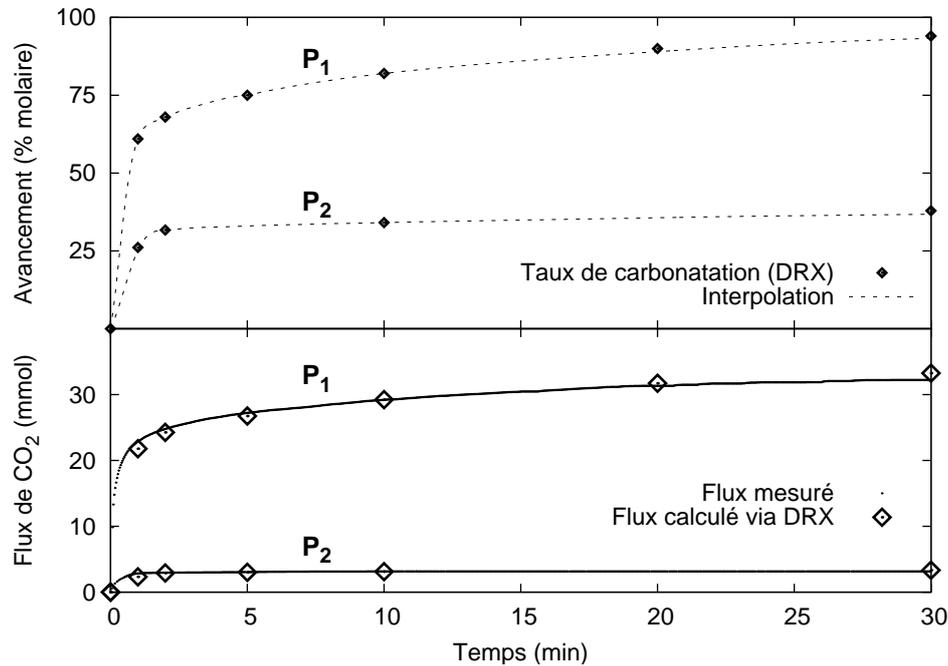


FIG. 4.10 – Comparaison entre le flux compensatoire de CO₂ mesuré (piston) et le flux simulé à partir de l'avancement du taux de carbonatation (DRX).

des premières minutes, marquées par des vitesses de réaction rapides, le mélange CO₂-H₂O n'a pas le temps de s'homogénéiser. De ce fait, la mesure de la composition sous-estime grandement la teneur en eau du fluide. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les prélèvements sont effectués au sommet du réacteur, alors que l'eau est produite au fond, au sein de la poudre. En revanche, quand la vitesse de la réaction ralentit, le mélange a le temps de s'homogénéiser et la teneur en eau concorde avec l'avancement du taux de carbonatation de la fraction solide.

Remarque Notre réacteur ne présente pas de dispositif de mélange mécanique du fluide afin de ne pas disperser la poudre. Le capillaire de prélèvement et le ROLSITM sont en effet très sensibles à toute intrusion de corps solides. Nous avons donc opté pour un mélange par convection en appliquant un gradient de température de l'ordre de 3°C entre le haut et le bas de la cellule. Cette méthode, cependant, n'a apparemment pas été suffisante pour homogénéiser le fluide pour des vitesses de réaction rapides.

Validation du protocole expérimental

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les trois approches envisagées permettaient de mesurer indépendamment l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite.

Deux types de mesures sont particulièrement intéressants : celles du taux de carbo-

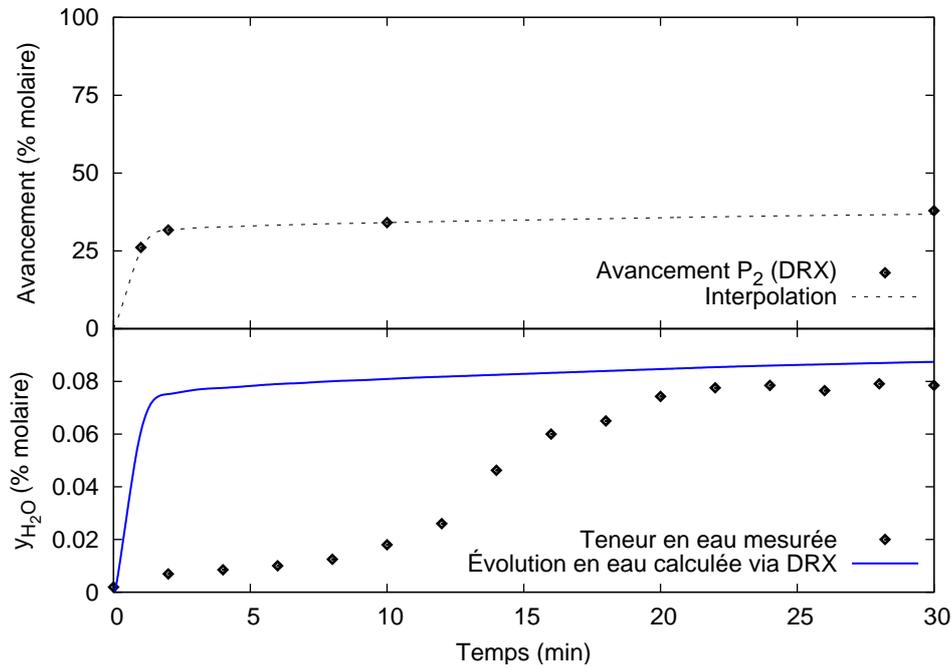


FIG. 4.11 – Comparaison entre l'évolution de la teneur en eau mesurée (CG) et l'évolution simulée à partir de l'avancement du taux de carbonatation (DRX).

natation de la fraction solide et celle de la consommation de CO_2 . L'intérêt de notre protocole est pleinement démontré à travers ce couple de données. D'une part, elles sont concordantes et renforcent de ce fait la validité des cinétiques qui en découleront. D'autre part, elles sont complémentaires : la mesure de la consommation de CO_2 permet d'intercepter plus finement que l'approche DRX l'avancement au cours des premiers instants de la réaction.

La mesure de la teneur en eau de la phase vapeur confirme l'avancement global de la réaction, mais n'enregistre pas la cinétique initiale pour une réaction aussi rapide. Elle pourrait cependant être appliquée avec succès pour étudier la réactivité en phase vapeur de minéraux hydratés présentant des cinétiques plus lentes : le phlogopite par exemple.

4.2 L'état de phase de l'eau : un paramètre clef pour le mode de réactivité

Avant de présenter les valeurs des cinétiques de carbonatation de la portlandite mesurées au cours de cette étude, nous allons discuter de la relation existant entre le mode de réactivité et l'état de phase de l'eau dans le fluide réactionnel. Les conditions de teneur en eau et d'équilibre de phases du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour les expériences $\text{P}_1\text{-P}_3$ ont été choisies pour mettre en évidence cette relation. La carbonatation de la portlandite au cours de P_1 s'effectue en présence d'une phase riche en eau liquide. Le fluide

réactionnel de P_2 , en revanche, est composé exclusivement d'une phase vapeur. P_3 permet de faire le lien : les premiers instants de la réaction se déroulent en phase vapeur jusqu'à l'établissement de l'équilibre de phases marqué par l'apparition d'eau liquide. Nous détaillerons essentiellement les résultats obtenus à 200°C. À cette température, le domaine d'existence de la phase vapeur est beaucoup plus vaste qu'à 80 et 120°C : cela permet de se situer plus facilement d'un côté ou de l'autre de la ligne de démixtion (cf. Chap. 2). Nous avons toutefois placé en annexe l'ensemble des courbes d'avancement obtenues à 80 et 120°C à partir des mesures DRX du taux de carbonatation de la fraction solide (cf. annexe B).

4.2.1 Expérience P_1 : carbonatation en présence d'eau liquide

Au cours de l'expérience P_1 , en présence d'eau liquide, l'avancement de la carbonatation de la portlandite est marqué par une cinétique initiale très rapide (60% du minéral est consommé au cours de la première minute) et une réaction complète (97% du minéral est consommé après une heure de réaction). La figure 4.12 présente la courbe d'avancement tracée à partir des mesures DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. Nous avons montré précédemment que l'allure de la courbe d'avancement qui découle du suivi de la consommation de CO_2 était similaire (cf. Fig. 4.10).

Une telle courbe d'avancement est la résultante de deux facteurs : la cinétique de la réaction de carbonatation et l'évolution de la surface réactive de la portlandite. La cinétique de la réaction ne peut être « lue » qu'à l'origine de la courbe. L'évolution de la surface réactive, liée à la consommation de la portlandite (complète dans le cas de P_1), est quant à elle, décrite par l'amortissement de la courbe. Nous verrons par la suite qu'étant très loin de l'équilibre chimique, l'effet sur la cinétique de la saturation de la solution vis-à-vis de la portlandite n'est pas visible.

À 80 et 120°C, le profil d'avancement suit les mêmes tendances : carbonatation rapide et presque complète après une heure de réaction (cf. annexe B). Il est à noter que l'effet de la température n'est visible sur la courbe d'avancement qu'au cours des premiers instants de la réaction. L'amortissement causé par la diminution de la surface réactive est comparable pour les trois températures.

L'observation en microscopie électronique à balayage de la fraction solide à différents temps de réaction est présentée dans la figure 4.13. Cet examen révèle que la fraction la plus fine de la portlandite initiale (cf. Fig 2.8) est entièrement consommée dès la première minute. Il ne subsiste que les plaquettes hexagonales, plus massives et mieux cristallisées. Les angles arrondis de ces dernières, témoins d'un phénomène de dissolution, dénotent toutefois qu'elles ont également réagi au cours de la première minute (cf. Fig 4.13 a, b et c). Ces éléments se carbonatent par la suite rapidement : à 5 minutes de réaction, des fantômes de tablettes hexagonales de portlandite, en cours de recristallisation, sont nettement visibles (cf. Fig 4.13 e), à 30 minutes, la portlandite semble avoir complètement disparu (cf. Fig 4.13 f).

Il a été difficile d'apercevoir la calcite pour les runs de 1 ou 2 minutes. Celle-ci représente pourtant une part importante de la poudre (60 à 70%), mais la taille des cristaux, extrêmement réduite, est hors des limites de résolution de l'appareil. Quelques

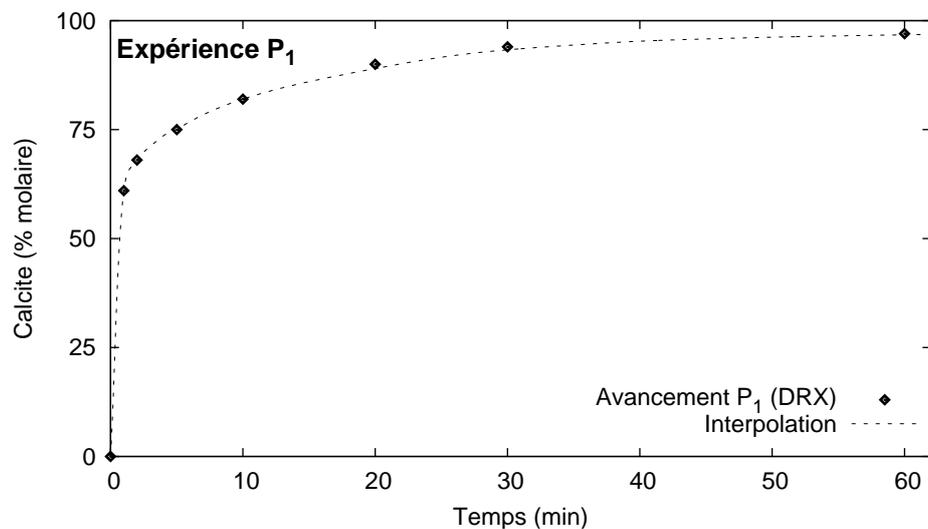


FIG. 4.12 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₁ à 200°C. La cinétique initiale est rapide et la réaction est presque complète au bout d'une heure de réaction.

éléments toutefois, plaqués à la surface des tablettes de portlandite sont (presque) discernables. À partir de 5 minutes, la calcite devient bien observable : elle se développe en rhomboèdres réguliers de petite taille (100 nm) dans un premier temps (cf. Fig 4.13 d et e), puis en prismes pseudo-rhomboédriques de 1 à 2 μm de côté à partir de 30 minutes de réaction (cf. Fig 4.13 f).

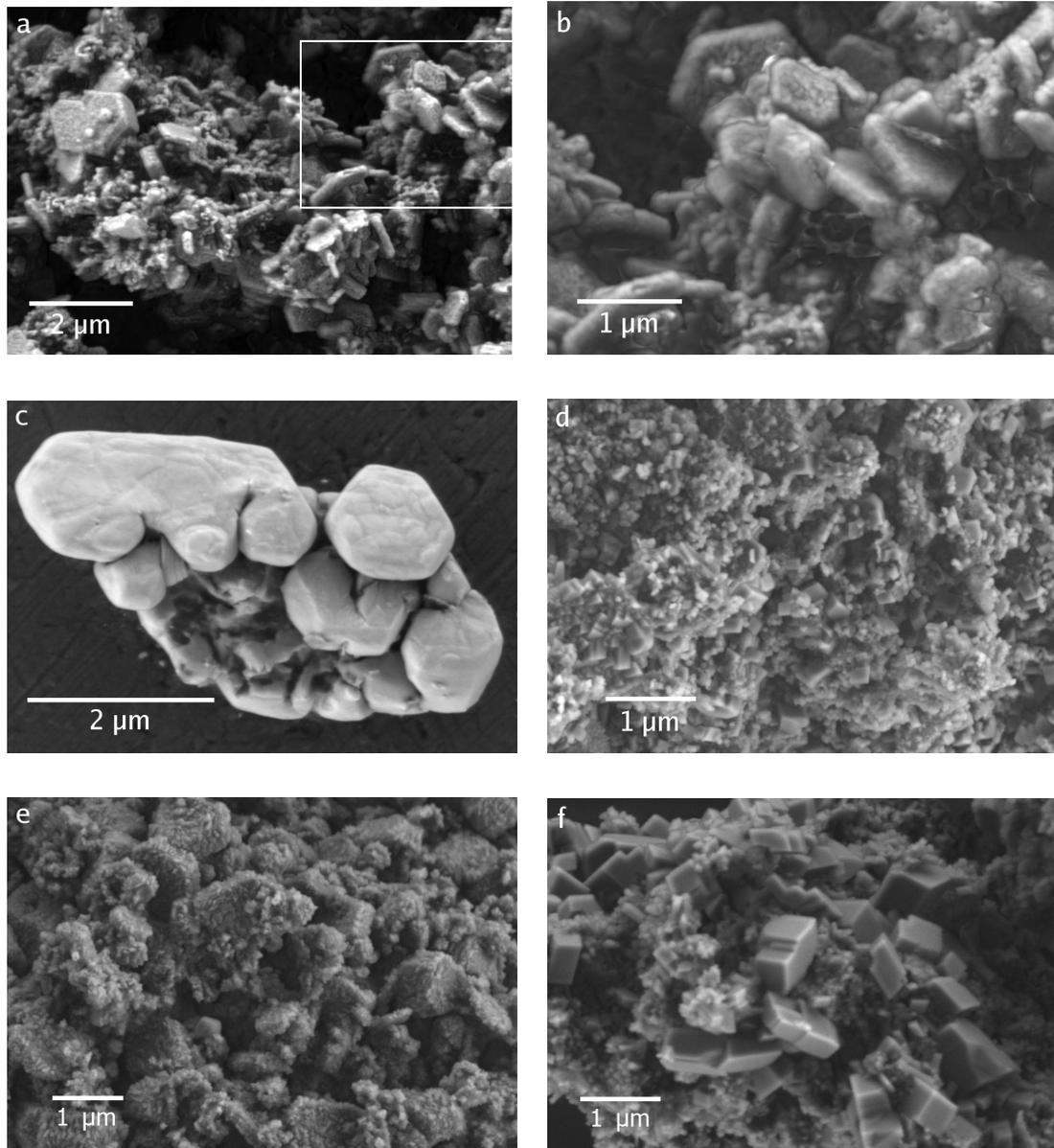


FIG. 4.13 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_1 à 200°C : après une minute de réaction (a), (b) et (c) ; après 5 minutes (d) et (e) ; après 30 minutes (f). Les angles arrondis des petites plaquettes hexagonales (a) et (b), mais aussi des plus gros éléments (c), évoquent la dissolution de la portlandite dès la première minute de la réaction. La calcite est alors visible à la surface des tablettes de portlandite sous forme de minuscules cristaux (b). À 5 minutes, la calcite est omniprésente : elle est cristallisée en rhomboèdres d'une centaine de nm de côté (d). Des fantômes de portlandite, en cours de recristallisation, sont parfois conservés (e). Des cristaux de calcite plus épais ($1\ \mu\text{m}$) apparaissent après 30 minutes de réaction (f).

4.2.2 Expérience P₂ : carbonatation en présence d'eau vapeur

La figure 4.14 présente la courbe d'avancement de la réaction au cours de l'expérience P₂ à 200°C. En présence d'une phase vapeur CO₂-H₂O, l'avancement de la carbonatation de la portlandite est initialement rapide, puis ralentit brusquement à partir de la deuxième minute de réaction. Il se stabilise alors vers 40% de taux de carbonatation. La valeur de ce plateau a été confirmée aussi bien par le suivi de la consommation de CO₂ (cf. Fig. 4.10), que par celui de la production d'eau (cf. Fig. 4.11).

À 120°C, le profil de la courbe d'avancement est comparable : la réaction s'arrête vers 40% de taux de carbonatation (cf. annexe B).

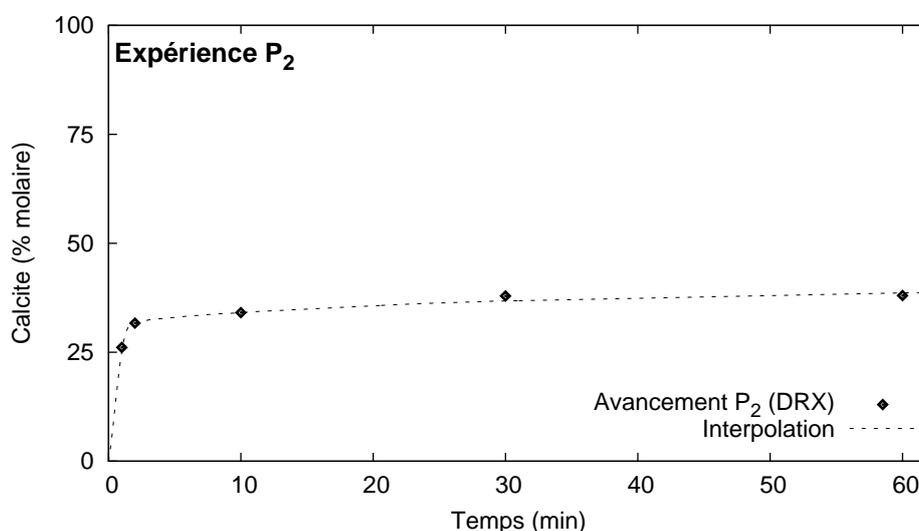


FIG. 4.14 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₂ à 200°C. La cinétique initiale est rapide puis l'avancement se stabilise vers 40% de taux de carbonatation.

L'examen au MEB de la poudre révèle que, dès les premiers instants de la réaction (cf. Fig. 4.15 a), les grains de portlandite sont recouverts d'un dépôt de calcite. Ensuite, la morphologie générale de la poudre n'évolue plus (cf. Fig. 4.15 b).

Nous avons relié l'arrêt de la carbonatation à cette mise en place précoce d'un manteau de calcite qui vient recouvrir l'ensemble de la surface réactive. La portlandite, ainsi passivée, est alors séparée du fluide réactionnel et la réaction est bloquée, ou du moins fortement ralentie.

L'efficacité de la couche de passivation est due à son uniformité : les grains de portlandite sont en effet littéralement enrobés. La formation de ce manteau est permise par le mode de cristallisation de la calcite qui, contrairement à l'expérience P₁, ne précipite pas en rhomboèdres individualisés, mais en une croûte continue.

L'étude de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction de la calcite donne, en première approche, une information sur la qualité de la cristallisation. La figure 4.16

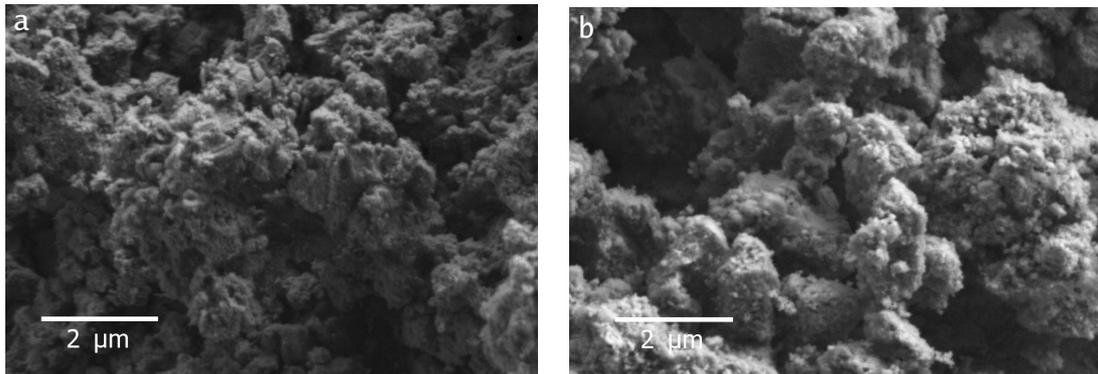


FIG. 4.15 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_2 à 200°C : après 2 minutes (a) et 30 minutes (b) de réaction. L'aspect enrobé des grains est dû à un dépôt de calcite recouvrant entièrement la portlandite dès les premières minutes de la réaction. La morphologie de la poudre n'a pas évolué entre 2 et 30 minutes de réaction.

présente l'évolution de cet indice au cours de la réaction pour les expériences P_1 et P_2 . La largeur des pics est plus grande pour P_2 , ce qui atteste effectivement de la formation en absence de phase liquide d'une calcite de cristallinité moins cohérente.

Notons que pour les deux expériences, la largeur à mi-hauteur est constante tout au long de la carbonatation. La qualité de la cristallisation semble donc fonction uniquement de la nature du fluide réactionnel et ne dépend pas de la durée de la réaction ou de la taille des cristaux (pour l'expérience P_1).

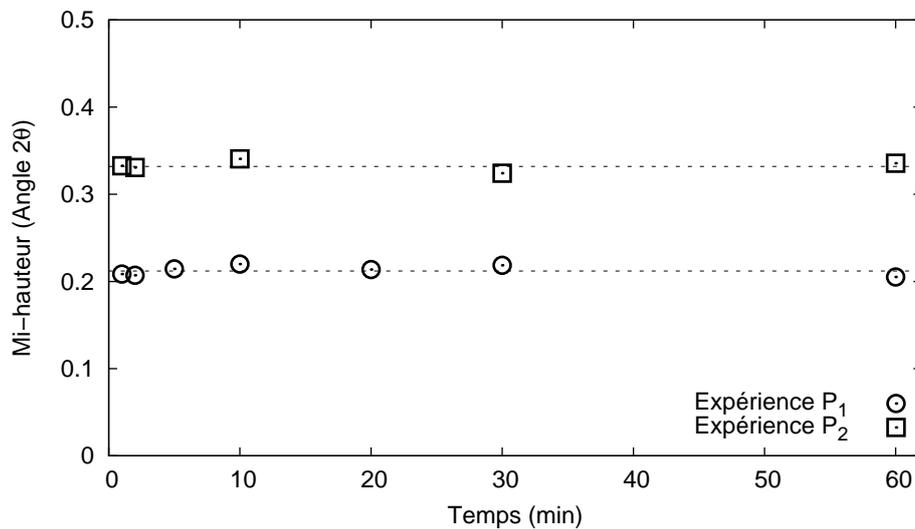


FIG. 4.16 – Évolution de la mi-hauteur du pic principal de diffraction de la calcite pour les expériences P_1 et P_2 à 200°C .

4.2.3 Expérience P₃ : étude de la transition liquide-vapeur

L'expérience P₃ permet de faire le lien entre les deux comportements décrits précédemment : la carbonatation débute en phase vapeur (comme pour l'expérience P₂), et s'achève en présence d'une phase riche en eau liquide (comme pour l'expérience P₁).

La figure 4.17 présente l'avancement de la réaction mesuré par l'analyse DRX du taux de carbonatation de la fraction solide. Cette courbe peut se décomposer en trois étapes :

- un avancement rapide au cours de la première minute (55% de taux de carbonatation),
- la mise en place, entre 2 et 5 minutes, d'un plateau transitoire aux alentours de 60% de taux de carbonatation,
- la reprise de la réaction qui tend vers l'épuisement complet de la portlandite (90% de taux de carbonatation à 60 minutes).

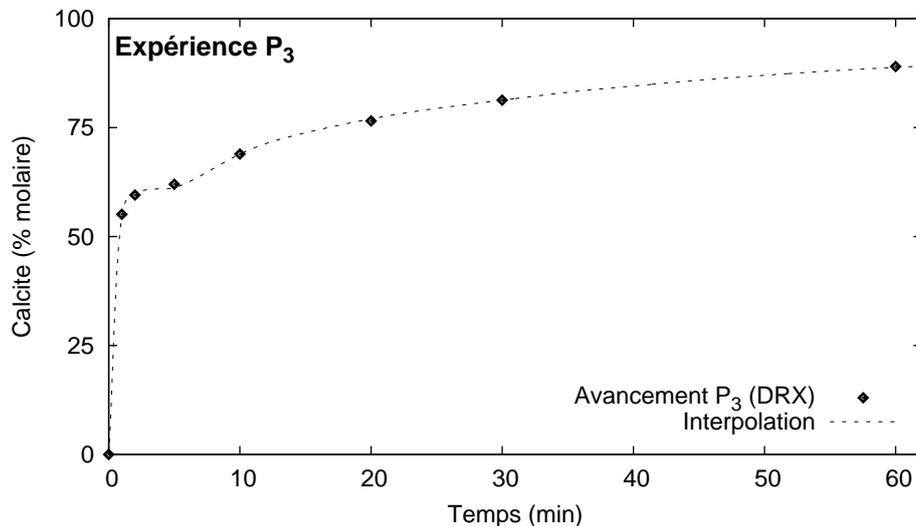


FIG. 4.17 – Avancement de la carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₃ à 200°C.

L'allure particulière de l'avancement de la réaction au cours de l'expérience P₃ est due à la combinaison des deux modes de réactivité déjà évoqués : amorce de passivation des surfaces réactives en présence d'une phase vapeur, puis, à l'apparition d'une phase riche en eau liquide, reprise de la carbonatation jusqu'à consommation complète de la portlandite. Nous avons calculé que la première goutte de liquide apparaît dans la cellule pour un taux de carbonatation d'environ 35%, soit au cours de la première minute de la réaction. Le volume d'eau liquide doit cependant être suffisamment conséquent pour inverser le mode de réactivité, aussi la couche de passivation demeure-t-elle en place jusqu'à la cinquième minute. L'observation au MEB de la fraction solide permet de suivre le déroulement de ces phénomènes (cf. Fig. 4.18 et 4.19).

À une minute de réaction, comme pour l'expérience P₂, les grains de portlandite

apparaissent enrobés par une couche de calcite constituée de cristaux jointifs et arrondis. Ce manteau recouvre aussi bien la fraction fine de la poudre (cf. Fig. 4.18 a) que les plus gros éléments (cf. Fig. 4.18 b). L'observation de cette poudre sous un faisceau plus intense, et donc plus pénétrant (10 au lieu de 3 kV), met en évidence une structure cœur/manteau (cf. Fig. 4.18 c et d).

Les nombreuses figures d'arrachement, visibles à la surface de la couche de passivation (cf. Fig. 4.18 a), ont été attribuées à la vaporisation et à l'expulsion de l'eau présente sous le manteau de calcite au moment de la dépressurisation de la cellule.

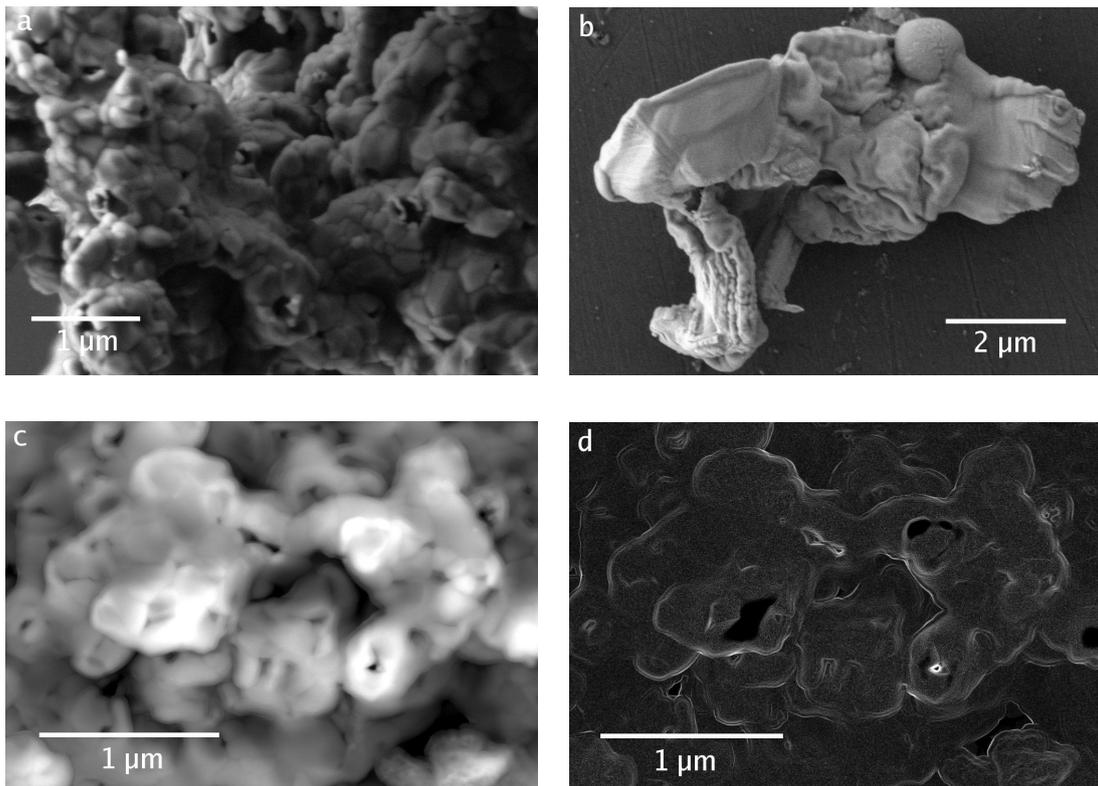


FIG. 4.18 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P_3 à 200°C après une minute de réaction. La fraction fine de la poudre (a), tout comme les plus gros éléments (b), sont entièrement enrobés par une couche homogène de calcite. L'observation du même échantillon sous un faisceau plus intense fait apparaître une structure cœur (portlandite) / manteau (calcite) (c), mise en relief par une inversion de contraste (d).

À 2 minutes de réaction, le manteau est toujours en place sous la forme de cristaux jointifs et arrondis (cf. Fig. 4.19 a). À 5 minutes en revanche, il présente des figures de dissolution, certains éléments massifs de portlandite sont à nouveau dégagés (cf. Fig. 4.19 b). La reprise de la carbonatation est marquée par la croissance de cristaux de calcite en baguettes déjà bien développés à 10 minutes (cf. Fig. 4.19 c).

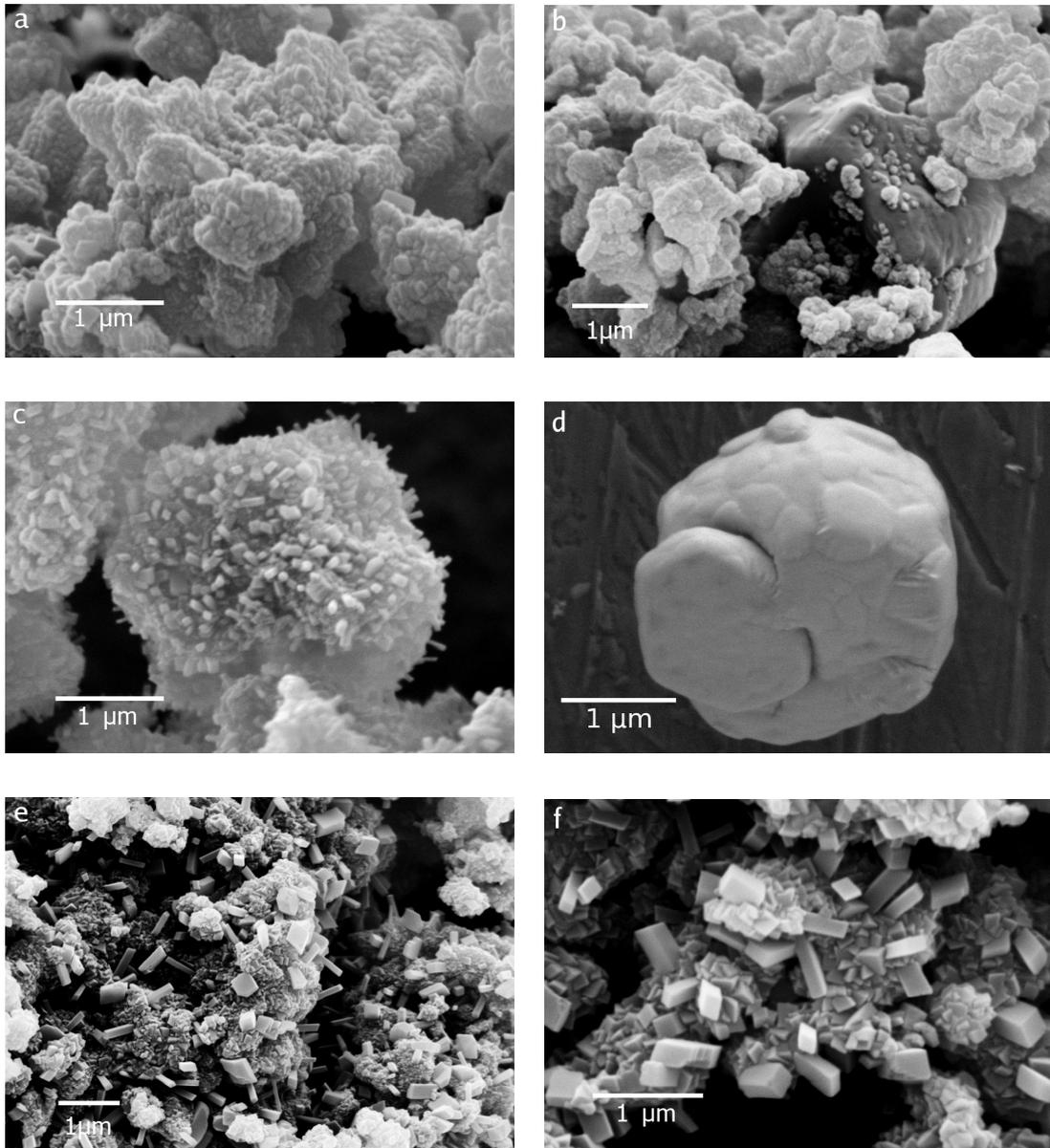


FIG. 4.19 – Photographies MEB de la fraction solide de l'expérience P₃ à 200°C : après 2 minutes de réaction (a), 5 minutes (b), 10 minutes (c) et (d), 120 minutes (e) et (f). À 2 minutes de réaction, tous les éléments de la poudre sont enrobés de grains de calcite aux formes arrondies (a). Après 5 minutes, le manteau de calcite présente des figures de dissolution, certains gros grains de portlandite sont partiellement dégagés (b). Une nouvelle génération de calcite, cristallisée en baguettes, croît à partir de 10 minutes de réaction (c), les plus gros cristaux de portlandite restants sont totalement débarrassés du manteau initial de calcite (d). Après 2 heures de réaction, la portlandite est entièrement carbonatée (e) et (f). On peut distinguer deux familles de calcite : rhomboédres de petite taille (100 nm) dus à la recristallisation du manteau et baguettes d'1 μm de long apparues au bout de 10 minutes de réaction.

Au bout de 2 heures de réaction, la portlandite est entièrement carbonatée. On peut alors distinguer deux familles de calcite. La première est composée de rhomboèdres de petite taille (100 nm) qui dérivent à notre avis de la recristallisation en place du manteau. La seconde est formée par des cristaux en baguettes d'1 μm de long associés à la carbonatation en présence d'eau liquide (cf. Fig. 4.19 e et f).

Sensibilité du déplacement du piston Comme pour les expériences P_1 et P_2 , les courbes d'avancement obtenues par l'analyse en DRX du taux de carbonatation de la fraction solide et par le suivi de la consommation de CO_2 sont concordantes (cf. Fig. 4.20). Remarquons que lorsque la vitesse de la réaction ralentit, les forces de frottement du piston, associées à l'inertie du mouvement, empêchent l'enregistrement précis des variations de faible amplitude dans l'avancement de la réaction¹. Aussi la course du piston ne marque-t-elle pas le plateau transitoire causé par l'amorce de passivation des surfaces réactives.

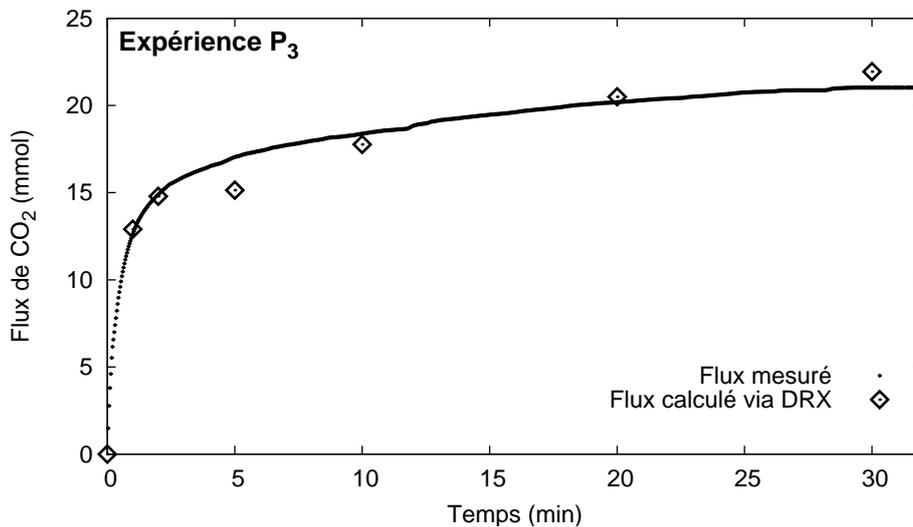


FIG. 4.20 – Expérience P_3 à 200 °C. Comparaison des avancements mesurés par l'analyse DRX du taux de carbonatation de la fraction solide et par le suivi de la consommation de CO_2 (piston).

Influence de la température À 80 et 120°C, le domaine d'existence de la phase vapeur est beaucoup plus réduit qu'à 200°C. L'eau liquide apparaît dès les premiers instants de la réaction : vers 15% de taux de carbonatation à 120°C et 6% pour 80°C. Le temps de réaction au contact de la phase vapeur n'est alors pas suffisamment long pour que les deux modes de réactivité soient enregistrés par les courbes d'avancement. Ces dernières sont similaires à celles obtenues lors de l'expérience P_1 en présence d'eau liquide initiale (cf. annexe B).

¹Les à-coups liés aux frottements sont nettement visibles sur la courbe de déplacement de la figure 4.20.

4.2.4 Discussion

Nous avons montré que l'état de phase du fluide réactionnel avait une incidence considérable sur le mode de carbonatation de la portlandite. En présence d'une phase riche en eau liquide, la calcite se développe librement dans l'espace intergrains et est bien cristallisée. En revanche, lorsque la portlandite réagit au contact d'une phase vapeur CO₂-H₂O, le mode de cristallisation est très différent : la calcite précipite à la surface même des grains et présente une cristallinité moins cohérente.

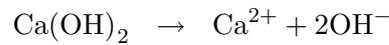
Nous avons mis en rapport cette observation avec les propriétés de solvatation des fluides réactionnels considérés : une phase liquide riche en eau pour l'expérience P₁ (et P₃ en fin de réaction), et une phase vapeur riche en CO₂ pour l'expérience P₂ (et P₃ en début de réaction).

En chimie aqueuse, les réactions de dissolution et de précipitation minérale font intervenir des espèces ioniques. Pour la carbonatation de la portlandite, les réactions mises en jeu peuvent être formalisées de la manière suivante.

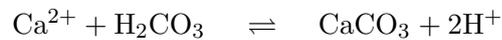
- Dissolution du CO₂ et formation des ions carbonates :



- Dissolution de la portlandite :



- Précipitation de la calcite :



Pour obéir à un tel modèle, le fluide réactionnel doit être capable de solvater et de transporter les espèces ioniques concernées. Ce pouvoir de solvatation est lié à la constante diélectrique du fluide. Celle-ci intervient en effet dans la loi de Coulomb qui décrit pour partie les interactions entre les espèces ioniques :

$$F = k_C \frac{q_1 q_2}{\epsilon_r r^2}$$

où F désigne la force existant entre les charges q_1 et q_2 séparées par une distance r , ϵ_r , la constante diélectrique du milieu ambiant, et k_C la constante de Coulomb définie par :

$$k_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide (Feynman et al., 1965).

Suivant la loi de Coulomb, plus la constante diélectrique du fluide est grande, moins les interactions entre les espèces chargées sont importantes, facilitant ainsi la dissociation de l'édifice cristallin et l'exportation des ions dans le milieu (Arnaud, 1993).

La constante diélectrique d'un composé est fortement liée à la polarité de la molécule. En effet, les extrémités « chargées » d'une molécule polaire favorisent la formation d'un

complexe de solvation autour de l'ion. Le champ électrique formé par les dipôles du solvant s'oppose alors à celui de l'ion et la charge ionique est répartie dans l'ensemble du complexe solvaté. Un tel arrangement diminue considérablement les forces inter-ioniques, ce qui confère aux molécules polaires une constante diélectrique élevée.

Dans cette étude, nous sommes en présence d'un solvant polaire, l'eau, et d'un solvant apolaire, le CO₂. Les constantes diélectriques de ces composés sont donc très différentes. Pour exemple, à 25°C, et sous pression atmosphérique, les constantes diélectriques valent 78.5 pour l'eau (Lide, 1990) et 1 pour le CO₂ (Obriot et al., 1993).

Calcul de la constante diélectrique du fluide réactionnel

Pour calculer la constante diélectrique du mélange CO₂-H₂O aux conditions de pression et de température de l'étude, nous avons suivi la procédure décrite par Walther et Schott (1988) et Fein et Walther (1989). Elle consiste à calculer dans un premier temps les constantes diélectriques ϵ_r des corps purs, puis à appliquer la loi de mélange proposée par Looyenga (1965) :

$$\epsilon_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = \left[\epsilon_{\text{CO}_2}^{1/3} + V_f \left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} - \epsilon_{\text{CO}_2}^{1/3} \right) \right]^3$$

où V_f désigne la fraction molaire de l'eau dans le mélange.

Pour déterminer la constante diélectrique des composés purs, nous avons préféré à la loi de Kirkwood (1939) utilisée dans les travaux de Walther et Schott (1988) et Fein et Walther (1989), celle de Harris et Alder (1953) qui offre une bonne précision pour l'eau aux conditions de pression de notre étude (Kitamura et Onuki, 2005). Cette formule est donnée par :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \rho}{3} \left[\frac{\alpha}{\epsilon_0} + \frac{\mu^2 g}{3k_B T \epsilon_0} \frac{9\epsilon_r}{(2\epsilon_r + 1)(\epsilon_r + 2)} \right] \quad (4.1)$$

où N_A désigne le nombre d'Avogadro, k_B , la constante de Boltzmann, ϵ_0 , la permittivité du vide, T , la température du système, ρ , la masse molaire du composé, μ , son moment dipolaire, α , sa polarisabilité moyenne et g , le facteur d'Harris-Alder décrivant l'orientation préférentielle des molécules.

Le facteur de Harris-Alder est propre à chaque composé. Il est obtenu par ajustement de l'équation 4.1 à partir de mesures expérimentales de la constante diélectrique. Pour le CO₂, le moment dipolaire est nul et g ne nécessite donc pas d'être calculé. Pour l'eau, nous avons utilisé la fonction ajustée par Fernández et al. (1997).

Les polarisabilités moyennes du CO₂ et de l'eau sont issues des travaux de Cai et al. (1987) et Jensen et al. (2002). Le tableau 4.1 détaille les valeurs du moment dipolaire et de la polarisabilité de l'eau et du CO₂ utilisées dans cette étude.

Évolution de la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau

La figure 4.21 présente l'évolution de la constante diélectrique des phases liquide et vapeur du fluide réactionnel en fonction de la teneur en eau du milieu à 200°C et 160 bars.

TAB. 4.1 – Moment dipolaire et polarisabilité du CO₂ et de l'eau.

Composé	Moment dipolaire (D)	Polarisabilité moyenne (C ² .m ² .J ⁻¹) × 10 ⁻⁴⁰
CO ₂	0.0	0.3
H ₂ O	1.850	1.6

Tant que la teneur en eau est inférieure à 18%, le système est monophasique vapeur. La constante diélectrique du mélange CO₂-H₂O reste alors très faible : suivant notre modèle, elle vaut 2.8 à son maximum, c'est-à-dire pour la composition correspondant à l'équilibre de phase.

Pour une teneur en eau supérieure à 18%, le système est biphasique et les compositions de chaque phase sont fixées. La constante diélectrique du liquide, riche en eau (environ 98%), vaut 34.6 et celle de la phase vapeur, riche en CO₂ (82%), demeure à 2.8.

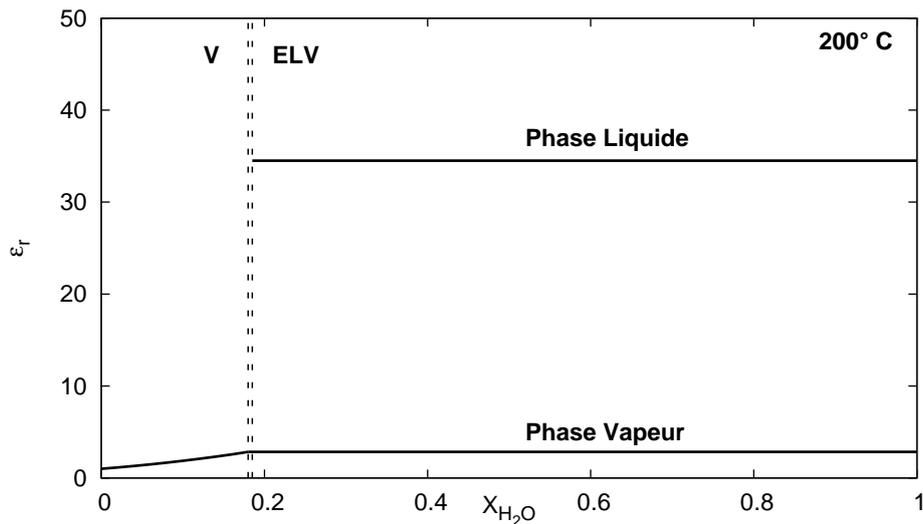


FIG. 4.21 – Évolution de la constante diélectrique du fluide réactionnel en fonction de la teneur en eau du mélange à 200°C et 160 bars. La séparation verticale en pointillés marque la démixtion du mélange, c'est à dire la mise en place de l'équilibre liquide-vapeur.

Influence de la constante diélectrique du fluide sur la morphologie de la calcite

Pour l'expérience P₁, le fluide réactionnel est biphasique. Nous avons considéré que la portlandite réagissait au contact de la phase liquide. La plus grande mouillabilité de l'eau par rapport au CO₂, aux conditions de pression et de température de notre étude, va dans ce sens (Chiquet et al., 2007). La calcite se développe alors en rhomboèdres bien définis (cf. Fig. 4.13 f). Cette morphologie est à mettre en relation avec la constante diélectrique

élevée du liquide (34.6) qui permet la solvatation et l'export des ions, indispensables à la construction d'un édifice cristallin cohérent.

En revanche, pour P₂, la portlandite réagit au contact d'un mélange vapeur CO₂-H₂O. Ce fluide, même enrichi en eau, se comporte comme un solvant essentiellement apolaire (la constante diélectrique est inférieure à 2.8). La calcite qui précipite alors dans de telles conditions est moins bien cristallisée (cf. Fig. 4.16) et se développe à même la surface de la portlandite (cf. Fig. 4.15 a). Comme évoqué dans les travaux de [Stepkowska \(2005\)](#), la carbonatation pourrait alors s'effectuer à l'état solide par la substitution progressive des groupements OH⁻ de la portlandite par des groupements carbonates.

La transition entre les deux modes de réactivité observés au cours de l'expérience P₃ est illustrée dans la figure 4.21 par le « saut » de la constante diélectrique du fluide réactionnel au moment de la démixtion. Tant que l'eau produite par la carbonatation n'excède pas 18% de la fraction molaire du mélange, le fluide est vapeur, riche en CO₂, et se comporte en solvant apolaire : la calcite nappe alors les surfaces et apparaît mal cristallisée (cf. Fig. 4.18 a). Au-delà, la portlandite entre au contact d'une phase liquide riche en eau dont les propriétés de solvatation permet la croissance d'une calcite rhomboédrique (cf. Fig. 4.19 f).

Lien avec les expériences de la littérature

Ces résultats rejoignent pour partie les conclusions des travaux que nous avons cités en préambule du chapitre 2 : nous avons relevé quatre études portant sur la carbonatation de la portlandite en présence de CO₂ à différentes conditions de pression, de température et de teneur en eau. Tous ces auteurs ont travaillé avec des fluides réactionnels composés d'un mélange CO₂-H₂O et concluent sur l'importance de la teneur en eau pour la réaction de carbonatation de la portlandite.

En présence d'une quantité d'eau liquide importante et pour des conditions expérimentales se rapprochant des nôtres (90 bars, 90°C), [Montes-Hernandez et al. \(2007\)](#) montrent que la portlandite est massivement carbonatée en 4 heures de réaction (91% de taux de carbonatation). La calcite qui se forme alors se développe en rhomboèdres bien cristallisés. Ces conclusions sont très proches de celles de notre expériences P₁.

[Shih et al. \(1999\)](#) et [Beruto et Botter \(2000\)](#) ont travaillé sur des systèmes moins riches en eau. Ces deux études ont été effectuées à basse pression, avec des teneurs en eau équivalentes et, à 20°C pour [Beruto et Botter \(2000\)](#), à 60-90°C pour [Shih et al. \(1999\)](#). Pour les « hautes » températures, [Shih et al. \(1999\)](#) montrent que la calcite recouvre rapidement la surface de la portlandite et forme une couche protectrice à l'origine de l'arrêt de la réaction : les valeurs du plateau se situent entre 10 et 30 % et sont dépendantes de l'humidité relative de la phase vapeur. En revanche, [Beruto et Botter \(2000\)](#) n'observent pas de phénomènes de passivation à 20°C : la portlandite est rapidement convertie en calcite bien cristallisée à hauteur de 85%. Ils mesurent qu'un minimum de quatre couches d'eau adsorbées à la surface est nécessaire pour amorcer efficacement la réaction.

En présence d'un mélange CO₂-H₂O vapeur, il se forme donc à basse température

et basse pression une fine pellicule d'eau liquide au sein de laquelle les réactions de dissolution de la portlandite et de précipitation de la calcite peuvent avoir lieu. En revanche, pour des températures plus hautes, l'équilibre de phases n'est pas permis et la réaction de carbonatation est similaire à celle que nous avons observée pour P₂.

Enfin, Gu et al. (2006) observent les mêmes phénomènes mais tirent des conclusions différentes. À 50°C et 100 bars, la portlandite est entièrement consommée (98%) en présence d'un mélange CO₂-H₂O, alors qu'elle présente en condition initiale anhydre un taux de carbonatation plus faible (60%). Les auteurs considèrent que la teneur en eau est le principal moteur de la réaction : en présence de CO₂ anhydre, l'eau adsorbée sur les surfaces minérales se vaporise et la réaction s'arrête. Le problème est alors de savoir comment elle a débuté en milieu parfaitement anhydre. Sous l'hypothèse que la teneur globale en eau du système contrôle la réaction, il nous semble au contraire que la production d'eau au cours de la carbonatation devrait favoriser la réaction.

En conclusion, nous pensons que c'est davantage l'état de phase de l'eau qui contrôle le mode de réactivité plutôt que la composition du système. En effet, pour une même teneur en eau, Beruto et Botter (2000) et Shih et al. (1999) observent des comportements différents car ils ne travaillent pas à la même température : l'eau présente dans le système est à l'état liquide pour les premiers et à l'état vapeur pour les seconds.

Dans tous les cas, pour notre expérience, l'état de phase de l'eau est clairement apparu comme déterminant pour définir le mode de réactivité. Le mélange CO₂-H₂O vapeur présente une constante diélectrique faible, et de ce fait, ne favorise pas la cristallisation de calcite cohérente. Nous avons alors supposé que la portlandite se transformait à l'état solide et se couvrait rapidement d'une couche protectrice qui bloquait la réaction. En présence d'eau liquide, au contraire, la portlandite se dissout dans la phase aqueuse et la calcite précipite à partir des ions en solution.

La modélisation thermodynamique des équilibres de phases et de l'évolution de l'état de phases au cours de la réaction nous est apparue comme une alternative simple et fiable pour décrire notre système. Une démarche systématique dans ce sens serait intéressante pour mieux comparer et comprendre les expériences de réactivités minérales à pression et température.

4.3 Cinétiques de carbonatation de la portlandite

Jusqu'à présent, nous avons décrit et commenté l'allure des courbes d'avancement de la carbonatation de la portlandite pour les expériences P₁, P₂ et P₃. Reste à apporter une dimension quantitative à l'analyse des données, c'est-à-dire à déterminer la valeur des cinétiques de la réaction.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la vitesse de réaction de la carbonatation de la portlandite peut s'écrire :

$$r = kS(1 - \Omega)$$

où k désigne le coefficient de vitesse, S , la surface réactive de la portlandite et Ω , l'état de saturation du système par rapport à la portlandite.

Nous l'avons mis en évidence plus haut : la surface réactive de la portlandite évolue considérablement au cours de la réaction : nous n'en connaissons que la valeur initiale déterminée par BET. Aussi avons-nous mesuré le coefficient de vitesse k à l'origine de la courbe d'avancement. Cela permet également d'éliminer le terme de saturation Ω . Dans ces conditions, le coefficient k est donné par :

$$k = \frac{1}{S} \left. \frac{\delta m}{\delta t} \right|_0$$

où $\delta m/\delta t$ désigne la pente à l'origine de la courbe d'avancement en mol.s^{-1} .

Le tableau 4.2 détaille les valeurs des coefficients de vitesse mesurés pour les trois expériences à 80, 120 et 200°C. Pour chaque expérience, deux valeurs sont proposées. Elles proviennent de la courbe d'avancement du taux de carbonatation de la fraction solide et de celle de la consommation de CO_2 .

TAB. 4.2 – Coefficients de vitesse de la réaction de carbonatation de la portlandite pour les expériences P₁, P₂ et P₃.

Expérience	S_{BET} cm^{-2}	Température (°C)	k_1^a ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	k_2^b ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
P ₁	316800	80	6.6×10^{-10}	12.9×10^{-10}
	316800	120	7.7×10^{-10}	13.2×10^{-10}
	316800	200	9.6×10^{-10}	17.3×10^{-10}
P ₂	71500	120	3.2×10^{-10}	6.2×10^{-10}
	71500	200	4.2×10^{-10}	7.9×10^{-10}
P ₃	316800	80	6.5×10^{-10}	12.5×10^{-10}
	316800	120	6.8×10^{-10}	13.3×10^{-10}
	316800	200	9.0×10^{-10}	14.4×10^{-10}

^amesuré à partir du taux de carbonatation de la fraction solide (DRX)

^bmesuré à partir de la consommation du CO_2 (avancement du piston)

Discussion sur les valeurs des coefficients de vitesse

Nous disposons pour chaque expérience de deux courbes d'avancement issues, pour la première, de la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide, et pour la seconde, du suivi de la consommation de CO_2 *via* le déplacement du piston de la presse.

Pour les trois expériences, un facteur 2 existe entre les deux jeux de mesures. Il s'explique par le fait que le premier point analysé en DRX est à 1 minute de réaction alors que l'avancement s'amortit déjà : les coefficients de vitesse obtenus par DRX sont

donc vraisemblablement sous-estimés. Ils n'en demeurent pas moins intéressants car ils sont issus d'une mesure directe et fiable de l'avancement.

Le suivi de la consommation de CO_2 permet en revanche d'intercepter l'avancement au cours de la première minute, et permet *a priori* de mesurer une vitesse à l'origine plus proche de la vitesse effective de la réaction de carbonatation de la portlandite. Une remarque importante toutefois : la mesure de la consommation du CO_2 n'est pas directe, mais découle de la modélisation des propriétés volumétriques du fluide réactionnel ainsi que de la qualité de la soustraction de la phase de chargement de la cellule (cf. Chap. 2).

Nous avons montré au final que les deux jeux de mesures étaient cohérents entre eux. Aussi proposons-nous avec confiance les intervalles de coefficients de vitesse déterminés au cours de notre étude.

Influence de la teneur en eau Pour les deux méthodes de mesure, la vitesse à l'origine des courbes d'avancement de l'expérience P_2 (initialement anhydre) est deux fois plus lente que celle mesurée pour l'expérience P_1 en présence d'eau liquide. Le mode de carbonatation (réaction à l'état solide en phase vapeur / dissolution-précipitation en phase liquide) a donc une influence avérée, mais relativement limitée sur la cinétique de la réaction.

Pour l'expérience P_3 , les valeurs des cinétiques sont sensiblement les mêmes que pour P_1 . Seule la mesure par DRX traduit une cinétique un peu plus lente à 200°C , c'est-à-dire pour la température où le passage en domaine vapeur est le plus marqué. À 80 et 120°C , l'apparition d'eau liquide intervient au cours des toutes premières secondes de la réaction et les cinétiques initiales correspondent à celles obtenues en présence d'eau liquide (P_1).

Influence de la température Pour l'ensemble des expériences, et pour les deux méthodes de mesure, une dépendance à la température a été mise en évidence. Le nombre de points en revanche, n'est pas suffisant pour examiner plus en détail la relation entre les coefficients de vitesse et la température. Il ne serait pas réaliste d'ajuster, par exemple, une loi d'Arrhénius pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de carbonatation de la portlandite sur trois, voire deux points.

4.4 Conclusions

Le premier enseignement que nous avons tiré de nos résultats expérimentaux est que notre approche de mesures multiples s'est révélée convaincante pour déterminer les cinétiques de carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 à haute pression et haute température. Nous avons pu vérifier en particulier que le code thermodynamique développé au chapitre 3 permet de relier les différents jeux de mesures entre eux, et ainsi, de renforcer la valeur des résultats quantitatifs obtenus.

D'un point de vue phénoménologique, nous avons mis en évidence une relation forte entre état de phase de l'eau et mode de réactivité. Il est clair pour nous que le taux de carbonatation de la portlandite, dans nos conditions expérimentales, dépend plus de l'état de phase du système que de la teneur globale en eau : tant que celle-ci demeure sous phase vapeur, la portlandite se carbonate à l'état solide, et une couche de calcite protectrice se développe rapidement à la surface de la portlandite et bloque la réaction. Le chapitre suivant est consacré à la modélisation de ces expériences de carbonatation et nous nous sommes efforcé de mettre en évidence le lien entre mode de réactivité et comportement de l'évolution des surfaces réactives.

Nous aimerions enfin revenir sur l'intérêt de l'analyse du fluide réactionnel par chromatographie en phase gazeuse sur micro-échantillons. Cette approche n'a pas été fructueuse dans notre cas car la cinétique de carbonatation de la portlandite était trop rapide pour que le fluide ait le temps de s'homogénéiser. Il s'agit cependant d'une méthode intéressante qui présente l'avantage d'une mesure *in situ* et qui est économe en temps : contrairement à l'analyse DRX de la fraction solide, plusieurs prélèvements peuvent être effectués au cours d'un même run de carbonatation, et ce, sans perturber le milieu réactionnel. Cette technique devrait à notre avis être transposable avec succès pour quantifier la réactivité en phase vapeur de minéraux hydratés présentant des cinétiques de réaction plus lentes que celle de la portlandite : par exemple le phlogopite identifié dans l'étude préliminaire (cf. Chap. 1).

5 Modélisation

Sommaire

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

LA DERNIÈRE partie de ce mémoire est consacrée à la modélisation des expériences de carbonatation de la portlandite. Le code de spéciation géochimique CHESS (van der Lee et De Windt, 2002) avait été identifié dans un premier temps pour répondre à cet objectif, mais il s'est rapidement avéré qu'il n'était pas adapté au système réactionnel que nous avons étudié. Les phénomènes inhérents à la réactivité du mélange CO₂-H₂O aux conditions de pression, de température et de teneur en eau des expériences de carbonatation nous ont ainsi amené à écrire un code spécifique.

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

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

5.1 Équilibre chimique

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

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

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

5.1.1 Définition de l'équilibre chimique

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

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

μ_i et n_i désignent le potentiel chimique et le nombre de moles du constituant i .

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

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

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

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

soit

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

où ΔG° désigne l'enthalpie libre standard, α_i , le coefficient stoechiométrique affectant l'espèce i et a_i l'activité du composé i . Celle-ci est définie comme le rapport des fugacités du composé i en mélange et en corps pur :

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

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

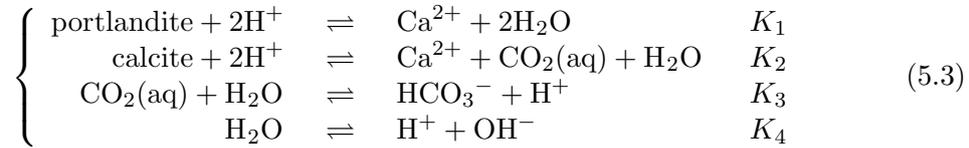
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \prod_i a_i^{\alpha_i} = -RT \ln K \quad (5.2)$$

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

5.1.2 Composantes de base et composantes dérivées

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

La carbonatation de la portlandite en présence de CO_2 peut ainsi être définie au moyen de quatre équilibres indépendants mettant en jeu huit espèces chimiques :



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

$$N_b = N - N_e$$

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

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

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

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

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

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

	H ₂ O	H ⁺	portlandite	calcite
H ₂ O	1	0	0	0
H ⁺	0	1	0	0
portlandite	0	0	1	0
calcite	0	0	0	1
OH ⁻	1	-1	0	0
Ca ²⁺	-2	2	1	0
CO ₂ (aq)	1	0	-1	1
HCO ₃ ⁻	2	-1	-1	1

Remarque Il a été vérifié à l'aide de CHESSE que les espèces choisies pour représenter notre système étaient bien les espèces majoritaires dans les conditions de notre expérience. Il a donc été possible de négliger en particulier la présence de : CO_3^{2-} , $\text{CaCO}_3(\text{aq})$, CaHCO_3^+ et CaOH^+ .

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

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

La loi d'action de masse

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

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

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

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

activités des composantes de base :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour un mélange réel, les interactions entre les particules ne sont pas négligeables. Elles sont prises en compte par l'introduction du coefficient d'activité qui décrit l'écart à l'idéalité¹.

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

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

5.1 Équilibre chimique

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

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

$$a_i = \gamma_i c_i$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cette dernière relation permet de déterminer la proportion de chaque composant à l'équilibre sans faire intervenir la notion de concentration de l'espèce. Elle nécessite en revanche d'avoir accès à la quantité d'eau ainsi qu'à son volume molaire aux conditions du système. Dans notre cas, la proportion de la phase aqueuse est parfaitement connue au cours de la réaction (cf. Chap. 2). Elle découle d'une part de la conservation de la masse et de l'avancement de la réaction (cf. Eq. 3.19), d'autre part de la répartition de l'eau entre la phase vapeur et la phase liquide, déterminée par l'équilibre de phases. Son volume molaire peut être déterminé par la modélisation des propriétés volumétriques du mélange CO₂-H₂O (cf. Chap. 3).

Loi de conservation de la masse

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

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

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

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

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

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

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

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

5.1.4 Calcul de la spéciation à l'équilibre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Cinétique chimique

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

5.2.1 Calcul de l'évolution cinétique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.2 Évolution de la surface réactive

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

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

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

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

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

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

$$r = k_r F_s S_0$$

Shih et al. (1999) et Krammer et al. (1997) ont montré que l'évolution de la surface réactive de la portlandite au cours de sa carbonatation en présence de CO_2 ou de sa sulfatation en présence de SO_2 pouvait être modélisée par une loi puissance :

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

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

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

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

Relation entre avancement et loi de surface

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

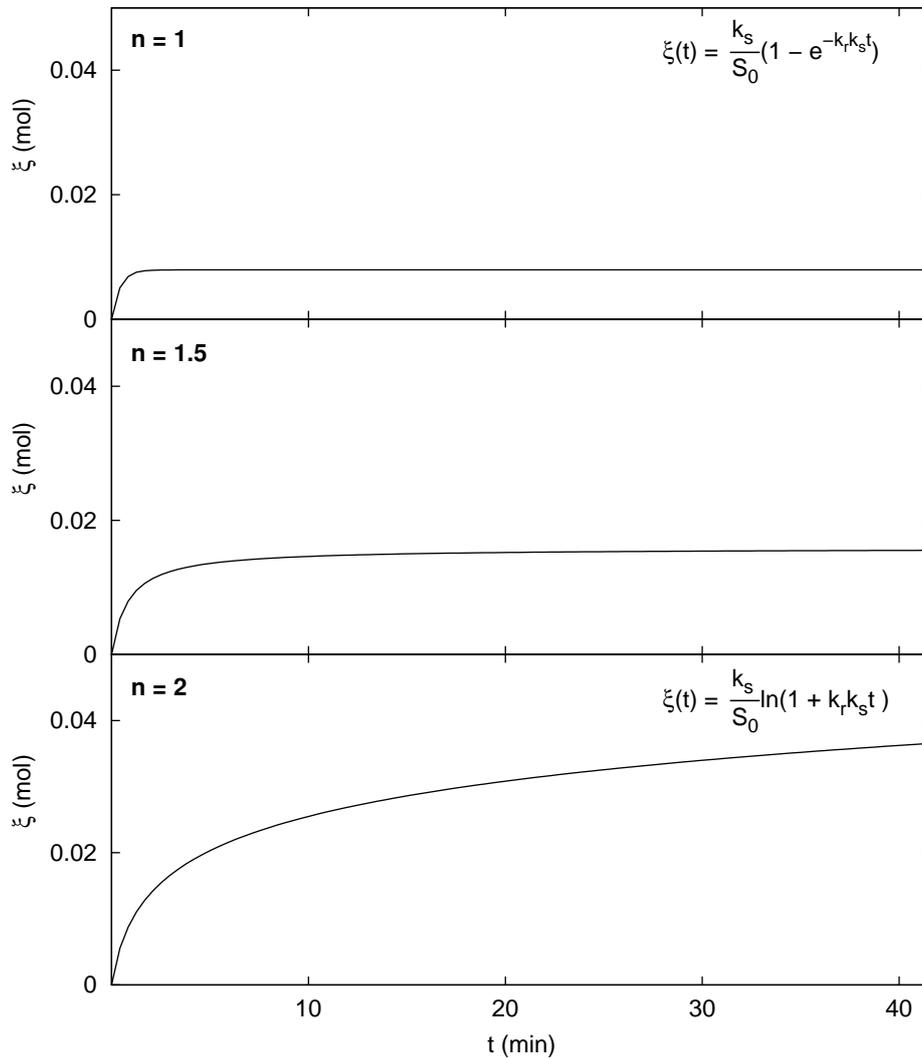


FIG. 5.1 – Représentation de l’avancement de la réaction (cf. Eq. 5.17) pour $n = 1$, $n = 1.5$ et $n = 2$. Pour les trois courbes d’avancement, le coefficient de vitesse de la réaction k_r est fixé à $1.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, le coefficient de vitesse d’évolution de la surface k_s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

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

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

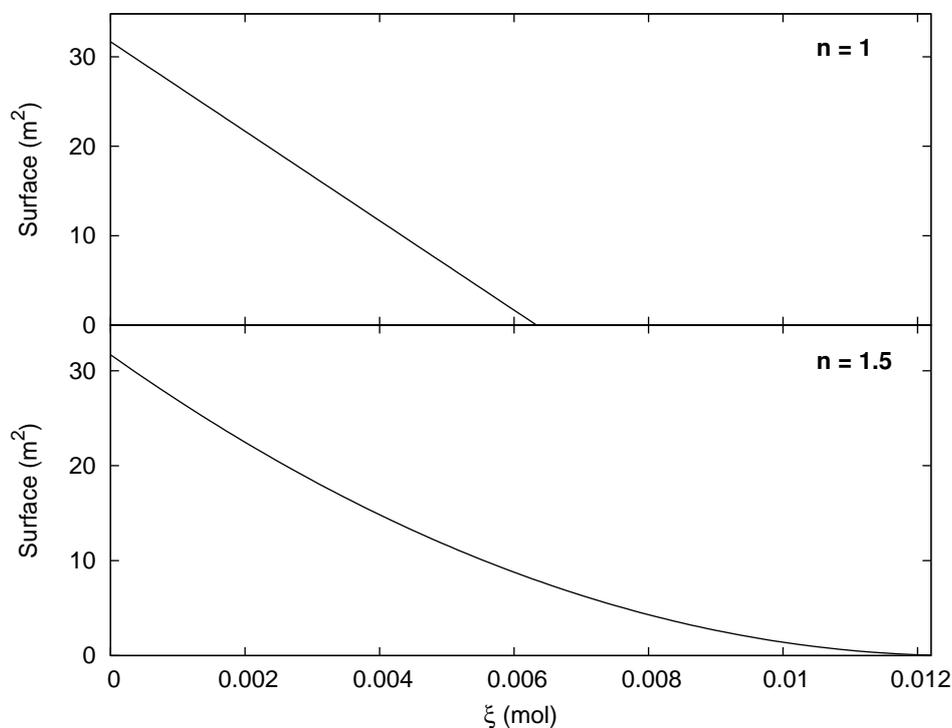


FIG. 5.2 – Représentation de la variation de la surface en fonction de l’avancement de la réaction pour $n = 1$ et $n = 1.5$ (cf. Eq. 5.18). Comme dans la figure 5.1, le coefficient de vitesse d’évolution de la surface vaut $4.10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et la surface initiale S_0 , 31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

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

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

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

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

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

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

5.3 Modélisation des expériences de carbonatation de la portlandite

Nous livrons dans cette partie le résultat des modélisations de l'avancement de la carbonatation de la portlandite au cours des expériences P₁, P₂ et P₃ à l'aide du modèle que nous venons de présenter.

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

Pour l'ensemble des expériences, le comportement cinétique est associé à la dissolution de la portlandite. En présence d'eau liquide (expérience P₁ et P₃ après démixtion de la solution), la calcite est considérée comme étant à l'équilibre avec la solution. La loi cinétique est alors exprimée par :

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

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

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

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

Détermination des paramètres cinétiques

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

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

Nous avons choisi le coefficient de vitesse mesuré *via* le suivi de la consommation de CO₂. Nous avons montré dans le chapitre précédent que celui obtenu par la mesure DRX du taux de carbonatation de la fraction solide était vraisemblablement sous-estimé. Ce paramètre représente la pente à l'origine de la courbe d'avancement : le système d'équation 5.16 permet en effet de vérifier que quels que soient les paramètres n et k_s choisis, la vitesse à l'origine vaut :

$$r(0) = k_r S_0$$

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

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

5.3.1 Modélisation de l'expérience P₁

La figure 5.3 présente le résultat de la modélisation de l'expérience P₁ à 200°C.

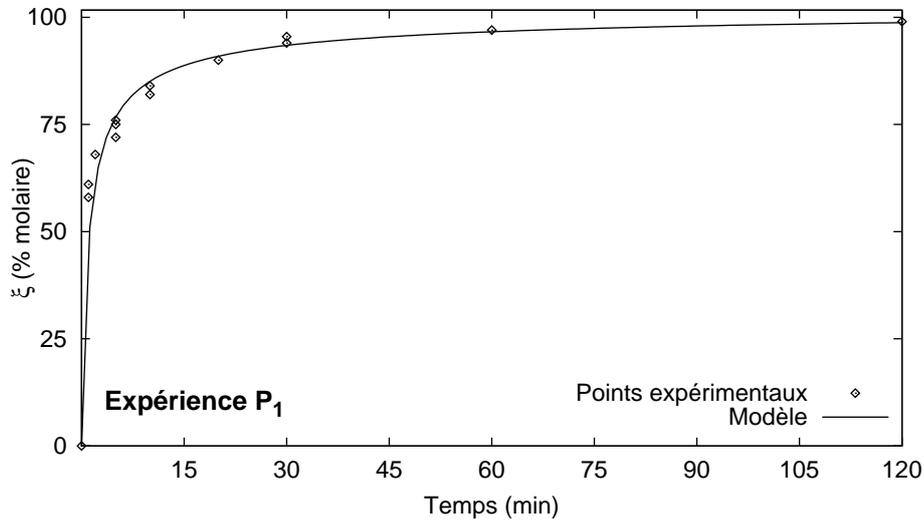


FIG. 5.3 – Modélisation de l'expérience P₁ à 200°C.

La surface initiale S_0 développée par les 2.2 g de portlandite présente dans la cellule (cf. Tab 2.3) vaut 31.68 m². La valeur de la vitesse initiale de la réaction k_r a été mesurée à 17.3×10^{-10} mol.cm⁻².s⁻¹ (cf. Tab 4.2). Le résultat de l'ajustement des paramètres k_s et n de la loi cinétique est détaillé dans le tableau 5.2.

TAB. 5.2 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P₁ à 200°C. Seuls k_s et n sont ajustés dans le modèle.

S_0 m ²	k_r mol.cm ⁻² .s ⁻¹	k_s m ² .mol ⁻¹	n
31.68	17.3×10^{-10}	2.74×10^3	1.63

L'ajustement du couple k_s - n permet de représenter correctement l'avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite pour l'expérience P₁ en présence d'eau liquide. La valeur élevée de k_r traduit la rapidité avec laquelle la surface décroît au cours des premiers instants de la réaction pendant lesquels la partie fine de la portlandite (qui développe l'essentiel de la surface) est consommée. Le paramètre n différent de 1 permet de représenter l'amortissement *progressif* de l'avancement jusqu'à la consommation complète de la portlandite. Un paramètre n élevé dénote un faible pouvoir passivant de la calcite.

5.3.2 Modélisation de l'expérience P₂

Le résultat de la modélisation de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P₂ est représenté dans la figure 5.4. Le tableau 5.3 détaille les valeurs des paramètres de la loi cinétique. Comme pour P₁, la surface initiale S_0 ainsi que le coefficient de vitesse de la réaction sont des données issues de l'expérience.

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

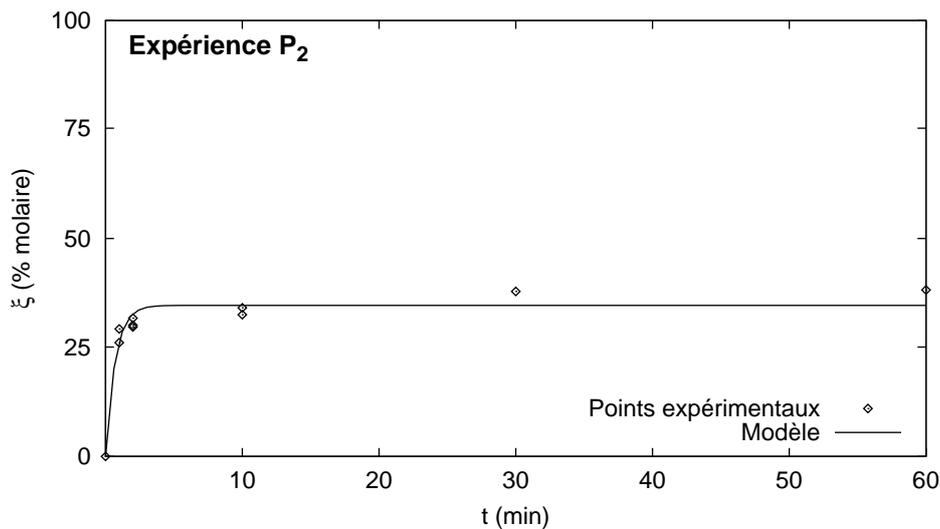


FIG. 5.4 – Modélisation de l'expérience P₂ à 200°C.

de l'avancement aux alentours de 40% de taux de carbonatation observé au cours de l'expérience P₂. Cet arrêt, caractéristique des expériences en présence d'un fluide réactionnel CO₂-H₂O vapeur, est dû, rappelons-le, à la passivation de la surface réactive par le dépôt d'une couche de calcite homogène (cf. Chap 4). La valeur du plateau est bien rendue, ainsi que le temps nécessaire pour bloquer la réaction. La valeur de k_s est du même ordre de grandeur que pour l'expérience P₁, et décrit la rapidité avec laquelle la surface réactive décroît au cours de la première minute de la réaction. Nous avons fixé le paramètre n à 1 pour représenter le blocage abrupt de l'avancement.

TAB. 5.3 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P₂ à 200°C. Seul k_s est ajusté dans le modèle.

S_0 m ²	k_r mol.cm ⁻² .s ⁻¹	k_s m ² .mol ⁻¹	n
7.15	7.9×10^{-10}	3.03×10^3	1

5.3.3 Modélisation de l'expérience P₃

Nous avons cherché à rendre pour l'expérience P₃ à 200°C, l'allure particulière de l'avancement liée à la variation de l'état de phase de l'eau dans le fluide réactionnel. Les premiers instants de la réaction se déroulent en phase vapeur et une amorce de couche de passivation se met en place, puis l'apparition d'eau liquide entraîne la reprise du dépôt de calcite et la carbonatation de la portlandite reprend progressivement (cf. Chap. 4).

Notre démarche de modélisation a consisté à considérer séparément deux étapes de réaction : carbonatation en phase vapeur jusqu'à la fin du plateau transitoire (à 5 minutes) puis réaction en présence d'une phase liquide riche en eau. Nous avons repris les lois de vitesse ajustées sur l'avancement des expériences P₁ et P₂ qui décrivent séparément les deux modes de réactivité. Nous avons alors tenté de représenter l'expérience P₃ en appliquant sur les 5 premières minutes la loi cinétique ajustée sur l'expérience P₂ (carbonatation en domaine vapeur), puis pour le reste de l'expérience, la loi ajustée sur les données de P₃ (carbonation en présence d'eau liquide).

Comme précédemment les valeurs du coefficient de vitesse et de la surface initiale sont issues de notre étude. Cependant, il a fallu faire des hypothèses quant aux conditions initiales de la seconde partie de la réaction, celle en présence d'une phase liquide riche en eau. Le coefficient de vitesse a été considéré égal à celui déterminé pour l'expérience P₁ à 200°C. Comme nous n'avons pas de données décrivant la surface de portlandite disponible à 5 minutes de réaction, nous avons également raffiné ce paramètre. Toutefois, nous avons cherché à estimer cette surface afin de tester la cohérence de l'ajustement. En considérant que toute la partie fine de la portlandite est consommée et que les gros grains qui demeurent sont des sphères, la surface restante est donnée par :

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

avec m , la masse de portlandite restante, ρ , sa masse volumique et r le rayon des sphères. À 60% de taux de carbonatation et pour des sphères d'1 μm de rayon, la surface serait de l'ordre de 1 m^2 .

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

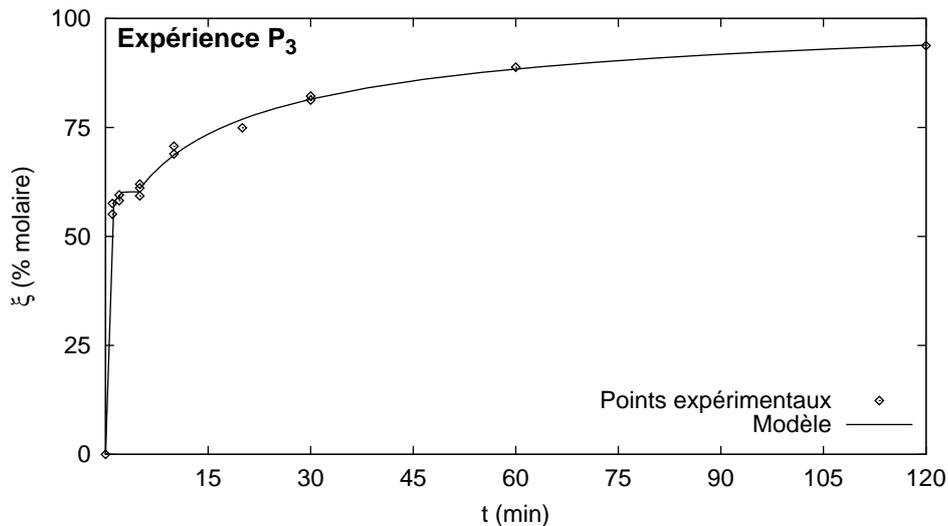


FIG. 5.5 – Modélisation de l'expérience P₃ à 200°C

Le résultat de cette modélisation est très satisfaisant. Pour la partie de l'avancement en phase vapeur, le plateau transitoire à 60% au lieu de 40% pour P₂ est rendu par l'ajustement d'un k_s de plus faible valeur : la surface est (temporairement) réduite à 0 pour un avancement plus important (cf. Fig. 5.2). La différence de k_s peut être expliquée par un rapport solide/fluide différent de celui de P₂. Après 5 minutes de réaction, la loi a été ajustée sur les paramètres initiaux S_1 et k_s uniquement : la loi d'évolution reste la même que dans P₁ avec la même valeur de n .

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

TAB. 5.4 – Paramètres de la loi cinétique pour l'expérience P₃ à 200°C. k_s et S_0 pour P₃ liquide sont ajustés dans le modèle.

	S_0 m ²	k_r mol.cm ⁻² .s ⁻¹	k_s m ² .mol ⁻¹	n
P ₃ vapeur	31.68	14.4×10 ⁻¹⁰	1.70 × 10³	1
P ₃ liquide	0.69	17.3×10 ⁻¹⁰	0.12 × 10³	1.63

6 Conclusions générales

6.1 Réactivité de la portlandite

L'objectif premier du travail de recherche présenté dans ce mémoire était d'étudier la réactivité de la portlandite en présence de CO_2 pour des conditions de pression et de température décrivant celles d'un stockage géologique de CO_2 .

Nous avons développé au cours de nos travaux un protocole expérimental dédié à la mesure de cinétique de réactions minérales à pression et température élevées. Ce protocole repose sur une approche originale consistant à déterminer l'avancement de la réaction au moyen de différentes techniques indépendantes. Trois jeux de paramètres ont été mesurés : le taux de carbonatation par DRX de la fraction solide, la consommation de CO_2 et la production d'eau au cours de la réaction. Un modèle de représentation des équilibres de phases et de l'évolution des propriétés volumétriques du mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a permis de relier entre eux les différents jeux de données et d'obtenir *in fine* la cinétique de la réaction. Au final, nous proposons un jeu de constantes cinétiques décrivant la carbonatation de la portlandite pour 160 bars à 80, 120 et 200°C.

Par ailleurs, nos expériences ont particulièrement mis en lumière l'importance de l'état de phase du fluide réactionnel sur le mode de réactivité. La présence d'une phase riche en eau liquide permet la carbonatation de la portlandite et la précipitation de calcite bien cristallisée. Au contraire, en phase vapeur uniquement, la carbonatation aboutit rapidement au dépôt d'une couche de calcite mal cristallisée enveloppant l'ensemble des grains de portlandite et entraînant l'arrêt de la réaction par passivation. Nous avons relié cette différence de comportement réactionnel à la constante diélectrique du fluide. Elle est élevée pour la phase riche en eau liquide qui se comporte alors en solvant polaire. La solvatation et le transport des ions possibles dans un tel milieu permet la construction d'édifices cristallins cohérents, c'est-à-dire la cristallisation de calcite rhomboédrique. En revanche, malgré la présence d'eau, le mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ vapeur est associé à une constante diélectrique faible et des propriétés de solvant essentiellement apolaire : la réaction de carbonatation se déroule alors vraisemblablement plus à l'état solide par substitution des groupements OH^- par des groupement carbonates qu'au moyen de transferts ioniques. Cette recristallisation contrariée serait à l'origine du manteau mal cristallisé qui enveloppe systématiquement la portlandite en présence de CO_2 vapeur.

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

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

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

6.2 Perspectives

Au-delà de l'intérêt que représente déjà la détermination de la cinétique de la portlandite et la description de sa réactivité, il serait utile d'apporter une dimension applicative à nos travaux. Nous avons naturellement cherché à orienter cette étude vers la thématique de la dégradation des ciments en contexte de stockage géologique de CO_2 .

En première approche, les propriétés de la portlandite peuvent être considérées comme représentatives de celles des CSH. Silicates de calcium hydratés, phases clés des ciments : elles sont en particulier responsables de l'essentiel de leurs propriétés hydrauliques et de leur tenue mécanique. Les données cinétiques et les lois de comportement de surfaces déterminées au cours de cette étude peuvent servir de base pour représenter la réactivité d'un ciment en présence de CO_2 . Remarquons toutefois que la portlandite ne pourra pas servir d'analogie aux phases ferreuses et alumineuses qui entrent dans la composition des ciments et pour lesquelles nous n'avons pas d'informations décrivant la réactivité. Ces minéraux sont cependant très minoritaires par rapport aux CSH (de l'ordre de quelques %).

La dégradation des ciments est une des thématiques majeures concernant l'intégrité des sites de séquestration. Les ciments constituent une part importante (casing + scellement) des puits d'injection ou des anciens puits d'exploitation dans le cas d'un stockage dans un champ d'hydrocarbures épuisé. Or ces puits représentent l'un des points faibles principaux du stockage : traversant la couverture, ils deviennent, s'ils sont attaqués, un chemin préférentiel pour les fuites de CO_2 . Ils sont en outre facilement attaquables (discontinuité physique et géochimique).

Un cas d'étude a été identifié. Il s'agit des travaux de Nicolas Jacquemet, qui a étudié la dégradation de poudre et de baguettes de ciment de fond de puits en présence d'un fluide composé de CO_2 pur ou d'un mélange CO_2 - H_2S (plus de l'eau éventuellement). Des modélisations préliminaires ont été réalisées sur les résultats des expériences (Jacquemet, 2006). Ces simulations ne prenaient en compte que les seules expériences en présence de phase aqueuse importante, faute de données décrivant la réactivité en phase vapeur. L'idée serait de reprendre ces travaux pour les modéliser en utilisant les données cinétiques et les lois de comportement de surface établies dans notre étude. Remarquons que les travaux de Jacquemet (2006) s'accordent particulièrement bien avec notre recherche : les températures sont similaires (120 et 200°C) et le ciment est composé presque exclusivement de CSH, ce qui faciliterait l'analogie avec la portlandite.

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

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

Le problème est difficile, puisqu'il est aux frontières de la modélisation à l'échelle du pore (quelques dixièmes à centièmes de micromètres) afin de représenter l'évolution de la structure du milieu, et de la modélisation à grande échelle (centimétrique, voire métrique) pour simuler l'évolution du matériau et de ses interfaces. En outre, deux expériences de carbonatation au CO₂ supercritique, dans des conditions de pression et de température similaires, avec des ciments de formules proches, montrent que le comportement couplé géochimie et hydrodynamique dépend fortement des conditions initiales fines du milieu : Brunet et al. (2007) observe la formation d'une croûte dense de calcite à l'interface, qui bloque le transport de réactifs et donc les réactions, alors que Jacquemet (2006) constate une dégradation complète de ses éprouvettes de ciment en quelques jours seulement.

Ainsi, après l'intégration dans les codes de modélisation géochimique d'une chimie plus fine, plus représentative des phénomènes liés à la présence d'une phase vapeur et de sa réactivité, le travail devra être poursuivi par l'intégration de cette phénoménologie dans des codes couplés géochimie et réaction. Cette démarche est naturelle dans le code HYTEC de l'École des Mines de Paris, dans lequel le développement du module de géochimie est largement indépendant du développement global du code : les développements géochimiques sont donc facilement intégrés au code couplé. Le champ d'application ouvert est alors très vaste. Au-delà de l'application aux stockages de CO₂, il concerne potentiellement tous les milieux poreux pauvres en eau liquide : interfaces eau-gaz-roche dans des sols non-saturés ou corrosion atmosphérique par exemple.

Bibliographie

- Angus, S., 1973. International thermodynamic tables of the fluid state, carbon dioxide. Butterworths, London.
- Arnaud, P., 1993. Cours de chimie physique, 3^eÉdition. Dunod.
- Ashton, F. W., Wilson, R., 1927. Preparation and optical properties of Calcium Hydroxide crystals. American Journal of Science 13, 209–218.
- Bachu, S., 2000. Sequestration of CO₂ in geological media : criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion Management 41, 953–970.
- Bachu, S., Gunter, W. D., Perkins, E. H., 1994. Aquifer disposal of CO₂ : hydrodynamic and mineral trapping. Energy Conversion & Management 35, 269–279.
- Badouix, F., Le Bescop, P., Lovera, P., Adenot, F., Bournazel, J. P., 1998. Carbonatation d'une pâte de CPA-CEM I au cours d'un essai de lixiviation à pH de 8,5 et modélisation d'un cas simplifié de carbonatation. XVIème rencontres Universitaires de Génie Civil, Reims.
- Bender, E., 1970. Equations of state exactly representating the phase behavior of pure substances. In : Fifth symposium on thermophysical properties A.S.M.E. Vol. 227.
- Bentor, Y. K., 1963. Some unusual minerals from the "mottled zone" complex, Israel. The American Mineralogist 48, 924–930.
- Beruto, D. T., Botter, R., 2000. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid-gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. Journal of the European Ceramic Society 20, 497–503.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60, 309 – 319.
- Brunet, F., Corvisier, J., Goffé, B., Fabbri, A., Rimmele, G., Barlet-Gouedard, V., 2007. Wellbore integrity : cement - fluid interaction under supercritical CO₂ conditions(model and experiment). 1st french-german symposium on Geological Storage of CO₂, GeoForschungsZentrum, Postdam.
- Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P., 1958. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nuclear Instruments and Methods 3, 222–228.

BIBLIOGRAPHIE

- Cai, W. Q., Gough, T. E., Gu, X. J., Isenor, N. R., Scoles, G., 1987. Polarizability of CO₂ studied in molecular-beam laser Stark spectroscopy. *Physical Review A* 36 (10), 4722–4727.
- Chadwick, R., Holloway, S., Kirby, G. A., Gregersen, U., Johannessen, P. N., 2000. Greenhouse Gas Control Technologies. CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, Ch. The Utsira Sand Central Nord Sea - an assessment of its potential for regional CO₂ disposal., pp. 349–354.
- Chiquet, P., Daridon, J.-L., Broseta, D., Thibeau, S., 2007. CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conversion and Management* 48, 36–744.
- Coquelet, C., Chapoy, A., Richon, D., 2004. Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state : comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas component) and water-gas systems. *International Journal of Thermophysics* 25, 133–158.
- Coquelet, C., Richon, D., 2007. Propriétés thermodynamiques. *Techniques de l'Ingénieur* (BE 8 031).
- Dave, N. G., Chopra, S. K., 1966. Preparation and thermal decomposition of calcium hydroxide crystals. *Journal of The American Ceramic Society* 49 (10), 575–576.
- Debye, P., Scherrer, P., 1916. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. *Physikalische Zeitschrift* 17, 277–283.
- Dickinson, S. R., Mcgrath, K. M., 2001. Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using x-ray diffraction. *The Analyst* 126, 1118–1121.
- Din, F., 1962. Thermodynamic functions of gases. Vol. 1. Butherworths, London.
- D'Souza, R., Patrick, J., Teja, A. S., 1988. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide- n-hexadecane and carbon dioxide - water systems. *Canadian journal of chemical engineering* 66, 319–323.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H., 1992a. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system : I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2605–2617.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H., 1992b. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system : II. Mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2619–2631.
- Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 1 to 2000 bars. *Chemical Geology* 193, 257–271.
- Duguid, A., 2006. The effect of carbonic acid on well cements. Thèse de doctorat, Faculty of Princeton University.

- Evans, U. R., 1981. *An Introduction to Metallic Corosion*, 3^eÉdition. Edward Arnold.
- Fein, J. B., Walther, J. V., 1989. Portlandite solubilities in supercritical Ar-H₂O mixtures : implications for quantifying solvent effects. *American Journal of Science* 289, 975–993.
- Fenghour, A., Wakeham, W. A., 1996. Densities of (water + carbon dioxyde in the temperature range 415 K to 770 K and pressures up to 35 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics* 28, 433–446.
- Fernández, D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., Williams, R. C., 1997. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Hückel Coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, 1125–1166.
- Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M. L., 1965. *The Feynman lectures on physics - Mainly electromagnetism and matter*. Vol. 2. Addison-Wesley.
- Gale, J., 2004. Geological storage of CO₂ : What do we know, where are the gaps, and what more needs to be done ? *Energy* 29, 13329–1338.
- Giammar, D. E., Bruant, R. G., Peters, C., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxyde. *Chemical Geology* 217, 257–276.
- Golubev, S. V., Pokrovsky, O. S., Schott, J., 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 ° C. *Chemical Geology* 217, 227–238.
- Gu, W., Bousfield, D. W., Tripp, C. P., 2006. Formation of calcium carbonate by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂. *Journal of Materials Chemistry* 16, 3312–3317.
- Guilbot, P., Valtz, A., Legendre, H., Richon, D., 2000. Rapid On-Line Sampler-Injector - a reliable tool for HT-HP sampling and on-line analysis. *Analisis* 28, 426–431.
- Gunter, W. D., Wiwchar, B., Perkins, E. H., 1997. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases : extension of the time scale of experiment for the CO₂-model sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology* 59, 121–140.
- Hahn, T., 1983. *International tables for crystallography*. Reidel, édité sous la direction de Hahn, T.
- Harris, F. E., Alder, B. J., 1953. Dielectric polarization in polar substances. *Journal of Chemical Physics* , 1031–1038.
- Hartmann, T., Paviet-Hartmann, P., Rubin, J. B., Fitzsimmons, M. R. and Sickafus, K. E., 1999. The effects of supercritical carbon dioxyde teatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. *Waste Management* 19, 355–3 61.

BIBLIOGRAPHIE

- Henderson, D. M., Gutowski, H. S., 1962. A nuclear magnetic resonance determination of the hydrogen position in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *American Mineralogist* 47, 1231–1251.
- Hentschel, G., 1961. Seltene mineralneubildungen in einem kalksteineinschluß der lava des ettringer bellerberges. *Fortschritte Mineral.* 39, 345.
- Hull., A. W., 1917. A new method of x-ray crystal analysis. *Physical. Review.* 10, 661–696.
- Huron, M.-J., Vidal, J., 1979. New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 3, 255–269.
- IPCC, 2007. Fourth assessment report : Climate change 2007. Rap. tech., IPCC.
- Jacquemet, N., 2006. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré (Nancy I), Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL).
- Jensen, L., Swart, M., Van Duijnen, P. T., Snijders, J. G., 2002. Medium perturbations on the molecular polarizability calculated within a localized dipole interaction model. *Journal of Chemical Physics* 117 (7), 3316–3320.
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., 2003. Carbon dioxide reactions processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars : Implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* 18, 1064–1080.
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., 2005. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine : Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology* 217, 277–293.
- King, A. D., Coan, C. R., 1971. Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society* 93 (8), 1857–1862.
- Kirkwood, J. G., 1939. The dielectric polarization of polar liquids. *Journal of Chemical Physics* 7, 911–919.
- Kitamura, H., Onuki, A., 2005. Ion-induced nucleation in polar one-component fluids. *Journal of Chemical Physics* 123 (124513).
- Kontoyannis, C., Vagenas, N. V., 2000. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *The Analyst* 125, 251–255.
- Krammer, G., Brunner, C., Khinast, J., Staudinger, G., 1997. Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 1410–1418.
- Krilov, Z., Loncaric, B., Miksa, Z., 2000. Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature sour gas downhole environment. *Society of Petroleum Engineers* (SPE 58771).

- Lasaga, A. C., 1981. Kinetic of geochemical processes : reviews of mineralogy. Vol. 8. Lasaga, A.C. and Kirkpatrick, R.J. editors, Ch. Rate laws in chemical reactions, pp. 135–169.
- Li, D., O'Connor, B. H., Sitepu, H., 2005. Comparative evaluation of the March and generalized spherical harmonic preferred orientation models using X-ray diffraction data for molybdenite and calcite powders. *Journal of Applied Crystallography* 38, 158–167.
- Lide, D. R., 1990. CRC handbook of chemistry and physics, 71^{er} Édition. CRC press.
- Looyenga, H., 1965. Dielectric constant of heterogeneous mixtures. *Physica* 31, 401–406.
- Malinin, S. D., 1959. The system water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Geokhimiya* 3, 292–306.
- Martin, A. J. P., Synge, R. L. M., 1941. A new form of chromatogram employing two liquid phases. 1. A theory of chromatography. 2. Application of the microdetermination of the higher monoaminoacids in proteins. *Biochemistry Journal* 35, 1358–1368.
- Mathias, P. M., Copeman, T. W., 1983. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixture : evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria* 13, 91–108.
- Michelsen, M. L., 1982a. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria* 9, 1–19.
- Michelsen, M. L., 1982b. The isothermal flash problem. Part II. Split calculation. *Fluid Phase Equilibria* 9, 21–40.
- Minguzzi, C., 1937. Sulla presenza della portlandite fra i prodotti vesuviani. *Periodico di Mineralogia* 8, 5–13.
- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., Pironon, J., 2007. Calcite precipitation from CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂. *Journal of Crystal Growth* 308, 228–236.
- Müller, G., 1983. Thèse de doctorat, Université de Kaiserslautern, données issues de la Deutsch Data Bank.
- Nagai, T., Ito, T., Hattori, T., Yamanaka, T., 2000. Compression mechanism and amorphization of portlandite, Ca(OH)₂ : structural refinement under pressure. *Physics and Chemistry of Minerals* 27, 462–466.
- Nighswander, J. A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A. K., 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200° C. *Journal of Chemical & Engineering Data* 34 (3), 355–360.
- Obriot, J., Ge, J., Bose, T. K., St-Arnaud, J.-M., 1993. Determination of the density from simultaneous measurements of the refractive index and the dielectric constant of gaseous CH₄, SF₆ and CO₂. *Fluid Phase Equilibria* 86, 315–350.

BIBLIOGRAPHIE

- Onan, D. D., 1984. Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. Society of Petroleum Engineers (SPE 12593).
- Parmentier, M., 2006. Développement d'un module microbiologique dédié à la modélisation hydrobiogéochimique et application à la mobilité de l'arsenic. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris.
- Patel, M. R., Eubank, P. T., 1988. Experimental densities and derived thermodynamic properties for carbon dioxide-water mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 33 (2), 185–193.
- Pearce, J., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M., Rochelle, C., Bateman, K., 1996. Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion & Management* 37, 1123–1128.
- Peng, D., Robinson, D., 1976. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59–64.
- Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme, T., Teinturier, S., 2007. Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments : A study of the system C-O-H-S-cement for the potential geological storage of industrial acid gas. *Chemical Geology* 237, 264–273.
- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., Schott, J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology* 217, 239–255.
- Portier, S., 2005. Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Portier, S., Rochelle, C., 2004. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to Utsira Formation at Sleipner. *Chemical Geology* 217, 187–199.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., 1998. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2^eÉdition. Prentice Hall.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., 2002. *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*, 2^eÉdition. Cambridge University Press.
- Raal, J. D., Mühlbauer, A. L., 1997. *Phase Equilibria : Measurement and Computation*. Taylor & Francis.
- Redlich, O., Kwong, J. N. S., 1949. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical Review* 44, 233–344.
- Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H., Schneider, H., 2005. Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. implications for geological CO₂ sequestration. *Comptes Rendus Géosciences* 337, 1331–1339.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., 1988. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill book Company.

- Renon, H., Prausnitz, J. M., 1968. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal* 14, 135–144.
- Rietveld, H. M., 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* 22, 151–152.
- Rietveld, H. M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, 65–71.
- Rochelle, C. A., Pearce, J., Holloway, S., 1999. The underground sequestration of carbon dioxide : containment by chemical reactions in the deep geosphere. *Chemical Containment of waste in the geosphere* 157, 117–129.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter* 192, 55–69.
- Rojas, J., Giot, D., Le Nindre, Y. M., Criaud, A., Fouillac, C., Brach, M., Menjoz, A., Martin, J. C., Lambert, M., 1989. Caractérisation et modélisation du réservoir géothermique du Dogger, bassin parisien, France. *Rap. Tech. BRGM R 30 IRG SGN 89*, BRGM.
- Schmidt, G., Wenzel, H., 1980. A modified van der Waals type equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 35, 1503–1512.
- Shih, S. M., Ho, C. S., Song, Y. S., Lin, J. P., 1999. Kinetics of the reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with CO_2 at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 1316–1322.
- Sidorov, L. P., Kazarnowsky, Y. S., Goldman, A. M., 1953. *Rap. tech., Proekt. Inst. Azot. Prom.*, 1, p. 48, données issues de la Deutsch Data Bank.
- Soave, G., 1972. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 4, 1197–1203.
- Soreide, I., Whitson, C., 1992. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO_2 , N_2 , H_2S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria* 77, 217–240.
- Stepkowska, E. T., 2005. Hypothetical transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 in solid state reactions of portland cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80, 727–733.
- Takenouchi, S., Kennedy, G. C., 1964. The binary system water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. *American Journal of Science* 262 (1055–1074).
- Taylor, H. F. W., 1997. *Cement chemistry*, 2^eÉdition. Thomas Telford.
- Thiery, M., 2006. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons – Prise en compte des effets cinétiques et de l'évolution de la microstructure et de l'état hydrique. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

- Tilley, C. E., 1933. Portlandite : a new mineral from Scaw Hill. *Mineralogical Magazine* 23, 419–420.
- Trebble, M. A., Bishnoi, P. R., 1987. Development of a new four parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 35, 1–18.
- Trotignon, L., Peycelon, H., Bourbon, X., 2006. Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 31, 610–617.
- Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., 2004. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria* 226, 333–344.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2002. CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Rap. Tech. LHM/RD/02/13, École des Mines de Paris.
- van der Lee, J., Lomenech, C., 2004. Towards a common thermodynamics database for speciation models.
- van der Waals, J. D., 1873. Over de Continuïteit van den Gasen Vloestofoestand. Dissertation, Universiteit Leiden, Nederlande.
- van Konynenburg, P. H., Scott, R. L., 1980. Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 298, 495–540.
- Walther, J. V., Schott, J., 1988. The dielectric constant approach to speciation and ion pairing at high temperature and pressure. *Nature* 332, 635–638.
- Wiebe, R., Gaddy, V. L., 1941. Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres. *Journal of the American Chemical Society* 63 (2), 475–477.
- Will, G., 2006. Powder Diffraction : The Rietveld Method and the Two-Stage Method. Springer.
- Worden, R., Brach, M., Coleman, M., Fouillac, C., Lambert, M., Marty, B., Matray, J. M., Menjoz, A., Pinti, D., Rojas, J., Sambet, G. and Walgenwitz, F., 1994. Geochemical studies of rocks and fluids to give predictive modelling of the permeability distribution in sedimentary basins. Rap. Tech. JOUF-0016-C, EC Contract.
- Zawisza, A., Malesinska, B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5MPa and temperatures up to 473 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 26, 388–391.

A Liste des expériences de carbonatation

TAB. A.1 – Liste des expériences de carbonatation.

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Durée (min)	Nb de points
P ₀	libre	200	180	5
P ₁	160	200	1	2
P ₁	160	200	2	1
P ₁	160	200	5	3
P ₁	160	200	10	2
P ₁	160	200	20	1
P ₁	160	200	30	2
P ₁	160	200	60	1
P ₁	160	200	120	1
P ₁	160	120	1	2
P ₁	160	120	2	1
P ₁	160	120	5	1
P ₁	160	120	10	1
P ₁	160	120	30	1
P ₁	160	120	60	1
P ₁	160	80	1	2
P ₁	160	80	2	1
P ₁	160	80	5	1
P ₁	160	80	10	1
P ₁	160	80	30	1
P ₁	160	80	60	1
P ₂	160	200	1	2
P ₂	160	200	2	3
P ₂	160	200	10	2
P ₂	160	200	30	1
P ₂	160	200	60	1

Tab. A.2 – Liste des expériences de carbonatation (suite).

Expérience	Pression (bar)	Température (°C)	Durée (min)	Nb de points
P ₂	160	120	1	2
P ₂	160	120	2	1
P ₂	160	120	10	1
P ₂	160	120	30	1
P ₃	160	200	1	2
P ₃	160	200	2	2
P ₃	160	200	5	3
P ₃	160	200	10	2
P ₃	160	200	20	1
P ₃	160	200	30	2
P ₃	160	200	60	1
P ₃	160	200	120	1
P ₃	160	120	1	2
P ₃	160	120	2	2
P ₃	160	120	5	1
P ₃	160	120	10	1
P ₃	160	120	20	1
P ₃	160	120	30	1
P ₃	160	120	60	1
P ₃	160	120	120	1
P ₃	160	80	1	2
P ₃	160	80	2	1
P ₃	160	80	5	1
P ₃	160	80	10	1
P ₃	160	80	20	1
P ₃	160	80	30	1
P ₃	160	80	60	1
P ₃	160	80	120	1

B Détail des analyses DRX de la fraction solide

B.1 Synthèse des taux de carbonatation

Les trois figures suivantes présentent l'ensemble des taux de carbonatation de la portlandite mesurés au cours des expériences P₁-P₃ à 160 bars et 80, 120, 200°C. Ces taux ont été mesurés par analyse DRX de la portlandite après expérience. Pour une meilleure lisibilité, les répliqués ont été moyennés.

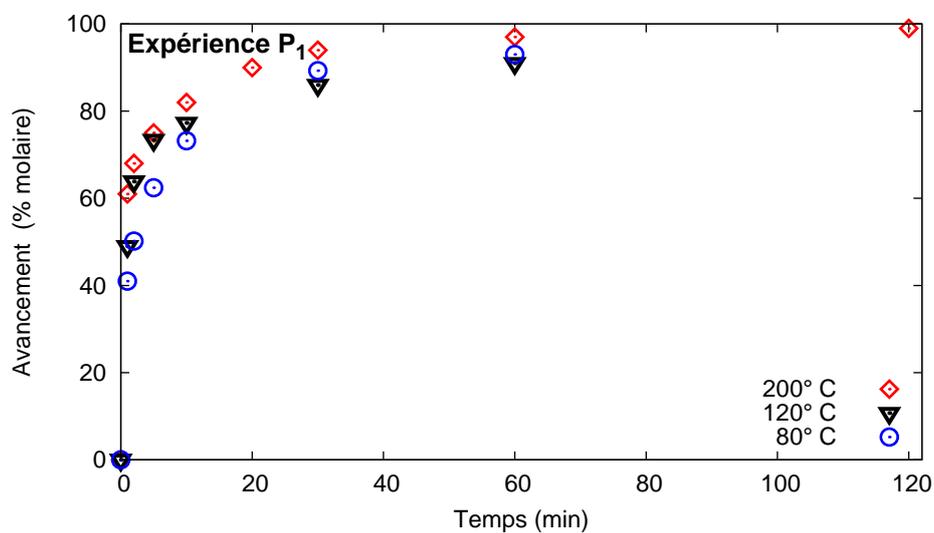


FIG. B.1 – Avancement de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P₁ à 80, 120 et 200°C.

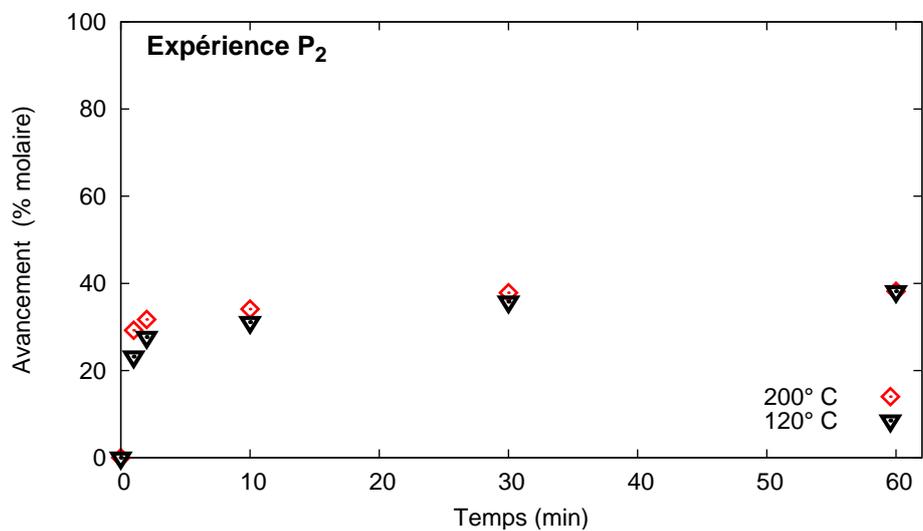


FIG. B.2 – Avancement de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P₂ à 120 et 200°C.

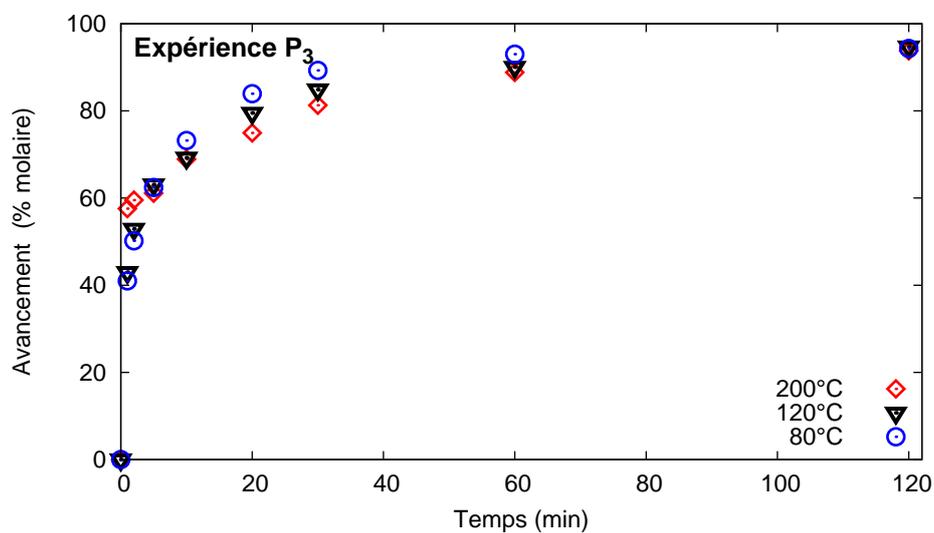


FIG. B.3 – Avancement de la carbonatation de la portlandite au cours de l'expérience P₃ à 80, 120 et 200°C.

B.2 Reproductibilité des expériences P₁, P₂ et P₃

La reproductibilité des expériences a été estimée par l'écart maximal entre les mesures DRX du taux de carbonatation des points qui ont été répliqués.

TAB. B.1 – Relevé des écart maximaux entre les répliqués des expériences P₁, P₂ et P₃

Expérience	Température (°C)	Durée (min)	Nb de points	Écart max (%)
P ₁	200	1	2	3.0
P ₁	200	5	3	3.4
P ₁	200	10	2	2.1
P ₁	200	30	2	1.5
P ₁	120	1	2	3.4
P ₁	80	1	2	3.2
P ₂	200	1	2	2.9
P ₂	200	2	3	2.1
P ₂	200	10	2	2.4
P ₂	120	1	2	2.9
P ₃	200	1	2	2.4
P ₃	200	2	2	1.3
P ₃	200	5	3	3.3
P ₃	200	10	2	1.1
P ₃	200	30	2	1.1
P ₃	120	1	2	2.8
P ₃	120	2	2	2.4
P ₃	80	1	2	4.2

B.3 Modélisation Rietveld des diagrammes DRX des étalons.

La forme des pics La fonction utilisée pour représenter chaque pic de diffraction est la Pseudo-fonction de Voigt définie comme étant la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne ayant la même aire et la même position :

$$V = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

où L et G désignent la gaussienne et la lorentzienne. Le facteur de proportionnalité η (facteur de Lorentz) est déterminé lors de l'ajustement.

La largeur à mi-hauteur La largeur à mi-hauteur est calculée à l'aide de la fonction semi empirique de Cagliotti et al. (1958)

$$(\text{FWHM})_k = U \tan^2(\theta)_k + V \tan(\theta)_k + W$$

où $(\text{FWHM})_k$ désigne la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) du pic k et U , V et W , trois paramètres ajustables.

La géométrie de la maille La structure géométrique d'un minéral est entièrement décrite par le groupe d'espace auquel il appartient. C'est à partir des éléments de symétrie de ce groupe que sont calculés les indices de Miller h, k, l de chaque plan du cristal et les positions des pics de diffraction correspondants dans le diagramme.

Les paramètres ajustables dans la méthode de Rietveld sont, en théorie, les 6 paramètres de la maille : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, vérifiant :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2 + 2hkab \cos \gamma + 2hlac \cos \beta + 2klbc \cos \alpha$$

où d_{hkl} désigne la distance interréticulaire de la famille de plan définie par les indices de Miller h, k, l .

Dans notre cas, la portlandite et la calcite appartiennent au système trigonal, ce qui impose $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Aussi, seuls les paramètres a et c seront-ils raffinés.

Le facteur d'échelle Ce paramètre, généralement noté c , sert à ajuster l'intensité des pics calculés :

$$y_{\text{cal}} = c y_{\text{obs}} \quad (\text{B.1})$$

La nature des phases du mélange Les paramètres décrivant le contenu de la maille sont liés à la nature des atomes et à leur position dans la maille, les principaux sont :

- x_j, y_j, z_j , les coordonnées de l'atome j dans la maille ;
- n_j : le nombre de sites occupés par l'atome j ;
- B_j , le paramètre de Debye-Waller décrivant le désordre dû à l'agitation thermique de l'atome j .

Glossaire

G	Enthalpie libre de Gibbs, 56
N_A	Nombre d'Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), 105
N_F	Nombre de mole total dans le calcul de Flash Isotherme, 58
N_L	Nombre de mole liquide dans le calcul de Flash Isotherme, 58
N_V	Nombre de mole vapeur dans le calcul de Flash Isotherme, 58
P	Pression (Pa), 62, 80
P_c	Pression critique (Pa), 52
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), 62
S	Entropie, 56
T	Température (K), 62, 105
T_c	Température critique (Pa), 52
T_r	Température réduite (K), 64
Z	Facteur de compressibilité, 68
Φ	Coefficient de fugacité, 56
α	Polarisabilité moyenne ($\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1}$), 105
ϵ_0	Permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$), 104, 105
ϵ_r	Permittivité relative ou constante diélectrique, 104, 105
λ	Longueur d'onde (m), 38
μ	Moment dipolaire ($1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C.m}$), 105
μ_i	Potentiel chimique du constituant i , 57, 114
ν	Volume molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), 62, 78
ν^L	Volume molaire de la phase liquide ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), 81
ν^V	Volume molaire de la phase vapeur ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), 80, 81
ω	Facteur acentrique de Pitzer, 65
ρ	Densité molaire ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$), 105
τ	Taux de vaporisation, 58
θ	Demi angle de déviation ($^\circ$), 38

ξ	Avancement de la réaction (mol), 17, 77
a	Paramètre d'attraction(Pa.m ⁻⁶ .mol ⁻²), 63–65, 69
a_c	Paramètre d'attraction calculé au point critique (Pa.m ⁻⁶ .mol ⁻²), 64
b	Covolume molaire (m ³ .mol ⁻¹), 63–65, 69
d	Distance interréticulaire (Å), 38
f	Fugacité (Pa), 56
g	Enthalpie molaire de Gibbs (J.mol ⁻¹), 56
k	Coefficient de vitesse (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²), 108
k_B	Constante de Boltzmann (1.381×10 ⁻²³ J.K ⁻¹), 105
k_C	Constante de Coulomb (8.99×10 ⁻⁹ J.m.C. ⁻²), 104
n	Nombre de mole (mol), 17, 38, 77
n_i	Nombre de mole du constituant i (mol), 57, 114
r	Avancement de la réaction (mol.s ⁻¹), 77
s	Entropie molaire, 56
x_i	Fraction molaire liquide du composé i , 57, 58
y_i	Fraction molaire vapeur du composé i , 57, 58
z_i	Fraction molaire du composé i dans le calcul de Flash, 58