# THÈSE

## présentée à

# L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

# ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

par

# Charlotte COUSSINE

pour obtenir le grade de

# DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

-----

Procédés de fabrication des eaux-mères et des sels à valeur ajoutée : application aux eaux minérales naturelles chlorurées sodiques fortes

# Modélisation thermodynamique et étude expérimentale

Soutenue le 26 octobre 2012

Après avis de :

### **Rapporteurs :**

M.	JAUBERT Jean-Noël	Professeur - LRGP-ENSIC
M.	JOULIA Xavier	Professeur - INPT-ENSIACET

### Examinateurs :

M.	<b>BAUDOUIN Olivier</b>	Directeur procédés - ProSim
M.	CAMBAR Jean	Professeur - Institut du thermalisme-Univ. Bordeaux Segalen
M.	CEZAC Pierre	Professeur - LaTEP-ENSGTI-UPPA
Mme	DUBOURG Karine	Docteur - Institut du thermalisme-Univ. Bordeaux Segalen
М.	SERIN Jean-Paul	Maître de conférences - LaTEP-ENSGTI-UPPA

# Remerciements

Je remercie tout d'abord ma famille et mes amis pour leurs encouragements dans mon choix. Je remercie plus particulièrement mon compagnon Jean-Marie qui a été d'un grand soutien pendant ces trois ans.

Je tiens également à remercier Karine Dubourg, responsable recherche de l'Institut du thermalisme et Jean Cambar, directeur de l'Institut, pour cette opportunité de thèse.

Merci aux rapporteurs de ce manuscrit, Xavier Joulia et Jean-Noël Jaubert, ainsi qu'à Olivier Baudouin, membre du jury.

Je remercie de façon générale tous les membres du laboratoire et de l'école, permanents ou non, dont tout le personnel administratif, pour leur bonne humeur, leur gentillesse et leur présence en cas de besoin. Je dirai donc un grand merci aux membres de la pause du  $3^{em}$  étage, du  $1^{er}$  étage et à ceux de la halle!

J'adresse plus particulièrement mes remerciements à mon directeur de thèse Pierre Cézac. Je remercie également Jean-Paul Serin, mon co-encadrant. Merci à François pour son soutien dans l'aspect expérimental et à Jean-Michel pour l'aspect modélisation.

Enfin j'adresse mes remerciements à Floriane pour son soutien et sa présence tout au long de la thèse.

Merci à tous pour ces trois années!

# Sommaire

LISTE DES TABLEAUX	13
LISTE DES FIGURES	15
INTRODUCTION	19
CHAPITRE I	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PROCEDE DE PRODUCTION DE SEL	
I. Principe	25
II. Les différents procédés	
II.1. Marais salants	
II.2. Salines	
II.2.1. Poêles	
II.2.2. Evaporateurs	
III. La matière première	
III.1. Composants	
III.1.1. Espèces vraies	
III.1.2. Espèces apparentes	
III.2. Compositions	35
III.2.1. Compositions vraies	
III.2.2. Compositions apparentes	
IV. Les produits	39
IV.1. Espèces solides	
IV.2. Espèces vapeurs	41
V. Conclusions de l'étude bibliographique	

## CHAPITRE II

MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU PROCEDE	43
I. Notions de thermodynamique	45
I.1. Echelles de compositions	. 45

I.1.1. Fractions molaires	
I.1.2. Concentrations	
I.1.3. Molalités	
I.2. Définitions	
I.2.1. Solutions électrolytiques	
I.2.2. Etat de référence	
I.2.3. Grandeurs d'état	
I.3. Propriétés	
I.3.1. Potentiel chimique	
I.3.2. Fugacité	
I.3.3. Activité	
I.4. Equilibres	
I.4.1. Chimiques	
I.4.2. Physiques	
II. Modélisation en régime permanent	
II.1. Equations	
II.1.1. Bilans matière	
II.1.2. Equilibres thermodynamiques	
II.1.3. Electroneutralité	
II.2. Degré de liberté	
II.2.1. Variables et équations	
II.2.2. Conclusions	
II.3. Méthode de résolution	61
III. Modélisation en régime dynamique	
III.1. Equations	
III.1.1. Bilans	
III.1.2. Equilibres	
III.1.3. Contraintes	
III.1.4. Equation d'évaporation	
III.2. Degré de liberté	
III.2.1. Procédé sous ébullition	
III.2.2. Procédé sans ébullition	
III.3. Méthode de résolution	

III.3.1. Principe
III.3.2. Gestion des évènements
IV. Modèles thermodynamiques74
IV.1. Coefficients d'activité des solutions électrolytiques74
IV.1.1. Généralités
IV.1.2. Théorie de Debye-Hückel76
IV.1.3. Modèle de Pitzer79
IV.1.4. Modèles de composition locale
IV.2. Constantes d'équilibre98
IV.2.1. Equilibres de dissociation
IV.2.2. Equilibres liquide-solide
IV.3. Fugacités liquides de référence99
IV.3.1. Pression de vapeur saturante99
IV.3.2. Constante de Henry99
IV.4. Enthalpies
IV.4.1. Enthalpie liquide101
IV.4.2. Enthalpies solides102
IV.4.3. Enthalpie vapeur104
V. Conclusions sur la modélisation du procédé107

### CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL 10	)9
I. Pilote11	11
I.1. Choix du procédé11	11
I.2. Description du pilote11	12
I.2.1. Systèmes de cristallisation11	13
I.2.2. Prélèvements11	13
I.2.3. Filtration11	13
1.2.4. Matériaux11	14
I.3. Principe	14
I.3.1. Protocole	14
I.3.2. Concentration de la phase aqueuse11	15
II. Dispositifs d'analyses	16

II.1. Chromatographie ionique	116
II.1.1. Principe de fonctionnement	116
II.1.2. Protocole	118
II.1.3. Répétabilité	
II.2. Densimètre électronique	
II.2.1. Principe de fonctionnement	
II.2.2. Répétabilité	
III. Conclusions sur le dispositif expérimental	

### CHAPITRE IV

RESULTATS	
I. Validation de la partie modélisation	
I.1. Modèles thermodynamiques	
I.1.1. Calcul de coefficients d'activité	125
I.1.2. Calcul de solubilités	132
I.2. Modèle dynamique	140
II. Validation expérimentale du procédé	141
II.1. Conditions expérimentales	141
II.2. Résultats	
II.2.1. Reproductibilité	142
II.2.2. Suivi des molalités	143
III. Application du procédé à l'eau de Salies-de-Béarn	146
III.1. Conditions expérimentales	146
III.2. Résultats	147
III.2.1. Séquence évaporitique	147
III.2.2. Composition des sels	151
III.2.3. Comparaison des résultats	152
IV. Conclusions générales sur les résultats	153
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	155
NOMENCLATURE	159

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PROCEDE DE PRODUCTION DE SEL

Tableau I-1 : Compositions vraies d'eaux naturelles salées	36
Tableau I-2 : Ecarts obtenus sur les bilans matière	38
Tableau I-3 : Compositions apparentes d'eaux naturelles salées	38
Tableau I-4 : Solides susceptibles de précipiter lors de l'évaporation des eaux salées	41
Tableau I-5 : Espèces vapeurs/gaz du procédé de production de sel	42

## CHAPITRE II: MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU PROCEDE

Tableau II-1 : Dénombrement des variables du modèle en régime permanent
Tableau II-2 : Dénombrement des équations du modèle en régime permanent
Tableau II-3 : Dénombrement des atomes du système
Tableau II-4 : Dénombrement des espèces du système
Tableau II-5 : Variables, équations et paramètres du modèle en régime permanent 61
Tableau II-6 : Dénombrement des variables du modèle dynamique pour le procédé sous ébullition
Tableau II-7 : Dénombrement des équations du modèle dynamique pour le procédé sous ébullition
Tableau II-8 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour le procédé sous ébullition
Tableau II-9 : Dénombrement des variables du modèle dynamique pour le procédé sans ébullition
Tableau II-10 : Dénombrement des équations du modèle dynamique pour le procédé sans ébullition
Tableau II-11 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour la phased'évaporation du procédé sans ébullition
Tableau II-12 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour la phase de montée en température du procédé sans ébullition

### CHAPITRE III: DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Tableau III-1 : Espèces ioniques détectées par les modules de chromatographie ionique	118
Tableau III-2 : Données des modules de chromatographie ionique	119
Tableau III-3 : Répétabilité des modules de chromatographie ionique	121

### CHAPITRE IV: RESULTATS

Tableau IV-1: Erreurs moyennes observées sur les coefficients d'activité calculés 129
Tableau IV-2 : Composition apparente d'une eau de mer artificielle  130
Tableau IV-3 : Comparaison des coefficients d'activité calculés des espèces vraies de l'eau de mer à 25°C
Tableau IV-4 : Comparaison des coefficients d'activité moyens calculés des espècesapparentes de l'eau de mer à 25°C131
Tableau IV-5 : Erreurs moyennes observées sur les solubilités calculées (systèmes binaires)
Tableau IV-6 : Composition apparente d'une eau de mer artificielle  135
Tableau  IV-7 : Erreurs moyennes observées sur les solubilités calculées (systèmes multiconstituants)
Tableau IV-8 : Erreurs moyennes observées sur la solubilité calculée du gypse CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O
Tableau IV-9 : Séquences évaporitiques de l'eau de mer prédites par simulation
Tableau IV-10 : Composition apparente d'une eau salée artificielle     142
Tableau IV-11 : Paramètres de l'expérience et de la simulation avec l'eau salée artificielle 142
Tableau IV-12 : Séquence évaporitique de l'eau salée artificielle
Tableau IV-13 : Composition apparente de l'eau de Salies-de-Béarn
Tableau IV-14 : Paramètres de l'expérience et de la simulation avec l'eau de Salies-de-Béarn artificielle
Tableau IV-15 : Séquence évaporitique de l'eau de Salies-de-Béarn artificielle à 30°C 151
Tableau IV-16 : Séquence évaporitique de l'eau de Salies-de-Béarn artificielle à 50°C et 80°C
Tableau IV-17 : Masses et compositions des sels obtenus à 30°C 151
Tableau IV-18 : Masses et compositions des sels obtenus à 50°C 152
Tableau IV-19 : Masses et compositions des sels obtenus à 80°C 152
Tableau IV-20 : Comparaison des résultats obtenus à 30, 50 et 80°C 153

# Liste des figures

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PROCEDE DE PRODUCTION	DE SEL
Figure I-1 : Sites producteurs de sel en France	25
Figure I-2 : Marais salant de l'île de Ré	
Figure I-3 : Représentation schématique du marais salant de Guérande	
Figure I-4 : Aires saunantes du marais salant de Guérande	
Figure I-5 : Traces de la mer Oligocène en France	
Figure I-6 : Schéma de l'extraction des saumures	
Figure I-7 : Poêle de la saline d'Einville	
Figure I-8 : Evapo-cristalliseurs en cascade	
Figure I-9 : Evaporateur à thermo-compression	
Figure I-10 : Situation géographique de sources naturelles du Sud-Ouest	
Figure I-11 : Salinités d'eaux naturelles salées	
Figure I-12 : Répartition des espèces apparentes d'eaux naturelles salées	
Figure I-13 : Schéma simplifié du procédé de production de sel	

# CHAPITRE II: MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU PROCEDE

Figure II-1 : Schéma simplifié du modèle de RPA en régime permanent	56
Figure II-2 : Représentation schématique des variables du modèle de RPA	57
Figure II-3: Schéma du procédé	62

### CHAPITRE III: DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Figure III-1 : Schéma de principe du procédé de production de sel enrichi en magnésium	n 111
Figure III-2 : Schéma de principe du pilote	112
Figure III-3 : Pilote de production de sel enrichi en magnésium	114
Figure III-4 : Montage d'un module de chromatographie ionique	117
Figure III-5 : Chromatogramme anionique	119
Figure III-6 : Courbe d'étalonnage des ions chlorure	120
Figure III-7 : Densimètre électronique	122

### CHAPITRE IV: RESULTATS

Figure IV-1 : Coefficient d'activité de NaCl dans l'eau en fonction de la molalité à $25^{\circ}$ C 127
Figure IV-2 : Coefficient d'activité de NaCl dans l'eau en fonction de la molalité à 100°C 127
Figure IV-3 : Coefficient d'activité de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C
Figure IV-4 : Coefficient d'activité de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 80°C
Figure IV-5 : Coefficient d'activité de KCl dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C 128
Figure IV-6 : Coefficient d'activité de KCl dans l'eau en fonction de la molalité à 80°C 128
Figure IV-7 : Coefficient d'activité de $MgCl_2$ dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C 129
Figure IV-8 : Coefficient d'activité de CaCl <sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à $25^{\circ}$ C. 129
Figure IV-9 : Solubilité de $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ dans l'eau en fonction de la température 133
Figure IV-10 : Solubilité de NaCl <sub>(s)</sub> dans l'eau en fonction de la température 133
Figure IV-11 : Solubilité de KCl <sub>(s)</sub> dans l'eau en fonction de la température133
Figure IV-12 : Solubilité de $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ en fonction de la molalité en NaCl à 25°C 134
Figure IV-13 : Solubilité de CaSO <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O(s) en fonction du facteur de concentration de l'eau de mer à 30°C
Figure IV-14 : Solubilité de NaCl <sub>(s)</sub> en fonction de la molalité en MgCl <sub>2</sub> à 25°C 136
Figure IV-15 : Solubilité de NaCl <sub>(s)</sub> en fonction de la molalité en CaCl <sub>2</sub> à 25°C 136
Figure IV-16 : Solubilité de KCl <sub>(s)</sub> en fonction de la molalité en MgCl <sub>2</sub> à 25°C 137
Figure IV-17 : Solubilité de KCl <sub>(s)</sub> en fonction de la molalité en CaCl <sub>2</sub> à 35°C 137
Figure IV-18 : Solubilité de CaSO <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> dans l'eau en fonction de la température 138
Figure IV-19 : Solubilité de CaSO <sub>4.</sub> 2H <sub>2</sub> O(s) en fonction de la molalité en NaCl à 25°C 139

Figure IV-20 : Solubilité de $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ en fonction du facteur de concentration de l'eau de mer à $30^{\circ}C$
Figure IV-21 : Evolution de la molalité en Mg <sup>2+</sup> au cours du temps (résultats expérimentaux) 
Figure IV-22 : Evolution de la molalité en Na <sup>+</sup> au cours du temps
Figure IV-23 : Evolution de la molalité en K <sup>+</sup> au cours du temps
Figure IV-24 : Evolution de la molalité en $Mg^{2+}$ au cours du temps 144
Figure IV-25 : Evolution de la molalité en Cl <sup>-</sup> au cours du temps
Figure IV-26 : Evolution des molalités en Na <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> au cours du temps à 30°C 148
Figure IV-27 : Evolution des molalités en $K^+$ et $Mg^{2+}$ au cours du temps à 30°C 148
Figure IV-28 : Evolution des molalités en Na <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> au cours du temps à 50°C 149
Figure IV-29 : Evolution des molalités en $K^+$ et $Mg^{2+}$ au cours du temps à 50°C 149
Figure IV-30 : Evolution des molalités en Na <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> au cours du temps à 80°C 150
Figure IV-31 : Evolution des molalités en $K^+$ et $Mg^{2+}$ au cours du temps à 80°C 150

# Introduction

Le sel est un composé minéral utilisé dans de nombreux domaines. Cet élément est particulièrement exploité en agroalimentaire, en cosmétologie et en industrie chimique. Il est disponible à l'état naturel sous forme solide, ou dissous en solutions aqueuses comme dans les eaux naturelles salées : eau de mer, eaux de sources salées ou lacs salés. Il existe autant de compositions de sels que de sources salées.

Généralement, le sel naturel est composé majoritairement de chlorure de sodium. Cependant, ce composé peut contenir de nombreux autres constituants tels que les sels de calcium, de potassium ou de magnésium... Le sel naturel est principalement utilisé en sel alimentaire, mais il est également employé dans l'industrie chimique (produits d'entretien, polymères, papiers, textiles), dans le traitement des eaux, ou pour le déneigement des routes... De plus, le sel et l'eau salée saturée en sel appelée eau mère peuvent également être utilisés pour la cosmétologie et la médecine dans le domaine du thermalisme. En effet, certains minéraux contenus dans le sel présentent des propriétés intéressantes pour l'organisme humain.

La cristallisation du sel est obtenue par évaporation des eaux salées. Depuis la Préhistoire, la production de sel est réalisée par l'Homme. La plus ancienne exploitation de sel a été découverte à Lunca en Roumanie. Elle datait du VI<sup>ème</sup> millénaire avant J-C (*Weller*, *1998*). Différentes techniques de production ont ensuite été développées et exploitées ; notamment les marais salants, les poêles et les évaporateurs.

La production de sel est conséquente en France et dans le monde. Ainsi, en 2011, la production mondiale est estimée à 290 millions de tonnes avec 6 millions de tonnes produites en France (*U.S. Geological Survey, 2012*). Cependant, la production d'eau mère et de sel thermal de composition constante et connue est peu maîtrisée actuellement.

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse porte sur la conception d'un procédé de production d'eau mère et de sel à valeur ajoutée avec pour matière première une eau minérale naturelle salée et plus spécifiquement une eau minérale chlorurée sodique forte. En particulier, l'objectif de cette étude est de produire une eau-mère et/ou un sel enrichis en magnésium car cet élément minéral possède de nombreuses vertus, notamment sur la santé et le bien-être. Ainsi, ce composé a des propriétés déstressantes, relaxantes et détoxicantes sur l'organisme. Cette étude est réalisée en collaboration avec l'institut de thermalisme de Dax qui mène des actions de recherche et de formation dans les domaines de l'eau et de la santé.

Les eaux chargées en sel sont concentrées par évaporation jusqu'à atteinte de la saturation et donc précipitation des sels. L'ordre d'apparition des sels précipités est appelé séquence évaporitique. Le procédé de cristallisation de sels est assimilé à une opération unitaire de séparation en régime dynamique. Il s'agit d'un système à l'équilibre entre plusieurs phases (liquide, vapeur et solides) qui évolue au cours du temps.

Pour réaliser cette étude, deux approches ont été suivies : une approche numérique par modélisation du procédé et une approche expérimentale.

Une étude bibliographique des différents procédés de production de sel et des eaux naturelles salées a d'abord été menée. Puis, pour la construction du modèle numérique, une étude bibliographique de la thermodynamique associée aux équilibres liquide-vapeur-solides du procédé a été réalisée.

Au niveau de l'aspect modélisation thermodynamique du procédé, certaines difficultés ont été prises en compte. D'une part, les eaux naturelles salées ont des caractéristiques particulières : il s'agit de solutions électrolytiques, multiconstituants, concentrées. Les modèles thermodynamiques utilisés doivent alors être applicables à ce type de solutions. D'autre part, le procédé modélisé est de type réacteur parfaitement agité en régime dynamique. L'apparition ou la disparition des différentes phases solides et vapeur doit donc être gérée automatiquement dans la modélisation. En tenant compte de ces contraintes, un modèle a alors été développé afin de pouvoir étudier l'évaporation de solutions salées en fonction des paramètres du procédé, en particulier, des compositions initiales, de la température et de la pression. Pour cela, une étude des modèles thermodynamiques associés aux solutions électrolytiques a été réalisée : modèles de calcul de coefficients d'activité, constantes d'équilibre, enthalpies, constante de Henry. Le modèle développé a permis la simulation et l'optimisation du procédé.

A partir de l'étude bibliographique des procédés de production de sel et des premiers résultats obtenus par simulation, le cahier des charges du pilote expérimental a été établi. Les dispositifs d'analyse ont ensuite été choisis pour un suivi optimal du procédé. Puis, différentes expériences ont été réalisées en faisant varier les paramètres, notamment, les compositions initiales, la température et la pression. Cette approche expérimentale a permis de valider le modèle développé et de vérifier la faisabilité du procédé de production d'eau mère et de sel enrichis en magnésium.

Dans cette étude, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la production de sel thermal à partir d'une eau minérale naturelle chlorurée sodique forte présente dans la région du Sud-Ouest : l'eau thermale de Salies-de-Béarn. Une étude de la production de sel à partir de cette eau a ainsi été réalisée par simulation et approche expérimentale à différentes températures.

Le manuscrit comporte quatre parties. Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique du procédé de production de sel. Il expose d'une part le principe de la production de sel et d'autre part, les caractéristiques des eaux naturelles salées et des produits et sous-produits du procédé. Le second chapitre décrit la modélisation du procédé avec tout d'abord les notions de thermodynamique nécessaires au développement du modèle, puis l'écriture du modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent et en régime dynamique, et enfin, les modèles thermodynamiques utilisés dans cette étude. Dans le troisième chapitre, le pilote et les différentes techniques d'analyses utilisées sont détaillées. Puis, les résultats obtenus sont présentés dans le dernier chapitre, avec tout d'abord, la validation du modèle par comparaison des résultats de modélisation avec des données bibliographiques, puis la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux de modélisation obtenus avec une eau salée artificielle comme matière première, et enfin les résultats de l'étude du procédé de production de sel à partir d'une eau thermale artificielle de Salies-de-Béarn.

# Chapitre I Etude bibliographique du procédé de production de sel

Une recherche bibliographique a tout d'abord été réalisée sur les différents procédés de production de sel, sur la matière première utilisée dans cette étude, autrement dit les eaux naturelles salées, ainsi que sur les produits, c'est-à-dire les sels précipités et les vapeurs ou gaz dégagés.

Ces données nous ont permis dans un premier temps de développer un modèle mathématique pour la simulation du procédé. Puis, dans un deuxième temps, à partir de l'étude bibliographique ainsi que des résultats de modélisation, le cahier des charges et le montage du pilote expérimental ont été réalisés.

Ce premier chapitre comporte quatre parties. La première porte sur le principe de la production de sel. Dans la seconde partie sont expliqués les différents procédés utilisés actuellement, c'est-à-dire les marais salants et les salines. Puis, les constituants et les compositions de la matière première sont détaillés. Enfin la dernière partie concerne les produits solides et vapeurs du procédé de production de sel.

# I. Principe

La production de sel peut être réalisée à partir de solutions aqueuses salées disponibles à l'état naturel. Ainsi, le sel est produit à partir de l'eau de mer dans des marais salants ou salins, ou à partir de nappes d'eaux souterraines salées dans des salines. Ces nappes d'eau proviennent de la présence de nappes phréatiques dans des couches superposées de sels accumulées au cours des ères géologiques lors de l'évaporation de l'eau de mer ou de lagunes. Ces couches de sels sont appelées évaporites. Le sel peut donc être également disponible à l'état solide dans les gisements d'évaporites qui constituent les bassins salifères. Dans ce cas, deux méthodes sont utilisées pour la récupération du sel :

- par extraction selon le principe de l'extraction minière : obtention du sel gemme,
- par extraction après avoir dissous le sel par injection d'eau dans le gisement : production de saumure artificielle.

La Figure I-1 montre les principaux sites producteurs de sel en France (Comité des Salines de France, 2010).



Figure I-1 : Sites producteurs de sel en France

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au cas de la production de sel à partir d'eaux naturelles salées comme l'eau de mer ou les saumures. Dans ce cas, le sel est obtenu par évaporation de l'eau, c'est-à-dire par concentration de la solution. Cette technique est utilisée pour obtenir la saturation des solutions naturelles salées car la solubilité de leurs constituants, et en particulier du chlorure de sodium qui est généralement l'espèce prédominante, dépend peu de la température. La saturation de la solution par refroidissement n'est donc pas envisageable (*Boistelle et al., 1994*).

L'évaporation de la solution peut être naturelle, favorisée par le vent et l'ensoleillement, mais elle peut également être accentuée par une chauffe. Il est aussi possible de provoquer l'ébullition de la solution aqueuse (*Colas, 1994*). D'autre part, un système d'agitation peut être intégré au procédé afin d'homogénéiser le milieu (*Boistelle et al., 1994*).

Lors de l'évaporation de l'eau, la teneur en sels appelée salinité augmente dans la solution jusqu'à atteinte de la saturation. Des cristaux de sels apparaissent alors. L'évaporation peut être réalisée jusqu'à élimination quasi-totale de l'eau.

## II. Les différents procédés

Actuellement, deux types de procédés industriels sont couramment utilisés. La technique appliquée dépend principalement de l'origine de la matière première. Ainsi, dans les marais salants, le sel est généralement produit à partir d'eau de mer. Dans les salines, la production de sel est réalisée à partir de saumures.

#### **II.1.** Marais salants

Le procédé de production de sel dans les marais salants ou salins est une technique agricole répandue. L'eau de mer est la matière première utilisée. Ce procédé est donc pratiqué sur les côtes afin d'avoir un accès direct à l'eau de mer (*cf. Figure I-1*). En France, les principales zones productrices de sel à partir d'eau de mer sont les marais de Guérande, Noirmoutier et Ré sur la côte atlantique et les marais de Camargue, du littoral du Roussillon et de la Provence sur la côte méditerranéenne. La *Figure I-2* est une photographie du marais salant de l'île de Ré.



Figure I-2 : Marais salant de l'île de Ré

Les marais salants sont constitués de grands bassins de faibles profondeurs permettant une grande surface d'échange entre l'air et l'eau de mer. L'évaporation de l'eau de mer a lieu durant tout son trajet dans les bassins. La *Figure I-3* est une représentation schématique du marais salant de Guérande.



Figure I-3 : Représentation schématique du marais salant de Guérande

L'eau de mer circule par gravité dans des canaux jusqu'à des bassins intermédiaires appelés vasières, cobiers, fares et adernes. Ces partènements occupent 90% de la surface d'un marais salant. Dans les vasières ou vasais, les particules en suspension sont éliminées par décantation. Dans les cobiers ou métières, une deuxième décantation a lieu.

La salinité de l'eau de mer augmente progressivement dans le champ de marais constitué des fares et des adernes. Dans les cristallisoirs appelés également œillets ou aires saunantes a lieu la cristallisation et donc la production de « sel de mer ». Celle-ci est favorisée par une épaisseur d'eau faible généralement inférieure à 1 cm. La faible couche d'eau est propice au réchauffement de l'eau de mer concentrée et permet donc une évaporation plus rapide ; la vitesse d'évaporation dépendant directement de la température du milieu. La *Figure I-4* est une photographie des aires saunantes du marais salant de Guérande.



Figure I-4 : Aires saunantes du marais salant de Guérande

Pendant son parcours dans les marais, l'eau de mer est soumise au balayage du vent et à l'ensoleillement et sa salinité augmente progressivement. Pour que les conditions météorologiques soient favorables, la production de sel se fait généralement de juin à septembre. Le sel récupéré dans les cristallisoirs se présente sous forme de cristaux relativement gros. La fleur de sel est constituée de cristaux plus fins. Sa précipitation est due à une évaporation rapide à l'interface eau salée-air. Elle est donc produite par temps chaud et sec et prélevée tous les jours à la surface de l'eau salée ou sur les rebords des œillets lorsqu'elle est rabattue par le vent.

#### **II.2.** Salines

La technique de production par les salines permet de produire du sel ignigène, c'est-àdire du sel obtenu par évaporation sous l'action de la chaleur. Dans ce cas, la matière première est la saumure. Celle-ci peut être naturelle ou obtenue artificiellement par dissolution de sel fossile appelé sel gemme (*Colas, 1994*).

En France, le sel gemme s'est déposé sous forme d'évaporites lors de l'évaporation de la mer Oligocène plus de 20 millions d'années auparavant. Les bassins salifères sont des gisements d'évaporites. Actuellement, les bassins exploités sont : le bassin aquitain qui comprend les gisements de Salies-de-Béarn et de Dax, le bassin subalpin, la région Comté-Bresse, la région Lorraine-Champagne et la région Alsace (*cf. Figure I-5*).



Figure I-5 : Traces de la mer Oligocène en France

La saumure peut être naturellement présente dans les bassins aquifères grâce à la présence de nappes phréatiques. Dans les autres cas, elle est obtenue par lessivage en introduisant de l'eau douce dans le gisement souterrain via des sondes de forage. Ainsi, le sel du gisement se dissout dans l'eau et la solution chargée en sel peut alors être acheminée jusqu'à la saline. Le principe d'extraction des saumures est représenté sur la *Figure I-6*.



Figure I-6 : Schéma de l'extraction des saumures

Lorsque la saumure est extraite, elle est généralement dirigée vers un bassin de décantation afin d'éliminer les impuretés.

Puis, pour produire le sel, deux techniques sont utilisées actuellement :

- les poêles (méthode ancienne),
- les évaporateurs (technique la plus récente et la plus utilisée).

#### II.2.1. Poêles

Les poêles sont des cuves ou bassins métalliques ouverts chauffés généralement par une résistance. La chauffe favorise l'évaporation et donc la concentration de la solution jusqu'à sa saturation en sel. La *Figure I-7* montre une poêle de la saline d'Einville en Lorraine.



Figure I-7 : Poêle de la saline d'Einville

La taille des cristaux de sel produits est plus ou moins importante selon la température du milieu et donc la vitesse d'évaporation qui est directement liée à ce facteur (*Colas*, 1994). Elle dépend de deux paramètres :

- la fréquence de nucléation qui représente la vitesse à laquelle apparaissent les germes solides,

- la vitesse de croissance qui correspond au développement des germes solides.

Plus la température est haute, plus la fréquence de nucléation est élevée, c'est-à-dire que de nombreux germes solides apparaissent rapidement (*Veesler et al., 2005*). Ce phénomène peut entraîner la diminution de la vitesse de croissance. En effet, les solides formés dans ce milieu multiconstituants peuvent jouer le rôle d'impuretés qui inhibent la croissance des cristaux. Ainsi, plus la température est haute, plus la vitesse d'évaporation est élevée et plus les cristaux produits sont nombreux et petits.

Lorsque le sel est produit sous ébullition, les cristaux obtenus sont fins (*Colas*, 1994). Lorsqu'il est produit par évaporation lente, il cristallise en trémies, c'est-à-dire en pyramides creuses constituées par des cristaux cubiques. Ces trémies sont d'autant plus grosses que l'évaporation s'effectue à basse température (*Colas*, 1994).

Dans ce procédé comme pour les marais salants, la fleur de sel, produite par évaporation rapide à l'interface eau salée-air, est récupérée en surface tandis que les cristaux plus gros tombent au fond de la poêle. Cette technique est actuellement utilisée pour la production de sel de Salies-de-Béarn.

#### II.2.2. Evaporateurs

Le coût énergétique et le temps de production des poêles étant assez élevés, un autre type de procédé par évaporation a alors été mis au point (*Colas, 1994*). Les évaporateurs sont des réacteurs fermés, généralement à pression réduite afin d'abaisser la température d'ébullition. La vapeur à basse pression introduite dans le corps de chauffe provoque l'ébullition de la saumure et donc l'évaporation de l'eau dans le corps d'évaporation. Le système est généralement agité par une hélice afin d'homogénéiser la solution et de contrôler la calibration des cristaux précipités. Pour augmenter le rendement thermique, les évaporateurs peuvent être à multiple effet ou à thermo-compression.

L'évaporation multiple effet est obtenue par une cascade de plusieurs évaporateurs. Les salines modernes comptent 4 à 6 effets. La *Figure I-8* représente une série de 6 évapocristalliseurs.



Figure I-8 : Evapo-cristalliseurs en cascade

La pression dans chaque évaporateur est décroissante afin d'abaisser la température d'ébullition. Le premier réacteur nécessite un apport de vapeur basse pression pour chauffer la

solution et atteindre la température d'ébullition. L'évaporateur suivant est chauffé par la vapeur d'eau produite dans le n-1 évaporateur. Ce principe de chauffe est reproduit jusqu'au dernier réacteur pour lequel la vapeur d'eau dégagée est condensée.

Dans l'évaporation à thermo-compression, l'énergie thermique nécessaire pour chauffer la saumure provient de l'énergie mécanique fournit par compression. La *Figure I-9* illustre un évaporateur à thermo-compression.



Figure I-9 : Evaporateur à thermo-compression

Dans ce procédé, la saumure est préchauffée dans le corps de chauffe à l'extérieur de l'évaporateur puis introduite dans le réacteur. La vapeur d'eau produite dans l'évaporateur lors de l'ébullition est lavée pour éviter toute trace de saumure et comprimée mécaniquement. La compression provoque l'augmentation de la température du fluide. L'énergie libérée est alors utilisée pour chauffer la saumure. Au démarrage du procédé, le préchauffage de la saumure est nécessaire afin d'atteindre la température d'ébullition, mais en régime établi, le rendement thermique de ce procédé est très avantageux (*Colas, 1994*).

En sortie du procédé d'évaporation, le mélange eau-sel est décanté, essoré puis séché. Ce procédé de production de sel par ébullition permet l'obtention d'un sel fin (*Colas, 1994*). Celui-ci peut ensuite être compacté en plaques puis concassé pour obtenir la taille de cristaux souhaitée.

### III. La matière première

Pour produire un sel de composition déterminée, il est nécessaire de connaître la matière première du procédé. En effet, la composition du sel obtenu dépend directement des constituants de la solution salée initiale.

Dans cette étude, le sel est produit à partir d'eaux minérales naturelles salées. La dénomination « eau minérale naturelle » est soumise à une réglementation disponible dans le *Livre Blanc de la Chambre Syndicale des Eaux Minérales (2008)* ou dans la norme *Codex (1981)*. Ces eaux d'origine souterraine ne sont soumises à aucune pollution et demeurent

stables au cours du temps. Elles proviennent directement de nappes souterraines et ne subissent aucun traitement chimique avant leur consommation. Leurs compositions en minéraux et oligo-éléments est alors constante. Les eaux minérales naturelles peuvent également posséder des propriétés thérapeutiques reconnues par l'Académie de médecine.

### **III.1.** Composants

Dans cette étude, nous avons considéré les compositions de l'eau de mer ainsi que celles de cinq sources d'eaux minérales présentes dans la région du Sud-Ouest afin de caractériser les constituants principaux des solutions naturelles salées. Il s'agit des sources de Dax, Salies-de-Béarn, Esterencuby, Camou ou bains d'Aguer et Camou-Cihigue. La *Figure I-10* montre la situation géographique de ces sources naturelles.



Figure I-10 : Situation géographique de sources naturelles du Sud-Ouest

Les rapports d'analyses des sources de Camou (1985), Camou-Cihigue (1984) et Esterencuby (1985) sont disponibles dans les travaux de *Goity* (1986) et *Blanquefort* (1985). Les rapports d'analyses des sources de Dax (2009) et Salies-de-Béarn (1999) ont été fournis par l'Institut de Thermalisme de Dax. Toutes les sources citées sont reconnues comme eaux minérales naturelles ; leurs compositions respectives ne sont donc pas modifiées et restent stables au cours du temps (*Chambre Syndicale des Eaux Minérales, 2008*).

De plus, plusieurs auteurs ont déjà travaillé et défini les caractéristiques des eaux naturelles salées, notamment :

- Millero et al. (2008), Cohen-Adad et al. (1998), Dickson et Goyet (1997), Pitzer (1991) pour l'eau de mer,
- Millero et Pierrot (1998), Harvie et Weare (1980) pour les eaux naturelles salées.

Leurs travaux ainsi que les rapports d'analyses des eaux de sources salées de la région du Sud-Ouest nous ont permis de définir les composants majoritaires communs des eaux naturelles salées.

Les constituants des solutions aqueuses peuvent être décrits de deux manières : en espèces vraies et en espèces apparentes. Les espèces vraies représentent l'ensemble des constituants du système, c'est-à-dire l'ensemble des molécules neutres et des ions, ou espèces dissociées. Les espèces apparentes correspondent aux molécules non dissociées ou espèces neutres.

<u>Exemple</u> : Dans la solution binaire eau-chlorure de sodium, les espèces apparentes sont les molécules  $H_2O$  et NaCl. Les espèces vraies sont :

- les espèces ioniques  $H^+$ , OH,  $Na^+$  et Cl,
- les molécules H<sub>2</sub>O et NaCl.

Les analyses des sources naturelles salées ainsi que les travaux des auteurs cités sont généralement écrits en espèces vraies en posant l'hypothèse suivante : toutes les molécules sont totalement dissociées et hormis l'eau et le dioxyde de carbone, il n'existe pas d'espèces neutres dans la solution aqueuse (*Christov et Moller, 2004 ; Marion et Farren, 1999 ; He et Morse, 1993 ; Harvie et Weare, 1980*). Les espèces vraies des solutions salées sont alors les espèces ioniques, l'eau et le dioxyde de carbone aqueux.

Les données disponibles dans la littérature sur les solubilités (*Mullin, 2001 ; Linke, 1958*) ou les coefficients d'activité (*Zemaitis et al., 1986*) font généralement référence aux espèces apparentes, c'est-à-dire aux molécules non dissociées. Il est alors nécessaire de connaître la composition apparente des eaux naturelles salées. Cette composition peut être définie et déterminée à partir de la composition en espèces ioniques.

### III.1.1. Espèces vraies

L'étude bibliographique a montré que les principaux ions constitutifs d'une eau naturelle salée sont les suivants :

Anions :

-	chlorure	Cl
-	sulfate	$SO_4^{2-}$
-	hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub>
-	carbonate	$CO_{3}^{2}$
-	bromure	Br⁻
-	fluorure	F

Cations :

- sodium $Na^+$ - magnésium $Mg^{2+}$ - calcium $Ca^{2+}$ - potassium $K^+$ 

Les eaux naturelles salées peuvent contenir d'autres éléments en plus faibles quantités :

- les anions : nitrites NO<sub>2</sub>, nitrates NO<sub>3</sub>, phosphates HPO<sub>4</sub>, silicates HSiO<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>,
- les cations : strontium  $Sr^{2+}$ , ammonium  $NH_4^+$  et fer II Fe<sup>2+</sup>.

Dans cette étude, nous supposerons que ces dernières espèces sont en quantités négligeables par rapport aux autres constituants.

Les espèces vraies principales constitutives des eaux naturelles salées sont alors : l'eau H<sub>2</sub>O, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> aqueux et les espèces ioniques présentées ci-dessus.

#### III.1.2. Espèces apparentes

En ce qui concerne les espèces apparentes, l'étude bibliographique des eaux naturelles salées a laissé paraître peu de résultats sur leurs compositions en molécules non dissociées. Les compositions apparentes que nous avons pu trouver dans la littérature sont relatives à l'eau de mer et peuvent différer selon les auteurs.

L'étude bibliographique montre la similarité des espèces des eaux naturelles salées et de l'eau de mer (*Millero et Pierrot, 1998 ; Harvie et Weare, 1980*). Pour caractériser les espèces apparentes des eaux naturelles salées, nous prenons alors pour référence la composition apparente de l'eau de mer.

D'après *Pitzer (1991)*, l'eau de mer est principalement composée des espèces apparentes suivantes :

- chlorure de sodium NaCl
- sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- chlorure de potassium KCl
- chlorure de magnésium MgCl<sub>2</sub>
- hydrogénocarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub>
- chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>

Selon *Cohen-Adad et al. (1998)*, la constitution apparente de l'eau de mer est la suivante :

-	chlorure de sodium	NaCl
-	sulfate de sodium	$Na_2SO_4$
-	chlorure de potassium	KCl
-	chlorure de magnésium	MgCl <sub>2</sub>
-	hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>
-	sulfate de magnésium	MgSO <sub>4</sub>

-	sulfate de potassium	$K_2SO_4$
		~ ~ ~

- sulfate de calcium  $CaSO_4$ 

Pour déterminer les compositions apparentes des eaux naturelles salées, nous avons pris en compte les références bibliographiques citées ci-dessus et nous avons réalisé des bilans matière sur les espèces ioniques. Cette démarche a été effectuée pour toutes les eaux de sources citées afin de définir une constitution apparente générale.

Nous supposons alors que les eaux naturelles salées sont composées de :

- chlorure de sodium NaCl sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - chlorure de potassium KCl - chlorure de magnésium MgCl<sub>2</sub> hydrogénocarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> sulfate de calcium -CaSO<sub>4</sub> chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>

D'autres espèces apparentes peuvent également être présentes dans les eaux naturelles salées (*Pitzer, 1991*) ; notamment le bromure de potassium KBr et le fluorure de sodium NaF. Leurs concentrations sont cependant négligeables en comparaison avec celles des autres espèces citées.

Les espèces apparentes principales constitutives des eaux naturelles salées sont alors : l'eau  $H_2O$ , le dioxyde de carbone  $CO_2$  total et les espèces neutres présentées ci-dessus.

### **III.2.** Compositions

Les analyses des compositions des eaux de source citées dans cette étude ont été réalisées par le Laboratoire d'Hydrologie-Environnement de l'Université de Bordeaux II et la régie municipale de Dax. La composition de l'eau de mer est donnée par *Copin-Montégut* (2002).

Dans cette étude, les concentrations sont usuellement données en molalités c'est-à-dire en moles par kilogramme de solvant. Dans ce chapitre, nous les écrivons dans l'unité des rapports d'analyses, c'est-à-dire en milligrammes par litre.

De plus, nous calculons ici une grandeur utilisée pour la caractérisation des eaux salées : la salinité. Cette grandeur de concentration définit la teneur en sel dissous dans les solutions salées. Elle peut s'écrire dans toutes les unités de concentrations. Elle est classiquement donnée en g.kg<sup>-1</sup> (*Dickson et Goyet, 1994*) et peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$S = \sum_{i=1}^{nions} C_{m_i}$$
(I- 1)

Avec

S

Salinité

 $(g.kg^{-1})$ 

 $C_{mi}$  Concentration massique  $(g.kg^{-1})$ 

La salinité de l'eau de mer est en moyenne estimée à 35 g.kg<sup>-1</sup>, c'est-à-dire environ 36 g.L<sup>-1</sup>; la masse volumique de l'eau de mer de salinité 35 g.kg<sup>-1</sup> à 25°C étant de 1,023 kg.L<sup>-1</sup>(*Copin-Montégut*, 2002).

#### III.2.1. Compositions vraies

Les compositions des espèces ioniques et la salinité des eaux de source étudiées et de l'eau de mer sont données dans le *Tableau I-1* et représentées sur la *Figure I-11*.

	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )					
Espèces vraies	Eau de mer	Eau de Dax	Eau de Salies-de-Béarn	Eau d'Esterencuby	Eau de Camou-Cihigue	Eau des bains d'Aguer
Cl.	19 800	152	177 000	177 770	4 260	9 585
Na <sup>+</sup>	11 020	123	116 000	115 000	2 700	6 035
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2 770	410	2 250	8 141	900	1 231
$Mg^{2+}$	1 320	36	640	1 252	56	74
Ca <sup>2+</sup>	420	137	1 170	682	407	581
$\mathbf{K}^{+}$	410	22	1 750	1 583	44	70
HCO3 <sup>-</sup>	150	147	127	273	201	165
F <sup>-</sup>	0	1	0	0	0	0
Br	70	1	0	0	0	0
Salinité (g.L <sup>-1</sup> )	36	1	299	305	9	18

Tableau I-1 : Compositions vraies d'eaux naturelles salées


Figure I-11 : Salinités d'eaux naturelles salées

Comme le montre la *Figure I-11*, les eaux minérales naturelles peuvent être très concentrées en sel. Ainsi, l'eau de Salies-de-Béarn ou d'Esterencuby ont une salinité 8 fois plus élevée que celle de l'eau de mer. D'autres sont moins concentrées, comme l'eau de Dax qui a une salinité relativement faible de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

#### **III.2.2.** Compositions apparentes

Les compositions apparentes de ces eaux naturelles salées ont été déterminées à partir des compositions en espèces vraies par bilan matière. Ainsi, pour déterminer la quantité de matière n de l'espèce apparente  $C_{\nu_c}A_{\nu_A}$  dans 1 L d'eau salée, l'équilibre de dissociation suivant est pris en compte :

$$(n.\nu_{\rm C})C + (n.\nu_{\rm A})A \leftrightarrow n C_{\nu_{\rm C}}A_{\nu_{\rm A}}$$

Avec :

n	Quantité de matière	(mol)
ν	Coefficient stæchiométrique	(-)
С	Cation	(-)
А	Anion	(-)
$C_{\nu_C}A_{\nu_A}$	Espèce apparente (molécule non dissociée)	(-)

Rigoureusement, les bilans matière doivent vérifier l'égalité entre les compositions en espèces vraies et en espèces apparentes. Cependant, nous n'obtenons pas une égalité parfaite sur les résultats obtenus. Les écarts entre les compositions apparentes et les compositions vraies sont présentés dans le *Tableau I-2* pour chaque eau salée avec l'espèce vraie en excès concernée. Les pourcentages donnés correspondent au rapport de l'écart obtenu en mg.L<sup>-1</sup> sur la salinité, c'est-à-dire sur la concentration totale en ions, en mg.L<sup>-1</sup>. L'erreur reste faible. Elle provient certainement de l'incertitude sur les analyses de compositions.

		Ecarts dans les bilans matière espèces vraies-espèces apparentes (mg.L <sup>-1</sup> )				
Espèces vraies	Eau de mer	Eau de Dax	Eau de Salies-de-Béarn	Eau d'Esterencuby	Eau de Camou-Cihigue	Eau des bains d'Aguer
CI.	0,007 (2E-05 %)	-	-	301 (0,1 %)	-	-
$Na^+$	-	-	3 679 (1 %)	-	-	-
Ca <sup>2+</sup>	-	9 (0,9 %)	-	-	26 (0,3 %)	14 (0,08 %)

Tableau I-2 : Ecarts obtenus sur les bilans matière

Les compositions apparentes des eaux de source étudiées sont données dans le *Tableau I-3*.

	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )					
Espèces apparentes	Eau de mer	Eau de Dax	Eau de Salies-de-Béarn	Eau d'Esterencuby	Eau de Camou-Cihigue	Eau des bains d'Aguer
NaCl	25 720	45	285 410	284 164	6 671	15 184
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 610	120	0	9 620	0	0
KCl	710	42	3 337	3 018	84	133
MgCl <sub>2</sub>	5 170	140	2 507	4 905	220	288
NaHCO <sub>3</sub>	200	202	175	376	277	227
CaSO <sub>4</sub>	1 430	466	3 189	2 317	1 275	1 745
CaCl <sub>2</sub>	0	0	640	0	15	150
KBr	100	1	0	0	0	0
NaF	0	3	0	0	0	0

Tableau I-3 : Compositions apparentes d'eaux naturelles salées

La *Figure I-12* montre la répartition des espèces apparentes de chaque eau naturelle salée.



Figure I-12 : Répartition des espèces apparentes d'eaux naturelles salées

Dans la plupart des eaux présentées ci-dessus l'espèce majoritaire est le chlorure de sodium. En effet, le chlorure de sodium est généralement l'espèce principale des eaux naturelles salées. L'eau de Salies-de-Béarn et l'eau d'Esterencuby sont des solutions chlorurées sodiques fortes. Cependant, le sulfate de calcium peut également être une espèce prédominante comme nous pouvons le voir avec l'eau de Dax.

Dans les eaux chlorurées sodiques fortes, la proportion du sel de magnésium dissous est relativement faible en comparaison avec le chlorure de sodium. Cependant, cette espèce est tout de même présente en quantités non négligeables dans ces solutions aqueuses (plus de  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

# **IV.** Les produits

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé de fabrication de sel fait apparaitre différents produits. La *Figure I-13* illustre le schéma simplifié du procédé.



Figure I-13 : Schéma simplifié du procédé de production de sel

D'une part, le procédé dégage une phase vapeur qui est principalement constituée d'eau. D'autre part, différents sels solides précipitent au cours du temps lorsque la saturation de la solution est atteinte. Enfin, un sous-produit du procédé, pouvant être valorisable et utilisé en tant que produit thermal, est l'eau-mère, c'est-à-dire la solution résiduelle après cristallisation. Cette solution concentrée est saturée en un ou plusieurs sels.

#### **IV.1. Espèces solides**

Les espèces solides du procédé de production de sel ne précipitent pas toutes en même temps. En effet, l'apparition de ces sels est directement liée à leurs solubilités, c'est-à-dire à la quantité maximale de sel que l'on peut dissoudre à l'équilibre dans un solvant. Les sels obtenus peuvent alors être de compositions différentes à chaque temps t lors du phénomène d'évaporation.

L'ordre d'apparition des sels précipités lors de l'évaporation de la solution est appelé séquence évaporitique. La connaissance de cette donnée peut permettre de produire des sels de différentes compositions en faisant varier la quantité d'eau évaporée.

Des études ont déjà été réalisées sur la séquence évaporitique de l'eau de mer. Ainsi, d'après les travaux de *Gorniz (2009), Warren (2006)* et *Copin-Montégut (2002)*, la séquence évaporitique de l'eau de mer à température ambiante, c'est-à-dire à 25°C, est la suivante :

-	calcite	$CaCO_{3(s)}$
-	gypse	CaSO <sub>4</sub> , $2H_2O_{(s)}$
-	halite	NaCl <sub>(s)</sub>
-	sylvite	KCl <sub>(s)</sub>

D'autres sels peuvent également précipiter en fin de séquence évaporitique mais ils ne sont pas distinctement définis dans la bibliographie. Il s'agit notamment des sels de magnésium, du bromure de sodium  $NaBr_{(s)}$  et du bromure de potassium  $KBr_{(s)}$ .

Les espèces constitutives des eaux minérales naturelles salées sont semblables à celles de l'eau de mer. Nous pouvons donc considérer que les solides qui précipitent lors de l'évaporation des eaux minérales naturelles salées sont similaires à ceux qui apparaissent lors de l'évaporation de l'eau de mer. Par la suite, cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement et par simulation du procédé.

Pour développer un modèle général, nous avons choisi d'élargir la liste présentée précédemment car les sels précipités dépendent directement des paramètres du procédé (température, compositions initiales). Les sels intégrés dans le modèle développé dans cette étude sont présentés dans le *Tableau I-4*. Il s'agit de tous les sels simples, susceptibles de précipiter, thermodynamiquement stables entre 10 et 100°C à pression atmosphérique.

<u>Remarque</u> : Nous n'avons pas pris en compte la précipitation de sels doubles ou triples qui sont formés par combinaison de sels simples (par exemple : la glaserite  $K_3Na(SO_4)_2$  ou la polyhalite  $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4, 2H_2O$ ).

	Nom	Formule
и	Calcite	CaCO <sub>3</sub>
ılcim	Gypse	CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O
le Ca	Bassanite	CaSO <sub>4</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O
els d	Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>
S	Antarcticite	CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O
	Halite	NaCl
1	Thenardite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
diun	Mirabilite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O
le So	Nahcolite	NaHCO <sub>3</sub>
iels c	Natron	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O
Š	Bromure de Sodium	NaBr
	Bromure de Sodium Dihydraté	NaBr, 2H <sub>2</sub> O
и	Epsomite	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O
s de ésiun	Hexahydrite	MgSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O
Sels Iagn	Kieserite	MgSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
V	Bischofite	MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O
de sium	Sylvite	KCl
	Bromure de Potassium	KBr
Sels Potas	Arcanite	$K_2SO_4$
I	Kalicinite	KHCO <sub>3</sub>

Tableau I-4 : Solides susceptibles de précipiter lors de l'évaporation des eaux salées

# IV.2. Espèces vapeurs

Nous avons considéré toutes les espèces contenues dans les eaux naturelles salées susceptibles d'être vaporisées dans les conditions de température et pression suivantes :

- température : 10 à 100 °C
- pression : 10 à 1000 mbar

Les espèces vapeurs ou gaz résultantes prises en compte dans cette étude sont présentées dans le *Tableau I-5*.

Nom	Formule
Eau	H <sub>2</sub> O
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>

Tableau I-5 : Espèces vapeurs/gaz du procédé de production de sel

<u>*Remarque*</u> : La concentration en dioxyde de carbone est faible. Le débit d'évaporation de cette espèce est alors négligeable par rapport à celui de l'eau.

# V. Conclusions de l'étude bibliographique

L'étude du procédé de production de sel a d'abord débuté par une recherche bibliographique sur les techniques actuellement utilisées : les marais salants et les salines. Puis nous nous sommes intéressés aux espèces mises en jeu avec : les compositions des eaux naturelles salées et les produits du procédé (sels, eau-mère, vapeur).

La connaissance des procédés de production de sel et des propriétés de la matière première est nécessaire pour le développement d'un modèle numérique et l'établissement du cahier des charges d'un pilote. En particulier, l'aspect modélisation a une part très importante dans cette étude. En effet, la simulation du procédé permet de prédire les résultats et ainsi d'optimiser le procédé de production de sel.

# Chapitre II Modélisation thermodynamique du procédé

La modélisation du procédé est une étape essentielle de l'étude. En effet, le modèle numérique développé permet d'obtenir les résultats nécessaires à l'établissement du cahier des charges du pilote. De plus, le procédé de production de sel à valeur ajoutée pourra être optimisé à l'aide de cet outil de simulation.

Nous avons tout d'abord développé un modèle d'opération unitaire de séparation de type réacteur parfaitement agité (RPA) applicable aux solutions électrolytiques. Ce modèle décrit l'équilibre thermodynamique entre plusieurs phases d'un mélange multiconstituants à température et pression données. Il a deux fonctions majeures. D'une part, il est utilisé pour vérifier et valider les modèles thermodynamiques de l'étude tels que les modèles de calcul de coefficients d'activité ou les constantes d'équilibre. D'autre part, il est nécessaire pour l'initialisation des variables dans le modèle en régime dynamique. En effet, il permet d'établir la distribution des phases et des compositions dans la solution à l'état initial.

Nous avons ensuite développé le modèle dynamique du procédé. Ce modèle permet de prédire l'évolution du système au cours du temps et en particulier l'apparition des solides. La séquence évaporitique est donc déterminée automatiquement lors de la simulation numérique.

La matière première du procédé peut être assimilée à une solution électrolytique multiconstituants concentrée. Cette solution aqueuse contient différentes espèces dissoutes : des molécules non dissociées, c'est-à-dire des espèces neutres, et des ions, qui sont des particules provenant de la dissociation partielle ou totale des électrolytes. La description thermodynamique des solutions électrolytiques peut être assez complexe ; en particulier dans le cas de solutions multiconstituants multiphasiques. De plus, les modèles thermodynamiques utilisés doivent être applicables à des solutions très concentrées puisque la saturation en plusieurs sels est atteinte. Une étude bibliographique de la thermodynamique appliquée aux solutions électrolytiques nécessaires au développement du modèle, et d'autre part sur les modèles thermodynamiques utilisés : calcul de coefficients d'activité, constantes d'équilibre, fugacités liquides de référence, enthalpies.

Ce chapitre se décompose en quatre parties. Dans la première sont présentées les notions de thermodynamique des solutions électrolytiques nécessaires au développement du modèle. Dans les deuxième et troisième parties sont détaillés respectivement le modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent et le modèle dynamique, avec les variables, les équations et les méthodes de résolution appliquées. La dernière partie concerne les modèles thermodynamiques utilisés : les modèles de calcul de coefficients d'activité de Pitzer,

UNIQUAC électrolyte, NRTL électrolyte et ULPDHS, les constantes d'équilibre, les fugacités liquides de référence et les enthalpies.

# I. Notions de thermodynamique

Les solutions électrolytiques sont des solutions fortement non idéales car elles sont constituées de particules chargées électriquement qui entraînent des interactions de nature électrostatique. La thermodynamique des électrolytes est donc un cas appliqué et complexe de la thermodynamique des solutions, qui nécessite la connaissance de certaines notions.

L'activité permet de rendre compte du caractère non-idéal des solutions aqueuses. La détermination rigoureuse de cette grandeur est donc essentielle dans cette étude. L'activité est formulée à partir des compositions et des coefficients d'activité.

Le coefficient d'activité représente le rapport entre la fugacité d'un constituant i dans une solution et la fugacité de ce même constituant dans un mélange idéal. Dans le cas des solutions idéales, la valeur du coefficient d'activité est donc égale à 1. Ce cas n'existe pas dans la réalité.

#### I.1. Echelles de compositions

Les compositions peuvent être formulées de différentes manières. On distingue, entre autres, les fractions molaires ou massiques écrites sans unité, les concentrations exprimées en mole ou kilogramme par mètre cube ou kilogramme de solution, la molalité donnée en mole par kilogramme de solvant.

Généralement, le choix de l'unité utilisée dépend du domaine de travail ou du type de mélange étudié (*Ben Gaïda*, 2007). Avec les solutions électrolytiques, il est classique de travailler en molalités.

Les conversions entre les principales échelles de compositions de l'étude sont données en *Annexe I*. Dans cette étude, nous utilisons les molalités que nous exprimons en espèces vraies.

#### I.1.1. Fractions molaires

La fraction molaire x<sub>i</sub> de l'espèce i s'écrit :

$$x_{i} = \frac{n_{i}}{\sum_{j=1}^{\text{nespèces}} n_{j}}$$
(II-1)

Avec

Où :

$$\sum_{i=1}^{nespèces} x_i = 1$$

(II-2)

#### I.1.2. Concentrations

La molarité ou concentration molaire ci de l'espèce i s'écrit :

$$c_{i} = \frac{n_{i}}{V_{sol}}$$
(II-3)

Avec :

с	Molarité	$(\text{mol.m}^{-3})$
n	Quantité de matière	(mol)
V	Volume	$(m^{3})$

Indice

sol

Solution

La concentration massique c<sub>mi</sub> de l'espèce i s'écrit :

$$c_{m_i} = \frac{n_i.M_i}{V_{sol}}$$

Avec :

c <sub>m</sub>	Concentration massique	$(kg.m^{-3})$
Μ	Masse molaire	$(kg.mol^{-1})$

La molarité et la concentration massique faisant intervenir le volume de la solution, il est nécessaire de pouvoir quantifier la masse volumique de la solution pour pouvoir utiliser correctement ces grandeurs dans les équilibres thermodynamiques ou les bilans.

#### I.1.3. Molalités

La molalité correspond au nombre de moles d'un soluté en solution aqueuse dans un kilogramme de solvant. Cette grandeur s'écrit alors :

$$m_i = \frac{n_i}{n_s. M_s}$$

(II-5)

(II-4)

Avec

m	Molalité	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
n	Quantité de matière	(mol)
Μ	Masse molaire	$(kg.mol^{-1})$
s	Solvant	

Indice

Dans l'étude, nous travaillons avec des solutions aqueuses. Le solvant est donc l'eau H<sub>2</sub>O.

#### I.2. Définitions

#### I.2.1. Solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques sont constituées d'un solvant en quantité prédominante (généralement l'eau  $H_2O$ ) et de solutés dissous. Les solutés des solutions électrolytiques se dissocient partiellement ou totalement dans le solvant et des particules chargées électriquement apparaissent alors. Ces particules appelées ions entraînent des interactions de nature électrostatique qui se traduisent par des phénomènes d'attraction ou de répulsion. Les interactions électrostatiques apparaissent quelle que soit la distance entre les ions et existent donc pour les solutions diluées comme pour les solutions concentrées. Par conséquent, les solutions électrolytiques ont un comportement très éloigné des solutions idéales.

Les électrolytes peuvent être classés par type en fonction des charges des ions qui les composent. L'électrolyte  $C_{vc}A_{vc}$  est de type  $z_c$ - $z_a$ . Par exemple : NaCl est de type 1-1, CaCl<sub>2</sub> de type 2-1, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de type 1-2 et MgSO<sub>4</sub> de type 2-2 (*Pitzer, 1991*).

Avec :

С	Cation	(-)
А	Anion	(-)
ν	Coefficient stæchiométrique	(-)
Z	Charge	(-)

#### I.2.2. Etat de référence

Le choix d'un état de référence pour les espèces d'un système est nécessaire pour tout calcul de propriétés thermodynamiques. Il est totalement arbitraire et peut dépendre du problème étudié.

La convention dissymétrique est classiquement utilisée dans le cas des gaz dissous ou des solutions électrolytiques. Dans cette convention, le solvant est considéré à l'état pur, tandis que pour les solutés qui sont des corps dissous dans le solvant, l'état de référence est la dilution infinie.

Dans le modèle développé, la convention dissymétrique est appliquée car la solution est électrolytique. L'état physique de référence choisi pour les espèces du modèle est alors : corps pur liquide pour l'eau  $H_2O$  (solvant) et soluté aqueux à dilution infinie pour les autres espèces. Dans la suite du chapitre, l'exposant 0 représente l'état physique de référence.

## I.2.3. Grandeurs d'état

Une grandeur d'état extensive d'un système uniforme peut être représentée par une fonction des variables intensives de température T, pression P et composition  $n_i$  ou  $x_i$  par le théorème d'Euler. Ainsi, pour une variable Z :

$$Z(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^{n} n_i \cdot \overline{z}_i (T, P)$$
(II-6)

Avec :

 $\overline{z}_i$  la grandeur molaire partielle :

$$\overline{z}_{i}(T, P) = \left(\frac{\partial Z(T, P, n_{i})}{\partial n_{i}}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$
(II-7)

z la grandeur molaire totale :

$$z(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^{n} x_i. \bar{z}_i (T, P)$$
(II-8)

La dérivée de Z s'écrit :

$$dZ(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^{n} n_i d\bar{z}_i + \sum_{i=1}^{n} \bar{z}_i(T, P) dn_i$$
(II-9)

La différentielle totale de Z est la somme des différentielles partielles :

$$dZ(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial Z(T, P, n_i)}{\partial T}\right)_{P, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial Z(T, P, n_i)}{\partial P}\right)_{T, n_i} \cdot dP + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Z(T, P, n_i)}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$
(II-10)

## I.3. Propriétés

Les propriétés thermodynamiques peuvent s'écrire en différentes échelles de compositions, par exemple, en base fraction molaire  $(x_i)$  ou en base molalité  $(m_i)$ . Dans les démonstrations qui suivent, la base fraction molaire est principalement utilisée. Cependant, certaines expressions qui interviennent dans le développement du modèle sont exprimées en base molalité. Les propriétés en base molalité sont mentionnées avec un exposant m.

#### I.3.1. Potentiel chimique

Gibbs introduit le concept de potentiel chimique à partir de l'enthalpie libre totale G  $(J.mol^{-1})$  qui dépend de la température, de la pression et de la composition. D'après *l'équation* (*II-10*), la variation de G si T, P et n<sub>i</sub> évoluent s'écrit :

$$dG(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial T}\right)_{P, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial P}\right)_{T, n_i} \cdot dP + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$
(II-11)

Le potentiel chimique  $\mu_i$  (J.mol<sup>-1</sup>) d'un constituant i d'une phase est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle:

$$\mu_{i}(T, P, n_{i}) = \overline{g}_{i}(T, P, n_{i}) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_{i})}{\partial n_{i}}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$
(II-12)

Pour un corps pur monophasique, la notion de grandeur molaire partielle est remplacée par celle de grandeur molaire. Soit :

$$\mu_{i}^{*}(T, P) = g_{i}^{*}(T, P) = \frac{G_{i}^{*}(T, P, n_{i})}{n_{i}}$$
(II-13)

La conversion des potentiels chimiques  $\mu_i$  entre les échelles fractions molaires et molalités et les états de référence corps pur et dilution infinie, est donnée en *Annexe II*.

#### I.3.2. Fugacité

Lewis introduit une nouvelle grandeur qui dépend de la température, de la pression et de la composition : la fugacité  $f_i$  qui a la dimension d'une pression.

Le potentiel chimique µ de l'espèce i s'écrit alors :

$$\mu_{i}(T, P, x_{i}) = \mu_{i}^{GP}(T, P_{0}) + R. T. \ln\left(\frac{f_{i}(T, P, x_{i})}{P_{0}}\right)$$
(II-14)

Avec

R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$\mathbf{P}_0$	Pression de référence	(Pa)

En convention dissymétrique, deux lois sont appliquées pour l'écriture de la fugacité idéale : la loi de Raoult qui s'applique aux corps purs (solvant), et la loi de Henry qui est utilisée pour les solutés en tenant compte de l'état de référence dilution infinie.

Lewis définit la solution idéale comme un modèle de solution dans lequel la fugacité de tous les constituants est proportionnelle à leur fraction molaire  $x_i$ . Ainsi:

$$\frac{f_i^{id}(T, P, x_i)}{x_i} = Cste(T, P)$$
(II-15)

La fugacité idéale du solvant suit la loi de Raoult :

. .

$$f_s^{id}(T, P, x_i) = f_s^*(T, P). x_i$$

(II-16)

Avec  $f_s^*(T, P)$  la fugacité du solvant s à l'état de corps pur à T et P.

La fugacité idéale du soluté suit la loi de Henry :

$$f_{i}^{id}(T, P, x_{i}) = H_{i}(T, P). x_{i}$$
(II-17)

Avec  $H_i$  la constante de Henry du constituant i dans le solvant s définie par l'expression suivante :

$$\lim_{x_{s} \to 1} \frac{f_{i}(T, P)}{x_{i}} = H_{i}(T, P)$$
(II-18)

La constante de Henry a la dimension d'une pression.

#### I.3.3. Activité

L'activité ai est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$a_{i}(T, P, x_{i}) = \frac{f_{i}(T, P, x_{i})}{f_{i}^{0}(T, P)}$$
(II-19)

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  dépend de l'état de référence du constituant i, de la température et de la pression du système. Cette grandeur caractérise l'écart à l'idéalité d'une solution. La fugacité f d'une solution réelle suit alors l'équation suivante :

$$f_{i}(T, P, x_{i}) = \gamma_{i}(T, P, x_{i}). f_{i}^{id}(T, P, x_{i})$$
(II-20)

L'activité ai s'écrit ensuite comme suit :

$$a_{i}(T, P, x_{i}) = \gamma_{i}(T, P, x_{i}). x_{i}$$
(II-21)

(II-23)

Le potentiel chimique  $\mu$  en solution aqueuse peut ainsi s'écrire :

$$\mu_{aq,i}(T, P, x_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + R. T. \ln(a_i(T, P, x_i))$$
(II-22)

Dans le cas des solutés, la base molalité est utilisée. L'équation (II-22) devient :

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^{m,0}(T, P) + R. T. \ln(a_i^m(T, P, m_i))$$

Avec :

$$a_i^{m}(T, P, m_i) = \gamma_i(T, P, m_i) \cdot \frac{m_i}{m_{i, ref}}$$
(II-24)

<u>*Remarque*</u> : L'activité et le coefficient d'activité étant des grandeurs adimensionnelles, une molalité de référence  $m_{i,ref}$  fixée à 1 mol.kg<sup>-1</sup> solvant est utilisée dans l'équation (II-24).

La conversion des coefficients d'activité  $\gamma_i$  entre les échelles fractions molaires et molalités est donnée en *Annexe II*.

# I.4. Equilibres

Un système est dit à l'équilibre lorsqu'il ne subit aucun changement macroscopique et que ses variables d'état ne varient pas avec le temps. Les conditions d'équilibre d'un système sont alors de trois types :

- thermique
  - La température doit être la même en tout point de chaque phase.
- mécanique

La pression doit être la même en tout point de chaque phase.

- chimique

La composition ne doit pas varier avec le temps.

Dès qu'une variable est modifiée, le système subit une transformation jusqu'à l'atteinte d'un nouvel état d'équilibre.

Le système à l'étude est composé de deux types d'équilibres :

- les équilibres chimiques : réactions de dissociation des électrolytes,
- les équilibres de phases : équilibres liquide-solide et équilibre liquide-vapeur.

#### I.4.1. Chimiques

De nombreuses réactions au sein d'un système peuvent être réversibles, c'est-à-dire que les produits formés peuvent réagir entre eux pour redonner les composés de départ. L'état stationnaire d'équilibre chimique est atteint lorsque les vitesses de transformation opposées sont égales. Toutes les espèces coexistent alors et les variables d'état de température, pression et compositions ne varient plus.

Dans notre système à l'étude, les espèces qui interviennent dans les réactions sont les cations, les anions, et les espèces neutres ou molécules. Les réactions mises en jeu sont des réactions de dissociation :

$$C_{\nu_{c}}A_{\nu_{A}} \leftrightarrow \nu_{c}C + \nu_{A}A$$

Avec :

С	Cation	(-)
А	Anion	(-)
ν	Coefficient stœchiométrique	(-)

Dans cette étude, nous utilisons les coefficients stœchiométriques algébriques. Ceux-ci sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. A l'équilibre thermodynamique, l'égalité des potentiels chimiques des réactifs et des produits est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^{n_{i}} \nu_{i} \mu_{aq,i}(T, P, m_{i}) = 0$$
(II-25)

En exprimant le potentiel chimique  $\mu$  par rapport à l'état physique de référence en base molalité à partir de *l'équation (II-23)*, la relation (*II-25*) devient :

$$\sum_{i=1}^{n_{i}} \nu_{i} \cdot \mu_{aq,i}^{m,0}(T,P) + R.T. \sum_{i=1}^{n_{i}} \nu_{i} \cdot \ln(a_{i}^{m}(T,P,m_{i})) = 0$$
(II-26)

Par convention, l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G_R^0$  s'écrit :

$$\Delta G_{R}^{0}(T,P) = \sum_{i=1}^{n_{i}} \nu_{i} . \mu_{i}^{0}(T,P)$$
(II-27)

La loi d'action de masse s'écrit alors à partir des équations (II-26) et (II-27) :

$$\Delta G_{R}^{0}(T,P) + R.T.\ln\left(\prod_{i=1}^{n_{i}} a_{i}^{\nu_{i}}\right) = 0$$

A l'équilibre chimique, l'enthalpie libre standard G de la réaction peut s'écrire à partir de la constante d'équilibre K :

$$\Delta G_{\rm R}^0(T, P) = -R. T. \ln(K(T, P))$$
(II-29)

(II-28)

Dans cette étude, nous supposons l'influence de la pression sur les grandeurs thermodynamiques négligeable. D'où :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R}^{0}(T)}{R.T}\right)$$
(II-30)

La constante d'équilibre K s'écrit en base molalité comme suit :

$$K^{m}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R}^{m,0}(T)}{R,T}\right) = \prod_{i=1}^{n_{i}} a_{i}^{m,\nu_{i}}$$
(II-31)

#### I.4.2. Physiques

Les équilibres de phases s'illustrent par l'égalité des températures T, des pressions P et des potentiels chimiques  $\mu_i$ , donc des fugacités  $f_i$ , de tous les constituants entre chaque phase.

L'équilibre liquide-solide est défini par l'égalité des potentiels chimiques à température et pression du système. Il s'écrit de la même manière que les équilibres de dissociation à partir de *l'équation (II-31)*.

Deux approches peuvent être utilisées pour écrire l'équilibre liquide-vapeur :

- l'approche symétrique  $\varphi$ - $\varphi$  pour laquelle la phase vapeur et la phase liquide sont décrites par une équation d'état,
- l'approche dissymétrique γ-φ dans laquelle la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle d'enthalpie libre d'excès pour la détermination des coefficients d'activité.

Nous avons choisi l'approche dissymétrique. L'équilibre liquide (aq) - vapeur (v) est défini à partir de l'égalité des fugacités comme suit :

$$f_{aq,i} = f_{v,i}$$
(II- 32)

Soit :

- pour le solvant :

$$x_i \cdot \gamma_i(T, P, x_i) \cdot f^0_{aq,i}(T, P) = y_i \cdot \phi_{v,i}(T, P, y_i) \cdot P$$
(II- 33)

- pour les solutés :

$$m_{i}.\gamma_{i}^{m}(T, P, m_{i}).f_{aq,i}^{0}(T, P) = y_{i}.\phi_{v,i}(T, P, y_{i}).P$$
(II- 34)

Le coefficient de fugacité  $\varphi_{v,i}$  (T, P, y<sub>i</sub>) (sans dimension) représente le rapport de la fugacité sur la pression partielle du constituant i.

Le système à l'étude est à pression atmosphérique ou à pression réduite. La vapeur produite est principalement composée d'eau. Nous décidons donc d'assimiler la phase vapeur à un gaz parfait, c'est-à-dire à un gaz idéal dans lequel les molécules ont un volume nul et n'interagissent pas. Cette hypothèse est réaliste à basse pression. Le coefficient de fugacité  $\phi_{v,i}$  est alors pris égal à 1.

# II. Modélisation en régime permanent

La modélisation en régime permanent est la première étape de l'écriture du modèle dynamique du procédé car elle donne l'initialisation des variables de compositions des phases liquide et solides. Le modèle développé permet la simulation d'une opération unitaire de séparation dans un réacteur parfaitement agité. Le système est considéré à l'équilibre thermodynamique entre plusieurs phases. A l'état initial, il est constitué de solution aqueuse et éventuellement de solides. Nous n'avons donc pas pris en compte la phase vapeur dans ce modèle en régime permanent.

La simulation du procédé s'obtient par résolution numérique d'un système de n équations à n inconnues. Le programme réalisé a été développé en langage FORTRAN 77. Il est constitué d'un ensemble d'équations qui forme un système algébrique non-linéaire dans lequel toutes les propriétés thermodynamiques sont fonctions de variables de compositions, température et pression.

La formulation d'un modèle se fait en plusieurs phases :

- l'étude du degré de liberté, c'est-à-dire l'écriture des équations et le dénombrement des variables d'entrée et de sortie,
- le choix de la stratégie de résolution et donc de la méthode numérique à appliquer qui dépend directement de la nature des équations retenues,
- le développement du programme pour la résolution du problème mathématique et donc la simulation du procédé.

Les équations, les variables et la méthode de résolution du modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent sont présentées dans cette partie.

#### **II.1. Equations**

Différentes équations sont classiquement utilisées pour la modélisation d'équilibre thermodynamique dans un réacteur parfaitement agité (*Cézac, 2005*) :

- les bilans : masse, énergie,
- les équilibres : chimiques, physiques,
- les contraintes : électroneutralité, fermeture...

Les équations constitutives du modèle développé sont : des bilans matière partiels, des équations d'équilibre chimiques et physiques et une contrainte d'électroneutralité.

#### II.1.1. Bilans matière

Les bilans matière partiels s'écrivent classiquement sur chaque espèce. Dans le cas des solutions électrolytiques, ils peuvent s'écrire sur les ions comme sur les atomes. Ce dernier choix permet de s'affranchir des avancements de réactions (*Cézac*, 1997).

Les bilans atomiques s'écrivent sur chaque atome j :

$$\sum_{i=1}^{nespèces} b_i^j.\,(m_i^e-m_i^s)=0$$

(II-35)

Avec :

i	Espèce	(-)
j	Atome	(-)
$b_i^j$	Coefficient de l'atome j dans l'espèce i	(-)
m <sub>i</sub>	Molalité de l'espèce i	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
Exposants		
e	Entrée	
S	Sortie	

#### II.1.2. Equilibres thermodynamiques

Deux types d'équilibre sont pris en compte dans le modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent :

- les équilibres chimiques : réactions de dissociation des espèces neutres,
- les équilibres physiques entre phases liquide-solide.

Les équilibres thermodynamiques s'écrivent :

$$\prod_{i=1}^{\text{nespèces}} a_i^{m\nu_{i,j}} - mK_j^m(T) = 0$$

(II-36)

Avec :

Activité de l'espèce i	(-)
Fonction décrivant	(-)
la constante d'équilibre thermodynamique	
Coefficient stœchiométrique algébrique	(-)
de l'espèce i dans l'équilibre j	
	Activité de l'espèce i Fonction décrivant la constante d'équilibre thermodynamique Coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i dans l'équilibre j

Exposant

m

En base molalité

Dans le cas des équilibres de dissociation et des équilibres de phase liquide-solide, les constantes d'équilibre sont déterminées à partir de l'enthalpie libre standard de réaction (*équation (II-31)*).

# II.1.3. Electroneutralité

L'équation d'électroneutralité peut être représentée comme un bilan des charges positives (les cations) et négatives (les anions) du système. Elle s'écrit comme suit :

$$\sum_{i=1}^{nespèces} z_i.m_i = 0$$

(II-37)

Avec :

z <sub>i</sub>	Charge de l'espèce i	(-)
m <sub>i</sub>	Molalité de l'espèce i	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)

<u>*Remarque*</u> : Les charges des espèces neutres sont nulles.

# II.2. Degré de liberté

Le degré de liberté correspond à la différence entre le nombre de variables de sortie du système et le nombre d'équations possibles. Il doit être nul pour que le système puisse être résolu.

Dans la *Figure II-1* est représenté le schéma simplifié du modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent :



Figure II-1 : Schéma simplifié du modèle de RPA en régime permanent

## II.2.1. Variables et équations

Les paramètres qui caractérisent le modèle de réacteur parfaitement agité sont appelés variables d'état. Dans notre modèle, il s'agit de la température, de la pression et de la composition des phases. Dans le *Tableau II-1* sont dénombrées les variables du système. Les compositions sont données en espèces vraies.

Variables	Désignation	Nombre
Т	Température du système	1
Р	Pression du système	1
m <sub>0</sub>	Composition de l'alimentation (molalités)	n <sub>espèces</sub>
m	Composition finale (molalités)	$n_{espèces} + n_{solides}$
	Nombre de variables	$2 + 2.n_{espèces} + n_{solides}$

Tableau II-1 : Dénombrement des variables du modèle en régime permanent

Avec :

n <sub>espèces</sub>	Nombre d'espèces vraies du système	(-)
n <sub>solides</sub>	Nombre de solides qui précipitent dans le système	(-)

La *Figure II-2* est une représentation schématique des variables du modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent.



Figure II-2 : Représentation schématique des variables du modèle de RPA

Le Tableau II-2 dénombre les équations du système.

Tableau II-2 : Dénombrement des équations du modèle en régime permanent

Equations	Désignation	Nombre
BMP atom.	Bilans matière partiels sur les atomes	n <sub>atomes</sub>
EQ	Equilibres	$n_{\text{dissociations}} + n_{\text{solides}}$
El	Electroneutralité	1
	Nombre d'équations	$n_{atomes} + n_{dissociations} + n_{solides} + 1$

Avec :

n <sub>atomes</sub>	Nombre d'atomes du système	(-)
n <sub>dissociations</sub>	Nombre d'équilibres de dissociation du système	(-)
n <sub>espèces</sub>	Nombre d'espèces du système	(-)
n <sub>solides</sub>	Nombre de solides qui précipitent dans le système	(-)
0		

Or, pour tout système Cézac (1997) a montré que :

 $n_{atomes} + n_{dissociations} = n_{espèces}$ 

(II-38)

Cette relation est bien vérifiée dans notre système comme montré ci-dessous.

Les atomes et les espèces du système sont recensées dans les Tableaux II-3 et II-4.

	Nom	Formule
1	Sodium	Na
2	Chlore	Cl
3	Soufre	S
4	Potassium	K
5	Carbone	С
6	Magnésium	Mg
7	Calcium	Ca
8	Brome	Br
9	Fluor	F
10	Hydrogène	Н
11	Oxygène	0
Total	1	1

Tableau II-3 : Dénombrement des atomes du système

11 atomes sont constitutifs du système.

	Туре	Nom	Formule
1		Eau	$H_2O$
2		Chlorure de Sodium	NaCl
3		Sulfate de Sodium	$Na_2SO_4$
4		Chlorure de Potassium	KCl
5	Fsnèces	Chlorure de Magnésium	MgCl <sub>2</sub>
6	noutros	Hydrogénocarbonate de Sodium	NaHCO <sub>3</sub>
7	neutres	Sulfate de Calcium	CaSO <sub>4</sub>
8		Chlorure de Calcium	CaCl <sub>2</sub>
9		Bromure de Potassium	KBr
10		Fluorure de Sodium	NaF
11		Dioxyde de Carbone	CO <sub>2</sub>
12		Hydroxyde	OH
13		Chlorure	Cl
14		Sulfate	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
15	Anions	Hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
16		Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
17		Bromure	Br⁻
18		Fluorure	F
19		Sodium	Na <sup>+</sup>
20		Potassium	$\mathbf{K}^+$
21	Cations	Magnésium	Mg <sup>2+</sup>
22		Hydrogène	$\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle +}$
23		Calcium	Ca <sup>2+</sup>
Total		23	

Tableau II-4 : Dénombrement des espèces du système

23 espèces sont intégrées au système.

Les réactions de dissociation mises en jeu dans ce système sont les suivantes.

1. Eau H<sub>2</sub>O

$$H_2O \leftrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

2. Chlorure de Sodium NaCl

$$NaCl_{(aq)} \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

3. Sulfate de Sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$Na_2SO_{4(aq)} \leftrightarrow 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$$

4. Chlorure de Potassium KCl

$$\mathrm{KCl}_{\mathrm{(aq)}} \leftrightarrow \mathrm{K}^{+}_{\mathrm{(aq)}} + \mathrm{Cl}^{-}_{\mathrm{(aq)}}$$

5. Chlorure de Magnésium MgCl<sub>2</sub>

$$MgCl_{2(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2Cl_{(aq)}$$

6. Hydrogénocarbonate de Sodium NaHCO<sub>3</sub>

$$NaHCO_{3(aq)} \leftrightarrow Na^{+}_{(aq)} + HCO_{3(aq)}$$

7. Hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub>

$$\text{HCO}_{3(aq)} \leftrightarrow \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{CO}_{3(aq)}^{2}$$

8. Sulfate de Calcium CaSO<sub>4</sub>

$$CaSO_{4(aq)} \leftrightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + SO_4{}^{2-}{}_{(aq)}$$

9. Chlorure de Calcium CaCl<sub>2</sub>

$$\operatorname{CaCl}_{2(aq)} \leftrightarrow \operatorname{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\operatorname{Cl}^{-}_{(aq)}$$

10. Bromure de Potassium KBr

$$\text{KBr}_{(aq)} \leftrightarrow \text{K}^+_{(aq)} + \text{Br}_{(aq)}$$

11. Fluorure de Sodium NaF

$$NaF_{(aq)} \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + F_{(aq)}$$

12. Dioxyde de Carbone CO<sub>2</sub>

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$$

Il y a donc 12 équations de dissociation.

Nous retrouvons ainsi l'égalité de l'équation (II-38) :

 $n_{atomes} + n_{dissociations} = n_{espèces}$ 

Où :

 $n_{atomes} = 11$   $n_{dissociations} = 12$  $n_{espèces} = 23$ 

#### **II.2.2.** Conclusions

Le nombre de variables est de  $2 + 2.n_{espèces} + n_{solides}$  pour  $n_{espèces} + n_{solides} + 1$  équations. Pour obtenir un degré de liberté nul, il est donc nécessaire de fixer  $1 + n_{espèces}$  variables.

La configuration choisie respecte le sens d'écoulement des fluides. Il s'agit de la configuration généralement appliquée dans laquelle les variables de sortie sont calculées à partir des variables d'entrée. De plus, la pression et la température doivent pouvoir être choisies par l'utilisateur. Ainsi, nous fixons comme paramètres d'entrée la pression, la température et la composition initiale. Il reste alors  $n_{espèces} + n_{solides}$  variables. Le degré de liberté devient égal à :

$$n_{espèces} + n_{solides} - (n_{espèces} + n_{solides} + 1) = -1$$

Il est alors nécessaire d'éliminer une équation. Nous avons choisi d'éliminer le bilan sur l'atome oxygène.

Le *Tableau II-5* recense les variables, les équations et les paramètres fixés du modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent.

Variables	Equations	Paramètres fixés
$m (n_{espèces} + n_{solides})$	BMP atom. $(n_{atomes} - 1)$	T (1)
	EQ $(n_{dissociations} + n_{solides})$	P (1)
	El (1)	$m_0 (n_{espèces})$

Tableau II-5 : Variables, équations et paramètres du modèle en régime permanent

#### **II.3.** Méthode de résolution

La procédure générale de résolution des systèmes algébriques non-linéaires comporte trois étapes : l'initialisation des variables, le calcul des résidus et le test d'arrêt. Celui-ci s'effectue lorsque les résidus ont une valeur inférieure au critère d'arrêt et que le processus itératif a donc convergé.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode de Newton-Raphson pour la résolution de notre système en régime permanent. Cette méthode numérique itérative permet la résolution d'un système d'équations de la forme f(x) = 0.

Soit la fonction F suivante :

$$F: \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} f_1(x_1, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_m(x_1, \dots, x_n) \end{pmatrix}$$

La matrice jacobienne J de la fonction F au point M comprend n colonnes et m lignes :

$$J_{F}(M) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_{1}}{\partial x_{1}} & \cdots & \frac{\partial f_{1}}{\partial x_{n}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_{m}}{\partial x_{1}} & \cdots & \frac{\partial f_{m}}{\partial x_{n}} \end{pmatrix}$$

La méthode de Newton-Raphson consiste à estimer la matrice jacobienne lorsque des perturbations numériques sont appliquées au système. Cet algorithme nécessite alors la connaissance et l'intégration du vecteur de fonctions F et de la matrice jacobienne associée qui correspond à la matrice des dérivées partielles.

Le principe de la méthode est le suivant. La tangente de la fonction est prise à la valeur x initialisée. Elle est prolongée jusqu'à l'axe des abscisses. Une nouvelle valeur de x est alors obtenue et utilisée pour la prochaine itération. Cela peut se traduire algébriquement par un développement de Taylor :

$$f(x+\delta) \approx f(x) + \delta f'(x) + \frac{\delta^2}{2} f''(x) + \dots = 0$$
(II-39)

A partir de l'équation (II-39), il est possible d'écrire l'approximation suivante :

$$f(x + \delta) \approx f(x) + \delta. f'(x) = 0$$
(II-40)

Avec :

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \mathbf{\delta} \tag{II-41}$$

Nous pouvons alors déterminer  $x_{n+1}$  qui sera l'initialisation de la prochaine itération par l'équation suivante :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$
(II-42)

L'algorithme répète ces étapes jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait.

L'intérêt de la méthode de Newton-Raphson est sa convergence quadratique. Le nombre de chiffres significatifs double alors à chaque itération. Cette méthode permet une convergence rapide en diminuant le nombre d'itérations, mais elle nécessite une initialisation adéquate des variables par estimation grossière du résultat.

# III. Modélisation en régime dynamique

Le procédé à modéliser est un procédé discontinu de cristallisation de sels. La concentration de la solution est obtenue par évaporation jusqu'à atteinte de la saturation. Plusieurs phases peuvent coexister : liquide, solides et vapeur. Le schéma simplifié du procédé est représenté en *Figure II-3*.



Figure II-3: Schéma du procédé

Avec RPA

Réacteur Parfaitement Agité

(-)

# Q Puissance de chauffe apportée (W)

Il n'y a pas d'entrée matière sur le système et la seule sortie matière est le débit vapeur ; les phases solides formées et la solution saturée restant au sein du réacteur. Le modèle s'écrit alors de façon dynamique et la résolution du système d'équations se fait à chaque pas de temps.

Les équations, les variables et la méthode de résolution du modèle de réacteur parfaitement agité en régime dynamique sont présentées dans cette partie.

# **III.1. Equations**

Différentes équations sont utilisées dans ce modèle : des bilans, des équilibres et des équations de contraintes.

#### III.1.1. Bilans

Deux types de bilans sont intégrés au modèle : les bilans matière et le bilan enthalpique.

# **Bilans matière**

Les bilans matière intégrés sont : un bilan matière total et des bilans matière partiels.

La somme de l'accumulation liquide, du débit vapeur et de la production de solides est nulle. Le bilan matière global s'écrit alors :

$$\frac{dU}{dt} + V + \sum_{i=1}^{\text{nsolides}} \frac{dn_i}{dt} = 0$$
(II-43)

Comme pour le modèle en régime permanent, nous avons choisi de réaliser les bilans matière partiels sur chaque atome j :

$$\sum_{i=1}^{\text{nespèces}} b_i^j \cdot \left( U \cdot \frac{dx_i}{dt} + x_i \cdot \frac{dU}{dt} + y_i \cdot V \right) + \sum_{i=1}^{\text{nsolides}} b_i^j \cdot \frac{dn_i}{dt} = 0$$
(II-44)

Avec :

UCharge(mol)tTemps(s)VDébit vapeur(mol.s<sup>-1</sup>)
$$n_i$$
Quantité de matière du solide formé(mol) $b_i^j$ Coefficient de l'atome j dans l'espèce i(-) $x_i$ Fraction molaire de l'espèce i dans la phase aqueuse(-) $y_i$ Fraction molaire de l'espèce i dans la phase vapeur(-)

<u>Remarque</u> : Nous utilisons les fractions molaires comme variables de compositions de la solution afin d'intégrer la charge U dans le modèle. Cependant, les molalités sont utilisées pour les équations d'équilibres thermodynamiques.

#### **Bilan enthalpique**

Dans le bilan enthalpique, la somme de la variation d'enthalpie liquide, de la variation des enthalpies solides et de la quantité de chaleur dégagée par la vapeur est égale à la quantité de chaleur apportée. L'écriture détaillée est la suivante :

$$U.\frac{dh_{aq}}{dt} + h_{aq}.\frac{dU}{dt} + \sum_{i=1}^{nsolides} \left( n_i.\frac{dh_{c_i}}{dt} + h_{c_i}.\frac{dn_i}{dt} \right) + V.h_v - Q = 0$$
(II-45)

Avec :

U	Charge	(mol)
h	Enthalpie	$(J.mol^{-1})$
t	Temps	(s)
V	Débit vapeur	$(mol.s^{-1})$
n <sub>i</sub>	Quantité de matière du solide formé	(mol)
Q	Quantité de chaleur apportée au système	(W)
Indices		
aq	En solution aqueuse	
С	Forme solide (cristaux)	

v Forme vapeur

#### III.1.2. Equilibres

Comme pour le modèle en régime permanent, deux types d'équilibre sont pris en compte dans le modèle dynamique :

- les équilibres chimiques : réactions de dissociation,
- les équilibres physiques entre phases : liquide-solide, liquide-vapeur.

Les équilibres chimiques s'écrivent :

$$\prod_{i=1}^{\text{nespèces}} a_i^{m\nu_{i,j}} - mK_j^{m,dis}(T) = 0$$

(II-46)

Avec :

$a_i$	Activité de l'espèce i	(-)
$mK_j^{dis}(T)$	Fonction décrivant la constante	(-)
	d'équilibre thermodynamique de dissociation	
V <sub>i,j</sub>	Coefficient stœchiométrique algébrique	(-)
	de l'espèce i dans l'équilibre j	

Exposant

m En base molalité

Les équilibres physiques sont des équilibres entre phases liquide et solide et entre phases liquide et vapeur.

Les équilibres liquide-solide s'écrivent :

$$\prod_{i=1}^{\text{nespèces}} a_i^{m\nu_{i,j}} - mK_j^{m,\text{ELS}}(T) = 0$$
(II-47)

Avec :

$a_i$	Activité de l'espèce i	(-)
$mK_j^{ELS}(T)$	Fonction décrivant la constante	(-)
	d'équilibre thermodynamique liquide-solide	
V <sub>i,j</sub>	Coefficient stœchiométrique algébrique	(-)
-	de l'espèce i dans l'équilibre j	
Exposant		

m En base molalité

<u>*Remarque*</u> : Nous posons l'hypothèse que les phases solides sont des corps purs. L'activité de chaque phase solide vaut alors 1.

Les équilibres liquide-vapeur s'écrivent :

$$y_i. \Phi_{v,i}(T, P, y_i). P - x_i. \gamma_i(T, P, x_i). f^0_{aq,i}(T, P) = 0$$

(II-48)

Avec :

y <sub>i</sub> , x <sub>i</sub>	Fractions molaires des espèces vapeur et liquide	(-)
$\Phi_{\rm v,i}$	Coefficient de fugacité de l'espèce vapeur i	(-)
γ <sub>i</sub>	Coefficient d'activité de l'espèce liquide i	(-)
f <sub>aq,i</sub>	Fugacité liquide de i	(Pa)
Р	Pression	(Pa)
Exposants		
m	En base molalité	

0 Etat physique de référence

Dans cette étude, nous assimilons les vapeurs/gaz à des gaz parfaits. Le coefficient de fugacité de chaque espèce vapeur ou gaz est alors pris égal à 1. D'après les *équations (II-33) et (II-34)*, en appliquant la loi de Raoult pour le solvant et en négligeant le terme de Poynting, et en utilisant la loi de Henry pour les solutés, l'équation d'équilibre liquide-vapeur s'écrit :

- pour le solvant :

$$y_i.P - a_i(T, P, x_i).P_{sat_i}(T) = 0$$

(II-49)

- pour les solutés :

$$y_i. P - a_i^{m,\infty}(T, P, m_i). H_i^m(T, P) = 0$$
 (II-50)

Avec :

yi	Fractions molaires de l'espèce vapeur/gaz i	(-)
Р	Pression	(Pa)
Psat <sub>i</sub>	Pression de vapeur saturante de l'espèce i	(Pa)
$H_i$	Constante de Henry de l'espèce i	(Pa)
$a_i$	Activité de l'espèce i	(-)
Exposant		

m En base molalité

#### III.1.3. Contraintes

Nous utilisons deux types d'équations de contrainte dans le modèle : l'électroneutralité et la sommation des fractions molaires vapeur.

Comme pour le modèle en régime permanent, une équation de contrainte intégrée dans le modèle dynamique est l'électroneutralité. Cela signifie qu'il y a autant de charges positives que négatives dans la solution aqueuse. Le principe d'électroneutralité peut se traduire par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^{nions} z_i. x_i = 0 \tag{II-51}$$

Avec :

Zi	Charge de l'espèce i	(-)
Xi	Fraction molaire de l'espèce aqueuse i	(-)

L'équation de sommation sur les fractions molaires vapeur est également intégrée au modèle :

$$1 - \sum_{i=1}^{\text{nvapeur}} y_i = 0 \tag{II-52}$$

Avec :

y<sub>i</sub> Fraction molaire de l'espèce vapeur i (-)

<u>*Remarque*</u> : La fraction molaire du dioxyde de carbone est négligeable dans les systèmes étudiés. La fraction molaire de l'eau tend donc vers 1.

#### III.1.4. Equation d'évaporation

Deux protocoles de concentration sont envisagés dans ce modèle : par évaporation sous ébullition, ou par évaporation naturelle favorisée par bullage d'air comprimé. Dans ce dernier cas, la sommation des fractions molaires vapeur n'est pas une équation du modèle. En effet, la phase vapeur au-dessus de la solution n'est pas pure ; il s'agit d'un mélange avec l'air. Il est alors nécessaire de déterminer le débit d'évaporation par une nouvelle équation. Pour cela, nous utilisons une corrélation dont les paramètres ont été optimisés à partir de plusieurs essais expérimentaux.

Nous supposons que le dégazage du soluté dioxyde de carbone est négligeable par rapport à l'eau vaporisée. Ainsi, nous ne tenons compte que du débit d'évaporation d'eau.

L'influence de différents paramètres sur le débit d'évaporation a été évaluée lors des essais expérimentaux :

- débit d'air comprimé qui entraîne un bullage dans la solution,
- température,
- concentration de la solution,
- surface d'évaporation.

Pour tenir compte de l'influence de ces paramètres dans le calcul du débit d'évaporation, nous avons établi une corrélation qui intègre le débit d'air comprimé, la surface d'évaporation et la pression partielle de l'eau à la surface de la solution c'est-à-dire à l'interface solution-vapeur. La pression partielle de l'eau est calculée à partir de l'équilibre liquide-vapeur *(équation II-49)* et dépend donc de la pression de vapeur saturante et de l'activité de l'eau. Cette grandeur permet alors de tenir compte de la température et de la composition de la solution.

La formulation du débit d'évaporation a été inspirée de la corrélation de Carrier. Cette équation est la plus utilisée pour la détermination de débit d'évaporation d'eau (*Asdrubali*, 2009). La corrélation utilisée pour le modèle est la suivante :

$$V - A.(B + C.Qair + D.S + E.y_{H_2O}) = 0$$

(II-53)

Avec

V	Débit vapeur	$(mol.s^{-1})$
Qair	Débit d'air comprimé	$(mol.s^{-1})$
S	Surface d'évaporation du réacteur	(m²)
Ун20	Fraction molaire vapeur de l'eau	(-)
	à l'interface liquide-vapeur	

A, B, C, D et E sont les constantes de la corrélation :

A = 4,486E-02	$(mol.s^{-1})$
B = -3,530E-02	(-)

C = 3,988-02	$(s.mol^{-1})$
D = 1,102E+00	$(m^{-2})$
E = 3,380E-01	(-)

<u>*Remarque*</u> : L'influence de la pression n'a pas été étudiée car nous travaillons à pression atmosphérique lorsque la concentration de la solution ne se fait pas sous ébullition.

# III.2. Degré de liberté

Le degré de liberté correspond à la différence entre le nombre de variables d'état de sortie du système et le nombre d'équations possibles du système. Il doit être nul pour que le système puisse être résolu.

Deux protocoles de concentration de la solution sont possibles : l'évaporation par ébullition et l'évaporation favorisée par bullage d'air comprimé. Nous établissons dans ce paragraphe le degré de liberté dans les deux cas.

# III.2.1. Procédé sous ébullition

Les paramètres fixés par l'utilisateur sont : la pression, la quantité de chaleur apportée, la température initiale, la charge initiale, les quantités de matière initiales des solides et la composition initiale de la phase aqueuse.

Les variables et équations du modèle pour le procédé avec ébullition sont présentées dans les *Tableaux II-6 et II-7*.

Tableau II-6 : Dénombrement des variables du modèle dynamique pour le procédé sous ébullition

Variables	Désignation	Nombre
Т	Température	1
U	Charge	1
V	Débit vapeur	1
х	Fractions molaires de la solution	n <sub>espèces</sub>
n	Quantités de matière des solides	n <sub>solides</sub>
у	Fractions molaires de la phase vapeur	n <sub>vapeurs</sub>
Nombre de variables		$3 + n_{espèces} + n_{solides} + n_{vapeurs}$

Equations	Désignation	Nombre
BMT	Bilan matière total	1
BE	Bilan enthalpique	1
El	Electroneutralité	1
SF	Sommation des fractions vapeur	1
BMP at.	Bilans matière partiels sur les atomes	n <sub>atomes</sub>
EQ <sub>dis</sub>	Equilibres de dissociation	n <sub>dissociations</sub>
EQ <sub>ELS</sub>	Equilibres Liquide-Solide	n <sub>solides</sub>
EQ <sub>ELV</sub>	Equilibres Liquide-Vapeur	n <sub>vapeurs</sub>
Nombre d'équations		$4 + n_{\text{stomes}} + n_{\text{discoriations}} + n_{\text{solides}} + n_{\text{vaneurs}}$

Tableau II-7 : Dénombrement des équations du modèle dynamique pour le procédé sousébullition

Avec  $n_{atomes} + n_{dissociations} = n_{espèces}$ . Cette égalité a été démontrée par *Cézac (1997)* et vérifiée pour notre système dans le paragraphe *II.2.1 du Chapitre II*.

Pour le procédé sous ébullition, le nombre de variables du modèle dynamique est de 3  $+ n_{espèces} + n_{solides} + n_{vapeurs}$  pour  $4 + n_{espèces} + n_{solides} + n_{vapeurs}$  équations. Le degré de liberté étant égal à -1, il est nécessaire d'éliminer une équation. Comme pour le modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent, nous éliminons le bilan sur l'atome oxygène.

Le *Tableau II-8* recense les variables, les équations et les paramètres pour le procédé sous ébullition.

Variables	Equations	Paramètres
T (1)	BMT (1)	Q (1)
V (1)	BE (1)	P (1)
U (1)	El (1)	$T_0(1)$
$\mathbf{x} \left( n_{espèces} \right)$	SF (1)	U <sub>0</sub> (1)
n (n <sub>solides</sub> )	BMP at. $(n_{atomes}-1)$	$\mathbf{x}_0 \left( n_{espèces} \right)$
$y(n_{vapeurs})$	$EQ_{dis}$ ( $n_{dissociations}$ )	$n_0 (n_{solides})$
-	$EQ_{ELS}(n_{solides})$	
	$EO_{FLV}(n_{vapeurs})$	

Tableau II-8 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour le procédé sous ébullition

<u>Remarque</u>: Dans le cas du régime transitoire de montée en température, nous faisons l'hypothèse que l'évaporation est négligeable. Ainsi, lors de cette phase du procédé, les équations associées à la phase vapeur ne sont pas prises en compte, c'est-à-dire les  $n_{vapeurs}$ équilibres liquide-vapeur et la sommation des fractions molaires vapeur. Les  $n_{vapeurs}$  fractions molaires vapeur et le débit d'évaporation ne sont donc pas des variables du système lors de cette phase.

# III.2.2. Procédé sans ébullition

Les paramètres fixés par l'utilisateur sont : la surface d'évaporation du réacteur, le débit d'air comprimé ajouté, la pression, les températures initiale et de consigne, la charge initiale, les quantités de matière initiales des solides et la composition initiale de la phase aqueuse.

Les variables et équations du modèle pour le procédé par évaporation naturelle favorisée par bullage d'air comprimé sont présentées dans les *Tableaux II-9 et II-10*.

Tableau II-9 : Dénombrement des variables du modèle dynamique pour le procédé sans ébullition

Variables	Désignation	Nombre
Q	Quantité de chaleur	1
U	Charge	1
V	Débit vapeur	1
х	Fractions molaires de la solution	n <sub>espèces</sub>
n	Quantités de matière des solides	n <sub>solides</sub>
у	Fractions molaires de la phase vapeur	n <sub>vapeurs</sub>
Nombre d	e variables	$3 + n_{espèces} + n_{solides} + n_{vapeurs}$

Tableau II-10 : Dénombrement des équations du modèle dynamique pour le procédé sans ébullition

Equations	Désignation	Nombre	
BMT	Bilan matière total	1	
BE	Bilan enthalpique	1	
El	Electroneutralité	1	
Ev	Corrélation évaporation	1	
BMP at.	Bilans matière partiels sur les atomes	n <sub>atomes</sub>	
EQ <sub>dis</sub>	Equilibres de dissociation	n <sub>dissociations</sub>	
EQ <sub>ELS</sub>	Equilibres Liquide-Solide	n <sub>solides</sub>	
EQ <sub>ELV</sub>	Equilibres Liquide-Vapeur	n <sub>vapeurs</sub>	
	Nombre d'équations $4 + n_{atomes} + n_{dissociations} + n_{solides} + n_{vapeurs}$		

Avec  $n_{\text{atomes}} + n_{\text{dissociations}} = n_{\text{espèces}}$ 

 $\begin{array}{l} Pour \ le \ procédé \ sans \ ébullition, \ le \ nombre \ de \ variables \ du \ modèle \ dynamique \ est \ de \ 3 \\ + \ n_{espèces} + \ n_{solides} + \ n_{vapeurs} \ pour \ 4 + \ n_{espèces} + \ n_{solides} + \ n_{vapeurs} \ équations. \ Le \ degré \ de \ liberté \ étant \ égal \end{array}$ 

à -1, il est nécessaire d'éliminer une équation. Comme pour le modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent, nous éliminons le bilan sur l'atome oxygène.

Le *Tableau II-11* recense les variables, les équations et les paramètres fixés par l'utilisateur, pour la phase d'évaporation du procédé sans ébullition.

Variables	Equations	Paramètres
Q (1)	BMT (1)	$T_{\text{consigne}}(1)$
V (1)	BE (1)	$Q_{air}(1)$
U (1)	El (1)	S (1)
$\mathbf{x} (n_{espèces})$	Ev (1)	P (1)
$n(n_{solides})$	BMP at. $(n_{atomes}-1)$	T <sub>0</sub> (1)
$y(n_{vapeurs})$	$EQ_{dis}$ ( $n_{dissociations}$ )	$U_0(1)$
•	$EQ_{ELS}(n_{solides})$	$\mathbf{x}_0 \left( n_{espèces} \right)$
	$EQ_{ELV}(n_{vapeurs})$	$n_0 (n_{solides})$

Tableau II-11 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour la phased'évaporation du procédé sans ébullition

Dans l'étape du régime transitoire de montée en température, jusqu'à atteinte de la consigne, la puissance de chauffe apportée est fixée par l'utilisateur. La température est alors une variable du système. Le *Tableau II-12* recense les variables, les équations et les paramètres fixés par l'utilisateur, pour la phase de montée en température du procédé sans ébullition.

Variables	Equations	Paramètres fixés
T (1)	BMT (1)	$T_{\text{consigne}}(1)$
V (1)	BE (1)	$Q_{air}(1)$
U (1)	El (1)	S (1)
$\mathbf{x}$ ( $n_{espèces}$ )	Ev (1)	Q (1)
n (n <sub>solides</sub> )	BMP at. $(n_{atomes}-1)$	P (1)
y (n <sub>vapeurs</sub> )	$EQ_{dis}$ ( $n_{dissociations}$ )	$T_0(1)$
	$EQ_{ELS}(n_{solides})$	$U_{0}(1)$
	$EQ_{ELV}(n_{vapeurs})$	$\mathbf{x}_0 \left( n_{espèces} \right)$
		$n_0 (n_{solides})$

Tableau II-12 : Variables, équations et paramètres du modèle dynamique pour la phase demontée en température du procédé sans ébullition

<u>Remarque</u> : Lors du régime transitoire de montée en température, nous faisons l'hypothèse que l'évaporation est négligeable. Ainsi, lors de cette phase du procédé, les équations associées à la phase vapeur ne sont pas prises en compte, c'est-à-dire les n<sub>vapeurs</sub> équilibres liquide-vapeur et l'équation d'évaporation. Les  $n_{vapeurs}$  fractions molaires vapeur et le débit d'évaporation ne sont donc pas des variables du système lors de cette phase.

#### III.3. Méthode de résolution

Le système algébro-différentiel en régime dynamique est résolu numériquement par la méthode de Gear. Dans notre modèle, le module DISCo est le noyau numérique du système. Il a été développé dans les travaux de *Sargousse (1999)* et *Le Lann et Sargousse (1998)*. Ce module permet la résolution du système d'équations par la méthode de Gear.

## III.3.1. Principe

La méthode de Gear est une méthode à pas liés de type prédicteur-correcteur à ordre et pas variables. Elle permet de résoudre un système algébro-différentiel qui est constitué d'équations différentielles ordinaires, dans lesquelles les variables dépendent du temps ou de l'espace, et d'équations purement algébriques, dans lesquelles les variables sont indépendantes du temps et de l'espace. Dans le modèle développé, les phases sont supposées homogènes mais le régime est discontinu. Le système dépend donc du temps mais pas de l'espace.

La formulation canonique d'un système algébro-différentiel s'écrit de façon générale comme suit :

$$A(y, x) \cdot \frac{dy}{dx} = f(y, x)$$
(II-54)

Où x est la variable d'intégration, y est le vecteur des variables d'état du système et est donc une fonction de x et A est une matrice dont les coefficients sont des fonctions de y et x.

Les conditions initiales suivantes sont posées :

 $y (x^{0}) = y^{0}$  $\frac{dy}{dx}(x^{0}) = y'^{0}$ 

Les grandes étapes de la méthode de Gear pour les systèmes algébro-différentiels à un pas i+1 sont la prédiction du système et sa correction.

Prédiction

$$y_{i+1}^{\text{pred}} = \delta x. \, \beta_0^{\text{pred}}. \frac{dy}{dx_i} + \Omega_q(y_{i-1}, y_{i-2}, \dots, y_{i-q})$$
(II-55)

Correction

- approximation polynomiale implicite
$$y_{i+1} = \delta x. \beta. \frac{dy}{dx_{i+1}} + \Psi(y_i, ..., y_{i-q+1})$$
(II- 56)

- calcul du résidu

$$R(y,x) = \delta x. \beta. f(y,x) - A(y,x). (y - \Psi) = 0$$
(II-57)

- résolution du correcteur

$$y^0 = y^{\text{pred}}$$
(II-58)

$$M^{k} = \delta x. \beta. \frac{\partial f^{k}}{\partial y} - \frac{\partial A^{k}}{\partial y}. (y^{k} - \Psi^{k}) - A^{k}$$
(II-59)

$$M^k \cdot \delta x = -R^k$$

(II-60)

$$y^{k+1} = y^k + \delta y^k$$
(II-61)

Où  $\delta x$  est le pas,  $\beta$ ,  $\Omega$ ,  $\Psi$  sont des coefficients, R est le résidu et M est l'opérateur dynamique. Les exposants pred et 0 représentent respectivement la prédiction et l'état initial.

#### III.3.2. Gestion des évènements

Un intérêt important de cette méthode est la possibilité de gérer des évènements. Ainsi, l'apparition ou la disparition des différents sels ainsi que l'atteinte de la température de consigne ou de la température d'ébullition sont des évènements gérés automatiquement par l'intégrateur. Pour cela, des équations de détection d'évènements ont été ajoutées au système. Lorsque l'égalité de l'équation est atteinte, l'évènement est réalisé.

Les équations permettant la détection de l'apparition des solides sont les équilibres liquide-solide (*équation II-47*).

Dans le cas du procédé sous évaporation sans ébullition, l'équation relative à l'atteinte de la température de consigne est la suivante :

$$\Gamma - T_{\text{consigne}} = 0 \tag{II-62}$$

Dans le cas du procédé avec ébullition, la température d'ébullition est détectée à partir de la sommation des pressions partielles. L'égalité est atteinte lorsque la température est égale à la température d'ébullition du système :

$$P - \sum_{i=1}^{nvapeurs} a_i(T, P, x_i). f^0_{aq,i}(T, P) = 0$$

(II-63)

Avec :

Т	Température	(K)
Р	Pression	(Pa)
a <sub>i</sub>	Activité du constituant i	(-)
$f^{0}_{aq,i}$	Fugacité liquide i	(Pa)

Exposant

0 Etat physique de référence à  $P_0$ 

# **IV. Modèles thermodynamiques**

La résolution du système présenté nécessite la détermination de données thermodynamiques. Pour les équations d'équilibres chimique et liquide-solide, les constantes d'équilibre thermodynamiques et les coefficients d'activité doivent être calculés. De plus, pour les équations d'équilibre liquide-vapeur, il est nécessaire de déterminer, en plus des coefficients d'activité, la pression de vapeur saturante du solvant et les constantes de Henry des solutés. Enfin, pour la résolution du bilan enthalpique, les enthalpies liquide, solides et vapeur sont à calculer.

Les modèles thermodynamiques de cette étude doivent être applicables aux solutions électrolytiques.

Nous détaillons dans cette partie les modèles thermodynamiques utilisés.

# IV.1. Coefficients d'activité des solutions électrolytiques

Pour modéliser le procédé de cristallisation, il est nécessaire de caractériser la nonidéalité de la solution dans le réacteur et donc de faire appel à la thermodynamique des systèmes réels. Le modèle de calcul de coefficients d'activité occupe un rôle central dans la modélisation du procédé. Ainsi, la pertinence des résultats obtenus dépend directement du choix du modèle de calcul de coefficients d'activité.

#### IV.1.1. Généralités

Les coefficients d'activité sont déterminés à partir de la dérivée de l'enthalpie libre d'excès. Il s'agit alors de fonctions dépendant de la composition, de la température et de la pression.

Pour caractériser la non-idéalité des solutions électrolytiques, différents modèles de calcul de coefficients d'activité ont été développés en tenant compte des deux types d'interactions qui interviennent dans ces solutions : les interactions de type Short Range SR

qui englobent les interactions physiques et chimiques dues à la proximité des molécules, et les interactions de type Long Range LR qui correspondent aux interactions électrostatiques liées à la présence de charges électriques.

Ces modèles peuvent être classés en deux grands types :

- les modèles qui utilisent la loi limite de Debye-Hückel pour tenir compte des interactions électrostatiques : *Millero et Pierrot (1998), Pitzer (1991), Harvie et Weare (1980), Wood (1975)...* 

Cette loi repose sur le principe que les ions contenus dans une solution diluée sont des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb.

- les modèles de composition locale qui sont des modèles physiques classiques auxquels est ajouté un terme de Debye-Hückel pour tenir compte des interactions électrostatiques.

Les modèles de composition locale peuvent être répartis en deux catégories :

- les modèles pour lesquels les paramètres ajustables sont déterminés par régression de données expérimentales de mélanges binaires : NRTL, Wilson, UNIQUAC,
- les modèles basés sur le concept de contribution de groupes qui considèrent une solution électrolytique, non plus comme un mélange de molécules, mais comme un ensemble de groupements obtenus par une décomposition structurale des molécules ; par exemple le modèle ULPDHS.

La recherche bibliographique montre que de nombreux travaux sur les modèles de calcul de coefficients d'activité pour solutions électrolytiques multiconstituants ont déjà été réalisés. Des résultats satisfaisants ont été obtenus par plusieurs auteurs. Ainsi, *Tavares et al. (1999)* et *Nicolaisen et al. (1993)* ont publié leurs résultats obtenus avec le modèle UNIQUAC électrolytes. Le modèle ULPDHS basé sur le concept de contribution de groupes a été construit et utilisé par *Achard (1992)* en intégrant un terme de solvatation des ions et un terme de Debye-Huckel au modèle UNIFAC. *Zemaitis et al. (1986)* ont détaillé et exploité le modèle NRTL électrolytes ou modèle de Chen (*Chen et al., 1982*) pour des solutions salées.

De nombreux autres modèles qui ne seront pas tous cités ici ont été développés pour calculer les coefficients d'activité dans des solutions électrolytiques (*Ben Gaïda et al., 2010 ; Liddell, 2005*). Nous pouvons citer entre autres :

- le modèle de Bromley (1972) composé d'un terme de Debye-Hückel et d'un terme qui tient compte des interactions spécifiques de type ion-ion.
- les modèles de solvatation des ions comme le modèle d'hydratation chimique de Robinson et Stokes (1973) dans lequel interviennent des contributions basées sur la formation d'une couche d'hydratation autour des cations ; l'hydratation des anions étant négligée. Un terme de Debye-Hückel apparait dans ce modèle.
- les modèles d'approximation sphériques Mean Spherical Approximation MSA, développés en 1977. Dans ces modèles, les ions sont considérés comme des sphères chargées dans un milieu continu caractérisé exclusivement par sa permittivité électrique.

Deux termes apparaissent : l'un provenant de la théorie de Debye-Hückel, et l'autre dépendant des différences de taille pour exprimer la répartition possible des espèces.

- le modèle de Beutier-Renon (1978) basé sur le travail de Pitzer et composé de trois termes : un terme de Pitzer, un terme de Debye et Mac Aulay pour les interactions ionmolécule et un terme qui traduit les interactions entre espèces neutres, c'est-à-dire les interactions molécule-molécule.
- les modèles d'équation d'état, comme le modèle de Fürst et Renon (1993) constitué d'une partie non-électrolytique et d'une partie relative aux ions composée : d'un terme MSA pour les interactions longue distance et d'un terme traduisant les interactions de courte distance.

Nous avons choisi d'étudier plusieurs modèles de calcul de coefficients d'activité applicables à notre système. Ainsi, dans le modèle général, l'utilisateur a la possibilité de choisir le modèle de calcul de coefficients d'activité utilisé. Une confrontation des résultats de simulation avec des résultats bibliographiques ont permis ensuite de sélectionner le modèle thermodynamique le plus approprié pour notre étude (*cf. Chapitre IV du manuscrit*).

L'étude bibliographique montre que le modèle de calcul de coefficients d'activité de Pitzer est le modèle le plus utilisé en géochimie pour la caractérisation des eaux salées de type eau de mer ou eaux minérales naturelles ou artificielles (*Marion, 2001 ; Millero et Pierrot, 1998 ; Moller, 1988 ; Pabalan et Pitzer, 1987*). Nous l'avons donc retenu. Nous avons également sélectionné les modèles UNIQUAC électrolytes et NRTL électrolytes car l'étude bibliographique montre que ces modèles basés sur la thermodynamique statistique et utilisés dans le domaine du génie chimique peuvent donner des résultats satisfaisants sur les solutions électrolytiques. Cependant, ces trois modèles de calcul nécessitent de nombreux paramètres ajustables définis expérimentalement. Nous avons également choisi d'intégrer le modèle ULPDHS à l'étude, modèle basé sur le concept de contributions de groupes, afin de compléter les choix précédents des modèles de Pitzer, NRTL électrolytes et UNIQUAC électrolytes.

Ces quatre modèles permettent de déterminer les coefficients d'activité des espèces vraies d'un système.

# IV.1.2. Théorie de Debye-Hückel

Dans les modèles de calcul de coefficients d'activité applicables aux solutions électrolytiques, la prise en compte des interactions de longue distance repose sur la théorie de Debye-Hückel (*Zemaitis et al., 1986*). En 1923, Debye et Hückel proposent de tenir compte des phénomènes électrostatiques en considérant les interactions de courte portée négligeables par rapport aux interactions de longue portée. Pour représenter les solutions électrolytiques concentrées, la théorie de Debye-Hückel peut être combinée avec un terme qui prend en compte les interactions de courte portée. C'est le cas de la plupart des modèles de calcul de coefficients d'activité pour solutions électrolytiques.

La théorie de Debye et Hückel est basée sur l'hypothèse suivante : les ions contenus dans une solution diluée sont des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb. Cette loi permet d'exprimer l'énergie potentielle électrostatique, c'est-à-dire la force électrique, qui s'exerce entre deux particules chargées immobiles. Si l'on considère alors deux charges i et j séparées par une distance r, l'énergie potentielle électrostatique  $\psi$  s'écrit :

$$\psi = \frac{\varepsilon_0 \cdot z_i \cdot z_j \cdot e^2}{\varepsilon \cdot r_{ij}} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{D \cdot r_{ij}} \quad \text{pour } r_{ij} \ge d_p$$
(II-64)

$$\psi = \infty \quad \text{pour } r_{ij} < d_p$$
(II-65)

Avec :

Ψ	Energie potentielle électrostatique	(J)
z <sub>i</sub> et z <sub>j</sub>	Charges des particules i et j	(-)
e	Charge élémentaire	(C)
	$e = 1,6021E^{-19}C$	
r <sub>ij</sub>	Distance entre les particules i et j	(m)
d <sub>p</sub>	Diamètre de la particule	(m)
3	Permittivité du solvant	$(C^2.J^{-1}.m^{-1})$
ε <sub>0</sub>	Permittivité du vide	$(C^2.J^{-1}.m^{-1})$
	$\varepsilon_0 = 8,85419E^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$	
D	Constante diélectrique du solvant	(-)
	$D = \frac{\varepsilon}{\varepsilon}$	
	$D = \frac{1}{\epsilon_0}$	
		/ <b>II</b>

(II- 66)

<u>*Remarque*</u> : La permittivité représente le pouvoir qu'a un milieu pour affaiblir les forces électrostatiques.

La présence de charges électriques dans le milieu entraîne des modifications dans l'orientation des molécules. Ainsi, les ions de signes opposés à i sont attirés par i alors que les ions de même signe sont repoussés.

A grande distance, le potentiel électrostatique de l'ion central i est affaibli par la présence et la répartition spatiale des ions. Ce phénomène est appelé écrantage de Debye-Hückel. Debye et Hückel font alors l'hypothèse que l'ensemble des charges peut être remplacé par une distribution sphérique et symétrique des ions occupant tout l'espace extérieur à l'ion i. Ils ajoutent alors un paramètre  $\ell_D$  appelé « longueur de Debye » ou « longueur d'écran » qui correspond à la distance au delà de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu. Cette distance apparait dans l'expression du potentiel de Coulomb. Ainsi,  $\frac{1}{r}$  est remplacé par  $\frac{1}{r} e^{-r.\ell_D}$ . La longueur de Debye s'écrit comme suit :

$$\ell_{\rm D} = \sqrt{\frac{\epsilon.\,k.\,T}{2.\,e^2.\,N_{\rm A}.\,I.\,\rho_{\rm s}}}$$

(II-67)

Avec :

$\ell_{ m D}$	Longueur d'écran	(m)
k	Constante de Boltzmann	$(J.K^{-1})$
	$k = \frac{R}{N_A} = 1,38065E^{-23}J.K^{-1}$	
Т	Température	(K)
N <sub>A</sub>	Nombre d'Avogadro	$(mol^{-1})$
	$N_A = 6,02214E^{23}mol^{-1}$	
I	Force ionique	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
$\rho_s$	Masse volumique du solvant eau	$(kg.m^{-3})$
R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
	$R = 8,314472 \text{ J. mol}^{-1}$ . $K^{-1}$	

La loi de Debye-Hückel étendue permet de calculer les coefficients d'activité. Elle s'écrit à partir des équations précédentes comme suit :

$$\log \gamma_{i} = -A(T) \cdot z_{i}^{2} \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T) \cdot a \cdot \sqrt{I}}$$
 (II-68)

Avec:

$$A(T) = \frac{1}{2,303} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon. k. T}}\right)^3 \cdot \sqrt{2. \pi. \rho_s. N_A}$$
(II-69)

$$B(T) = \frac{e}{\sqrt{\epsilon. k. T}} \cdot \sqrt{8. \pi. N_A. \rho_s}$$
(II-70)

A(T) s'exprime en kg<sup>0,5</sup>.mol<sup>-0,5</sup> et B(T) en kg<sup>0,5</sup>.mol<sup>-0,5</sup>.m<sup>-1</sup>. Le paramètre géométrique a, appelé rayon de sphère rigide, permet de tenir compte de la taille de l'ion et donc de la distance minimale d'approche entre deux ions. Le paramètre a n'est pas une quantité mesurable. Ses valeurs ont été choisies proches du rayon de l'ion hydraté, c'est-à-dire du rayon de l'ion entouré d'une couche d'hydratation par l'eau. Sa valeur est alors comprise entre 3,5 et 6,2 Å (*Guggenheim et al., 1986 ; Klotz, 1964 ; Pan, 1981 ; Kielland, 1937*).

La force ionique I est un facteur déterminant de l'activité des ions en solution aqueuse. Elle est représentative de la quantité d'espèces ioniques de la solution et de leurs charges. Elle est calculée comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{n} m_{i} \cdot z_{i}^{2}$$
(II-71)

Avec :

I Force ionique

(mol.kg<sup>-1</sup> solvant)

n	Nombre d'espèces chargées dans la solution	(-)
m <sub>i</sub>	Molalité	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
Zi	Charge	(-)

La variation de la permittivité  $\varepsilon$  de l'eau en fonction de la température suit l'équation suivante (*Zemaitis et al., 1986*) :

$$\varepsilon = 305,7 \times \exp\left(-e^{-12,741+0,01875.T} - \frac{T}{219}\right)$$
 (II-72)

Avec T en K et  $\varepsilon$  en C<sup>2</sup>.J<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.

La loi de Debye-Hückel étendue permet d'obtenir des résultats satisfaisants pour des solutions diluées de force ionique inférieure à 0,1 mol.kg<sup>-1</sup>solvant. Des variantes et des simplifications de l'équation (II-68) peuvent être faites suivant les milieux étudiés et les hypothèses posées (Zemaitis et al., 1986).

#### IV.1.3. Modèle de Pitzer

En 1973, Pitzer complète l'équation de Debye-Hückel en ajoutant un terme d'expansion de Viriel du second ordre. Ce modèle est très utilisé pour décrire les solutions électrolytiques et en particulier les eaux naturelles salées. La fiabilité du modèle pour des concentrations élevées dépend principalement de la pertinence des paramètres ajustables.

Dans les équations suivantes, les indices a, a' et A se rapportent aux anions, les indices c, c' et C sont relatifs aux cations et les indices n et N correspondent aux espèces neutres. Les équations suivantes permettent de calculer les coefficients d'activité en base molalité d'un cation C, d'un anion A, et d'une espèce neutre N dans une solution multiconstituants.

$$ln\gamma_{C}^{\infty,m} = z_{C}^{2}.F + \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{a}.[2.B_{Ca} + Z.C_{Ca}] + \sum_{c=1}^{n_{c}} m_{c}.\left[2.\Phi_{Cc} + \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{a}.\Psi_{Cca}\right] + \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} m_{a}.m_{a'}.\Psi_{Caa'} + |Z_{C}|.\sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{c}.m_{a}.C_{ca}$$

$$\ln \gamma_{A}^{\infty,m} = z_{A}^{2} \cdot F + \sum_{c=1}^{n_{c}} m_{c} \cdot [2 \cdot B_{cA} + Z \cdot C_{cA}] + \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{a} \cdot \left[ 2 \cdot \Phi_{Aa} + \sum_{c=1}^{n_{c}} m_{c} \cdot \Psi_{cAa} \right]$$
$$+ \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} m_{c} \cdot m_{c'} \cdot \Psi_{cc'A} + |Z_{A}| \cdot \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{c} \cdot m_{a} \cdot C_{ca}$$
(II-74)

$$\ln \gamma_{N}^{\infty,m} = \sum_{c=1}^{n_{c}} 2. m_{c}. \lambda_{n,c} + \sum_{a=1}^{n_{a}} 2. m_{a}. \lambda_{n,a} + \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{c}. m_{a}. \zeta_{n,c,a}$$
(II-75)

Avec :

γi	Coefficient d'activité de l'espèce i	(-)
m <sub>i</sub>	Molalité de l'espèce i	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
Zi	Charge de l'espèce i	(-)
$\lambda_{ni}$	Paramètre d'interaction espèce neutre-ion	(-)
ζ <sub>nij</sub>	Paramètre d'interaction	(-)
	espèce neutre-anion-cation	
$\Psi_{ijk}$	Paramètres d'interaction	(-)
-	anion-anion-cation et cation-cation-anion	
nts		
$\infty$	Etat de référence dilution infinie	

Exposants

00	Etat de reference	dilution infinie
m	En base molalité	

F, Z,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $\Phi_{ij}$  sont des fonctions des molalités, des charges, de la force ionique et/ou des paramètres d'interaction. Les équations associées à ces termes sont les suivantes :

$$Z = \sum_{i=1}^{n} m_i . |z_i|$$
(II-76)

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^{\Phi}}{2.\sqrt{|z_c. z_a|}}$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^{E}\theta_{ij}(I)$$
(II-78)

$$F = f^{\gamma} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot B'_{ca} + \sum_{c=1}^{n_c-1} \sum_{c'=2}^{n_c} m_c \cdot m_{c'} \cdot \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{n_a-1} \sum_{a'=2}^{n_a} m_a \cdot m_{a'} \cdot \Phi'_{cc'}$$
(II-79)

Avec

$$\begin{array}{ccc} C_{ij}^{\ \Phi} & \mbox{Paramètre d'interaction cation-anion} & (-) \\ \theta_{ij} & \mbox{Paramètre d'interaction cation-cation et anion-anion} & (-) \\ {}^{E}\theta_{ij} & \mbox{Paramètre d'interaction cation-cation et anion-anion} & (-) \\ \Phi_{ij}^{'} \mbox{est calculé à partir du paramètre } {}^{E}\theta_{ij}^{'} \mbox{:} \end{array}$$

$$\Phi_{ij}' = {}^{E}\theta_{ij}'(I)$$

(II-80)

(II-77)

 $f^{\gamma}$  est calculé par l'expression suivante :

$$f^{\gamma} = -A_{\Phi} \cdot \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right]$$
 (II-81)

Où b est un paramètre universel (*Zemaitis et al., 1986*) :  $b = 1,2 \text{ kg}^{0,5} \text{.mol}^{-0,5}$ . Et où A<sup> $\Phi$ </sup> est la constante usuelle de Debye-Hückel qui s'écrit à partir de la constante de Debye-Hückel A (T) (équation II-69):

$$A_{\Phi} = \frac{2,303.\,A(T)}{3} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon.\,k.\,T}}\right)^3 \cdot \sqrt{2.\,\pi.\,\rho_s.\,N_A}$$
(II-82)

Avec :

e	Charge élémentaire	(C)
	$e = 1,6021E^{-19}C$	
3	Permittivité du solvant	$(C^2.J^{-1}.m^{-1})$
k	Constante de Boltzmann	$(J.K^{-1})$
	$k = \frac{R}{N_A} = 1,38065E^{-23}J.K^{-1}$	
Т	Température	(K)
$\rho_s$	Masse volumique du solvant	$(kg.m^{-3})$
N <sub>A</sub>	Nombre d'Avogadro	$(mol^{-1})$
	$N_A = 6,02214 \times 10^{23} mol^{-1}$	

A partir des données de *Pitzer et Silvester (1976)*, *Chen et al. (1982)* proposent la corrélation suivante pour le calcul de la constante de Debye-Huckel  $A_{\Phi}$ :

$$\begin{split} A_{\Phi} &= -61,44534. \exp\left(\frac{T-273,15}{273,15}\right) + 2,864468. \left(\exp\left(\frac{T-273,15}{273,15}\right)\right)^2 \\ &+ 183,5379. \ln\left(\frac{T}{273,15}\right) - 0,6820223. \left(T-273,15\right) \\ &+ 0,0007875695(T^2-273,15^2) + 58,95788. \left(\frac{273,15}{T}\right) \end{split}$$
(II-83)

Les expressions des termes  $B_{ij}$  et  $B'_{ij}$  ont été établies par Pitzer pour les différents types d'électrolytes par comparaison de ses résultats avec des données expérimentales de coefficients d'activité et de coefficients osmotiques. Il obtient alors les équations suivantes *(Zemaitis et al., 1986)*.

$$B_{ca} = \beta_{0_{ca}} + \frac{2.\beta_{1_{ca}}}{\alpha_1^2.I} \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 \cdot \sqrt{I} \right) \cdot \exp(-\alpha_1 \cdot \sqrt{I}) \right]$$
(II-84)

$$B_{ca}' = -\frac{2}{\alpha_1^2 \cdot I^2} \cdot \left[ \beta_{1_{ij}} \cdot \left( 1 - \left( 1 + \alpha_1 \cdot \sqrt{I} + \frac{\alpha_1^2 \cdot I}{2} \right) \cdot \exp(-\alpha_1 \cdot \sqrt{I}) \right) \right]$$
(II-85)

- pour les électrolytes 2-2 :

$$B_{ca} = \beta_{0_{ca}} + \frac{2.\beta_{1_{ca}}}{\alpha_{2}^{2}.I} \cdot \left[1 - (1 + \alpha_{2}.\sqrt{I})\exp(-\alpha_{2}.\sqrt{I})\right] \\ + \frac{2.\beta_{2_{ca}}}{\alpha_{3}^{2}.I} \cdot \left[1 - (1 + \alpha_{3}.\sqrt{I})\exp(-\alpha_{3}.\sqrt{I})\right]$$
(II-86)

$$B_{ca}' = -\frac{2 \cdot \beta_{1_{ij}}}{\alpha_2^2 \cdot I^2} \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 \cdot \sqrt{I} + \frac{\alpha_2^2 \cdot I}{2} \right) \cdot \exp(-\alpha_2 \cdot \sqrt{I}) \right] \\ - \frac{2 \cdot \beta_{2_{ij}}}{\alpha_3^2 \cdot I^2} \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_3 \cdot \sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2 \cdot I}{2} \right) \cdot \exp(-\alpha_3 \cdot \sqrt{I}) \right]$$
(II-87)

Avec les paramètres universels  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  suivants (*Zemaitis et al.*, 1986) :

 $\begin{aligned} \alpha_1 &= 2 \\ \alpha_2 &= 1,4 \\ \alpha_3 &= 12 \end{aligned}$ 

Propriétés des coefficients du Viriel :

 $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ 

 $\beta_{ij} = \beta_{ji} = 0$  si i et j sont des ions de même signe (hypothèse provenant des forces de répulsion de Coulomb : deux ions se repoussent s'ils sont de même signe).

Le coefficient osmotique de la solution s'écrit :

$$\Phi - 1 = \frac{2}{\sum_{i=1}^{n} m_{i}} \cdot \left[ f^{\Phi} \cdot I + \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{c} \cdot m_{a} \cdot (B_{ca}^{\Phi} + Z \cdot C_{ca}) + \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} m_{c} \cdot m_{c'} \cdot (\Phi_{cc'}^{\Phi} + \sum_{a=1}^{n_{a}} m_{a} \cdot \Psi_{cc'a}) + \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} m_{a} \cdot m_{a'} \cdot (\Phi_{aa'}^{\Phi} + \sum_{c=1}^{n_{c}} m_{c} \cdot \Psi_{caa'}) + \sum_{c=1}^{n_{c}} m_{c} \cdot \Psi_{caa'}) \right]$$
(II-88)

L'activité de l'eau est calculée à partir du coefficient osmotique par :

$$\ln (a_{H20}) = \frac{-1}{\Phi . M_{H20} . \sum_{i=1}^{n} v_i . m_i}$$

Avec :

a <sub>H2O</sub>	Activité de l'eau	(-)
Φ	Coefficient osmotique	(-)
M <sub>H2O</sub>	Masse molaire de l'eau	$(kg.mol^{-1})$
$\nu_i$	Coefficient stœchiométrique du constituant i	(-)
m <sub>i</sub>	Molalité du soluté i	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)

Tous les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer sont symétriques : paramètre i-j = paramètre j-i. Ils sont spécifiques à chaque sel et dépendent de la température. Les paramètres ajustables sont obtenus par identification à partir de données expérimentales de coefficients osmotiques et de coefficients d'activité sur des mélanges de deux ou plusieurs électrolytes ayant des ions communs.

Pour la représentation des solutions électrolytiques multiconstituants, Pitzer introduit dans son modèle les paramètres ajustables  $\Psi_{ijk}$  et  $\theta_{ij}$ .  $\Psi_{ijk}$  traduit les interactions entre un ion i et deux ions j et k de signe opposé.  $\theta_{ij}$  tient compte des interactions entre anions ou entre cations.

Les paramètres  ${}^{E}\theta_{ij}$  et  ${}^{E}\theta'_{ij}$  représentent les effets de mélange dissymétrique. Ils sont nuls lorsque les ions sont de même charge (*Zemaitis et al., 1986*) et peuvent être négligés pour les électrolytes de type 1-2 et 2-1 (*Pitzer, 1991*). Dans le modèle développé, ils n'interviennent donc pas.

Afin de définir le jeu de paramètres le plus fiable possible pour notre modèle, différents paramètres ont été testés sur des binaires sel- $H_2O$  pour les paramètres binaires, et sur des ternaires sel1-sel2- $H_2O$  pour les autres paramètres. Nous avons ainsi étudié l'évolution :

- des coefficients d'activité en fonction de la molalité des espèces apparentes suivantes, dans l'eau : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KCl, KOH, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, HCl,
- des solubilités en fonction de la température des sels suivants à l'état hydraté ou non : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBr, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KBr, KHCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgBr,
- de la solubilité du sel1 en fonction de la concentration en sel2 pour les systèmes suivants :

 $\label{eq:2.1} NaCl-Na_2SO_4-H_2O, NaCl-NaHCO_3-H_2O, NaCl-Na_2CO_3-H_2O, NaCl-KCl-H_2O, NaCl-CaCl_2-H_2O, Na_2SO_4-NaHCO_3-H_2O, Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O, Na_2SO_4-CaSO_4-H_2O, NaHCO_3-KHCO_3-H_2O, Na_2CO_3-K_2CO_3-H_2O, KCl-CaCl_2-H_2O, KCl-MgCl_2-H_2O, KCl-H_2O, K_2SO_4-MgSO_4-H_2O, K_2SO_4-H_2O, K_2SO_4-H_2O, KHCO_3-K_2CO_3-H_2O, CaCl_2-CaSO_4-H_2O, CaCl_2-HCl-H_2O, CaSO_4-Eau de mer, MgCl_2-MgSO_4-H_2O, MgCl_2-CaCl_2-H_2O, MgCl_2-HCl-H_2O, MgSO_4-CaSO_4-H_2O. \\$ 

Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux provenant d'études expérimentales afin de choisir le jeu de paramètres le plus adapté pour le modèle développé. Les références bibliographiques utilisées sont citées ci-dessous :

- pour les coefficients d'activité : Mullin (2001) et Zemaitis et al. (1986),
- pour les solubilités : Marshall et Slusher (1966) et Linke (1958).

Les paramètres introduits dans notre modèle proviennent de différents auteurs : Marion (2001), Marion et Farren (1999), Millero et Pierrot (1998), Pierrot et al. (1997), Criss et Millero (1996), He et Morse (1993), Spencer et al. (1990), Greenberg et Moller (1989), Moller (1988), Holmes et al. (1987), Pabalan et Pitzer (1987), Harvie et al. (1984), Pitzer et al. (1984), De Lima et Pitzer (1983), Holmes et Mesmer (1983), Peiper et Pitzer (1982), Roy et al. (1982), Thurmond et Millero(1982), Pitzer et Silvester (1978) et Pitzer et Mayorga (1973).

Le calcul de tous les paramètres de Pitzer intégrés au modèle est donné en *Annexe III* :  $\beta_{0ij}, \beta_{1ij}, \beta_{2ij}, C^{\Phi}_{ij}, \Psi_{ijk}, \theta_{ij}, \lambda_{ij}$  et  $\zeta_{ijk}$ .

# <u>Remarque</u> : Pour le système binaire $H_2O$ -NaCl, les paramètres théoriques du modèle de Pitzer sont :

- les paramètres d'interaction cation-anion :  $\beta_{0Na+Cl-}$ ,  $\beta_{1Na+Cl-}$ ,  $C^{\Phi}_{Na+Cl-}$ ,  $\beta_{0H+OH-}$ ,  $\beta_{1H+OH}$ ,  $C^{\Phi}_{H+OH}$ ,  $\beta_{0Na+OH-}$ ,  $\beta_{1Na+OH-}$ ,  $C^{\Phi}_{Na+OH-}$ ,  $\beta_{0H+Cl-}$ ,  $\beta_{1H+Cl}$ ,  $C^{\Phi}_{H+Cl-}$ ,
- les paramètres d'interaction anion-anion et cation-cation :  $\theta_{Cl-OH-}$ ,  $\theta_{Na+H+}$
- les paramètres d'interaction ternaires cation-cation-anion et anion-anion-cation :  $\Psi_{Na+H+Cl}$ ,  $\Psi_{Na+H+OH}$ ,  $\Psi_{Cl-OH-Na+-}$ ,  $\Psi_{Cl-OH-H+}$

A température fixée, il y a donc 18 paramètres à identifier.

# IV.1.4. Modèles de composition locale

Wilson (*Wilson, 1964*) est à l'origine du concept de « composition locale » (*Haghtalab et Peyvandi, 2009*). Le principe de ce modèle repose sur la prise en considération de la taille et de la répartition locale des molécules, ainsi que des forces intermoléculaires. Ce modèle permet de prendre en compte l'existence de compositions locales, différentes de la concentration totale du mélange.

Dans les modèles de composition locale, deux hypothèses principales sont posées (Zemaitis et al., 1986) :

- deux ions de même signe se repoussent.
  - La composition locale de cations (anions) est donc nulle autour d'un cation (anion).
- la solution est soumise à une électroneutralité locale.

La distribution des anions et des cations autour d'une molécule centrale de solvant est telle que la charge ionique locale est nulle.

Le modèle de Wilson a alors recours à la thermodynamique statistique pour exprimer la probabilité de trouver un type de molécule donné autour d'un autre (*Ben Gaida*, 2007).

Les modèles de composition locale pour solutions électrolytiques combinent un terme de Debye-Hückel pour prendre en compte les interactions électrostatiques avec un terme classique pour les interactions de courte portée. Les interactions de longue portée sont prises en compte en appliquant la théorie de Debye-Hückel :

$$\ln \gamma_{i}^{\text{PDH},\infty,m} = -\sqrt{\frac{1}{M_{S}}} \cdot A_{\Phi} \cdot \left[\frac{2 \cdot z_{i}^{2}}{\ell} \cdot \ln\left(1 + \ell \cdot \sqrt{I}\right) + \frac{z_{i}^{2} \cdot \sqrt{I} - 2 \cdot I^{3/2}}{1 + \ell \cdot \sqrt{I}}\right]$$
(II-90)

Avec :

Ms	Masse molaire du solvant	(kg.mol <sup>-1</sup> )
$A_{\Phi}$	Constante usuelle de Debye-Hückel	$(kg^{0,5}.mol^{-0,5})$
	calculée à partir de l'équation (II-83)	
z <sub>i</sub>	Charge de l'espèce i	(-)
ł	Paramètre d'approche minimale	(-)
	$\ell$ est fixé à 14,9 par Pitzer pour tous les co	onstituants.
Ι	Force ionique	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
	calculée à partir de l'équation (II-71)	
ants		

Exposants

œ	Etat de référence dilution infinie
m	En base molalité

L'utilisation des modèles de composition locale nécessite la connaissance de paramètres binaires ajustables déterminés par régression de données obtenues expérimentalement. La précision des résultats du modèle réside en grande partie dans la fiabilité des données expérimentales.

# Modèle UNIQUAC

Abrams et Praustnitz développent le modèle UNIversal QUAsi Chemical UNIQUAC en 1975. Dans ce modèle, la molécule i est décomposée en  $r_i$  segments et sa surface externe est caractérisée par un paramètre  $q_i$ .

Le modèle UNIQUAC permet de représenter des mélanges liquides contenant des composés polaires ou apolaires. Il peut être appliqué à des systèmes multiconstituants sous réserve de données expérimentales de mélanges binaires suffisamment fiables.

Deux parties composent le modèle UNIQUAC :

- un terme combinatoire qui décrit la contribution entropique résultant de l'influence de la taille et de la forme des molécules sur la non-idéalité d'une solution,
- un terme résiduel qui représente la contribution enthalpique provoquée par les forces intermoléculaires.

Dans une solution électrolytique, le coefficient d'activité est calculé en ajoutant un terme de Debye-Huckel aux équations du modèle UNIQUAC :

$$\ln \gamma_{i}^{\infty,m} = \ln \gamma_{i}^{\text{UNIQUAC}\infty,m} + \ln \gamma_{i}^{\text{PDH}\infty,m}$$
(II-91)

Selon le modèle UNIQUAC classique, le coefficient d'activité se décompose en deux termes : le terme combinatoire et le terme résiduel :

$$\ln \gamma_{i}^{\text{UNIQUAC}} = \ln \gamma_{i}^{\text{C}} + \ln \gamma_{i}^{\text{R}}$$
(II-92)

Les coefficients d'activité combinatoire C et résiduel R sont déterminés d'après les équations suivantes :

- état de référence corps pur :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i}\right]$$
(II-93)

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot \left[ 1 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau_{ji} - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \cdot \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \cdot \tau_{kj}} \right]$$
(II-94)

- état de référence dilution infinie :

$$\ln \gamma_i^{\infty C} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) - \frac{\Phi_i}{x_i} - \ln \frac{r_i}{r_s} + \frac{r_i}{r_s} - \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) - \frac{\Phi_i}{\theta_i} - \ln \left(\frac{r_i \cdot q_s}{r_s \cdot q_i}\right) + \frac{r_i \cdot q_s}{r_s \cdot q_i}\right]$$
(II-95)

$$\ln \gamma_i^{\infty R} = q_i \cdot \left[ -\ln \sum_{j=1}^n \theta_j \cdot \tau_{ji} - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \cdot \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \cdot \tau_{kj}} + \ln \tau_{si} + \tau_{is} \right]$$
(II-96)

Les indices i et s se rapportent respectivement aux ions et au solvant. L'exposant  $\infty$  correspond à un état de référence dilution infinie. Les termes  $\Phi_i$ ,  $\theta_i$  et  $\tau_{ij}$  se calculent comme suit :

$$\Phi_{i} = \frac{x_{i} \cdot r_{i}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j} \cdot r_{j}}$$
(II-97)

$$\theta_{i} = \frac{x_{i} \cdot q_{i}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j} \cdot q_{j}}$$
(II-98)

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{T}\right)$$

(II-99)

Avec :

$\Phi_{i}$	Fraction volumique du constituant i	(-)
Xi	Fraction molaire du constituant i	(-)
r <sub>i</sub>	Paramètre de volume de la molécule i	(-)
Z	Nombre de coordination	(-)
$\theta_i$	Fraction surfacique du constituant i	(-)
$q_i$	Paramètre de surface géométrique externe de la molécule i	(-)
u <sub>ij</sub>	Paramètres d'interaction entre deux constituants	(K)
Т	Température	(K)

Le nombre de coordination z optimal est estimé à 10 (Thomsen, 1997; Nicolaisen et al., 1993).

Le coefficient d'activité de i se calcule ensuite comme la somme du terme combinatoire (équation (II-95)), du terme résiduel (équation (II-96)) et du terme de Debye-Hückel (équation (II-90)) :

$$\ln\gamma_{i}^{\infty,m} = \ln\gamma_{i}^{C\infty,m} + \ln\gamma_{i}^{R\infty,m} + \ln\gamma_{i}^{PDH\infty,m}$$
(II-100)

Dans ce calcul, la base de composition doit être la même pour tous les termes. Nous utilisons la base molalité. Les coefficients d'activité combinatoire et résiduel (*équations II-93 à II-96*) sont alors convertis selon l'expression donnée en *Annexe II*.

La partie combinatoire nécessite uniquement des données relatives aux constituants purs i. Il s'agit de paramètres représentatifs du volume  $r_i$  et de la surface géométrique externe  $q_i$ .

Pour la partie résiduelle, les forces entre molécules sont prises en compte par l'intermédiaire de paramètres d'interaction binaires u<sub>ij</sub>. Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales sur des solutions binaires. Ils sont calculés d'après l'expression suivante :

$$u_{ij} = u_{ij}^{0} + u_{ij}^{T} (T - 298,15)$$
 (II-101)

Avec T,  $u_{ij}$  et  $u_{ij}^{0}$  en K.

Comme pour le modèle de Pitzer, afin de définir le jeu de paramètres le plus fiable possible pour notre modèle, différents paramètres ont été testés sur des binaires sel- $H_2O$  et sur des ternaires sel1-sel2- $H_2O$ . Nous avons ainsi étudié l'évolution :

 des coefficients d'activité en fonction de la molalité des espèces apparentes suivantes, dans l'eau :

NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, KBr, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>,

- des solubilités en fonction de la température des sels suivants à l'état hydraté ou non : NaCl, NaBr, KCl, KBr, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>,
- de la solubilité du sel1 en fonction de la concentration en sel2 pour les systèmes suivants :

NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>-Eau de mer.

Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux provenant d'études expérimentales afin de choisir le jeu de paramètres le plus adapté pour le modèle développé. Les références bibliographiques utilisées sont citées ci-dessous :

- pour les coefficients d'activité : Mullin (2001) et Zemaitis et al. (1986),
- pour les solubilités : *Marshall et Slusher (1966) et Linke (1958)*.

Les paramètres introduits dans notre modèle proviennent de différents auteurs : Messnaoui et al. (2008), Peralta et al. (2007), Garcia et al. (2006), Garcia et al. (2005), Chiavone Filho et Rasmussen (2000), Thomsen et Rasmussen (1999) et Thomsen et al. (1996).

Les valeurs des paramètres de structure  $r_i$  et  $q_i$  ainsi que des paramètres d'interaction binaires  $u_{ij}^0$  et  $u_{ij}^T$  utilisés dans le modèle développé sont données en *Annexe IV*.

<u>Remarque</u> : Pour le système binaire  $H_2O$ -NaCl, les paramètres théoriques du modèle UNIQUAC-électrolyte sont :

- *les paramètres de structure des espèces : r*<sub>H2O</sub>, *q*<sub>H2O</sub>, *r*<sub>Na+</sub>, *q*<sub>Na+</sub>, *r*<sub>H+</sub>, *q*<sub>H+</sub>, *r*<sub>Cl-</sub>, *q*<sub>Cl-</sub>, *r*<sub>OH-</sub>, *q*<sub>OH-</sub>,
- les paramètres d'interaction :  $u_{Na+Cl-}$ ,  $u_{Na+OH-}$ ,  $u_{H+OH-}$ ,  $u_{Na+H+}$ ,  $u_{Cl-OH-}$ ,  $u_{H2ONa+}$ ,  $u_{H2OH+}$ ,  $u_{H2OCl-}$ ,  $u_{H2OOH-}$ .

A température fixée, il y a donc 20 paramètres à identifier, dont 10 paramètres de structure.

# Modèle NRTL

*Renon et Praustnitz (1968)* reprennent le concept de composition locale utilisé par Wilson pour obtenir une équation générale applicable à des systèmes totalement ou partiellement miscibles. Ils développent ainsi le modèle Non Random Two Liquids NRTL.

Le coefficient d'activité dans une solution électrolytique est calculé à l'aide d'un terme NRTL et d'un terme de Debye-Hückel :

$$\ln \gamma_{i}^{\infty,m} = \ln \gamma_{i}^{\text{NRTL}\infty,m} + \ln \gamma_{i}^{\text{PDH}\infty,m}$$
(II-102)

Dans les équations suivantes, les indices a, a', a'' et A se rapportent aux anions, les indices c, c', c'' et C sont relatifs aux cations, les indices m et M correspondent aux espèces moléculaires et l'indice s représente le solvant. Les équations suivantes permettent de calculer les coefficients d'activité des cations C, des anions A et des espèces moléculaires M :

- à l'état de référence corps pur :

$$\begin{split} \ln \gamma_{C} &= |z_{c}| \cdot \left[ \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c} \cdot \tau_{ic,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{n_{m}} \frac{X_{m} \cdot G_{cm}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \cdot \left( \tau_{cm} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im} \cdot \tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \right) \\ &+ \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \frac{X_{a} \cdot G_{ca,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a}} \cdot \left( \tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a} \cdot \tau_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a}} \right) \right] \end{split}$$

$$(II-103)$$

$$\begin{split} \ln \gamma_{A} &= |z_{a}| \cdot \left[ \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a} \cdot \tau_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a}} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{n_{m}} \frac{X_{m} \cdot G_{am}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \cdot \left( \tau_{am} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im} \cdot \tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \right) \\ &+ \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \frac{X_{c} \cdot G_{ac,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \cdot \left( \tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c} \cdot \tau_{ic,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \right) \right] \end{split}$$

$$(II-104)$$

$$\ln \gamma_{M} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{im}.\tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{im}} + \sum_{m'=1}^{n_{m'}} \frac{X_{m'}.G_{mm'}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{im'}} \cdot \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{im'}.\tau_{im'}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{im'}}\right)$$

$$+ \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \frac{X_{c}.G_{mc,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ic,a'c}} \cdot \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ic,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ic,a'c}}\right)$$

$$+ \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \frac{X_{a}.G_{ma,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ia,c'a}} \cdot \left(\tau_{ma,ac} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.G_{ia,c'a}}\right)$$

$$(II-105)$$

- à l'état de référence dilution infinie :

$$\begin{split} \ln \gamma_{C}^{\infty} &= |z_{c}| \cdot \left[ \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c} \cdot \tau_{ic,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{n_{m}} \frac{X_{m} \cdot G_{cm}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \cdot \left( \tau_{cm} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im} \cdot \tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \right) \\ &+ \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \frac{X_{a} \cdot G_{ca,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a} \cdot \tau_{ia,c'a}} \cdot \left( \tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a} \cdot \tau_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a}} \right) \\ &- \left( \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \tau_{sc,ac} + G_{cs} \cdot \tau_{cs} \right) \right] \end{split}$$
(II-106)

$$\begin{split} \ln\gamma_{A}^{\infty} &= |\mathbf{z}_{a}| \cdot \left[ \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a} \cdot \tau_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ia,c'a}} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{n_{m}} \frac{X_{m} \cdot G_{am}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \cdot \left( \tau_{am} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im} \cdot \tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{im}} \right) \\ &+ \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}} \cdot \frac{X_{c} \cdot G_{ac,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \cdot \left( \tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c} \cdot \tau_{ic,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} \cdot G_{ic,a'c}} \right) \\ &- \left( \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}} \cdot \tau_{sa,ca} + G_{as} \cdot \tau_{as}}{\sum} \right) \right] \end{split}$$
(II-107)

$$\begin{split} \ln\gamma_{M}^{\infty} &= \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{im}.\,\tau_{im}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{im}} + \sum_{m'=1}^{n_{m'}} \frac{X_{m'}.\,G_{mm'}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{im'}}.\left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{im'}.\,\tau_{im'}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{im'}}\right) \\ &+ \sum_{c=1}^{n_{c}} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''=1}^{n_{a''}} X_{a''}}.\frac{X_{c}.\,G_{mc,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ic,a'c}}.\left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ic,a'c}.\,\tau_{jc,a'c}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ic,a'c}}\right) \\ &+ \sum_{a=1}^{n_{a}} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''=1}^{n_{c''}} X_{c''}}.\frac{X_{a}.\,G_{ma,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ia,c'a}}.\left(\tau_{ma,ac} - \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ia,c'a}.\,\tau_{ia,c'a}}{\sum_{i=1}^{n} X_{i}.\,G_{ia,c'a}}\right) \\ &- (\tau_{sm} + G_{ms}.\,\tau_{ms}) \end{split}$$
(II-108)

Ces équations font intervenir les fractions molaires de chaque espèce  $x_i$  et les charges des ions  $z_i$  à travers la variable  $X_i$  :

$$X_i = x_i. C_i \tag{II-109}$$

Où :

 $\begin{array}{l} C_i = \left| \begin{array}{c} z_i \end{array} \right| \mbox{ pour les ions} \\ C_i = 1 \mbox{ pour les espèces moléculaires} \end{array}$ 

Les paramètres ajustables sont  $\tau_{m,ca}$ ,  $\tau_{ca,m}$  et  $\alpha_{ca,m}$ . Le paramètre  $\alpha_{ca,m}$  peut différer selon les constituants (*Chen et Evans, 1986*). Dans cette étude, nous avons choisi de le fixer à la même valeur pour toutes les espèces. Ce paramètre sera donc nommé  $\alpha$ . Les autres paramètres sont déterminés à partir des équations suivantes :

$$lnG_{ij,kj} = -\alpha. \tau_{ij,kj}$$
(II-110)  
$$G_{cm} = \sum_{a=1}^{n_a} \frac{X_a. G_{ca,m}}{\sum_{a'=1}^{n_{a'}} X_{a'}}$$

$$G_{am} = \sum_{c=1}^{n_c} \frac{X_c. G_{ca,m}}{\sum_{c'=1}^{n_{c'}} X_{c'}}$$
(II-112)

 $\tau_{ij,kj} = \tau_{ji} - \tau_{jk,i} + \tau_{i,jk}$ 

Ainsi, les paramètres  $G_{mc,ac}$  et  $\tau_{mc,ac}$  sont calculés selon le schéma suivant :

$$\ln G_{ca,m} = -\alpha. \tau_{ca,m}$$
(II-113)

$$G_{cm} = \sum_{a=1}^{n_a} \frac{X_a. G_{ca,m}}{\sum_{a'=1}^{n_{a'}} X_{a'}}$$
(II-114)

$$\tau_{\rm cm} = -\frac{\ln G_{\rm cm}}{\alpha}$$

(II-115)

Le paramètre  $\tau_{mc,ac}$  est obtenu alors par l'expression suivante :

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

(II-116)

Et :

$$G_{mc,ac} = \exp(-\alpha, \tau_{mc,ac})$$
(II-117)

L'obtention de  $G_{ma,ac}$  et de  $\tau_{ma,ca}$  s'effectue de la même manière :

$$G_{am} = \sum_{c=1}^{n_c} \frac{X_c. G_{ca,m}}{\sum_{c'=1}^{n_{c'}} X_{c'}}$$
(II-118)

$$\tau_{am} = -\frac{\ln G_{am}}{\alpha}$$

(II-119)

(II-120)

Le paramètre  $\tau_{ma,ca}$  est obtenu alors par l'expression suivante :

$$\tau_{\rm ma,ca} = \tau_{\rm am} - \tau_{\rm ca,m} + \tau_{\rm m,ca}$$

Et :

$$G_{mc,ac} = \exp(-\alpha.\tau_{mc,ac})$$
(II-121)

Le coefficient d'activité de i se calcule ensuite comme la somme du terme NRTL et du terme de Debye-Hückel (*équation (II-90)*) :

$$\ln \gamma_{i}^{\infty,m} = \ln \gamma_{i}^{\text{NRTL}\infty,m} + \ln \gamma_{i}^{\text{PDH}\infty,m}$$
(II-122)

Dans ce calcul, la base de composition doit être la même pour tous les termes. Nous utilisons la base molalité. Ainsi, le coefficient d'activité NRTL (*équations II-103 à II-108*) est converti selon l'expression donnée en *Annexe II*.

La valeur du paramètre ajustable  $\alpha$  est classiquement fixée à 0,2 (*Zemaitis et al., 1986*). Cette valeur peut théoriquement varier entre 0 et 1 ; elle traduit une probabilité de répartition plus ou moins hasardeuse des espèces.  $\tau_{ca,m}$  et  $\tau_{m,ca}$  sont obtenus par identification à partir de données expérimentales de coefficients osmotiques, ou de coefficients d'activité ioniques. Ils sont calculés à partir de l'expression suivante :

$$\tau = A1 + \frac{A2}{T} + A3.\left(\left(\frac{\text{Tref1} - T}{T}\right) + \ln\left(\frac{T}{\text{Tref1}}\right)\right)$$
(II-123)

Les valeurs des coefficients A1, A2 et A3 sont données en Annexe V.

<u>*Remarque</u></u> : Pour le système binaire H\_2O-NaCl, les paramètres théoriques du modèle NRTLélectrolyte sont :</u>* 

- les paramètres  $\alpha$  :  $\alpha_{Na+Cl-,H2O}$ ,  $\alpha_{Na+OH-,H2O}$ ,  $\alpha_{H+Cl-,H2O}$ ,  $\alpha_{H+OH-,H2O}$ ,
- *les paramètres d'interaction :*  $\tau_{Na+Cl-,H2O}$ ,  $\tau_{H2O,Na+Cl-,}$ ,  $\tau_{Na+OH-,H2O}$ ,  $\tau_{H2O,Na+OH-,}$ ,  $\tau_{H+Cl-,H2O}$ ,  $\tau_{H2O,H+Cl-,}$ ,  $\tau_{H+OH-,H2O}$ ,  $\tau_{H2O,H+OH-,}$

A température fixée, il y a donc 12 paramètres à identifier. En fixant  $\alpha$  à 0,2 pour tous les binaires, le nombre de paramètres à identifier est de 8.

# **Modèle ULPDHS**

Le concept de contribution de groupes repose sur la théorie que la solution électrolytique est un mélange de groupements fonctionnels obtenus par décomposition structurale. Les interactions considérées par ce modèle sont donc celles entre groupes fonctionnels. Une hypothèse importante est que la contribution d'un groupe est toujours la même quel que soit son environnement dans la molécule.

L'avantage principal de ce modèle est la simplification des interactions. En effet, à l'état naturel, il existe plusieurs milliers de molécules alors que le nombre de groupes fonctionnels qui les composent est beaucoup plus restreint. Il est alors possible de déterminer les grandeurs d'excès dans un système pour lequel les données expérimentales sont insuffisantes.

Le modèle UNIversal Functional group Activity Coefficients, ou UNIFAC, a d'abord été proposé par *Fredenslund et al. (1975)*. Il représente l'extension du modèle UNIQUAC au concept des groupements fonctionnels et possède donc la même structure : une partie combinatoire, et une partie résiduelle. Pour compléter ce modèle, des modifications ont été ensuite apportées, notamment :

- sur la détermination de la fraction volumique : Kikic et al. (1980),
- sur le calcul de l'enthalpie libre d'excès : Larsen et al. (1987).

Puis, la variation des paramètres d'interaction binaire entre groupes en fonction de la température a été prise en compte : *Larsen et al. (1987), Dang et Tassios (1986), Gmehling et Weidlich (1986).* 

Le modèle UNIFAC permet de tenir compte des interactions de courte portée. Pour l'étendre aux solutions électrolytiques en intégrant les interactions de longue portée, *Achard* (1992) développe le modèle UNIFAC Larsen Pitzer Debye Hückel with Solvation, ou ULPDHS.

Les ions en solution sont entourés chimiquement de molécules d'eau formant ainsi des agrégats. Achard introduit alors un nouveau paramètre pour tenir compte de cette spécificité : le nombre d'hydratation des ions à dilution infinie. De plus, il ajoute un terme de Debye-Hückel à l'équation classique du modèle UNIFAC pour tenir compte des interactions électrostatiques. Ainsi, le modèle ULPDHS est une combinaison de deux termes :

- le modèle UNIFAC, modifié par *Larsen et al. (1987)* et *Kikic et al. (1980)*, et incluant le paramètre chimique de solvatation des ions par les molécules d'eau,
- un terme de Pitzer fondé sur la théorie de Debye-Hückel pour tenir compte des interactions électrostatiques (équation (II-90)).

Le coefficient d'activité de i s'écrit alors :

$$\ln \gamma_{i}^{m} = \ln \gamma_{i}^{\text{UNIFAC,h,m,}} + \ln \gamma_{i}^{\text{PDH,m}}$$
(II-124)

Selon le modèle UNIFAC classique, le coefficient d'activité se décompose en deux termes : le terme combinatoire et le terme résiduel :

$$ln\gamma_{i}^{\text{UNIFAC}} = ln\gamma_{i}^{\text{C}} + ln\gamma_{i}^{\text{R}}$$
(II-125)

Les coefficients d'activité à l'état de référence hydraté de la partie combinatoire C et de la partie résiduelle R sont déterminés d'après les équations suivantes :

$$\ln \gamma_{i}^{C,h} = \ln \left( \frac{\omega_{i}}{x_{i}^{h}} \right) + 1 - \frac{\omega_{i}}{x_{i}^{h}}$$
(II-126)

$$\ln \gamma_i^{\text{R},\text{h}} = \sum_{k=1}^n \nu_{k,i}. \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i} \right)$$
(II-127)

Avec :

$\omega_i$	Fraction volumique du constituant i	(-)
x <sub>i</sub>	Fraction molaire du constituant i	(-)
	dans l'état de référence hydraté	
$\nu_{k,i}$	Nombre de groupes de type k dans la molécule i	(-)
$\Gamma_k$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution	(-)
$\Gamma_{k,i}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution	(-)
	de référence ne contenant que des molécules i.	

Exposant

h Etat hydraté

Les fractions molaires du constituant i dans l'état de référence hydraté sont calculées comme suit :

- pour l'eau :

$$x_{H2O}^{h} = \frac{x_{H2O} - \sum_{i \neq H2O}^{n} nhi. x_{i}}{1 - \sum_{i \neq H2O}^{n} nhi. x_{i}}$$

(II-128)

- pour les autres espèces :

$$x_i^h = \frac{x_i}{1 - \sum_{j \neq H20}^n nhj. x_j}$$
(II-129)

La fraction volumique  $\omega_i$  du constituant i s'écrit :

$$\omega_{i} = \frac{x_{i}^{h} \cdot r_{i}^{\frac{2}{3}}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j}^{h} \cdot r_{j}^{\frac{2}{3}}}$$
(II-130)

Le coefficient d'activité résiduel se calcule comme suit :

$$\ln \Gamma_{k} = Q_{k} \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_{m=1}^{NG} \theta_{m} \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{NG} \frac{\theta_{m} \cdot \Psi_{km}}{\sum_{j=1}^{NG} \theta_{j} \cdot \Psi_{jm}} \right]$$
(II-131)

Avec :

$$r_i$$
Paramètre de volume de la molécule i(-) $Q_k$ Paramètre de surface du groupe k(-)

Les termes  $\theta_m$  et  $\Psi_{mk}$  dépendent des paramètres du modèle et des concentrations des constituants. Ils s'écrivent :

$$\theta_{\rm m} = \frac{X_{\rm m}.\,Q_{\rm m}}{\sum_{j=1}^{\rm NG} X_j.\,Q_j} \tag{II-132}$$

$$\Psi_{\rm mn} = \exp\left(-\frac{u_{\rm mn} - u_{\rm nn}}{R.T}\right) = \exp\left(-\frac{a_{\rm mn}}{R.T}\right)$$
(II-133)

Avec :

u <sub>mn</sub>	Energie d'interaction entre les groupes m et n	$(J.mol^{-1})$
a <sub>mn</sub>	Paramètre d'interaction entre les groupes m et n	$(J.mol^{-1})$
R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
	$R = 8,314472 \text{ J. mol}^{-1}$ . $K^{-1}$	
Т	Température	(K)

 $X_m$  est la fraction molaire du groupe m dans le mélange définie par l'expression suivante :

$$X_{m} = \frac{\sum_{j=1}^{n} x_{j}^{h} \cdot \nu_{m,j}}{\sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} x_{j}^{h} \cdot \nu_{k,j}}$$
(II-134)

Les paramètres de volume et de surface géométrique externe du constituant i sont calculés à partir des paramètres du groupe k à l'état hydraté :

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} \cdot R_k^h$$
(II-135)

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} \nu_{k,i}. Q_k^h \tag{II-136}$$

Les paramètres  $R^h_k$  et  $Q^h_k$  s'écrivent à partir des paramètres géométriques à l'état cristallin :

$$R_{k}^{h} = R_{k}^{C} + nh_{k} \cdot r_{H2O}$$
(II-137)

$$Q_k^h = Q_k^C + nh_k. q_{H2O}$$

(II-138)

Avec :

NG	Nombre total de groupes constituant la molécule	(-)
$\nu_{k,i}$	Nombre de groupes de type k dans la molécule i	(-)
R <sub>k</sub>	Paramètre de volume du groupe k à l'état hydraté	(-)
Q <sub>k</sub>	Paramètre de surface du groupe k à l'état hydraté	(-)
nh <sub>k</sub>	Nombre d'hydratation de l'agrégat eau-ion k	(-)
r <sub>H2O</sub>	Paramètre de volume de l'eau	(-)
	$r_{\rm H2O} = 0,92$	
$q_{\rm H2O}$	Paramètre de surface de l'eau	(-)
	$q_{H2O} = 1,40$	
ants		

Exposants

h	Etat hydraté
c	Etat cristallin

Achard calcule les paramètres  $R_k^c$  et  $Q_k^c$  à partir des relations définies par Van der Waals (*Bondi, 1968*) et des rayons cristallins des ions disponibles dans la bibliographie (*Weast, 1973; Bernard et Busnot, 1984*):

$$R_{k}^{c} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r_{c}^{3} \cdot N_{A}}{15,17}$$
(II-139)

$$Q_k^c = 4. \frac{\pi. r_c^2. N_A}{2,510^9}$$

(II-140)

Avec :

$$r_c$$
Rayon cristallin(Å) $N_A$ Nombre d'Avogadro $(mol^{-1})$  $N_A = 6,02214 \times 10^{23} mol^{-1}$  $N_A = 10^{10} mol^{-1}$ 

Le coefficient d'activité de i se calcule ensuite comme la somme du terme combinatoire (*équation (II-126)*), du terme résiduel (*équation II-127*)) et du terme de Debye-Hückel (*équation (II-90*)) :

$$\ln \gamma_i^m = \ln \gamma_i^{C,m} + \ln \gamma_i^{R,m} + \ln \gamma_i^{PDH,m}$$
(II- 141)

Dans ce calcul, la base de composition doit être la même pour tous les termes. Nous utilisons la base molalité. Ainsi, les coefficients d'activité combinatoire et résiduel (*équations (II-126) et (II-127)*) sont convertis selon l'expression donnée en *Annexe II*. De plus, l'état de référence doit également être le même pour tous les termes, c'est-à-dire l'état non hydraté. *Achard (1992)* établit les conversions suivantes :

- pour l'eau :

$$\gamma_{\rm H2O}.\, x_{\rm H2O} = \gamma^{\rm h}_{\rm H2O}.\, x^{\rm h}_{\rm H2O} \tag{II-142}$$

- pour les autres espèces :

$$\gamma_{i}.x_{i} = \frac{\gamma_{i}^{h}.x_{i}^{h}}{(\gamma_{i}^{h}.x_{i}^{h})^{nhi}}$$
(II-143)

Le nombre d'hydratation varie en fonction de la concentration des électrolytes. Cependant, pour la simplification du modèle, *Achard (1992)* utilise des nombres d'hydratation constants. De plus, une hypothèse posée est que l'hydratation des anions est négligeable.

La partie combinatoire nécessite uniquement des données relatives aux constituants purs : paramètres représentatifs du volume  $R_k$  et de la surface géométrique externe  $Q_k$  de chaque constituant pur. Pour la partie résiduelle, les forces entre molécules sont prises en compte par l'intermédiaire de paramètres d'interaction binaire  $a_{mn}$ . *Larsen et al. (1987)* proposent l'expression suivante pour la détermination de ces paramètres en fonction de la température :

$$a_{mn} = A1 + A2. (T - Tref) + A3. \left(T. \ln \frac{Tref}{T} + T - Tref\right)$$
(II-144)

Où Tref est fixée de façon arbitraire à 298,15 K. Les paramètres géométriques et d'interaction binaires intégrés dans notre modèle sont tirés des travaux de *Cézac (1997)* et *Achard (1992)*. Ils sont donnés en *Annexe VI*.

<u>*Remarque</u></u> : Pour le système binaire H\_2O-NaCl, les paramètres théoriques du modèle ULPDHS sont :</u>* 

- les paramètres de structure des espèces à l'état cristallin :  $R^c_{H2O}$ ,  $Q^c_{H2O}$ ,  $R^c_{Na+}$ ,  $Q^c_{Na+}$ ,  $R^c_{H+}$ ,  $Q^c_{H+}$ ,  $R^c_{Cl-}$ ,  $Q^c_{Cl-}$ ,  $R^c_{OH-}$ ,  $Q^c_{OH-}$ ,
- les nombres d'hydratation :  $nh_{Na+}$ ,  $nh_{H+}$ ,

- *les paramètres d'interaction : a*<sub>Na+Cl-</sub>, *a*<sub>Na+OH-</sub>, *a*<sub>H+OH-</sub>, *a*<sub>H2ONa+</sub>, *a*<sub>H2OH+</sub>, *a*<sub>H2OCl-</sub>, *a*<sub>H2OOH-</sub>.

A température fixée, il y a donc 20 paramètres à identifier dont 10 paramètres de structure.

# IV.2. Constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre thermodynamiques s'écrivent à partir de l'enthalpie libre standard *(équation (II-31))*. Nous pouvons les écrire sous la forme de fonctions de la température. Deux types de constantes d'équilibre thermodynamiques sont mises en jeu dans le modèle : les constantes de dissociation et les constantes d'équilibre liquide-solide.

## IV.2.1. Equilibres de dissociation

L'une des hypothèses de notre étude est la dissociation quasi-totale de la plupart des électrolytes. Un électrolyte est dit fort, c'est-à-dire que sa dissociation est quasi-totale, lorsque sa constante d'équilibre est grande. Nous avons donc fixé une valeur arbitraire de constante d'équilibre de 1E10. Néanmoins, pour les électrolytes plus faibles, la constante d'équilibre thermodynamique réelle est prise en compte, c'est-à-dire pour l'eau, le dioxyde de carbone et l'hydrogénocarbonate.

Les références bibliographiques des constantes de dissociation du modèle proviennent de *Johnson et al. (1992).* Ces constantes sont écrites sous la forme suivante :

$$K_d = A1 + A2.T + A3.T^2 + A4.T^3$$
(II-145)

Avec T en °C.

Les coefficients A1, A2, A3 et A4 ainsi que les équilibres de dissociation correspondants sont donnés en *Annexe VII*.

#### IV.2.2. Equilibres liquide-solide

Différents auteurs ont proposé des fonctions de la température permettant de calculer les constantes d'équilibre thermodynamiques intervenant dans notre modèle. Afin de choisir la constante d'équilibre permettant d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles pour notre étude, différentes constantes ont été testées sur des binaires sel-H<sub>2</sub>O et sur des ternaires sel1-sel2-H<sub>2</sub>O. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux provenant d'études expérimentales afin de choisir les constantes thermodynamiques les plus adaptées pour le modèle développé. Les données de solubilités bibliographiques utilisées proviennent de *Marshall et Slusher (1966)* et *Linke (1958)*.

Les constantes d'équilibre liquide-solide utilisées dans le modèle proviennent de différents auteurs : Jimenez et al. (2009), Marion (2001), Marion et Farren (1999), Marliacy et al. (1998), Johnson et al. (1992), Plummer et al. (1988), Risacher et Fritz (1984) et Marshall et Slusher (1966). Dans le modèle, ces constantes sont écrites sous deux formes qui dépendent des références bibliographiques :

$$K_{ELS} = A1 + A2. T + A3. T^2 + A4. T^3 + A5. T^4 + A6. T^5 + A7. T^6$$

Avec T en °C. Et :

$$\ln (K_{ELS}) = A1 + A2. T + A3. T^{2} + A4. T^{3} + \frac{A5}{T}$$
(II-147)

(II-146)

Avec T en K.

Les équations d'équilibre liquide-solide du modèle ainsi que les coefficients A1, A2, A3, A4, A5, A6 et A7 associés sont présentés en *Annexe VII*.

#### IV.3. Fugacités liquides de référence

La détermination des fugacités liquides de référence est nécessaire pour la résolution des équilibres liquide-vapeur. La pression du procédé est faible puisque le système est à pression atmosphérique ou sous vide. La phase vapeur est considérée comme un gaz parfait. Nous assimilons alors la fugacité liquide de référence de l'eau à sa pression de vapeur saturante, et la fugacité liquide de référence du dioxyde de carbone à sa constante de Henry.

# IV.3.1. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante de l'eau est calculée par la loi d'Antoine (*Stull, 1947*). Elle s'écrit :

$$\log (Psat_{H2O}) = A - \frac{B}{T+C}$$
(II-148)

Avec

Psat <sub>H2O</sub>	Pression de vapeur saturante de l'eau à T	(bar)
A, B et C	Coefficients d'Antoine	(-)(K)(K)
Т	Température	(K)

Les coefficients d'Antoine sont publiés par le National Institute of Standards and Technology NIST et sont applicables pour une température allant de 255,9 K à 373 K :

 $\begin{array}{ll} A=4,6543 & (\mbox{-}) \\ B=1435,264 \ (\mbox{K}) \\ C=-64,848 & (\mbox{K}) \end{array}$ 

#### IV.3.2. Constante de Henry

Différents auteurs ont proposé des fonctions de la température permettant de calculer la constante de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau.

En 1993, *Rumpf et Maurer* proposent l'expression suivante pour le calcul de la constante de Henry du soluté i dans l'eau en base molalité :

$$\ln(\mathrm{H}_{\mathrm{i}_{\mathrm{w}}}^{\mathrm{m}}) = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}} + \mathrm{C.}\ln(\mathrm{T}) + \mathrm{D.}\,\mathrm{T}$$

(II-149)

Avec

$H^m_{i_w}$	Constante de Henry du soluté i dans l'eau	(MPa.kg.mol <sup>-1</sup> )
	en base molalité	
Т	Température	(K)
A, B, C, D	Paramètres de la corrélation	(-), (K), (-), (K <sup>-1</sup> )
	de la constante de Henry	

Pour le dioxyde de carbone, les valeurs des paramètres A, B, C et D suivants sont valables pour une température allant de 273,15 K à 473,15 K (*Rumpf et Maurer, 1993*) :

 $\begin{array}{ll} A = 192,876 & (\mathchar`-) \\ B = -9\ 624,4 & (K) \\ C = -28,749 & (\mathchar`-) \\ D = 0,01441 & (K^{-1}) \end{array}$ 

<u>*Remarque*</u> : La conversion de la constante de Henry de la base fraction molaire en base molalité s'écrit comme suit :

$$H_{i_{\mathcal{W}}}^m = M_{\mathcal{W}}.H_{i_{\mathcal{W}}}$$
(II-150)

Avec :

$H^m_{i_w}$	Constante de Henry du soluté i dans l'eau	$(Pa.kg.mol^{-1})$
	en base molalité	
$M_w$	Masse molaire de l'eau	$(kg.mol^{-1})$
$H_{iw}$	Constante de Henry du soluté i dans l'eau	( <i>Pa</i> )

### **IV.4.** Enthalpies

La première étape du calcul des enthalpies consiste à fixer l'état de référence de chaque composé : température, pression et état physique. L'état de référence choisi pour le calcul des enthalpies du système est donné ci-dessous :

- température : 298,15 K
- pression : Patm = 1,01325 bar
- état physique

H<sub>2</sub>O : corps pur liquide

autres espèces : soluté aqueux à dilution infinie

Nous posons l'hypothèse que l'influence de la pression sur le calcul des enthalpies est négligeable.

L'enthalpie de référence des espèces est fixée égale à l'enthalpie de formation dans les conditions de référence posées (*Zemaitis et al., 1986*).

# *IV.4.1. Enthalpie liquide*

L'enthalpie molaire de la phase aqueuse s'écrit :

$$h_{aq}(T, x_i) = \sum_{i=1}^{nespèce} x_i \cdot h_{aq,i}(T, x_i)$$
(II-151)

Où l'enthalpie molaire partielle de l'espèce i se calcule comme suit :

$$h_{aq,i}(T, x_i) = h_{aq,i}^{id}(T) + h_{aq,i}^{ex}(T, x_i)$$
(II-152)

Avec

$\mathbf{h}_{\mathrm{aq}}$	Enthalpie molaire de la solution	$(J.mol^{-1})$
Xi	Fraction molaire de l'espèce i en phase aqueuse	(-)
h <sub>aq,i</sub>	Enthalpie molaire partielle de l'espèce i	$(J.mol^{-1})$
Exposants		
id	Idéal	
ex	Excès	

Les enthalpies molaires partielles idéales sont calculées suivant le chemin thermodynamique :

$$h_{aq,i}^{id}(T) = \Delta H_{f_i}^0(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C_{p_{aq,i}}^0(T) dT$$
(II-153)

Avec

$\Delta H_{f_i}^0$	Enthalpie de formation de l'espèce i à $P_0$	$(J.mol^{-1})$
Т	Température	(K)
$C_{p_{aq,i}}$	Capacité calorifique à pression constante $P_0$ de i	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
T <sub>ref</sub>	Température de référence	(K)
cont		

Exposant

0

Etat physique de référence à P<sub>0</sub>

L'enthalpie molaire partielle d'excès est une fonction de la dérivée des coefficients d'activité par rapport à la température :

$$h_{aq,i}^{ex}(T, x_i) = -R. T^2. \frac{\partial \ln (\gamma_i(T, P, x_i))}{\partial T}$$
(II-154)

Avec

$$\gamma_i$$
 Coefficient d'activité de l'espèce i (-)

Les enthalpies molaires partielles liquides s'écrivent alors :

- pour le solvant w

$$h_{aq,w}(T, x_w) = \underbrace{\Delta H_{f_w}^{0,*}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C_{p_{aq,w}}^{0,*}(T). dT}_{h_{aq,w}} - \underbrace{R. T^2. \frac{\partial \ln (\gamma_w(T, P, x_w))}{\partial T}}_{(II-155)}$$

$$h_{aq,w}^{id}(T) \qquad h_{aq,w}^{\mathbb{Z}x}(T)$$

- pour les solutés i

$$h_{aq,i}(T, x_i) = \Delta H_{f_i}^{0,\infty}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C_{p_{aq,i}}^{0,\infty}(T) \cdot dT - R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln (\gamma_i^{\infty}(T, P, x_i))}{\partial T}$$
(II-156)  
$$h_{aq,i}^{id}(T) \qquad h_{aq,i}^{\mathbb{Z}x}(T)$$

Avec

R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
Indice		
W	Solvant eau	
Exposant		
0	Grandeur donnée à pression de référence P <sub>0</sub>	
*	Etat de référence corps pur	
$\infty$	Etat de référence dilution infinie	

## IV.4.2. Enthalpies solides

Les enthalpies des solides formés ou cristaux sont écrites à partir des enthalpies de dissolution. Soit l'équilibre liquide-solide entre l'espèce solide hydratée  $A_{va}B_{vb}$ ,  $nH_2O$  et les espèces aqueuses A, B et  $H_2O$ :

$$A_{va}B_{vb}, v_wH_2O_{(cris)} \leftrightarrow v_a A_{(aq)} + v_b B_{(aq)} + v_wH_2O_{(cris)}$$

L'enthalpie de dissolution à la température de dissolution  $T_{dis}$  est définie par :

$$\Delta H_{dis_{A_{va}B_{vb},nH_{20}}}(T_{dis}) = \nu_{A} \cdot h_{aq,A}(T_{dis}) + \nu_{B} \cdot h_{aq,B}(T_{dis}) + \nu_{w} \cdot h_{aq,w}(T_{dis}) - h_{c,A_{va}B_{vb},\nu_{w}H_{20}}(T_{dis})$$
(II-157)

Soit :

$$\Delta H_{\text{dis}_{\text{cris}}}(T_{\text{dis}}) = \sum_{i=1}^{\text{nespèces}} (v_i.h_{aq,i}(T_{\text{dis}})) - h_{c,\text{cris}}(T_{\text{dis}})$$
(II-158)

Avec

$$h_{aq,i} (T_{dis}) = \Delta H^{0}_{f_{i}}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{Tdis} C^{0}_{p_{aq,i}}(T). dT$$
(II-159)

L'enthalpie molaire du solide cris  $h_{c,cris}$  à température de dissolution s'écrit alors à partir des équations (II-158) et (II-159) :

$$h_{c,cris}(T_{dis}) = \sum_{i=1}^{nespèces} v_i \left( \Delta H^0_{f_i}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{Tdis} C^0_{p_{aq,i}}(T) dT \right) - \Delta H_{dis_{cris}}(T_{dis})$$
(II-160)

Avec

$$v_i$$
Coefficient stæchiométrique de i(-) $\Delta H^{0,\infty}_{dis_i}$ Enthalpie de dissolution de i à  $P_0$  $(J.mol^{-1})$ 

Exposant :

0

Etat physique de référence à pression constante P<sub>0</sub>

L'enthalpie du solide cris  $h_{c,cris}$  à T s'écrit suivant le chemin thermodynamique :

$$h_{c,cris}(T) = h_{c,cris}(T_{dis}) + \int_{Tdis}^{T} C_{p_{c,cris}}^{0}(T). dT$$
(II-161)

Avec :

$$C_{p_{c}}^{0}$$
 Capacité calorifique à pression constante (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)  
 $P_{0}$  de cris

Soit, en combinant les équations (II-160) et (II-161) :

$$\begin{split} h_{c,cris}(T) &= \sum_{i=1}^{nespèces} v_i \cdot \left( \Delta H^0_{f_i}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{Tdis} C^0_{p_{aq,i}}(T) \cdot dT \right) - \Delta H^0_{dis_{cris}}(T_{dis}) \\ &+ \int_{Tdis}^{T} C^0_{p_{c,cris}}(T) \cdot dT \end{split}$$
(II-162)

Les enthalpies de dissolution que nous utilisons sont disponibles à 298,15 K, c'est-àdire à  $T_{ref}$  (*Mullin, 2001*). La température de dissolution est alors égale à la température de référence et nous pouvons écrire :

$$h_{c,cris}(T) = \sum_{i=1}^{nespèces} \left( v_i \cdot \Delta H^0_{f_i}(T_{ref}) \right) - \Delta H^0_{dis_{cris}}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C^0_{p_{c,cris}}(T) \cdot dT$$
(II-163)

#### IV.4.3. Enthalpie vapeur

L'enthalpie molaire de la phase vapeur s'écrit :

$$h_v(T, P, y_i) = \sum_{i=1}^{nvapeur} y_i \cdot h_{v,i}(T, P)$$
(II-164)

Avec :

$h_v$	Enthalpie molaire de la phase vapeur	$(J.mol^{-1})$
h <sub>v,i</sub>	Enthalpie molaire partielle de l'espèce vapeur i	$(J.mol^{-1})$
y <sub>i</sub>	Fraction molaire de l'espèce vapeur i	(-)

#### Enthalpie vapeur du solvant eau w

Nous posons l'hypothèse que la vapeur d'eau est un gaz parfait. L'enthalpie vapeur du solvant eau est calculée à partir de l'enthalpie de vaporisation en état de référence corps pur liquide suivant le chemin thermodynamique.

$$h_{v,w}(T) = \Delta H_{f_w}^{0,*}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{Teb} C_{p_{aq,w}}^{0,*}(T) dT + \Delta H_{LV_w}^0(T_{eb}) + \int_{Teb}^{T} C_{p_{v,w}}^{GP} dT$$
(II-165)

Avec :

$$\begin{array}{lll} \Delta H^0_{LV_i} & \mbox{Chaleur latente de vaporisation de l'espèce i à $P_0$} & (J.mol^{-1}) \\ C_{p_{V_i}} & \mbox{Capacité calorifique à pression constante de i} & (J.mol^{-1}.K^{-1}) \end{array}$$

Exposant :

GP	Gaz parfait
0	Grandeur donnée à pression de référence P <sub>0</sub>

#### Enthalpies vapeur/gaz des autres espèces

Pour les autres espèces sous forme gaz, le chemin thermodynamique diffère de celui de l'eau. En effet, l'état de référence des solutés en phase aqueuse étant la dilution infinie, nous ne pouvons pas utiliser de la même manière l'enthalpie de vaporisation qui s'applique pour le changement d'état d'un corps pur. Pour déterminer l'enthalpie vapeur des solutés, nous utiliserons alors la définition de certaines propriétés thermodynamiques. La démarche de calcul est expliqué ci-dessous (*Zemaitis et al., 1986*).

La première étape est de relier l'enthalpie vapeur à une propriété thermodynamique connue. L'équation de Gibbs-Helmotz permet de transcrire l'influence de la température sur l'énergie libre de Gibbs en la reliant à l'enthalpie par la relation:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial g_{T}}{T} \\ \frac{\partial T}{T} \end{pmatrix} = -\frac{h}{T^{2}}$$

(II-166)

Avec

g	Energie libre molaire de Gibbs	$(J.mol^{-1})$
h	Enthalpie molaire	$(J.mol^{-1})$
Т	Température	(K)

Nous pouvons également écrire pour une grandeur Z :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_{i}} \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_{i}} \cdot dP + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_{i}}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \cdot dn_{i}$$
(II-167)

Soit, à pression et compositions constantes :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$
(II-168)

L'équilibre liquide-vapeur entre l'espèce aqueuse L et l'espèce vapeur V est représenté ci-dessous :

$$L_{(aq)} \leftrightarrow V_{(v)}$$

Cet équilibre liquide-vapeur se traduit par l'égalité des potentiels chimiques. Soit, pour l'espèce i :

$$\mu_{aq,i}(T, P, x_i) = \mu_{v,i}(T, P, y_i)$$
(II-169)

Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{split} \mu_{aq,i}^{0}(T) &- \mu_{v,i}^{0}(T) = R. T. \ln \left( \frac{f_{v,i}(T, P, y_{i}) / P_{0}}{a_{i}(T, P, x_{i})} \right) = R. T. \ln \left( \frac{y_{i}. P. \varphi_{v,i} / P_{0}}{x_{i}. \gamma_{i}(T, P, x_{i})} \right) \\ &= R. T. \ln \left( \frac{H_{i}(T, P)}{P_{0}} \right) \end{split}$$
(II-170)

Avec

 $\mu_i$  Potentiel chimique de l'espèce i (J.mol<sup>-1</sup>)

R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
Р	Pression	(atm)
a <sub>i</sub>	Activité de l'espèce i	(-)
$\mathbf{f}_{\mathbf{i}}$	Fugacité de l'espèce i	(atm)
$P_0$	Pression de référence	(atm)
	$P_0 = 1 \text{ atm}$	
x <sub>i</sub>	Fraction molaire de l'espèce i	(-)
$\gamma_{i}$	Coefficient d'activité de l'espèce i	(-)
yi	Fraction molaire du constituant i en phase gaz	(-)
$\phi_i$	Coefficient de fugacité de l'espèce i	(-)
$H_{i}$	Constante de Henry de i dans l'eau	(atm)
Indices		
aq	En solution aqueuse	
V	Sous forme vapeur/gaz	
Exposants		
0	Etat physique de référence à $P_0$	

La phase gaz est assimilée à un gaz parfait. Le coefficient de fugacité est donc égal à 1. La constante de Henry à P s'écrit à partir de la constante de Henry à P<sub>0</sub> en appliquant la correction de Poynting. En général, les corrélations des constantes de Henry trouvées dans la littérature sont données à pression de saturation du solvant, c'est-à-dire pour  $P_0 = Psat_w$  (*Thomsen, 2009*) :

$$H_{i}(T,P) = H_{i}(T,P_{sat}).\int_{P_{sat}}^{P} \frac{v_{i}^{\infty}(T)}{R.T}.dP$$
(II-171)

Où  $v_i^{\infty}$  est le volume molaire partiel de l'espèce i à dilution infinie (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>). Dans notre étude, nous posons l'hypothèse que la correction de Poynting est négligeable. La constante de Henry à P est donc supposée égale à la constante de Henry à P<sub>sat</sub>.

En combinant les équations (II-168), (II-169) et (II-170), nous pouvons écrire :

$$\frac{\text{R. T}}{\text{T}} \frac{\text{dln}\left(\frac{\text{H}_{i}(\text{T}, \text{P})}{\text{P}_{0}}\right)}{\text{dT}} = \frac{h_{\text{v},i}(\text{T}, \text{P}) - h_{\text{aq},i}^{\infty}(\text{T})}{\text{T}^{2}}$$
(II-172)

Avec l'enthalpie liquide du soluté i à dilution infinie qui s'écrit comme suit :

$$h_{aq,i}^{\infty}(T) = \Delta H_{f_i}^{0,\infty}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C_{p_{aq,i}}^{0,\infty}(T). dT$$
(II-173)

A partir des équations (II-166) et (II-170), l'enthalpie des solutés sous forme gaz est déterminée comme suit :

$$h_{v,i}(T,P) = \Delta H_{f_i}^{\infty}(T_{ref}) + \int_{Tref}^{T} C_{p_{aq,i}}^{0,\infty}(T) dT + R. T^2 \frac{dln\left(\frac{H_i(T,P)}{P_0}\right)}{dT}$$
(II-174)

Avec le facteur de Poynting pris égal à l'unité.

Les données thermochimiques nécessaires au calcul des enthalpies sont données en *Annexe VIII* : capacités calorifiques, enthalpies de formation, enthalpies de dissolution et de vaporisation.

# V. Conclusions sur la modélisation du procédé

Le modèle a été écrit de façon générale afin de pouvoir l'utiliser pour différentes eaux salées avec divers paramétrages de température et pression.

Une étude bibliographique de la thermodynamique des solutions électrolytiques a d'abord été réalisée. Puis les variables et les équations du procédé ont été posées pour un modèle de réacteur en régime continu et en régime dynamique avec la prise en compte des phases solides et vapeur qui peuvent apparaître au cours du temps. Les modèles thermodynamiques applicables aux solutions électrolytiques ont ensuite été introduits dans le modèle de réacteur parfaitement agité.

L'utilisation du modèle numérique avec les modèles thermodynamiques intégrés a d'abord nécessité une étape de validation. Pour cela, des résultats de simulation ont été confrontés à des données de solubilités, de coefficients d'activité et de séquence évaporitique issues de la bibliographie (*cf. Chapitre IV du manuscrit*). Puis, les premiers résultats obtenus par simulation, notamment sur la séquence évaporitique, ont permis d'établir le cahier des charges du pilote expérimental. Ces résultats ont montré que, pour une eau de type eau minérale naturelle salée, les sels de magnésium précipitent en fin de séquence évaporitique quels que soient les paramètres de simulation. Le développement du pilote a donc été basé sur cette donnée, ainsi que sur l'étude bibliographique du procédé de production de sel.
# Chapitre III Dispositif expérimental

L'objectif de l'étude est de produire une eau-mère et/ou un sel enrichis en magnésium à partir d'eau minérale naturelle salée. L'intérêt est de développer un procédé reproductible permettant la production de sel et/ou d'eau-mère de compositions connues et fixées.

Le montage d'un pilote expérimental permet de vérifier la faisabilité du procédé à une échelle dite de laboratoire. Ainsi, la prise en main du pilote de laboratoire est nécessaire pour déterminer les difficultés ou les possibilités de manipulation en vue du dimensionnement d'un pilote industriel pour une production à plus grande échelle. De plus, le dispositif expérimental est utilisé pour la validation du modèle numérique développé.

Une étude bibliographique des procédés de production de sel a d'abord été réalisée. Puis, un outil de modélisation a été développé. La simulation du procédé a permis d'obtenir des résultats complémentaires à l'étude de *Cézac et Serin (2008)*, sur les séquences évaporitiques des eaux salées. A partir de ces données, le cahier des charges du pilote a alors pu être établi et les dispositifs d'analyses ont été choisis : des modules de chromatographie ionique pour la mesure des concentrations et un densimètre électronique pour le suivi de la densité de la solution. L'étude expérimentale de ces outils a alors été réalisée : principe de fonctionnement, protocole, répétabilité. Deux types de protocoles de concentration de la solution ont ensuite été étudiés : par évaporation sous ébullition et par évaporation naturelle favorisée par bullage d'air.

Ce chapitre comporte deux parties : la première porte sur la description du pilote expérimental et la deuxième concerne les outils d'analyses mis en place.

# I. Pilote

L'étude bibliographique réalisée sur le procédé de production de sel à partir d'eaux naturelles salées a montré que les sels de magnésium précipitent en fin de séquence évaporitique (*Gornitz, 2009 ; Cézac et Serin, 2008 ; Warren, 2006 ; Copin-Montégut, 2002*). Les premiers résultats de modélisation ont également conforté cette théorie, et cela quels que soient la composition initiale de l'eau salée et les paramètres du procédé. Il est donc possible d'isoler les sels de magnésium en séparant les sels produits en début de procédé de ceux produits à la fin de la séquence évaporitique.

## I.1. Choix du procédé

Le procédé doit être reproductible. Il est donc important que la solution soit homogène. Pour cela, nous choisissons de travailler avec des réacteurs agités. Dans la suite de l'étude, nous supposerons qu'ils sont parfaitement agités (RPA). Il s'agit d'évaporateurscristalliseurs.

Afin d'optimiser le procédé, la pression ainsi que la température doivent pouvoir être modifiées et contrôlées. Ainsi, les conditions de fonctionnement en température et pression ont été respectivement fixées entre 10 et 100°C et 10 et 1000 mbar.

Afin de produire du sel enrichi en magnésium, nous avons choisi de travailler avec deux cristalliseurs en série. La *Figure III-1* représente le schéma de principe du procédé retenu.



Figure III-1 : Schéma de principe du procédé de production de sel enrichi en magnésium

Celui-ci est discontinu (procédé batch). Entre les deux cristalliseurs est placé un système de filtration. La première phase du procédé est réalisée dans le réacteur 1. Par évaporation et donc concentration de la solution, différents sels précipitent ; principalement des sels de calcium et de sodium. Lors du basculement du premier au second réacteur, les sels précipités dans le réacteur 1 sont séparés de l'eau-mère qui s'écoule dans le réacteur 2. La solution récupérée dans le second réacteur est ainsi enrichie en magnésium et autres composés, comme le potassium, car les sels constitués par ces espèces n'ont pas encore précipité. L'enrichissement en magnésium est donc conséquent à une diminution de la quantité de sels de calcium et de sodium dissous initialement dans l'eau.

## I.2. Description du pilote

Après la rédaction du cahier des charges, nous avons contacté différentes sociétés de fabrication de pilotes industriels et pédagogiques. Certains aspects techniques proposés par Pignat SAS, notamment sur le système de filtration, ont retenu notre attention. Nous avons donc choisi de faire monter le pilote par cette société.

La Figure III-2 représente le schéma de principe du pilote.



Figure III-2 : Schéma de principe du pilote

### I.2.1. Systèmes de cristallisation

Le pilote expérimental est constitué de deux cristalliseurs en série dont les volumes utiles sont de 4 L pour le premier et 500 mL pour le second. Dans chacun de ces réacteurs est placé un système d'agitation mécanique qui assure l'homogénéité du milieu en température et compositions.

Les deux cristalliseurs sont dotés d'une double-enveloppe. Des sondes PT100 sont positionnées dans chacun d'eux et reliées à un bain thermostaté afin de réguler la température du système par contrôle du fonctionnement de la résistance du bain. La consigne peut être externe avec une régulation de la température dans le réacteur ou interne avec une régulation de la température du fluide thermique. Les essais expérimentaux ayant été réalisés à moins de 100°C, le fluide thermique utilisé est de l'eau.

Pour la récupération de la phase vapeur, un condenseur est installé sur le couvercle de chaque réacteur. Le fluide froid utilisé est l'eau de service. Les condensats sont récupérés dans la recette en sortie du condenseur. Les volumes des recettes sont de 5 L pour la première et 1 L pour la seconde.

Un manomètre et une électrovanne ont pour rôle d'afficher et de réguler la pression des deux réacteurs. Le vide est réalisé par une pompe à membrane au niveau de l'entrée de chacune des recettes pour favoriser la récupération des vapeurs provenant des condenseurs.

L'acquisition de la température et de la pression s'effectue par afficheur/régulateur équipé d'un port USB pour la récupération des données.

Un bullage d'air comprimé peut également être introduit dans chaque réacteur afin de favoriser l'évaporation de l'eau. Dans ce cas, le système d'agitation mécanique n'est pas nécessaire car l'homogénéisation de la solution est alors réalisée par bullage.

## I.2.2. Prélèvements

Le système de prélèvements est constitué d'un tube amovible relié à une vanne et une seringue. Le tube est introduit au niveau du couvercle et peut être déplacé verticalement pour atteindre le liquide surnageant dans le réacteur. Le montage permet de récupérer les échantillons de solutions nécessaires aux analyses en limitant la perturbation du milieu dans le réacteur.

## I.2.3. Filtration

Un système de filtration est mis en place entre les deux réacteurs pour séparer la solution saturée des sels solides précipités dans le premier réacteur. Le filtre est constitué d'un panier en polypropylène homopolymère et d'un disque en polypropylène de porosité 5 microns. Son volume utile est de 1 L.

Les vannes et les tubulures entre les deux réacteurs sont calorifugées et le filtre est constitué d'une double-enveloppe afin d'éviter une diminution de la température et donc la précipitation de sels par refroidissement lors du passage de la solution dans le système de filtration. La filtration est effectuée sous vide à l'aide de la pompe à membrane pour favoriser le procédé de séparation.

## I.2.4. Matériaux

Deux types de matériaux sont utilisés :

- le verre ; pour les réacteurs, le filtre, les condenseurs et les recettes.
   L'utilisation de verre permet de répondre aux exigences de température et de vide.
   Ce matériau a également été choisi pour sa transparence afin de pouvoir suivre
  - visuellement l'évolution du système.
- l'inox 316 ; pour les arbres et hélices d'agitation, les tubes amovibles et les contre-pales.
   L'inox 316 a été choisi pour éviter l'oxydation des pièces.

## I.3. Principe

## I.3.1. Protocole

Une photographie du pilote est présentée en Figure III-3.



Figure III-3 : Pilote de production de sel enrichi en magnésium

L'eau salée est introduite dans le premier réacteur. La température augmente alors et/ou la pression diminue jusqu'à atteinte de leurs valeurs de consignes. Après cette phase transitoire, si le système est sous ébullition, la pression se stabilise, et la température évolue de manière à maintenir l'ébullition. Lorsque le procédé est sous évaporation, la température et la pression se stabilisent aux valeurs de consigne fixées.

La solution se concentre par évaporation de l'eau favorisée par la chauffe ou provoquée par l'ébullition. Quand la saturation de la solution est atteinte, des sels précipitent.

Lorsque le système se rapproche de la consigne de concentrations fixée par l'utilisateur, la vanne du premier réacteur est ouverte manuellement. Dans le filtre installé entre le premier et le second réacteur sont récupérés les cristaux de sels précipités. Il s'agit principalement de chlorure de sodium et de sulfate de calcium. Le second réacteur se remplit alors de la solution saturée.

L'évolution de la solution aqueuse au cours du temps est suivie en prélevant des échantillons analysés par chromatographie ionique pour la détermination des concentrations des espèces et par densimètre électronique afin d'évaluer la densité de la solution. En fin d'expérience, les sels précipités dans chacun des réacteurs sont dissous dans de l'eau ultrapure et les solutions aqueuses obtenues sont analysées par chromatographie ionique afin de déterminer la composition des solides.

Les paramètres à optimiser pour la qualité du sel obtenu sont principalement la température, la pression et l'agitation. En effet, les solubilités des sels et donc la séquence évaporitique dépendent directement de la température, qui elle-même dépend de la pression dans le cas du procédé sous ébullition. De plus, la température, la vitesse d'évaporation qui dépend de la température et de la pression, et l'agitation influent sur la taille des cristaux et donc sur l'étape de cristallisation (*Boistelle et al., 1994*).

#### I.3.2. Concentration de la phase aqueuse

La concentration de la phase aqueuse est réalisée par évaporation de l'eau. Deux types de protocoles de concentration de la solution ont été envisagés dans le montage du pilote. Il est ainsi possible de concentrer la phase aqueuse par évaporation sous ébullition ou par évaporation favorisée par bullage d'air.

Sous ébullition, le procédé est relativement rapide car la vitesse d'évaporation est grande. La conséquence de l'agitation mécanique accentuée par l'ébullition et de la grande vitesse d'évaporation est la production de cristaux très fins (*Colas, 1994*). Cela a été vérifié expérimentalement sur une eau salée artificielle à pression atmosphérique et sous vide à 120 mbar.

Dans le cas du procédé sous évaporation, un bullage d'air comprimé est ajouté au système pour favoriser l'évaporation de l'eau. Le débit d'air est régulé à l'aide d'un débitmètre volumique (*SHO-RATE R-6-15-A*) à bille en tantale de diamètre 6 mm et d'une vanne manuelle (*Rexroth*). L'agitation mécanique n'est pas nécessaire dans ce cas car le système est homogénéisé par bullage. Les cristaux obtenus sont plus gros que dans le cas de l'ébullition car la vitesse d'évaporation est plus faible et la croissance des solides est ainsi

favorisée (*Colas, 1994*). De plus, l'agitation par bullage provoque moins de brisures des agrégats précipités que l'agitation mécanique.

Après différents essais expérimentaux, nous avons choisi de ne pas travailler sous ébullition dans le cadre de l'étude réalisée. En effet, avec ce protocole de concentration de la solution, les cristaux de sel formés sont trop fins. Ils s'agglomèrent alors entre eux et se mélangent à la solution pour former une pâte. Cela peut alors obstruer la sortie du réacteur et le système de filtration. Pour des raisons de praticité et par manque de temps dans cette étude expérimentale, nous avons donc choisi de travailler uniquement sous évaporation.

# II. Dispositifs d'analyses

Les outils d'analyses mis en place pour le suivi du système sont des modules de chromatographie ionique, qui permettent la détermination des molarités des cations, anions et carbonates, et un densimètre électronique, pour l'évaluation de la densité de la solution. Ces outils permettent de suivre l'évolution du système au cours du temps. La détermination de la densité de la solution est nécessaire pour les conversions des résultats de molarités, obtenues par chromatographie ionique, en molalités (unité de concentration utilisée dans cette étude).

## **II.1.** Chromatographie ionique

Les concentrations des espèces ioniques de la solution ainsi que la composition des sels, après dilution dans de l'eau ultrapure, sont mesurées par les modules de chromatographie ionique. Il est ainsi possible de déterminer les concentrations en anions, cations et carbonates.

## II.1.1. Principe de fonctionnement

L'analyse d'une solution par chromatographie ionique est réalisée en séparant les composés chargés électriquement dans une colonne échangeuse d'ions ou à exclusion ionique. Le principe de la technique repose sur les différences d'affinité des ions pour la phase stationnaire, la résine, en présence d'une phase liquide porteuse appelée éluant.

Différents éléments entrent dans la composition du système de chromatographie ionique classique, notamment, la résine, la cellule de conductivité et le suppresseur. La *Figure III-4* représente le module anions sur lequel est indiquée la disposition de chaque composant.



Figure III-4 : Montage d'un module de chromatographie ionique

Les montages des trois appareils de chromatographie ionique pour l'analyse des carbonates, des cations et des anions sont détaillés en *Annexe IX*.

Les résines, ou les colonnes de séparation de la chromatographie ionique, sont des solides organiques insolubles dans l'eau. Elles sont formées d'une matrice polymère sur laquelle sont fixés de nombreux groupements fonctionnels cationiques pour les échanges d'anions, anioniques pour les échanges de cations, ou silicatés pour la répulsion des carbonates. Les ions provenant de l'échantillon à analyser progressent dans la colonne à des vitesses différentes en fonction de leurs affinités pour la phase stationnaire. L'affinité des ions dépend de leurs charges, leurs tailles et de leurs polarisations. Dans le cas des montages cationiques et anioniques, une colonne de garde est située avant la résine pour capter les contaminants et éliminer les particules qui pourraient endommager la colonne de séparation. Deux types de résines sont utilisés pour nos analyses :

- la résine échangeuse d'ions

Au contact d'une solution, elle échange ses ions mobiles avec d'autres ions de même signe provenant de la phase liquide. Les colonnes anionique et cationique sont composées de résine échangeuse d'ions.

- la résine à exclusion ionique

Ses groupements fonctionnels sont chargés électriquement. Au contact d'une solution, ils repoussent les ions de même signe présents dans la phase liquide. La colonne carbonates est constituée d'une résine à exclusion ionique.

La conductivité électrique des ions est mesurée lors de leurs passages dans la cellule de conductivité de l'appareil chromatographique. La mesure de la conductivité permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques à partir du temps d'apparition du signal conductimétrique et de la valeur de ce signal. Le suppresseur a pour fonction de réduire la conductivité de l'éluant. Il permet donc d'accroître la sensibilité de détection des espèces ioniques. Le suppresseur nécessite d'être régénéré lors de son fonctionnement. Deux types de régénération sont possibles :

- la régénération chimique par solution régénérante,
- la régénération électrochimique par électrolyse.

Dans notre cas, nous utilisons une régénération chimique par acide sulfurique dilué pour les anions et une régénération par électrolyse pour les cations. Le montage carbonates ne nécessite pas de suppresseur car la conductivité de l'éluant utilisé est faible. En effet, il s'agit d'eau pure.

## II.1.2. Protocole

Les ions que nous pouvons analyser qualitativement et quantitativement avec les trois montages sont indiqués dans le *Tableau III-1* par ordre d'apparition à la sortie de la colonne de séparation. Les temps moyens de rétention respectifs donnés dans ce tableau correspondent à notre montage et ses paramètres. Ils dépendent de l'éluant utilisé et de son débit. Ces données sont présentées dans le *Tableau III-2*.

	Ion	Formule	Temps moyen de rétention (min)
	Lithium	Li <sup>+</sup>	3,8
	Sodium	Na <sup>+</sup>	4,7
CATIONS	Ammonium	${ m NH_4}^+$	5,4
CATIONS	Potassium	K <sup>+</sup>	6,9
	Magnésium	Mg <sup>2+</sup>	11,4
	Calcium	Ca <sup>2+</sup>	14,6
	Fluorure	F	3,4
	Acétate	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,9
	Chlorure	Cl	5,0
	Nitrite	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,9
ANIONS	Bromure	Br	7,5
	Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,1
	Phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10,9
	Sulfate	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,6
	CARBONATES	7,5	

Tableau III-1 : Espèces ioniques détectées par les modules de chromatographie ionique

Le *Tableau III-2* indique pour les trois montages : les solutions éluantes et régénérantes (*Dionex Thermo Scientific*), les débits et les volumes d'injection V.

	Ε	luant	Régénérant			Débit	V	
	Solution	Formule	Conc. (mmol.L <sup>-1</sup> )	Solution	Formule	Conc. (mmol.L <sup>-1</sup> )	mL/min	μL
Cations	Acide Méthane Sulfonique (MSA)	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH	20		-		1	10
	Carbonate de Sodium		8	Acide				
Anions	Hydrogénocarbonate de Sodium	NaHCO <sub>3</sub>	1	Sulfurique	$H_2SO_4$	11	1	10
Carbonates	Eau	H <sub>2</sub> O	-	-		1,5	100	

Tableau III-2 : Données des modules de chromatographie ionique

La fiabilité des résultats d'une analyse dépend principalement de la qualité de l'étalonnage. Pour obtenir une courbe d'étalonnage fiable, nous préparons 5 solutions à différentes concentrations connues ; chacune étant injectée 3 fois. Les solutions-mères sont des solutions étalons *ICP CertiPUR®* à 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Les solutions-filles sont réalisées par dilution avec une micropipette dans des fioles de 100 mL. Elles peuvent contenir plusieurs étalons du même signe (anion ou cation) comme nous pouvons le voir sur la *Figure III-5*. Cette figure représente le chromatogramme anionique d'un étalon multiconstituants composé d'ions chlorure et sulfate. Le chromatogramme donne la conductivité en  $\mu$ S du mélange éluant-échantillon en fonction du temps.



Figure III-5 : Chromatogramme anionique

Nous préparons ainsi 5 solutions d'étalons anioniques, 5 solutions d'étalons cationiques et 5 solutions d'étalons carbonates.

A l'aide du logiciel Chromeleon© les courbes d'étalonnage de chacune des espèces sont ensuite créées par exploitation des résultats obtenus. Ces courbes donnent la surface ou la hauteur du pic en fonction de la concentration. La *Figure III-6* représente une courbe d'étalonnage des ions chlorures construite à partir de la surface des pics des étalons.



Figure III-6 : Courbe d'étalonnage des ions chlorure

<u>Remarque</u>: Pour notre étude, nous utilisons des droites comme courbes d'étalonnage. Cependant, il est possible d'utiliser d'autres courbes de tendance, comme les fonctions quadratique, cubique ou exponentielle.

Pour obtenir une bonne précision des pics et afin d'éviter la saturation de la colonne, nous ne dépassons pas une concentration en chaque ion de 400 mg.L<sup>-1</sup>. Pour cela, nous diluons les solutions à analyser avec de l'eau ultrapure de résistivité 18,2 M $\Omega$ .cm. De la même manière que pour les solutions étalons, il s'agit d'une dilution par volume réalisée dans une fiole de 100 mL avec une micropipette.

<u>Exemple</u> : Nous diluons 1000 fois l'eau de Salies-de-Béarn pour l'analyser par chromatographie ionique. Nous utilisons alors une micropipette de 100  $\mu$ L et une fiole de 100 mL.

<u>Remarque</u>: Le montage carbonates permet l'analyse du dioxyde de carbone total dissous qui comprend l'ensemble des espèces carbonates : hydrogénocarbonate  $(HCO_3^{-})$  + carbonate  $(CO_3^{-2})$  + dioxyde de carbone  $(CO_2)$ .

## II.1.3. Répétabilité

Pour déterminer les incertitudes de mesures expérimentales et donner un intervalle de confiance sur les résultats obtenus, il est nécessaire de connaître la répétabilité de l'appareil d'analyses. Pour cela, une solution a été injectée 20 fois dans les mêmes conditions de mesure. L'écart-type obtenu donne la répétablité de l'appareil de mesure.

Pour une solution de composition proche de celle de l'eau de Salies-de-Béarn diluée 1000 fois, l'écart-type moyen obtenu pour chaque ion est donné dans le *Tableau III-3*.

	Ion	Formule	Ecart-type (%)
	Sodium	Na <sup>+</sup>	2
CATIONS	Potassium	$\mathbf{K}^+$	2
CATIONS	Magnésium	Mg <sup>2+</sup>	8
	Calcium	Ca <sup>2+</sup>	3
	Fluorure	F	2
ANIONS	Chlorure	Cl	1
ANIONS	Bromure	Br⁻	3
	Sulfate	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	< 1
CARBONATES			< 1

Tableau III-3 : Répétabilité des modules de chromatographie ionique

L'écart-type obtenu est inférieur à 3% pour la plupart des espèces ioniques. Cependant, dans le cas du magnésium, l'écart-type est de 8%. Cette valeur peut s'expliquer d'une part, par une concentration relativement faible de l'espèce, et d'autre part, par la proximité des pics de magnésium et de calcium. L'intégration de ces pics comporte alors plus d'incertitudes.

## II.2. Densimètre électronique

Le densimètre électronique permet la mesure de la densité d'une solution à une température comprise entre 0 et 91 °C. Nous pouvons donc suivre l'évolution de la densité de la solution au cours du temps à la température du système.

La connaissance de cette donnée permet en outre la conversion des unités de concentrations (mol.L<sup>-1</sup>, mol.kg<sup>-1</sup>, mol.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O). Nous pouvons ainsi convertir les molarités obtenues par chromatographie ionique en molalités.

Un tableau de conversion des concentrations est donné en Annexe I.

## II.2.1. Principe de fonctionnement

Le densimètre électronique est constitué d'un tube en U oscillant en verre borosilicaté. La densité est évaluée par la mesure de la fréquence d'oscillations, qui est directement proportionnelle à la masse volumique du liquide injecté. Un thermostat Peltier est intégré à l'appareil afin de contrôler sa température. L'homogénéité de la cellule est assurée par la détection automatique de bulles d'air ou de particules solides dans l'échantillon.

Une photographie du densimètre électronique est présentée en Figure III-7.



Figure III-7 : Densimètre électronique

Le volume de solution à injecter nécessaire pour l'analyse est de 1 mL.

L'étalonnage de l'appareil se fait à l'aide de deux fluides à  $20^{\circ}$ C : l'air et l'eau ultrapure.

## II.2.2. Répétabilité

De la même manière que pour les appareils de chromatographie ionique, des mesures de répétabilité ont été réalisées. Ainsi, une solution d'eau salée a été injectée 20 fois dans l'appareil. L'écart-type obtenu est de 0,03 %. Le densimètre électronique a donc très une bonne répétabilité.

# III. Conclusions sur le dispositif expérimental

Pour développer le pilote expérimental, une étude bibliographique a été réalisée. Puis un outil de modélisation a été construit. Les premiers résultats obtenus ont montré qu'il était possible d'isoler les sels de magnésium en fin de séquence évaporitique en utilisant un procédé de deux cristalliseurs en série. Le cahier des charges du pilote de laboratoire a alors pu être établi. En parallèle, une méthode d'analyse de la phase aqueuse par chromatographie ionique a été mise en place. Ce suivi de la composition est complété par une mesure de densité.

L'obtention de résultats expérimentaux est nécessaire pour vérifier la faisabilité du pilote et de cette étude mais également pour valider le modèle de simulation développé. L'outil expérimental et le modèle développé ont ensuite permis d'étudier plus particulièrement le procédé de production de sel enrichi en magnésium, avec pour matière première l'eau thermale de Salies-de-Béarn.

# Chapitre IV Résultats

Ce chapitre se décompose en trois parties.

La première porte sur la validation des modèles thermodynamiques et du modèle dynamique avec une comparaison de résultats obtenus par simulation avec des données bibliographiques de coefficients d'activité, de solubilités et de séquence évaporitique de l'eau de mer. Les résultats obtenus ont permis de définir le modèle de calcul de coefficients d'activité le plus adapté à notre système et de vérifier la construction mathématique du modèle général.

Puis, dans la deuxième partie, des résultats de modélisation du pilote sont confrontés à des résultats expérimentaux obtenus avec une eau salée artificielle concentrée en magnésium dissous à l'état initial. Cette étape a permis de vérifier la faisabilité du procédé et de valider le pilote.

Enfin, les résultats de l'étude du procédé avec l'eau thermale de Salies-de-Béarn (eau minérale chlorurée sodique forte disponible dans la région du Sud-Ouest) sont présentés à trois températures : 30, 50 et 80°C.

<u>Remarque</u> : Dans les graphes qui suivent, les points correspondent à des données expérimentales tandis que les courbes sont des résultats de simulation. Les erreurs notées en pourcentage sont calculées comme suit :

$$err = \left| \frac{x_{model} - x_{exp}}{x_{exp}} \right|. 100$$
(IV-1)

# I. Validation de la partie modélisation

Les premières simulations ont été réalisées dans le but de définir le modèle de calcul de coefficients d'activité le plus adapté au système étudié et pour valider le modèle général construit.

La validation du modèle a donc nécessité deux étapes :

- la validation des modèles thermodynamiques utilisés : calcul des coefficients d'activité et constantes d'équilibre,
- la validation du modèle dynamique général.

Dans cette partie, nous avons confronté des résultats de simulation avec des données expérimentales issues de la bibliographie.

<u>Remarque</u> : Les modèles UNIQUAC électrolytes et NRTL électrolytes sont nommés UNIQUAC-e et NRTL-e dans la suite de ce chapitre.

## I.1. Modèles thermodynamiques

Pour la validation des modèles thermodynamiques, nous avons utilisé le modèle de réacteur parfaitement agité en régime permanent. Ce modèle permet de décrire la répartition chimique et physique des espèces dans une solution multiconstituants à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons d'abord confronté les coefficients d'activité obtenus par les différents modèles thermodynamiques avec ceux provenant de la bibliographie dans des solutions binaires, puis dans des solutions multiconstituants. Nous avons ensuite comparé des solubilités de sels dans des solutions binaires et multiconstituants obtenues par simulation et issues de la bibliographie.

<u>Remarque 1</u> : Les incertitudes sur les données expérimentales bibliographiques utilisées pour la validation du modèle ne sont généralement pas indiquées par les auteurs.

<u>Remarque 2</u> : Les résultats de simulation sont donnés pour un jeu de paramètres fixe proposé en Annexe III pour le modèle de Pitzer, en Annexe IV pour le modèle UNIQUAC-e, en Annexe V pour le modèle NRTL-e et en Annexe VI pour le modèle ULPDHS. Pour les modèles de Pitzer et UNIQUAC-e, différents paramètres provenant de la bibliographie ont été testés sur des systèmes binaires et ternaires afin de définir le jeu le plus fiable possible. Les systèmes étudiés ont été donnés dans le Chapitre II du manuscrit. Les résultats obtenus dans ce Chapitre IV pourraient différer avec l'utilisation d'autres paramètres.

## I.1.1. Calcul de coefficients d'activité

Nous avons confronté les valeurs numériques de coefficients d'activité obtenues par simulation avec des valeurs expérimentales issues de la bibliographie. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le modèle de calcul de coefficients d'activité le plus adapté aux solutions salées binaires et multiconstituants.

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent les coefficients d'activité des espèces apparentes majoritaires dans les solutions naturelles salées. Il s'agit de résultats de coefficients d'activité dans des systèmes binaires et multiconstituants (eau de mer) à pression atmosphérique.

## Systèmes binaires

Dans les graphes suivants sont représentés les coefficients d'activité moyens des espèces apparentes en fonction de leurs molalités dans des systèmes binaires eau-espèce.

<u>Remarque</u> : Le coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  de l'espèce apparente  $C_{\nu_c}A_{\nu_A}$  s'écrit à partir des coefficients d'activité ioniques comme suit :

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{C}^{\nu_{C}} \gamma_{A}^{\nu_{A}}\right)^{1/(\nu_{C}+\nu_{A})}$$

(IV-2)

Avec:

γ	Coefficient d'activité	(-)
v	Coefficient stæchiométrique	(-)
С	Cation	(-)
Α	Anion	(-)
$C_{\nu_C}A_{\nu_A}$	Espèce apparente (molécule non dissociée)	(-)

Les systèmes binaires étudiés dans cette partie sont les suivants :

- chlorure de sodium (NaCl) eau (H<sub>2</sub>O) à 25 et 100°C,
- sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eau (H<sub>2</sub>O) à 25 et  $80^{\circ}$ C,
- chlorure de potassium (KCl) eau (H<sub>2</sub>O) à 25 et  $80^{\circ}$ C,
- chlorure de magnésium (MgCl<sub>2</sub>) eau (H<sub>2</sub>O) à  $25^{\circ}$ C,
- chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) eau (H<sub>2</sub>O) à  $25^{\circ}$ C.

Il s'agit des espèces apparentes principales constitutives des eaux salées naturelles.

<u>Remarque</u> : Dans les graphes présentés, les coefficients d'activité fournis par le National Bureau of Standards NBS ont été obtenus à partir des données expérimentales de Hamer et Wu (1972) et Goldberg (1981). Les incertitudes ne sont pas précisées par les auteurs.

Les *Figures IV-1 et IV-2* représentent l'évolution du coefficient d'activité du chlorure de sodium NaCl dans l'eau à 25 et 100°C en fonction de la molalité en NaCl.



Figure IV-1 : Coefficient d'activité de NaCl dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C



Figure IV-2 : Coefficient d'activité de NaCl dans l'eau en fonction de la molalité à 100°C

Les *Figures IV-3 et IV-4* représentent l'évolution du coefficient d'activité du sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  dans l'eau à 25 et 80°C en fonction de la molalité en  $Na_2SO_4$ .



Figure IV-3 : Coefficient d'activité de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C



Figure IV-4 : Coefficient d'activité de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 80°C

Les *Figures IV-5 et IV-6* représentent l'évolution du coefficient d'activité du chlorure de potassium KCl dans l'eau à 25 et 80°C en fonction de la molalité en KCl.



Figure IV-5 : Coefficient d'activité de KCl dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C



Figure IV-6 : Coefficient d'activité de KCl dans l'eau en fonction de la molalité à 80°C

La *Figure IV-7* représente l'évolution du coefficient d'activité du chlorure de magnésium  $MgCl_2$  dans l'eau à 25°C en fonction de la molalité en  $MgCl_2$ .



Figure IV-7 : Coefficient d'activité de MgCl<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C

La *Figure IV*-8 représente l'évolution du coefficient d'activité du chlorure de calcium  $CaCl_2$  dans l'eau à 25°C en fonction de la molalité en  $CaCl_2$ .



Figure IV-8 : Coefficient d'activité de CaCl<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la molalité à 25°C

Les erreurs moyennes observées sur ces graphes sont données dans le Tableau IV-1.

		Erreur moyenne (%)				
Espèce apparente	Température (°C)	Pitzer	UNIQUAC-e	NRTL-e	ULPDHS	
NaCl	25	0,09	2,2	1,5	3	
NaCi	100	0,2	2,6	3,7	5,4	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	1,3	2,6	4	13	
	80	1,7	2,1	10	3,1	
KCI	25	0,3	2,1	0,3	1,4	
KCI	80	0,2	1,7	5,3	5,1	
MgCl <sub>2</sub>	25	2	16	17	5,2	
CaCl <sub>2</sub>	25	3,4	19	18	3,7	
Moyenne		1,1	6	7,5	5	

Tableau IV-1: Erreurs moyennes observées sur les coefficients d'activité calculés

Les premiers résultats obtenus sur ces systèmes montrent que le modèle de Pitzer est le plus adapté à l'étude avec une erreur moyenne sur l'ensemble des résultats de 1,1%. Ce modèle donne des résultats satisfaisants sur l'ensemble des systèmes présentés.

L'erreur moyenne de 5% avec le modèle ULPDHS est acceptable, mais les résultats obtenus révèlent qu'à forte concentration la prédiction des coefficients d'activité n'est pas satisfaisante. En effet, nous remarquons une déviation de la courbe de coefficients d'activité calculés lorsque la molalité augmente. Cela peut provenir de l'hypothèse posée par *Achard* (1992) pour l'écriture du modèle ULPDHS : le nombre d'hydratation des ions ne varie pas en fonction de la concentration. Lorsque la solution arrive à saturation, le calcul des coefficients d'activité d'activité par le modèle ULPDHS peut alors être faussé.

L'erreur moyenne obtenue avec le modèle UNIQUAC-e est de 6%. Cette valeur provient principalement de la prédiction des coefficients d'activité des espèces composées de magnésium et de calcium. Ce modèle donne des résultats satisfaisants pour les autres systèmes.

Enfin, le modèle NRTL-e, avec une erreur supérieure à 7%, semble peu adapté aux températures élevées et aux espèces constituées de magnésium et de calcium.

De plus, on remarque que l'erreur augmente généralement avec la température. En effet, l'identification des paramètres ne permet pas nécessairement d'obtenir une fonction de la température suffisamment précise. La dépendance des paramètres à la température n'est donc pas toujours bien exprimée dans les modèles de calcul de coefficients d'activité.

#### Système multiconstituants

Nous avons comparé des résultats de simulation et des données bibliographiques de coefficients d'activité des espèces vraies et apparentes d'une eau de mer artificielle à  $25^{\circ}$ C et pression atmosphérique. La composition apparente de l'eau de mer (*Platford, 1965 b*; *Platford et Dafoe, 1965*) est donnée dans le *Tableau IV-2*.

Espèce	Molalité (mol.kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
NaCl	0,424
MgCl <sub>2</sub>	0,0553
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0291
CaCl <sub>2</sub>	0,0105
KC1	0,0094

*Tableau IV-2 : Composition apparente d'une eau de mer artificielle* 

Les résultats obtenus sont présentés dans les *Tableaux IV-3* pour les espèces vraies *et IV-4* pour les espèces apparentes.

	Experimental	Pit	zer	UNIQ	UAC-e	NR	ГL-е	ULP	DHS
Espèces	γ	γ	e(%)	γ	e (%)	γ	e (%)	γ	e(%)
Na <sup>+</sup>	0,67 (1)	0,65	2,8	0,41	38,4	0,66	0,9	0,68	0,7
$\mathbf{K}^{+}$	0,61 (2)	0,61	0,3	0,40	34,3	0,58	4,3	0,64	4,4
Mg <sup>2+</sup>	0,23 (3)	0,24	3	0,07	70,0	0,06	73,9	0,22	6,5
Ca <sup>2+</sup>	0,21 (4)	0,22	5,7	0,07	64,8	0,09	57,6	0,21	1,9
Cl	0,68 (5)	0,69	2,1	0,97	41,9	0,46	32,1	0,65	4,3
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,11 (6)	0,12	10,9	0,29	159,1	0,05	58,2	0,12	4,5
Erreur e moyenne (%)		4	,1	6	8	3	8	3	,7

Tableau IV-3 : Comparaison des coefficients d'activité calculés des espèces vraies de l'eau de mer à 25°C

Tableau IV-4 : Comparaison des coefficients d'activité moyens calculés des espèces apparentes de l'eau de mer à 25°C

	Experimental	Pit	zer	UNIQ	UAC-e	NR	ГL-е	ULP	DHS
Espèces	γ	γ	e (%)						
NaCl	$0,672\pm0,007^{(5)}$	0,672	0,0	0,631	6,1	0,554	18	0,663	1,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,378±0,016 <sup>(6)</sup>	0,373	1,3	0,365	3,4	0,273	28	0,374	1,1
KCl	0,644 (*)	0,65	0,9	0,622	3,4	0,519	19	0,644	0,0
MgCl <sub>2</sub>	0,474 (*)	0,485	2,4	0,4	16	0,233	51	0,45	5,0
CaCl <sub>2</sub>	0,460 (*)	0,474	3,1	0,409	11	0,267	42	0,449	2,3
Erreur e moyenne (%)		1	,5	7	,9	31	1,5	1	,9

Les données expérimentales citées proviennent de différents auteurs : <sup>(1)</sup>*Platford* (1965) *a*, <sup>(2)</sup>*Thomson* (1966), <sup>(3)</sup>*Millero* (1974), <sup>(4)</sup>*Mangelsdorf et Wilson* (1971), <sup>(5)</sup>*Platford* (1965) *b*, <sup>(6)</sup>*Platford et Dafoe* (1965). Les exposants <sup>(\*)</sup> correspondent à un coefficient d'activité moyen calculé à partir des données expérimentales du *Tableau IV-3*.

Pour les systèmes multiconstituants de type eau de mer de salinité moyenne de 35 % à 25°C, les modèles de Pitzer et ULPDHS donnent des résultats satisfaisants. En effet, les erreurs moyennes observées sont aux alentours de 4% pour les espèces ioniques et sont inférieures à 2% pour les espèces apparentes.

Les résultats de coefficients d'activité obtenus avec le modèle UNIQUAC-e sont satisfaisants pour les espèces apparentes mais inexacts pour les espèces ioniques. Cela peut provenir de l'étape de régression des paramètres d'interaction du modèle par les auteurs. En effet, les paramètres utilisés pour ce modèle ont été obtenus par régression de données de coefficients d'activité moyens sur des systèmes binaires.

Enfin les paramètres du modèle NRTL-e proposés par *Chen et al. (1982)* ne sont pas adaptés aux solutions multiconstituants. En effet, hormis pour les ions sodium et potassium, les résultats obtenus sur les coefficients d'activité sont inexacts. L'utilisation de ces paramètres dans le modèle NRTL-e permet d'obtenir des résultats satisfaisants sur les systèmes binaires mais ils ne sont pas adaptés aux solutions multiconstituants, comme le soulignent *Chen et Evans (1986)* et *Zemaitis et al. (1986)*. D'autres paramètres proposés par *Chen et Evans (1986)* sont utilisables dans le cas des systèmes multiconstituants. Néanmoins,

les premiers résultats obtenus avec ces paramètres ont montré qu'ils n'étaient pas appropriés au système étudié. Le modèle NRTL-e, avec les jeux de paramètres proposés, ne semble alors pas adapté à l'étude. Ainsi, une étape d'optimisation de paramètres serait nécessaire pour utiliser ce modèle dans ce travail.

## I.1.2. Calcul de solubilités

Pour l'étude, les modèles thermodynamiques doivent être applicables aux solutions concentrées car la saturation de la solution est atteinte. Les solubilités de certains sels ont été étudiées dans des systèmes binaires et multiconstituants. Elles sont présentées en fonction de la température pour les sels suivants :

- gypse CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>,
- halite NaCl<sub>(s)</sub>,
- sylvite KCl<sub>(s)</sub>.

Il s'agit des sels principaux qui précipitent pendant la séquence évaporitique d'eau naturelle salée à température ambiante (*cf. Chapitre I du manuscrit*). Dans cette partie, nous présentons les résultats de solubilités obtenus avec les différents modèles de calcul de coefficients d'activité, et nous les comparons à des données expérimentales issues de la bibliographie.

En plus des coefficients d'activité, les constantes d'équilibre ont également une grande influence sur les résultats de solubilité. Différentes constantes sont disponibles dans la littérature. Afin de choisir la constante d'équilibre permettant d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles pour notre étude, différentes constantes ont été testées sur des binaires sel-H<sub>2</sub>O et sur des ternaires sel1-sel2-H<sub>2</sub>O. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux provenant d'études expérimentales afin de choisir les constantes d'équilibre donnant les meilleurs résultats pour le modèle développé. Les données de solubilités bibliographiques utilisées proviennent de *Marshall et Slusher (1966)* et *Linke (1958)*. Un exemple de résultats obtenus sur la solubilité du gypse avec différentes constantes d'équilibre thermodynamiques est présenté en fin de paragraphe.

<u>Remarque</u> : Les résultats de simulation sont obtenus avec l'utilisation des constantes d'équilibre liquide-solide proposées en Annexe VII. Les résultats obtenus dans ce Chapitre IV pourraient différer avec l'utilisation d'autres constantes.

## Systèmes binaires

Nous présentons dans cette partie des résultats de solubilités de sels dans l'eau en fonction de la température à pression atmosphérique. Les résultats ont été obtenus avec l'utilisation de chacun des modèles de calcul de coefficients d'activité (Pitzer, UNIQUAC-e, NRTL-e et ULPDHS). Les données de solubilités expérimentales issues de la bibliographie sont également représentées sur les graphes qui suivent.

Les *Figures IV-9, IV-10 et IV-11* représentent les solubilités du gypse  $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ , de la halite  $NaCl_{(s)}$  et de la sylvite  $KCl_{(s)}$  en fonction de la température.



Figure IV-9 : Solubilité de  $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$  dans l'eau en fonction de la température



Figure IV-10 : Solubilité de NaCl<sub>(s)</sub> dans l'eau en fonction de la température



*Figure IV-11 : Solubilité de KCl*(*s*) *dans l'eau en fonction de la température* 

Les erreurs moyennes observées sur ces graphes sont données dans le Tableau IV-5.

Γ	Erreur moyenne (%)						
Sel	Pitzer	UNIQUAC-e	NRTL-e	ULPDHS			
CaSO <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O	18	19	14	21			
NaCl	0,6	0,9	3,9	7,6			
KCl	0,5	3,1	8,9	12			
Moyenne	6,4	7,7	8,9	14			

Tableau IV-5 : Erreurs moyennes observées sur les solubilités calculées (systèmes binaires)

L'erreur observée sur les résultats de solubilité du gypse est assez importante. Cependant la courbe d'évolution de la solubilité expérimentale en fonction de la température est suivie avec les quatre modèles.

Le modèle de Pitzer donne les résultats les plus satisfaisants avec une erreur moyenne de 6,4%. Le modèle UNIQUAC-e donne également des résultats convenables avec une erreur moyenne de 7,7%. Ces deux valeurs relativement importantes proviennent principalement des résultats obtenus sur le gypse.

Les résultats obtenus avec les modèles NRTL-e et ULPDHS ont ici tendance à ne pas suivre rigoureusement l'évolution des solubilités expérimentales en fonction de la température. L'erreur moyenne obtenue avec le modèle NRTL-e reste cependant inférieure à 9%. L'erreur moyenne obtenue avec le modèle ULPDHS est de 14%.

## Système multiconstituants

Nous présentons dans cette partie des résultats de solubilités de sels dans des systèmes multiconstituants à pression atmosphérique. Les résultats ont été obtenus avec l'utilisation de chacun des modèles de calcul de coefficients d'activité (Pitzer, UNIQUAC-e, NRTL-e et ULPDHS). Les données de solubilités expérimentales issues de la bibliographie sont également représentées sur les graphes qui suivent.

La *Figure IV-12* représente la solubilité du gypse  $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ , dans une solution eau-chlorure de sodium.



Figure IV-12 : Solubilité de CaSO<sub>4</sub>,  $2H_2O_{(s)}$  en fonction de la molalité en NaCl à 25°C

La *Figure II-13* représente la solubilité du gypse  $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$  dans l'eau de mer en fonction du facteur de concentration de la solution salée. Le *Tableau IV-6* donne la composition apparente de l'eau de mer utilisée (*Linke*, 1958).



Tableau IV-6 : Composition apparente d'une eau de mer artificielle

Figure IV-13 : Solubilité de CaSO<sub>4</sub>, $2H_2O(s)$  en fonction du facteur de concentration de l'eau de mer à 30°C

<u>Remarque</u> : Nous ne présentons pas l'intégralité des résultats de solubilité du gypse obtenus avec le modèle NRTL-e car ils sont aberrants. Nous pouvons le voir sur la Figure IV-12 avec le début de la courbe NRTL-e.

Les *Figures IV-14 et IV-15* représentent la solubilité de la halite dans une solution eauchlorure de magnésium et eau-chlorure de calcium.



Figure IV-14 : Solubilité de Na $Cl_{(s)}$  en fonction de la molalité en Mg $Cl_2$  à 25°C



*Figure IV-15 : Solubilité de NaCl*(*s*) *en fonction de la molalité en CaCl*<sub>2</sub> à 25°*C* 

Les *Figures IV-16 et IV-17* représentent la solubilité de la sylvite dans une solution eauchlorure de magnésium et eau-chlorure de calcium.



Figure IV-16 : Solubilité de KCl<sub>(s)</sub> en fonction de la molalité en MgCl<sub>2</sub> à 25°C



Figure IV-17 : Solubilité de  $KCl_{(s)}$  en fonction de la molalité en  $CaCl_2$  à 35°C

Les erreurs moyennes observées sur ces graphes sont données dans le Tableau IV-7.

		Erreur moyenne (%)			
Sel	Système	Pitzer	UNIQUAC-e	NRTL-e	ULPDHS
	H <sub>2</sub> O-NaCl	13	14	>100	14
Ca5O <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-eau de mer	7,9	29	>100	28
NaCl	H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub>	18	19	64	19
NaCi	H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub>	22	7	49	15
KCI	H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub>	48	77	80	49
KCI	H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub>	37	9	72	55
Moyenne		24,3	25,8	>100	30,0

Tableau IV-7 : Erreurs moyennes observées sur les solubilités calculées (systèmes multiconstituants)

Les résultats obtenus avec les modèles de Pitzer et UNIQUAC-e sont relativement satisfaisants car ils suivent l'évolution de la solubilité expérimentale en fonction de la concentration de la solution. Le modèle de Pitzer donne les résultats les plus satisfaisants avec une erreur moyenne de 24,3%. Le modèle UNIQUAC-e donne également des résultats convenables avec une erreur moyenne de 25,8%.

Les résultats avec le modèle ULPDHS ne suivent pas rigoureusement l'évolution des solubilités expérimentales en fonction de la température. L'erreur moyenne observée sur les résultats obtenus avec ce modèle est de 30%.

Comme précédemment, le modèle NRTL-e ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants dans des systèmes multiconstituants. Les résultats de solubilité confirment ainsi que le modèle NRTL-e avec le jeu de paramètres utilisé n'est pas applicable à notre étude.

#### Influence de la constante d'équilibre

La constante d'équilibre liquide-solide a une grande influence sur les résultats obtenus. Différents auteurs ont proposé des fonctions de la température permettant de calculer les constantes d'équilibre thermodynamiques intervenant dans notre modèle mathématique : *Jimenez et al. (2009), Marion (2001), Marion et Farren (1999), Marliacy et al. (1998), Johnson et al. (1992), Raju et Atkinson (1990), Plummer et al. (1988), Risacher et Fritz (1984), Marshall et Slusher (1966)...* 

Nous présentons dans cette partie les résultats de solubilité du gypse obtenus avec différentes fonctions pour le calcul de la constante d'équilibre liquide-solide K (*Johnson et al., 1992 ; Raju et Atkinson, 1990 ; Risacher et Fritz, 1984 ; Marshall et Slusher, 1966*). Le modèle de calcul de coefficients d'activité utilisé est le modèle de Pitzer.

La *Figure IV-18* représente l'évolution de la solubilité du gypse CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O en fonction de la température.



*Figure IV-18* : *Solubilité de CaSO*<sub>4</sub>,  $2H_2O_{(s)}$  *dans l'eau en fonction de la température* 

La *Figure IV-19* représente la solubilité du gypse  $CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ , dans une solution eauchlorure de sodium.



Figure IV-19 : Solubilité de CaSO<sub>4</sub>, $2H_2O(s)$  en fonction de la molalité en NaCl à  $25^{\circ}C$ 

La *Figure II-20* représente la solubilité du gypse CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> dans l'eau de mer en fonction du facteur de concentration de la solution salée. La composition de l'eau de mer est donnée dans le *Tableau IV-6 (Linke, 1958)*.



Figure IV-20 : Solubilité de CaSO<sub>4</sub>,2 $H_2O_{(s)}$  en fonction du facteur de concentration de l'eau de mer à 30°C

Les erreurs moyennes obtenues avec chaque constante d'équilibre thermodynamique sont données dans le *Tableau IV-8*.

	Erreur moyenne (%)						
Système	K Johnson et al. (1992)	K Raju et Atkinson (1990)	K Risacher et Fritz (1984)	K Marshall et Slusher (1966)			
H <sub>2</sub> O	18	3,2	7,5	52			
H <sub>2</sub> O-NaCl	13	17	20	21			
H <sub>2</sub> O-eau de mer	7,9	21	26	24			
Moyenne	13	14	18	32			

Tableau IV-8 : Erreurs moyennes observées sur la solubilité calculée du gypse CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O

Comme nous pouvons le voir, les résultats de solubilité diffèrent selon la constante d'équilibre thermodynamique intégrée au modèle. Pour le gypse, la constante d'équilibre thermodynamique retenue pour le modèle provient des travaux de *Johnson et al. (1992)*. Avec cette constante, l'erreur moyenne obtenue sur les trois systèmes présentés est de 13%.

<u>Remarque</u> : Pour la construction du modèle, nous avons d'abord choisi les paramètres des modèles de calcul des coefficients d'activité par confrontation des coefficients d'activité numériques à des données bibliographiques. Puis, nous avons sélectionné la constante d'équilibre liquide-solide en comparant les données de solubilité avec les résultats obtenus par le modèle.

## I.2. Modèle dynamique

Afin de valider le modèle dynamique, nous avons ensuite comparé la séquence évaporitique de l'eau de mer obtenue par simulation avec celle provenant de la bibliographie. La composition de l'eau de mer utilisée est celle donnée dans le *Tableau I-3*. D'après les travaux de *Gorniz (2009), Warren (2006)* et *Copin-Montégut (2002),* la séquence évaporitique de l'eau de mer à 25°C est la suivante :

-	calcite	CaCO <sub>3(s)</sub>
-	gypse	CaSO <sub>4</sub> , $2H_2O_{(s)}$
-	halite	NaCl <sub>(s)</sub>
-	sylvite	$\mathrm{KCl}_{(s)}$

D'autres sels peuvent également précipiter en fin de séquence évaporitique mais ils ne sont pas distinctement définis dans la bibliographie. Il s'agit notamment de sels de magnésium.

Les séquences évaporitiques de l'eau de mer à 25°C prédites par simulation en utilisant les modèles de calcul de coefficients d'activité de Pitzer, UNIQUAC-e et ULPDHS sont données dans le *Tableau IV-9*.

Pitzer	UNIQUAC-e	ULPDHS
Calcite CaCO <sub>3(s)</sub>	Calcite CaCO <sub>3(s)</sub>	
Gypse CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Gypse CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Gypse CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>
Halite NaCl <sub>(s)</sub>	Halite NaCl <sub>(s)</sub>	Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>
Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>	Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>	Halite NaCl <sub>(s)</sub>
Sylvite KCl <sub>(s)</sub>	Sylvite KCl <sub>(s)</sub>	Sylvite KCl <sub>(s)</sub>
Bischofite MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Epsomite MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	Epsomite MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>

Tableau IV-9 : Séquences évaporitiques de l'eau de mer prédites par simulation

Avec les trois modèles de calcul de coefficients d'activité, l'ordre d'apparition des principaux sels, obtenu par simulation, correspond aux résultats expérimentaux. Dans ces trois cas, le modèle général prédit la précipitation de l'anhydrite  $CaSO_{4(s)}$  en plus des autres sels. Avec le modèle ULPDHS, la précipitation de la calcite n'est pas détectée. Ce dernier sel est néanmoins en quantité négligeable en comparaison avec les autres sels.

Nous pouvons voir que le modèle développé permet de prédire la séquence évaporitique d'une eau naturelle salée. La gestion de l'apparition des phases solides est bien prise en compte automatiquement dans la méthode de résolution. De plus, les modèles thermodynamiques retenus sont applicables aux systèmes étudiés.

Avec les jeux de paramètres que nous avons retenus, trois modèles de calcul de coefficients d'activité peuvent être utilisables pour la description de la non-idéalité des systèmes étudiés : Pitzer, UNIQUAC-e et ULPDHS. Cependant, avec le modèle de Pitzer, les résultats obtenus par modélisation sont les plus proches des données bibliographiques. Pour la suite de l'étude, nous utiliserons donc ce modèle thermodynamique qui semble le plus adapté à notre système.

## II. Validation expérimentale du procédé

Après avoir validé le modèle mathématique développé et les modèles thermodynamiques utilisés dans l'étude par confrontation des données prédites avec des données bibliographiques, nous avons réalisé une étape de validation du pilote expérimental. Nous confrontons dans cette partie des résultats de modélisation avec ceux provenant d'expériences réalisées avec le pilote de laboratoire.

D'une part, nous avons ici vérifié le bon fonctionnement du pilote et les techniques de prélèvements destinés au suivi du système au cours du temps. D'autre part, la reproductibilité des résultats expérimentaux a été observée. Cette étape était primordiale car le but de l'étude est de produire un sel et/ou une eau-mère à valeur ajoutée de compositions constantes

L'étape de validation du pilote a également permis de vérifier l'hypothèse principale de cette étude, c'est-à-dire la précipitation tardive du sel de magnésium en fin de séquence évaporitique quelles que soient les conditions initiales du procédé. Pour confirmer cela, nous avons choisi d'étudier la séquence évaporitique d'une eau salée multiconstituants concentrée en sel de magnésium dissous à l'état initial.

## **II.1. Conditions expérimentales**

Pour cette partie, les expériences ont été réalisées dans le deuxième réacteur de 500 mL.

La composition apparente de l'eau salée artificielle étudiée est donnée dans le *Tableau IV-10*.

Espèce	Molalité (mol.kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	
NaCl	1	
MgCl <sub>2</sub>	1	
$Na_2SO_4$	1E-1	
KC1	1E-1	
CaSO <sub>4</sub>	1E-2	
NaHCO <sub>3</sub>	2E-3	

Tableau IV-10 : Composition apparente d'une eau salée artificielle

Il s'agit d'une eau concentrée en magnésium à l'état initial, contenant les espèces majoritaires des solutions naturelles.

Les paramètres que nous avons fixés sont donnés dans le Tableau IV-11.

Paramètres	Valeur
Température de consigne	50°C
Débit d'air comprimé	700 L.h <sup>-1</sup> (à 25°C)
Surface d'évaporation du réacteur 2	1,13094E-2 m <sup>2</sup>
Pression	1,01325 bar
Masse initiale	0,550 kg

Tableau IV-11 : Paramètres de l'expérience et de la simulation avec l'eau salée artificielle

## II.2. Résultats

Nous avons suivi les molalités expérimentalement au cours du temps par chromatographie ionique. Ces résultats nous permettent d'identifier globalement la séquence évaporitique. En effet, lorsqu'un sel précipite, il est possible de voir apparaître des particularités sur les courbes de compositions, par exemple un palier ou une diminution de la concentration ionique. Les résultats que nous présentons dans cette partie sont l'évolution des molalités au cours du temps.

Des résultats complémentaires sont donnés en *Annexe X* (évolution au cours du temps de la densité expérimentale et de l'activité de l'eau obtenue par simulation).

<u>Remarque</u>: Les barres d'erreur des points expérimentaux sur les concentrations correspondent à l'incertitude de mesure (Guide EURACHEM/CITAC, 2000). Nous avons considéré l'incertitude maximale que nous pouvions avoir sur une espèce, c'est-à-dire 10%, et nous utilisons cette valeur pour l'ensemble des mesures réalisées par chromatographie ionique.

## II.2.1. Reproductibilité

Pour vérifier la reproductibilité du pilote, nous avons réalisé l'expérience dans les mêmes conditions de travail trois fois. Nous avons ainsi pu voir si les trois expériences correspondaient entre elles, c'est-à-dire si le temps de fonctionnement, les temps d'apparition des sels, ou encore l'évolution des molalités étaient semblables dans les trois cas.

Pour contrôler la répétablité, nous avons injecté la solution à analyser trois fois dans les appareils de chromatographie ionique. Nous avons ici pu vérifier que les trois résultats du même point se situaient dans la barre d'erreur.

Les résultats obtenus sur la molalité des ions magnésium sont présentés dans la *Figure IV-21*.



*Figure IV-21 : Evolution de la molalité en Mg<sup>2+</sup> au cours du temps (résultats expérimentaux)* 

Pour ce procédé, nous souhaitons pouvoir suivre l'évolution des molalités au cours du temps sans nécessiter une grande précision de mesures. Dans ce cas, les résultats obtenus sont reproductibles. En effet, la molalité suit la même évolution dans les trois expériences. De plus, le changement dans la courbe, qui correspond à la précipitation d'un sel de magnésium, apparaît au même temps dans les trois expériences, en fin de séquence évaporitique. Enfin, tous les points se situent dans la barre d'erreur des mesures.

## II.2.2. Suivi des molalités

Les *Figures IV-22 à IV-25* représentent l'évolution des molalités au cours du temps des ions majoritaires de la solution salée : ions sodium, potassium, magnésium et chlorure. Les résultats présentés sont des données expérimentales et obtenues par simulation.

<u>*Remarque*</u> : Pour faciliter la lecture des graphes, les points expérimentaux présentés correspondent à la moyenne des mesures réalisées.



Figure IV-22 : Evolution de la molalité en Na<sup>+</sup> au cours du temps



*Figure IV-23 : Evolution de la molalité en K*<sup>+</sup> *au cours du temps* 



Figure IV-24 : Evolution de la molalité en Mg<sup>2+</sup> au cours du temps


Figure IV-25 : Evolution de la molalité en Cl<sup>-</sup> au cours du temps

L'erreur des résultats obtenus avec le modèle est relativement importante pour les espèces potassium, magnésium et chlorure, en particulier pour les fortes concentrations en fin de séquence évaporitique. Cependant, le modèle général, avec le calcul des coefficients d'activité par le modèle de Pitzer, permet de prédire l'évolution des molalités au cours du temps et l'apparition des différents sels au temps t. Nous pouvons ainsi, à l'aide de cet outil numérique, déterminer la séquence évaporitique des eaux naturelles salées.

A partir de ces graphes, il est possible de voir l'apparition de certains sels. Ainsi, nous remarquons la précipitation du chlorure de sodium  $NaCl_{(s)}$  avec la diminution de la molalité en ions sodium et un palier sur la courbe des ions chlorure au bout de 20h. De la même manière, nous remarquons la précipitation des sels de potassium à environ 30h.

<u>Remarque</u> : Sur les résultats obtenus par simulation, nous ne pouvons pas visualiser la précipitation des sels de potassium et de magnésium car celle-ci a lieu en fin de séquence évaporitique lorsqu'il n'y a quasiment plus d'eau.

Dans cette étude expérimentale, il est difficile de déterminer de façon précise la séquence évaporitique. En effet, la précipitation de certains sels n'est pas forcément visible, notamment lorsque la quantité de sel dissous est faible. De plus, avec le suivi des molalités, nous ne savons pas si les sels précipités sont hydratés ou non. L'outil de simulation permet alors de compléter les résultats expérimentaux.

La séquence évaporitique obtenue expérimentalement et par simulation est donnée dans le *Tableau IV-12*.

Expérimentale	Modélisation
	Calcite CaCO <sub>3(s)</sub>
	Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>
NaCl <sub>(s)</sub>	Halite NaCl <sub>(s)</sub>
KCl <sub>(s)</sub>	Sylvite KCl <sub>(s)</sub>
MgCl <sub>2 (s)</sub>	Bischofite MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>

Tableau IV-12 : Séquence évaporitique de l'eau salée artificielle

L'hypothèse principale de cette étude est vérifiée : les sels de magnésium précipitent en fin de séquence évaporitique.

## III. Application du procédé à l'eau de Salies-de-Béarn

Après avoir validé le modèle développé, nous nous sommes intéressés à l'eau de Salies-de-Béarn qui est une eau thermale chlorurée sodique forte disponible dans la région du Sud-Ouest. Nous avons ainsi étudié le procédé de production de sel à valeur ajoutée à partir d'une eau artificielle de même composition que l'eau de Salies-de-Béarn à trois températures : 30, 50 et 80°C. Cette étude combine les aspects expérimental et simulation.

#### **III.1. Conditions expérimentales**

Les expériences ont été réalisées avec le pilote de laboratoire constitué de deux évaporateurs-cristalliseurs en série ; la solution salée initiale étant chargée dans le réacteur 1.

Pour convertir les concentrations massiques données dans les rapports d'analyses en molalités, nous avons d'abord mesuré expérimentalement la densité de l'eau de Salies-de-Béarn artificielle à 25°C. La valeur mesurée est de  $1,18 \pm 0,02$ .

La composition apparente de l'eau de Salies-de-Béarn est donnée dans le *Tableau IV-13*.

Espèce	Molalité (mol.kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
NaCl	5,556
KC1	5,08E-2
MgCl <sub>2</sub>	2,989E-2
CaSO <sub>4</sub>	2,659E-2
NaHCO <sub>3</sub>	2,359E-3

Tableau IV-13 : Composition apparente de l'eau de Salies-de-Béarn

Les paramètres que nous avons fixés sont donnés dans le Tableau IV-14.

Paramètres	Valeur
Pression	1,01325 bar
Masse initiale	4,7 kg
Température de consigne	30, 50 ou 80°C
Débit d'air comprimé dans le réacteur 1	1980 L.h <sup>-1</sup> (à 25°C)
Surface d'évaporation du réacteur 1	3,1415E-2 m <sup>2</sup>
Débit d'air comprimé dans le réacteur 2	540 L.h <sup>-1</sup> (à 25°C)
Surface d'évaporation du réacteur 2	1,13094E-2 m <sup>2</sup>

Tableau IV-14 : Paramètres de l'expérience et de la simulation avec l'eau de Salies-de-Béarn artificielle

Dans les expériences présentées, la vidange du réacteur 1 vers le réacteur 2 a été réalisée lorsque le volume sels+solution salée dans le réacteur 1 était de 1L. Nous avons choisi arbitrairement ce volume pour que la quantité de liquide soit suffisante lors du transvasement du réacteur 1 au réacteur 2. Il aurait été possible de réaliser ces expériences avec un autre signal pour la vidange du réacteur 1. Les sels obtenus dans les réacteurs 1 et 2 auraient alors pu avoir une composition différente.

Nous avons choisi de réaliser cette expérience à trois températures : 30, 50 et 80°C afin de comparer les résultats obtenus : la séquence évaporitique, l'enrichissement en magnésium, la quantité de sel à valeur ajoutée, le temps de fonctionnement et l'énergie nécessaire.

#### III.2. Résultats

Les résultats importants dans cette partie sont la séquence évaporitique, la masse et la composition des sels à valeur ajoutée obtenus. Cette dernière donnée nous permet de calculer l'enrichissement en sels de magnésium.

#### III.2.1. Séquence évaporitique

Nous avons suivi les molalités expérimentalement au cours du temps par chromatographie ionique. Ces résultats nous permettent d'établir la séquence évaporitique. Nous présentons dans cette partie l'évolution des molalités au cours du temps.

Des résultats complémentaires sont donnés en *Annexe XI* (évolution au cours du temps de la densité expérimentale, des quantités de matière obtenues par simulation et de la puissance de chauffe nécessaire).

<u>Remarque</u>: Les barres d'erreur des points expérimentaux sur les concentrations correspondent à l'incertitude de mesure (Guide EURACHEM/CITAC, 2000). Nous avons considéré l'incertitude maximale que nous pouvions avoir sur une espèce, c'est-à-dire 10%, et nous utilisons cette valeur pour l'ensemble des mesures réalisées par chromatographie ionique.

Les résultats présentés dans les graphes sont des données expérimentales et obtenues par simulation.

<u>Remarque 1</u>: Dans les graphes qui suivent, pour chaque point expérimental, la solution à analyser a été injectée trois fois dans l'appareil de chromatographie ionique. Pour faciliter la lecture des graphes, les points expérimentaux présentés correspondent à la moyenne des mesures réalisées.

<u>Remarque 2</u>: Dans la première partie des courbes, le réacteur utilisé est le RPA 1; puis après le basculement de la solution du réacteur 1 vers le réacteur 2, l'expérience est poursuivie dans le RPA 2. Le moment du basculement expérimental est indiqué sur chaque graphe.

Les *Figures IV-26 et IV-27* représentent l'évolution des molalités au cours du temps à 30°C des ions majoritaires de la solution salée : ions sodium, chlorure, potassium et magnésium.



*Figure IV-26 : Evolution des molalités en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> au cours du temps à 30°C* 



Figure IV-27 : Evolution des molalités en  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  au cours du temps à 30°C

Les *Figures IV-28 et IV-29* représentent l'évolution des molalités au cours du temps à 50°C des ions majoritaires de la solution salée : ions sodium, chlorure, potassium et magnésium.



*Figure IV-28 : Evolution des molalités en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> au cours du temps à 50°C* 



Figure IV-29 : Evolution des molalités en  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  au cours du temps à 50°C

Les *Figures IV-30 et IV-31* représentent l'évolution des molalités au cours du temps à 80°C des ions majoritaires de la solution salée : ions sodium, chlorure, potassium et magnésium.



*Figure IV-30 : Evolution des molalités en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> au cours du temps à 80°C* 



Figure IV-31 : Evolution des molalités en  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  au cours du temps à 80°C

Aux trois températures de travail, les courbes de composition suivent la même évolution. Ainsi, les molalités en ions chlorure et sodium augmentent jusqu'à précipitation de la halite, c'est-à-dire à environ 8h à 30°C, 4h à 50°C et 1h à 80°C. Puis, les molalités en ions sont quasiment constantes ou leur évolution est négligeable jusqu'à environ 100h à 30°C, 30h à 50°C et 8h à 80°C. A partir de ces temps respectifs, la concentration en ion sodium diminue tandis que les concentrations en ions chlorure, potassium et magnésium augmentent. A partir de ce moment, il peut être intéressant de basculer la solution du réacteur 1 au réacteur 2.

La séquence évaporitique prédite par le modèle et obtenue expérimentalement est donnée dans le *Tableau IV-15* pour l'expérience à 30°C et le *Tableau IV-16* pour les expériences à 50 et 80°C. Expérimentalement, nous ne pouvons pas donner la séquence évaporitique complète. En effet, la précipitation de certains sels n'est pas forcément visible,

notamment lorsque la quantité de sel dissous est faible. De plus, nous ne savons pas si les sels précipités sont hydratés ou non.

Expérimentale	Modélisation
	Calcite CaCO <sub>3(s)</sub>
NaCl <sub>(s)</sub>	Halite NaCl <sub>(s)</sub>
CaSO <sub>4 (s)</sub>	Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>
KCl <sub>(s)</sub>	Sylvite KCl <sub>(s)</sub>
MgCl <sub>2 (s)</sub>	Bischofite MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>

*Tableau IV-15 : Séquence évaporitique de l'eau de Salies-de-Béarn artificielle à 30°C* 

Tableau IV-16 : Séquence évaporitique de l'eau de Salies-de-Béarn artificielle à 50°C et
$80^{\circ}C$

Expérimentale	Modélisation
	Calcite CaCO <sub>3(s)</sub>
CaSO <sub>4 (s)</sub>	Anhydrite CaSO <sub>4 (s)</sub>
NaCl <sub>(s)</sub>	Halite NaCl <sub>(s)</sub>
KCl <sub>(s)</sub>	Sylvite KCl <sub>(s)</sub>
MgCl <sub>2 (s)</sub>	Bischofite MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>

#### III.2.2. Composition des sels

Les sels précipités dans les réacteurs 1 et 2 ont été séchés puis dissous dans de l'eau ultrapure afin de mesurer les compositions finales de chaque sel par chromatographie ionique.

Les résultats obtenus à 30°C expérimentalement et par simulation sont présentés dans le *Tableau IV-17*.

	Réacteur 1			Réacteur 2		
	Expérimental N		Modélisation	Expérimental		Modélisation
Masse de sel (g)	1077		1059	103		121
Composition des sels	Sels de sodium	99	99	Sels de sodium	76	79
	Sels de calcium	1	1	Sels de potassium	13	11
(% massique)				Sels de magnésium	10	8
				Sels de calcium	1	2

Tableau IV-17 : Masses et compositions des sels obtenus à 30°C

Dans les conditions posées, à 30°C, nous obtenons expérimentalement environ 100g de sel contenant 10% de sels de magnésium.

Les résultats obtenus à 50°C expérimentalement et par simulation sont présentés dans le *Tableau IV-18*.

	Réacteur 1			Réacteur 2		
	Expérimental Modélisation		Modélisation	Expérimental		Modélisation
Masse de sel (g)	1129		1087	51		93
Composition dos sols	Sels de sodium	99	99	Sels de sodium	53	74
Composition des seis	Sels de calcium	n 1 1	1	Sels de potassium	26	14
(9/ massigna)				Sels de magnésium	20	11
(70 massique)				Sels de calcium	1	1

Tableau IV-18 : Masses et compositions des sels obtenus à 50°C

Dans les conditions posées, à 50°C, nous obtenons expérimentalement environ 50g de sel contenant 20% de sels de magnésium.

Les résultats obtenus à 80°C expérimentalement et par simulation sont présentés dans le *Tableau IV-19*.

	Réacteur 1ExpérimentalModélisation		Réacteur 2			
			Modélisation	Expérimental		Modélisation
Masse de sel (g)	1135		1134	45		46
Commonition dos sols	Sels de sodium	99	99	Sels de sodium	47	47
Composition des seis	Sels de calcium	m 1 1 Sels de potas	Sels de potassium	30	30	
(9/ maggiona)				Sels de magnésium	22	22
(70 massique)				Sels de calcium	1	1

Tableau IV-19 : Masses et compositions des sels obtenus à 80°C

Dans les conditions posées, à 80°C, nous obtenons expérimentalement environ 45g de sel contenant 22% de sels de magnésium.

A 30 et 80°C, les résultats obtenus par modélisation sont proches des valeurs expérimentales. Nous remarquons qu'à 50°C, l'erreur obtenue est assez importante. L'expérience réalisée à 50°C était la première de cette série. Le protocole de basculement a ensuite été ajusté en fonction de ce premier essai. L'incertitude des résultats expérimentaux est donc plus importante pour ce cas.

#### III.2.3. Comparaison des résultats

Les résultats expérimentaux et de simulation obtenus sur le temps de fonctionnement, les masses et l'enrichissement en sel de magnésium par rapport au procédé avec un unique cristalliseur sont donnés dans le *Tableau IV-20* pour les trois températures étudiées. L'enrichissement en magnésium est calculé selon la formule suivante :

Enrichissement = 
$$\frac{\% \text{ sel de magnésium réacteur 2}}{\% \text{ sel de magnésium obtenu avec un unique réacteur}}$$

(IV-3)

Température (°C)	Temps de fonctionnement (h)		Temps de fonctionnementMasse de sel enrichi en magnésium dans le réacteur 2 (g)		Enrichiss sel de ma	sement en agnésium
	Exp.	Modél.	Exp.	Modél.	Exp.	Modél.
30	136	128	103	121	12	10
50	46	43	51	93	24	13
80	11	11	45	46	26	26

Tableau IV-20 : Comparaison des résultats obtenus à 30, 50 et 80°C

D'après les résultats expérimentaux, avec 4,7 kg d'eau thermale de Salies-de-Béarn, il est possible de produire 103 g de sel enrichi 12 fois en magnésium ou 51 g de sel enrichi 24 fois en magnésium ou encore 45 g de sel enrichi 26 fois en magnésium par rapport au sel de Salies-de-Béarn obtenu avec un unique cristalliseur.

## IV. Conclusions générales sur les résultats

La première partie des résultats concernaient la validation des modèles thermodynamiques utilisés dans cette étude et du modèle général de réacteur parfaitement agité développé. Les résultats obtenus ont montré que les modèles de Pitzer, UNIQUAC-e et ULPDHS peuvent être utilisés pour notre étude avec les paramètres choisis issus de la bibliographie. Nous avons retenu, pour la suite de ce travail, le modèle de Pitzer qui permet d'obtenir les résultats les plus proches des données bibliographiques. De plus, cette étape a permis de valider le modèle général de réacteur parfaitement agité en régime dynamique, et notamment la gestion automatique de l'apparition des phases solides au cours du temps.

La seconde partie est une comparaison de résultats expérimentaux avec des résultats de modélisation. Les expériences ont été réalisées trois fois. Les résultats obtenus montrent que le procédé est reproductible. Cette étape a permis de valider expérimentalement le procédé de production de sel à valeur ajoutée.

Nous avons ensuite réalisé l'étude du procédé à trois températures (30, 50 et 80°C) avec, comme matière première, une eau artificielle de composition semblable à celle de Salies-de-Béarn. Cette étude a permis de vérifier et démontrer la possibilité d'obtenir un sel enrichi en magnésium en utilisant une eau minérale chlorurée sodique forte. Nous avons ainsi pu évaluer l'enrichissement en magnésium ainsi que la quantité de sels qu'il était possible d'obtenir.

Le modèle développé a plusieurs fonctions. D'une part, il permet d'apporter une aide à la conduite du procédé, en particulier pour déterminer le temps propice au transvasement de la solution du réacteur 1 au réacteur 2. D'autre part, le modèle développé peut être utilisé pour optimiser le procédé, notamment, au niveau de l'énergie nécessaire, ou encore pour l'enrichissement en magnésium ou la masse de sel à valeur ajoutée souhaités.

# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude est de concevoir un procédé de production de sel thermal et/ou d'eaux-mères enrichis en magnésium. La matière première utilisée est une eau minérale naturelle salée, et plus particulièrement, une eau naturelle chlorurée sodique forte comme l'eau thermale de Salies-de-Béarn. Cette étude a comporté deux aspects : un aspect modélisation pour la simulation et l'optimisation du procédé et un aspect expérimental avec le montage d'un pilote de laboratoire.

Dans la première partie de cette étude, une recherche bibliographique a été réalisée. Celle-ci nous a permis d'identifier les procédés classiques de production de sel, et de caractériser la matière première et les produits du procédé. A partir de ces données, nous avons pu construire un modèle général de réacteur parfaitement agité. L'étape de modélisation a ainsi reposé sur le développement d'un modèle général dynamique de système électrolytique multiphasique à l'équilibre thermodynamique. Pour la construction de ce modèle, une étude bibliographique sur la thermodynamique des solutions électrolytiques a été réalisée : notions de thermodynamiques, modèles de calcul de coefficients d'activité applicables aux solutions électrolytiques, constantes d'équilibre thermodynamiques... Nous avons retenu quatre modèles de calcul de coefficients d'activité : Pitzer, UNIQUAC électrolytes, NRTL électrolytes et ULPDHS. Le modèle a été ensuite construit en régime permanent, puis en régime dynamique. Pour cela nous nous sommes intéressés aux choix des variables et des équations, aux paramètres fixés et aux méthodes de résolution. Deux types de protocoles de concentration de la solution ont été pris en compte dans la construction du modèle dynamique : l'évaporation par ébullition et l'évaporation naturelle favorisée par bullage d'air comprimé.

Les premiers résultats obtenus par simulation nous ont confirmé une donnée importante pour cette étude (*Cézac et Serin, 2008*) : quels que soient les paramètres de température, de pression, et de composition de l'eau naturelle salée étudiée, les sels de magnésium précipitent en fin de séquence évaporitique. A partir de cette donnée et de la recherche bibliographique sur les procédés de production de sel, nous avons établi le cahier des charges du pilote de laboratoire. Celui-ci est constitué de deux évaporateurs-cristalliseurs en série entre lesquels est disposé un système de filtration. Les dispositifs d'analyses utilisés dans cette étude expérimentale sont des modules de chromatographie ionique pour la détermination des concentrations et un densimètre électronique pour la caractérisation de la densité de la solution. La partie expérimentale a permis, d'une part, d'obtenir des résultats nécessaires à la validation du modèle, et d'autre part, de vérifier la faisabilité du procédé. Dans les expériences qui ont suivi, nous avons choisi de concentrer la solution par évaporation naturelle favorisée par bullage d'air comprimé.

Nous avons ensuite confronté des données bibliographiques ainsi que des résultats expérimentaux à des résultats obtenus par simulation. Nous avons alors pu définir le modèle de calcul de coefficients d'activité le plus adapté à l'étude, c'est-à-dire le modèle de Pitzer, et

valider le modèle de réacteur parfaitement agité en régime dynamique, en particulier, la gestion automatique de l'apparition des phases solides au cours du temps.

Puis, nous avons étudié le procédé de production de sel enrichi en magnésium, à différentes températures, avec pour matière première une eau artificielle de composition semblable à l'eau thermale de Salies-de-Béarn. Cette étude a combiné une partie modélisation et une approche expérimentale. Nous avons ainsi pu obtenir des résultats sur la séquence évaporitique et la composition des sels précipités dans chaque réacteur. Ces données nous ont permis de déterminer la valeur de l'enrichissement et la quantité de sel enrichi en magnésium qu'il est possible de produire, ainsi que le temps de fonctionnement du procédé. Ainsi, dans les conditions expérimentales fixées, à 80°C, nous avons pu obtenir un sel enrichi en magnésium 26 fois par rapport à un sel obtenu avec un unique cristalliseur.

Le modèle développé apporte une aide à la conduite du procédé. En effet, à partir des résultats de simulation, nous pouvons déterminer le temps propice au transvasement de la solution, afin d'obtenir l'enrichissement en magnésium et la masse de sel à valeur ajoutée souhaités. De plus, l'utilisation du modèle est nécessaire pour déterminer de façon précise les sels qui précipitent lors des séquences évaporitiques. Enfin, le modèle développé est un outil permettant d'optimiser le procédé.

Différents paramètres pourront être optimisés selon trois critères principaux : la composition du sel produit (enrichissement en magnésium) et sa forme (gros sel, sphère...), et l'aspect économique. L'enrichissement en magnésium dépend directement de la quantité de sel à valeur ajoutée produit. Ainsi, plus la masse de sel est faible, plus l'enrichissement en magnésium est important. Il est donc possible de produire un sel davantage concentré en magnésium, mais en plus faible quantité. Il serait alors intéressant de réaliser une étude commerciale pour optimiser le couple enrichissement en magnésium-quantité de sel à produire. De plus, pour la qualité du sel produit, la température de consigne peut également être optimisée car la solubilité des différents sels dépend de ce paramètre. Enfin, l'agitation et la température ont une influence sur la taille des cristaux produits. Une étude d'optimisation pourrait alors être également réalisée sur ce critère. D'autre part, pour optimiser le coût de production, plusieurs paramètres peuvent être modifiés, notamment la pression et la température. L'étude économique peut ainsi porter sur l'intérêt de travailler sous vide pour apporter moins d'énergie thermique au système. Il serait également intéressant d'optimiser le couple temps de fonctionnement du procédé-température de consigne d'un point de vue rendement et énergie consommée. Par exemple, pour le procédé avec l'eau de Salies-de-Béarn, l'énergie théorique nécessaire est la suivante : 3800 Wattheure à 30°C (128h), 4600 Wattheure à 50°C (43h) et 5100 Wattheure à 80°C (11h).

Ainsi, les perspectives de ce travail sont nombreuses. D'une part, les paramètres des modèles de calcul de coefficients d'activité pourront être optimisés par régression de données expérimentales ou bibliographiques. D'autre part, l'optimisation du procédé pourra être réalisée à l'aide de l'outil numérique, puis complétée par une étude expérimentale, notamment pour le choix des différents paramètres fixés (température, pression, agitation...), mais également pour le protocole de fonctionnement, en particulier le principe d'évaporation et la géométrie des réacteurs. Enfin, la perspective principale de cette étude est de développer un

pilote industriel permettant une production plus importante de sel et/ou d'eaux-mères enrichis en magnésium.

# Nomenclature

a	Activité	(-)
c	Molarité	$(\text{mol.m}^{-3})$
D	Constante diélectrique du solvant	(-)
	$D = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	
e	Charge élémentaire	(C)
	$e = 1,6021 \times 10^{-19} C$	
f	Fugacité	(Pa)
g	Enthalpie libre molaire de Gibbs	(J.mol-1)
h	Enthalpie molaire	$(J.mol^{-1})$
Ι	Force ionique	$(mol.kg^{-1})$
k	Constante de Boltzmann	$(J.K^{-1})$
	$k = \frac{R}{N_A} = 1,38065 \times 10^{-23} J. K^{-1}$	
$\ell_{\rm D}$	Longueur d'écran	(m)
m	Molalité	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
Μ	Masse molaire	$(kg.mol^{-1})$
n	Quantité de matière	(mol)
N <sub>A</sub>	Nombre d'Avogadro	$(\text{mol}^{-1})$
	$N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	
Р	Pression	(Pa)
Q	Quantité de chaleur	(W)
Qair	Débit d'air comprimé	$(\text{mol.s}^{-1})$
R	Constante des gaz parfaits R = 8,314472 J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
S	Salinité	$(g.kg^{-1})$
S	Surface d'évaporation du réacteur	(m <sup>2</sup> )
t	Temps	(s)
Т	Température	(K)
U	Charge	(mol)

V	Débit vapeur	$(mol.s^{-1})$
W	Fraction massique	(-)
X	Fraction molaire liquide	(-)
у	Fraction molaire vapeur	(-)
Z	Charge	(-)

### Lettres grecques

γ	Coefficient d'activité	(-)
$\Delta H_{dis}$	Enthalpie de dissolution	(J.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H_{LV}$	Chaleur latente de vaporisation	(J.mol <sup>-1</sup> )
3	Permittivité du solvant	$(C^2.J^{-1}.m^{-1})$
ε <sub>0</sub>	Permittivité du vide	$(C^2.J^{-1}.m^{-1})$
	$\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2. \text{ J}^{-1}. \text{ m}^{-1}$	
μ	Potentiel chimique	(J.mol <sup>-1</sup> )
ν	Coefficient stæchiométrique	(-)
ρ	Masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
Φ	Coefficient de fugacité	(-)
Ψ	Energie potentielle électrostatique	(J)

## Indices

А	Anion
aq	En solution aqueuse
c	Forme solide (cristaux)
С	Cation
m	Espèce moléculaire
n	Espèce neutre
S	Solvant
sol	Solution
V	Sous forme vapeur/gaz
W	Eau

### **Exposants**

с	Etat cristallin
GP	Gaz parfait
h	Etat hydraté
m	Base molalité
0	Etat physique de référence à la pression de référence
*	Corps pur
$\infty$	Etat de référence dilution infinie

# Références bibliographiques

Achard C., Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs ; Contribution à la mise en place d'un logiciel de simulation des procédés biotechnologiques, Thèse de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand III, 1992.

Asdrubali F., A scale model to evaluate water evaporation from indoor swimming pools, Energy and Buildings, 41, 2009, 311-319.

Ben Gaïda L., Gros J-B., Dussap C.G., Activity coefficients of concentrated strong and weak electrolytes by a hydration equilibrium and group contribution model, Fluid Phase Equilibria, 289, 2010, 40-48.

Ben Gaïda L., Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 2007.

Bernard M., Busnot F., Usuel de chimie générale et minérale, Dunod, 1984.

Blanquefort G., Ressources thermales méconnues ou oubliées des Pyrénées Atlantiques, thèse de l'université Victor Segalen de Bordeaux II, 1985.

Boistelle R., Dugua J., Klein J-P., Cristallisation industrielle – Aspects pratiques, Techniques de l'Ingénieur, J2788, 1994.

Bondi R.F., Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, Wiley, 1968.

Cézac P., A general and applied thermodynamic model for the characterisation of saline systems, Desalination, 175, 2005, 269-278.

Cézac P., Analyse d'un réacteur de bio-lixiviation : approche expérimentale et modélisation thermodynamique, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997.

Cézac P., Serin J-P., Modélisation thermodynamique d'un procédé de fabrication d'un sel thermal enrichi en magnésium, Rapport Innovation CCI A0802003B, 2008.

Chambre Syndicale des Eaux Minérales, L'eau minérale naturelle : Un produit naturel et protégé, une industrie responsable, un emballage recyclable, Livre Blanc, 2008.

Chen C-C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems, AIChE Journal, 28 (4), 1982, 588-596.

Chen C-C., Evans L.B., A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, AIChE Journal, 32 (3), 1986, 444-454.

Chiavone Filho O., Rasmussen P., Modeling of salt solubilities in mixed solvents, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 17 (2), 2000, 117-131.

Christov C., Moller N., A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (18), 2004, 3717-3739.

Codex Standard 108-1981, Norme Codex pour les eaux minérales naturelles, Adopté en 1981, Révisions en 1997 et 2008, Amendement en 2001 et 2011.

Cohen-Adad R., Hassen-Chehimi D.B., Zayani L., Cohen-Adad M.-T., Trabelsi-Ayedi M., Kbir-Ariguib N., Modelling of Multicomponent Salt Systems - Application to sea water and brines – I. Derivation of the model, Elsevier Science Ltd, Calphad, 21 (4), 1998, 521-534.

Colas A., Le Sel, Presses Universitaires de France PUF, 1994.

Comité des Salines de France, Le Sel « Questions et Réponses », Mai 2010.

Copin-Montégut G., Propriétés physiques de l'eau de mer, Techniques de l'Ingénieur, K170, 2002.

Coquelet C., Richon D., Propriétés thermodynamiques - Détermination pour les mélanges, Techniques de l'Ingénieur, BE8031, 2007.

Criss C, Millero F.J., Modeling the heat capacities of aqueous 1-1 electrolyte solutions with Pitzer's equations, Journal of Physical Chemistry, 9, 1996, 1288-1294.

Culberson C., Latham G., Bates R.G., Solubilities and activity coefficients of calcium and strontium sulfates in synthetic seawater at 0.5 and 25°C, Journal of Physical Chemistry, 82, 1978, 2693-2699.

Dang D., Tassios D.P., Prediction of enthalpies of mixing with a UNIFAC model, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 25 (1), 1986, 22-31.

De Lima M.C.P., Pitzer K.S., Thermodynamics of saturated electrolyte mixtures of NaCl with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgCl<sub>2</sub>, Journal of Solution Chemistry, 12, 1983, 187-199.

Dickson A.W., Goyet C., Handbooks of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, 1994.

Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, AIChE Journal, 21 (6), 1975, 1086-1099.

Garcia A., Thomsen K., Stenby E., Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model. Part I. Sulfate scaling minerals, Geothermics, 34 (1), 2005, 61-97.

Garcia A., Thomsen K., Stenby E., Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model. Part II. Carbonate scaling minerals, Geothermics, 35 (3), 2006, 239-284.

Gmehling J., Weidlich U., Results of a modified UNIFAC method for alkane-alcohol systems, Fluid Phase Equilibria, 27, 1986, 171-180.

Goity P., Les eaux minérales et thermales en Soule, en Basse Navarre et au Labourd, thèse de l'université Victor Segalen de Bordeaux II, 1986.

Goldberg R.N., Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 10 (3), 1981, 671-764.

Gornitz V., Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments, Springer, 2009.

Greenberg J.P., Moller N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 1989, 2503-2518.

Guggenheim E.A., Stokes R.H., Equilibrium properties of aqueous solutions of single strong electrolytes, Pergamon Press, 1969.

Haghtalab A., Peyvandi K., Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria, 281, 2009, 163-171.

Hamer W.J., Wu Y-C., Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1, 1972, 1047-1099.

Harvie C. E., Weare J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 1980, 981-991.

Harvie C.E., Moller N., Weare J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1984, 723-751.

He S., Morse J.W., The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> solutions from 0 to 90°C, Geochimica et Cosmochimica. Acta, 57, 1993, 3533-3555.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C., Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb, American Journal of Science, 281, 1981, 1249-1516.

Holmes H.F., Busey R.H., Simonson J.M., Mesmer R.E., Archer D.G., Wood R.H., The enthalpy of dilution of HCl(aq) to 648 K and 40 MPa, thermodynamic properties, Journal of Chemical Thermodynamics, 19, 1987, 863-890.

Holmes HF, Mesmer RE. Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C. Journal of Physical Chemistry, 87, 1983, 1242.

Jimenez Y.P., Taboada M.E., Galleguillos H.R., Solid-liquid equilibrium of  $K_2SO_4$  in solvent mixtures at different temperatures, Fluid Phase Equilibria, 284, 2009, 114-117.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., Computers & Geosciences, 18 (7), 1992, 899.

Kielland J., Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, Journal of the American Chemical Society, 59, 1937, 1675-1678.

Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund A., On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 58 (2), 1980, 253-258.

Klotz I.M., Chemical Thermodynamics, W.A. Benjamin, 1964.

Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Second Edition, Springer-Verlag, 1991.

Knuutila H., Hessen E.T., Kim I., Haug-Warberg T., Svendsen H.F., Vapor-liquid equilibrium in the sodium carbonate-sodium bicarbonate-water-CO2 system, Chemical Engineering Science, 65, 2010, 2218-2226.

Königsberger E., Königsberger L-C., Gamsjäger H., Low-temperature thermodynamic model for the system Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (19-20), 1999, 3105-3119.

Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund A., A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, Industrial and Engineering Chemistry Research, 26, 1987, 2274-2286.

Le Lann J.M., Sargousse A., DISCo : résolution des systèmes algébro-différentiels – Panoply of DAE integrators dedicated to solve complex chemical engineering problems, 1998, Internal Report, User Manual.

Liddell K.N., Thermodynamic models for liquid-liquid extraction of electrolytes, Hydrometallurgy, 76, 2005, 181-192.

Linke W.F., Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds, A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, 4<sup>th</sup> edition, American Cyanamid Co., Stamford, Conn., American Chemical Society, 1958.

Mangelsdorf P.C., Wilson T.R.S., Difference chromatography of seawater, The Journal of Physical Chemistry, 75, 1971, 1418-1425.

Marion G.M., Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 2001, 1883-1896.

Marion G.M., Farren R.E., Mineral Solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>- $H_2O$  system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Moller-Weare model, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (9), 1999, 1305-1318.

Marliacy P., Hubert N., Schuffenecker L., Solimando R., Use of Pitzer's model to calculate thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl between 273.15 and 373.15 K, Fluid Phase Equilibria, 148 (1-2), 1998, 95-106.

Marshall W.L., Slusher R., Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110°C, Journal of Physical Chemistry, 70 (12), 1966, 4015-4027.

Messnaoui B., Ouiazzane S., Bouhaouss A., Bounahmidi T., A modified electrolyte-Uniquac model for computing the activity coefficient and phase diagrams of electrolytes systems, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 32, 2008, 566-576.

Millero F.J, Feistel R., Wright D.G., McDougall T.J., The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale, Elsevier Ltd, 55, 2008, 50-72.

Millero F.J., Pierrot D., A Chemical Equilibrium Model for Natural Waters, Aquatic Geochemistry, 1998, 153-199.

Millero F.J., The physical chemistry of seawater, Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences, 2, 1974, 101-150.

Moller N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO4- $H_2O$  system, to high temperature and concentration, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1988, 821-837.

Mullin J.W., Crystallization, Fourth Edition, Elsevier Ltd, 2001.

Nicolaisen H., Rasmussen P. et Sorensen J., Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system  $(Na^+, K^+)(Cl^-, SO_4^{2-})-H_2O$  at 0-100°C, Chemical Engineering Science, 48 (18), 1993, 3149-3158.

Pabalan R.T., Pitzer K.S., Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1987, 829-837.

Pan C.F., Activity and osmotic coefficients in dilute aqueous solutions of univalent electrolytes at 25°C, Journal of Chemical Engineering Data, 26 (2), 1981, 183-184.

Patnaik P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 2002.

Peiper J.C., Pitzer K.S., Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate and chloride, Journal of Chemical Thermodynamics, 14, 1982, 613-638.

Peralta J.M., Rubiolo A.C., Zorrilla S.E., Prediction of heat capacity, density and freezing point of liquid refrigerant solutions using an excess Gibbs energy model, Journal of Food Engineering, 82 (4), 2007, 548-558.

Perry R.H., Green D.W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, 1997.

Pierrot D., Millero F.J., Roy L.N., Roy R.N., Doneski A., Niederschmidt J., The activity coefficients of HCl in HCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions from 0 to  $50^{\circ}$ C and ionic strengths up to 6 molal, Journal of Solution Chemistry, 26, 1997, 31-45.

Pitzer K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions: 2<sup>nd</sup> Edition, K.S Pitzer ed., CRC Press, Boca Raton, 1991.

Pitzer K.S., Mayorga G., Thermodynamics of electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent, Journal of Physical Chemistry, 77, 1973, 2300-2308.

Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H., Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 13, 1984, 1-102.

Pitzer K.S., Silvester L.F., Thermodynamics of electrolytes, X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. Journal of Solution Chemistry, 7, 1978, 327-337.

Pitzer K.S., Silvester L.F., Thermodynamics of geothermal brines, I. Thermodynamics properties of vapor-saturated  $NaCl_{(aq)}$  solutions from 0-300°C, LBL-4456, University of California, Berkeley, 1976.

Platford R.F., Activity coefficient of the sodium ion in sea water, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 22 1965, 885-889. (a)

Platford R.F., Dafoe T., The activity coefficient of sodium sulfate in seawater, Journal of Marine Research, 23, 1965, 63-68.

Platford R.F., The activity coefficient of sodium chloride in seawater, Journal of Marine Research, 23, 1965, 55-62. (b)

Plummer L.N, Busenberg E., The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Geochimica et Cosmochimica Acta, 46 (6), 1982, 1011-1040.

Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W., Dunkle S.A., A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines, U.S. Geological Survey, Water-Ressources Investigations Report 83-4153, 1988.

Raju K.U.G., Atkinson G., The Thermodynamics of « Scale » Mineral Solubilities. 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCl, Journal of Chemical & Engineering Data, 35, 1990, 361-367.

Renon H., Prausnitz J.M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, AIChE Journal, 14 (1), 1968, 135-144.

Risacher F., Fritz B., Estimation des variations en fonction de la température des produits de solubilité des principaux sels des milieux évaporitiques, Sciences Géologiques. Bulletin, 37 (3), 1984, 229-237.

Roy R.N., Gibbons J.J., Trower J.K., Lee G.A., Hartley J.J., Mack J.G., The ionization constant of carbonic acid in solutions of sodium chloride from e.m.f. measurements at 278.15, 298.15, and 318.15 K, Journal of Chemical Thermodynamics, 14, 1982, 473-482.

Rumpf B., Maurer G., An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalishe Chemie, 97 (1), 1993, 85-97.

Sargousse A., Noyau numérique orienté - Objet dédié à la simulation des systèmes dynamiques hybrides, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.

Snipes H.P., Manly C., Ensor D.D., Heats of dilution of aqueous electrolytes: temperature dependence, Journal of Chemical and Engineering Data, 20 (3), 1975, 287-291.

Spencer R.J., Moller N., Weare J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 1990, 575-590.

Stull DR. Vapor pressure of pure substances organic compounds, Industrial & Engineering Chemistry, 39, 1947, 517-540.

Tavares E.C., Marcelino S.I.S., Chiavone-Filho O., Souza C.P., Determination of salt solubility data for ternary aqueous systems with a quasiisothermic thermometric technique, Thermochimica Acta, 328, 1999, 253-258

Thompson M.E., Magnesium in sea water: an electrode measurement, Science, 153, 1966, 866-867.

Thomsen K., Aqueous electrolytes : model parameters and process simulation, Thèse de l'université de Lyngby (Danemark), 1997.

Thomsen K., Electrolyte solutions: thermodynamics, crystallization, separation methods, 2009.

Thomsen K., Rasmussen P., Gani R., Correlation end prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems, Chemical Engineering Science,51, 1996, 3675-3683.

Thomsen K., Rasmussen P., Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems, Chemical Engineering Science, 54, 1999, 1787-1802.

Thurmond V., Millero F.J., Ionization of carbonic acid in sodium chloride solutions, Journal of Solution Chemistry, 11, 1982, 447-456.

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012.

Veesler S., Mangin D., Puel F., Cristallisation – Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, J2710, 2005.

Warren J.K., Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons, Springer, 2006.

Weast R.C., Handbook of chemistry and physics, 53<sup>rd</sup> ed., The Chemical Rubber Company, 1972-1973.

Weller O., Aux origines de l'exploitation du sel et des techniques de briquetage : pour un élargissement chronologique et géographique des problématiques ; L'exploitation du sel dans la France protohistorique et ses marges, Table ronde des Comité des Salines de France, 1998.

Wilson G.M., Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, Journal of the American Chemical Society, 86, 1964, 127-130.

Wood J.R., Thermodynamics of brine-salt equilibria-I. The systems NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>- $H_2O$  and NaCl-MgSO<sub>4</sub>- $H_2O$  at 25°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 39, 1975, 1147-1163.

Zemaitis J.F., Clark D.M., Rafal M., Scrivner N. C., Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, AIChE, 1986.

Zong L., Chen C-C., Thermodynamic modeling of  $CO_2$  and  $H_2S$  solubilities in aqueous DIPA solution, aqueous sulfolane-DIPA solution, and aqueous sulfolane-MDEA solution with electrolyte NRTL model, Fluid Phase Equilibria, 306, 2011, 190-203.

# Annexes

## Table des annexes

Annexe I	
Conversion des principales échelles de concentrations utilisées	
Annexe II	
Conversion des propriétés thermodynamiques	
Annexe III	
Paramètres du modèle de Pitzer	
Annexe IV	
Paramètres du modèle UNIQUAC	
Annexe V	
Paramètres du modèle NRTL	
Annexe VI	
Paramètres du modèle ULPDHS	
Annexe VII	
Constantes d'équilibre thermodynamiques	
Annexe VIII	
Données thermochimiques	
Annexe IX	
Principe de fonctionnement des appareils de chromatographie ionique	
Annexe X	
Résultats complémentaires du procédé avec l'eau artificielle	
Annexe XI	
Résultats complémentaires du procédé avec l'eau de Salies-de-Béarn artificielle	

## Annexe I

## Conversion des principales échelles de concentrations utilisées

Conversion	Molalité m <sub>i</sub>	Molarité c <sub>i</sub>	Fraction molaire x <sub>i</sub>	Concentration massique
de à	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)	$(mol. m^{-3})$	(-)	$c_{mi}$ (kg. m <sup>-3</sup> )
Molalité m <sub>i</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> solvant)	-	$c_i = \frac{m_i.\rho_{sol}}{1+\sum_{j=1}^{n_{solutés}}M_j.m_j}$	$x_i = \frac{m_i}{\frac{1}{M_s} + \sum_{j=1}^{n_{solutés}} m_j}$	$\begin{array}{c} c_{m_i} \\ = \frac{m_i.M_i.\rho_{sol}}{1+\sum_{j=1}^{n_{solutés}}M_j.m_j} \end{array}$
Molarité c <sub>i</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	$m_i = \frac{c_i}{M_s. c_s}$	-	$x_i = \frac{c_i}{c_s + \sum_{j=1}^{n_{solutés}} c_j}$	$c_{m_i} = c_i.M_i$
Fraction molaire x <sub>i</sub> (-)	$m_i = \frac{x_i}{M_s. x_s}$	$= \frac{x_i \cdot \rho_{sol}}{M_s \cdot x_s + \sum_{j=1}^{n_{solutés}} M_j \cdot x_j}$	-	$\begin{aligned} c_{m_i} \\ = & \frac{x_i.M_i.\rho_{sol}}{M_s.x_s + \sum_{j=1}^{n_{solutés}}M_j.x_j} \end{aligned}$
Concentration massique $c_{mi}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\mathbf{m}_{i} = \frac{\mathbf{c}_{\mathbf{m}_{i}}}{\mathbf{M}_{i} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{m}_{s}}}$	$c_i = \frac{c_{m_i}}{M_i}$	$= \frac{c_{m_i}}{M_i \cdot \left(\frac{c_{m_s}}{M_s} + \sum_{j=1}^{n_{solutés}} \frac{c_{m_j}}{M_j}\right)}$	_

Tableau I-1 : Conversion des échelles de concentrations

Avec :

ρ	Masse volumique	$(kg.m^{-3})$
Μ	Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
Les indices :		
i	Espèce (soluté ou solvant)	(-)
j	Soluté	(-)
S	Solvant	(-)
sol	Solution	(-)

## Annexe II

## Conversion des propriétés thermodynamiques

## Potentiel chimique

## Tableau II-1 : Conversion des potentiels chimiques

	Corps pur	Dilution infinie	Dilution infinie
	(fraction molaire)	(fraction molaire)	(molalité)
Corps			u <sup>m,∞</sup>
pur	-	$\mu_i^{\infty} = \mu_i^* + \text{R.T.} \ln(x_i, \gamma_i^{\infty})$	$\mu_{i}$
(x)			$-\mu_i + K. I. III(x_i, \gamma_i \cdot M_s, III_{i,ref})$
Dilution			
infinie	$\mu_i^* = \mu_i^\infty - \text{R. T. } \ln(x_i, \gamma_i^\infty)$	-	$\mu_i^{m,\infty} = \mu_i^{\infty} + \text{R.T.}\ln(M_s.m_{i,ref})$
(x)			
Dilution		μ <sup>∞</sup>	
infinie	$\mu_i^* = \mu_i^{m,\infty} - \text{R. T. } \ln(x_i, \gamma_i^{\infty}, M_s, m_{i,ref})$	$r_i$	-
(m)		$= \mu_i - \kappa \dots (M_s. m_{i,ref})$	

## Coefficient d'activité

Tableau II-2 : Conversion des coefficients d'activité

	Dilution infinie	Dilution infinie
	(fraction molaire)	(molalité)
Dilution infinie (x)	-	$\gamma_i^{m,\infty}=x_s.\gamma_i^\infty$
Dilution infinie (m)	$\gamma_i^\infty = \frac{\gamma_i^{m,\infty}}{x_s}$	-

#### Avec

μ	Potentiel chimique	$(J.mol^{-1})$
R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
Т	Température	(K)
Х	Fraction molaire	(-)
Μ	Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
m	Molalité	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
γ	Coefficient d'activité	(-)
m <sub>i,ref</sub>	Molalité de référence	(mol.kg <sup>-1</sup> solvant)
	$m_{i,ref} = 1 mol.kg^{-1}$ solvant	
Les indices		
S	Solvant	(-)
Les exposant	S	
*	Etat de référence corps pur	(-)
$\infty$	Etat de référence dilution infinie	(-)

### **Annexe III**

## Paramètres du modèle de Pitzer

Tous les paramètres du modèle de Pitzer sont symétriques ( $A_{ij} = A_{ji}$ ). Les paramètres non précisés dans cette annexe sont pris égaux à 0.

#### I.1.1. Paramètres binaires des espèces ioniques

Les équations permettant de calculer les paramètres binaires  $\beta_{0ij}$ ,  $\beta_{1ij}$ ,  $\beta_{2ij}$ ,  $C^{\Phi}_{ij}$  sont données ci-dessous.

### 1.1. Cation-Hydroxyde

- 
$$\underline{Na^+-OH^{-(1)}}$$

Paramètre = A1 + A2. P + 
$$\left(\frac{A3 + A4. P}{T}\right)$$
 + A5. ln(T) + (A6 + A7. P). T + (A8 + A9. P). T<sup>2</sup>  
+  $\left(\frac{A10}{T - Tref1}\right)$  +  $\left(\frac{A11 + A12. P}{Tref2 - T}\right)$  (1)

- K<sup>+</sup>-OH<sup>-(2)</sup>  
Paramètre = A1 + A2. 
$$\left(\frac{T^3}{3} - A3. \operatorname{Tref1}^2\right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\operatorname{Tref1}}\right) + \frac{(T^2 - \operatorname{Tref1}^2)}{6}$$
 (2)

OH.						
	$\beta_0 \qquad \beta_1 \qquad C^{\Phi}$					
	A1	2,7682478E+02	4,6286977E+02	-1,6686897E+01		
	A2	-2,8131778E-03	-	4,0534778E-04		
	A3	-7,3755443E+03	-1,0294181E+04	4,5364961E+02		
	A4	3,7012540E-01	-	-5,1714017E-02		
	A5	-4,9359970E+01	-8,5960581E+01	2,9680772E+00		
	A6	1,0945106E-01	2,3905969E-01	-6,5161667E-03		
$N_{0}^{+(1)}$	A7	7,1788733E-06	-	-1,0553037E-06		
INA	A8	-4,0218506E-05	-1,0795894E-04	2,3765786E-06		
	A9	-5,8847404E-09	-	8,9893405E-10		
	A10	1,1931122E+01	-	-6,8923899E-01		
	A11	2,4824963E+00	-	-8,1156286E-02		
	A12	-4,8217410E-03	-	-		
	Tref1	227	227	227		
	Tref2	647	647	647		
	A1	1,298E-01	3,200E-01	4,100E-03		
$\mathbf{V}^{+(2)}$	A2	-9,460E-06	-2,590E-05	6,380E-07		
ĸ	A3	9,914E-04	1,186E-03	-9,440E-05		
	Tref1	298,15	298,15	298,15		

Tableau III-1 : Paramètres binaires Cation-Hydroxyde

### 1.2. Cation-Chlorure

$$\frac{Na^{+}-CI^{-}; Mg^{2+}-CI^{-}; Ca^{2+}-CI^{-(3)(4)(5)}}{Paramètre = \frac{A1}{T} + A2 + A3. P + A4. P^{2} + A5. P^{3} + A6. ln(T) 
+ T. (A7 + A8. P + A9. P^{2} + A10. P^{3}) + T^{2}. (A11 + A12. P + A13. P^{2}) 
+ \left(\frac{A14 + A15. P + A16. P^{2} + A17. P^{3}}{T - Tref1}\right) 
+ \frac{A18 + A19. P + A20. P^{2} + A21. P^{3}}{Tref2 - T}$$
(3)

-  $\underline{K^+ - Cl^{-(6)}}$ 

-

Paramètre = A1 + A2. 
$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tref1}\right)$$
 + A3. ln  $\left(\frac{T}{Tref1}\right)$  + A4. (T - Tref1)  
+ A5. (T<sup>2</sup> - Tref1<sup>2</sup>) + A6. ln(T - Tref2)

(4)

-  $\underline{H}^+$ - $\underline{Cl}^{-(7)}$ 

Paramètre = A1 + A2. ln 
$$\left(\frac{\rho_{H20}}{\rho ref1}\right)$$
 + A3. ( $\rho_{H20} - \rho ref1$ ) + A4. (T - Tref1)  
+ A5. (P - Pref1)

Tableau III-2 : Paramètres binaires Cation-Chlorure

(5)

			CI <sup>-</sup>	
		β <sub>0</sub>	β1	CΦ
	A1	-6,568151800E+02	1,193196600E+02	-6,108458900E+00
	A2	2,486912950E+01	-4,830932700E-01	4,021779300E-01
	A3	5,381275267E-05	-	2,290283700E-05
	A4	-5,588746990E-08	-	-
	A5	6,589326333E-12	-	-
	A6	-4,464095200E+00	-	-7,535464900E-02
	A7	1,110991383E-02	1,406809500E-03	1,531767295E-04
	A8	-2,657339906E-07	-	-9,055090100E-08
	A9	1,746006963E-10	-	-
	A10	1,046261900E-14	-	-
	A11	-5,307012889E-06	-	-1,538600820E-08
$Na^{+(3)}$	A12	8,634023325E-10	-	8,692660000E-11
	A13	-4,178596200E-13	-	-
	A14	-1,579365943E+00	-4,234581400E+00	3,531041360E-01
	A15	2,202282079E-03	-	-4,331425200E-04
	A16	-1,310550324E-07	-	-
	A17	-6,381368833E-11	-	-
	A18	9,706578079E+00	-	-9,187145529E-02
	A19	-2,686039622E-02	-	5,190477700E-04
	A20	1,534474401E-05	-	-
	A21	-3,215398267E-09	-	-
	Tref1	227	227	227
	Tref2	680	680	680
	A2	5,76066E-01	2,60135E+00	5,95320E-02
$Mg^{2+(4)}$	A7	-9,31654E-04	-1,09438E-02	-2,49949E-04
	A11	5,93915E-07	2,60169E-05	2,41831E-07
	A1	2,34550368E+03	-	-4,28383748E+02
	A2	-9,41895832E+01	3,47870000E+00	1,93056024E+01
	A6	1,70912300E+01	-	-3,57996343E+00
	A7	-4,04750020E-02	-1,54170000E-02	9,77090932E-03
$Ca^{2+(5)}$	A11	1,51488122E-05	3,17910000E-05	-4,62270238E-06
	A14	-9,22885841E-01	0,0000000E+00	8,82068538E-02
	A18	-1,39082000E+00	0,0000000E+00	9,91113465E+00
	Tref1	263	263	263
	Tref2	680	680	680
K <sup>+ (6)</sup>	A1	4,8080E-02	4,7600E-02	-7,8800E-04
	•			

	A2	-7,5848E+02	3,0390E+02	9,1270E+01
	A3	-4,7062E+00	1,0660E+00	5,8643E-01
	A4	1,0072E-02	-	-1,2980E-03
	A5	-3,7599E-06	-	4,9567E-07
	A6	-	4,7000E-02	-
	Tref1	298,15	298,15	298,15
	Tref2	260	260	260
	A1	1,7690E-01	2,9730E-01	3,6200E-04
	A2	-9,1400E-02	1,6147E+01	-
	A3	-	-1,7631E-02	-
$H^{+(7)}$	A4	-4,0340E-04	-	-3,0360E-05
	A5	6,2000E-06	7,2000E-05	-
	ρΗ2Ο	997	997	997
	pref1	1	1	1

.

- 
$$Na^+-SO_4^{2-}$$
;  $K^+-SO_4^{2-}$ ;  $Ca^{2+}-SO_4^{2-}$  (8) (9)

Paramètre = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> + A4. T<sup>3</sup> + 
$$\frac{A5}{T}$$
 + A6. ln(T)

$$\underline{Mg^{2+}-SO_4}^{2-(1)}$$
Paramètre = A1.  $\left(\frac{T}{2} + \frac{\text{Tref1}^2}{2.T} - \text{Tref1}\right) + A2. \left(\frac{T^2}{6} + \frac{\text{Tref1}^3}{3.T} - \frac{\text{Tref1}^2}{2}\right)$ 

$$+ A3. \left(\frac{T^3}{12} + \frac{\text{Tref1}^4}{4.T} - \frac{\text{Tref1}^3}{3}\right) + A4. \left(\frac{T^4}{20} + \frac{\text{Tref1}^5}{5.T} - \frac{\text{Tref1}^4}{4}\right)$$

$$+ A5. \left(\text{Tref1} - \frac{\text{Tref1}^2}{T}\right) + A6$$

$$(7)$$

- 
$$\underline{H^+-SO_4}^{2^{-(10)}}$$
  
Paramètre = A1 + 10E<sup>-3</sup>. (T - Tref1). (A2 + (T - Tref1)).  $\left(\frac{A3}{2} + (T - Tref1).\frac{A4}{6}\right)$ 
(8)
			SO42-		
		βo	β1	C <sup>Φ</sup>	β2
	A1	-3,32486330E+03	-3,57406160E+03	3,68520478E+02	-
Na <sup>+ (8)</sup>	A2	-2,92973530E+00	-3,00112060E+00	3,16243995E-01	-
	A3	2,80243670E-03	2,73660950E-03	-2,95372760E-04	-
	A4	-1,31688300E-06	-1,21917100E-06	1,35491104E-07	-
	A5	5,53958527E+04	6,09716482E+04	-6,22607913E+03	-
	A6	6,66660369E+02	7,11613120E+02	-7,35844094E+01	-
	A1	-7,568E-01	1,953E+00	7,000E-04	-
	A2	2,529E-03	-3,996E-03	4,800E-05	-
<b>V</b> <sup>+</sup> (9)	A3	3,650E-08	3,550E-07	9,000E-09	-
K	A4	5,310E-10	1,669E-08	3,260E-10	-
	A5	-1,080E+00	2,670E+01	-7,680E+00	-
	A6	-1,250E-03	-4,785E-02	2,835E-03	-
	A1	7,95000E-02	2,89450E+00	3,30000E-02	-5,70400E+01
	A2	-1,22000E-04	7,43400E-03	-1,52900E-04	-1,02800E-02
Ca <sup>2+ (9)</sup>	A3	5,00100E-06	5,28700E-06	8,97000E-07	-2,23500E-04
	A4	6,70400E-09	-1,01513E-07	1,56900E-09	3,52600E-07
	A5	-1,52280E+02	-2,08505E+03	1,10000E+00	5,78800E+03
	A6	-6,88500E-03	1,34500E+00	-1,27550E-02	-1,83780E+00
	A1	-1,0282E+00	-2,9596E-01	4,2164E-01	-1,3764E+01
	A2	8,4790E-03	9,4564E-04	-3,5726E-03	1,2121E-01
	A3	-2,3367E-05	-	1,0040E-05	-2,7642E-04
$Mg^{2+(1)}$	A4	2,1575E-08	-	-9,3744E-09	-
	A5	6,8402E-04	1,1028E-02	-3,5160E-04	-2,1515E-01
		2,1499E-01			
	A6		3,3646E+00	2,7972E-02	-3,2743E+01
	A1	6,500000E-02	8,073000E-03	-5,079900E-02	-
	A2	1,349450E-01	-1,131060E-01	3,472545E+00	-
$H^{+(10)}$	A3	2,237400E-02	-3,553000E-03	-3,114630E-01	-
	A4	7,200000E-05	3,570000E-05	4,037000E-03	-
	Tref1	3,281500E+02	3,281500E+02	3,281500E+02	-

-

*1.4. Cation-Hydrogénocarbonate* <u>Na<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; K<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Mg<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (11)(12)</sup></u> Paramètre = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> +  $\frac{A4}{T}$  + A5. ln(T)

(9)

	HCO <sub>3</sub>					
		βo	β1			
	A1	-3,72624193E+01	-6,14635193E+01			
$N_{10} + (11)$	A2	-1,44593200E-02	-2,44673400E-02			
INA	A4	6,82885977E+02	1,12938915E+03			
	A5	6,89958570E+00	1,14108589E+01			
	A1	-3,08823200E-01	-2,8020000E-01			
<b>W</b> <sup>+</sup> (11)	A2	1,0000000E-03	1,09999000E-03			
N	A4	-6,98690000E-04	9,36932000E-04			
	A5	-4,70148800E-06	6,15660566E-06			
	A1	1,3697100000E+04	-1,5783983510E+05			
	A2	8,2508400000E+00	-9,2777935400E+01			
$Mg^{2+(11)}$	A3	-4,340000000E-03	4,7764200000E-02			
	A4	-2,7340617160E+05	3,2032096948E+06			
	A5	-2,6071152020E+03	2,9927151503E+04			
	A1	2,9576534050E+04	-1,0288510522E+03			
	A2	1,8447305000E+01	-3,7258767180E-01			
$Ca^{2+(12)}$	A3	-9,989000000E-03	8,9691000000E-05			
	A4	-5,7652051850E+05	2,6492240303E+04			
	A5	-5,6611237000E+03	1,8313155672E+02			

Tableau III-4 : Paramètres binaires Cation - Hydrogénocarbonate

**1.5.** Cation-Carbonate  $\underline{\text{Na}^+-\text{CO}_3}^{2-(12)}$ 

\_

Paramètre = 
$$A1 + A2$$
. (T - Tref1) +  $A3$ . (T - Tref1)<sup>2</sup>

(10)

 $\underline{K^{+}-CO_{3}}^{2-(11)}$ -

Paramètre = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> + 
$$\frac{A4}{T}$$
 + A5. ln(T)

(6)

			$CO_{3}^{2}$	
		βo	β1	$\mathbf{C}^{\mathbf{\Phi}}$
	A1	3,620E-02	1,510E+00	5,200E-03
$N_{0} + (12)$	A2	1,7900E-03	2,0500E-03	-
INA	A3	1,694E-21	1,626E-19	-
	Tref1	298,15	298,15	298,15
	A1	-1,9916490E-01	1,3305790E-01	5,000000E-04
<b>K</b> <sup>+ (11)</sup>	A2	1,100000E-03	4,3600000E-03	-
	A3	1,8063362E-05	1,1899000E-03	-

1.6. Cation-Bromure

<u>Na<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup></u>; K<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup>; H<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup> (13)(14)(15) -

Paramètre = A1 + A2. 
$$\left( \left( \frac{\text{Tref1}^3}{3} - \text{A3. Tref1}^2 \right) \cdot \left( \frac{1}{\text{T}} - \frac{1}{\text{Tref1}} \right) + \left( \frac{\text{T}^2 - \text{Tref1}^2}{6} \right) \right)$$
 (11)

-  $\underline{Mg^{2+}-Br^{-}; Ca^{2+}-Br^{-}(14)(15)}$ Paramètre = .

$$Paramètre = A1 + A2. (T - Tref1) + A3. (T - Tref1)^{2}$$

(10)

Tableau III-6 · Paramètres binaires Cation - 1	Bromure (13)(14)(15)
--	----------------------

Br					
		β <sub>0</sub>	β1	CΦ	
	A1	9,730E-02	2,791E-01	1,160E-03	
$N_{10}$ + (13) (14) (15)	A2	-1,300E-05	-1,060E-05	1,641E-06	
INA	A3	7,692E-04	1,079E-03	-9,300E-05	
	Tref1	298,15	298,15	298,15	
	A1	5,690E-02	2,122E-01	-1,800E-03	
<b>K</b> + (13) (14) (15)	A2	-1,430E-05	-7,620E-06	2,160E-06	
ĸ	A3	7,390E-04	1,740E-04	-7,004E-05	
	Tref1	298,15	298,15	298,15	
	A1	1,960E-01	3,564E-01	8,270E-03	
<b>LT</b> + (13) (14) (15)	A2	-3,570E-06	-9,130E-06	1,272E-07	
п	A3	-2,049E-04	4,467E-04	-5,685E-05	
	Tref1	298,15	298,15	298,15	
	A1	4,32675E-01	1,75275E+00	3,12400E-03	
Mg2 <sup>+ (14)(15)</sup>	A2	-5,62000E-05	3,86250E-03	-	
	Tref1	298,15	298,15	298,15	
	A1	3,81600E-01	1,61325E+00	-2,57200E-03	
$Ca2^{+(14)(15)}$	A2	-5,22750E-04	6,03750E-03	-	
	Tref1	298,15	298,15	298,15	

**1.7.** *Cation-Fluorure* - <u>Na<sup>+</sup>-F<sup>-</sup></u>; K<sup>+</sup>-F<sup>-(13)(14)(15)</sup>

Paramètre = A1 + A2. 
$$\left( \left( \frac{\text{Tref1}^3}{3} - \text{A3. Tref1}^2 \right) \cdot \left( \frac{1}{\text{T}} - \frac{1}{\text{Tref1}} \right) + \left( \frac{\text{T}^2 - \text{Tref1}^2}{6} \right) \right)$$
 (11)

		F				
		β <sub>0</sub> β <sub>1</sub>		CΦ		
	A1	2,150E-01	2,107E-01	-		
$N_{10} + (13)(14)(15)$	A2	-2,370E-05	-	-		
INA	A3	5,361E-08	8,700E-08	-		
	Tref1	298,15	298,15	298,15		
	A1	8,089E-02	2,021E-01	9,30E-04		
<b>T</b> +(13)(14)(15)	A2	-1,390E-05	-	-		
N	A3	2,140E-04	5,440E-04	5,95E-05		
	Tref1	298,15	298,15	298,15		

Tableau III-7 : Paramètres binaires Cation-Fluorure

### I.1.2. Paramètres $\theta$ (espèces ioniques)

Les paramètres  $\theta$  sont calculés selon l'expression suivante  $^{(1)(8)(12)(16)(17)}$ :

Paramètre = A1 + A2. T + 
$$\frac{A3}{T}$$

(12)

Tableau III-8 ·	Paramètres	binaires	Anion-Anion	(12)(16)(17)
<i>I ubieuu III-</i> 0.	<i>i uiumeiies</i>	Dinuires	лшоп-лшоп	

		ваа				
		OH.	Cl.	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	
Cl.	A1	-5E-02 <sup>(16)</sup>	-	-	-	
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	A1	-1,3E-02 <sup>(16)</sup>	-	-	-	
HCO <sub>3</sub>	A1	-	3,59E-02 <sup>(12)(17)</sup>	-	-	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	A1	-	-5,3E-02 <sup>(12)(17)</sup>	-	-4E-02 <sup>(16)</sup>	

 Tableau III-9 : Paramètres binaires Cation-Cation (1)(8)(16)

		θcc					
		$Na^+$	$\mathbf{K}^{+}$	$Mg^{2+}$	$\mathbf{H}^{+}$		
<b>V</b> <sup>+</sup>	A1	-5,02312111E-02 <sup>(18)</sup>	-				
ĸ	A3	1,40213141E+01	-				
$Mg^{2+}$	A1	7E-02 <sup>(1)</sup>	-	-			
$\mathbf{H}^{+}$	A1	3,6E-02 <sup>(16)</sup>	-	1E-01 <sup>(16)</sup>	-		
	A1	5E-02 <sup>(8)</sup>	2,36571000E+01 <sup>(8)</sup>	-	5,31274136E+01 <sup>(8)</sup>		
Ca <sup>2+</sup>	A2	-	-4,5400000E-03	-	-6,34242480E-03		
	A3	-	1,40213141E+01	-	-9,83113847E+02		

### I.1.3. Paramètres $\Psi$ (espèces ioniques)

La majorité des paramètres  $\Psi$  sont calculés selon l'expression suivante (1)(8)(9)16)(17)(18)(19)(20):

Paramètre = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> + A4. T<sup>3</sup> + 
$$\frac{A5}{T}$$
 + A6. ln(T)  
(13)

Le paramètre  $\Psi$  du ternaire <u>H</u><sup>+</sup> - Ca<sup>2+</sup> - Cl<sup>-</sup> est calculé à partir de l'équation (10) :

$$Paramètre = A1 + A2. (T - Tref1) + A3. (T - Tref1)^{2}$$

(10)

Tableau III-10 : Paramètres ternaires Cation-Cation-Anion(1)(8)(9)(18)(19)(20)

				<b>Ψсса</b>		
			K <sup>+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{H}^{+}$	Ca <sup>2+</sup>
	$\mathbf{Na}^+$	A1	1,34211308E-02 <sup>(18)</sup>	1,99E-02 <sup>(1)</sup>	-	-
		A5	5,10212917E+00	-9,51E+00	-	-
		A1	-	-	-1,1E-02 <sup>(8)</sup>	-5,9300E-02 <sup>(8)</sup>
	$\mathbf{K}^{+}$	A2	-	-	-	2,5428E-04
Cl		A5	-	-	-	-1,3439E+01
	$Mg^{2+}$	A1		-	-1,1E-02 <sup>(16)</sup>	-
	$\mathbf{H}^{+}$	A1			-	8,00E-04 <sup>(19)</sup>
		A2			-	-7,25E-04
		Tref1			-	298,15
	Na <sup>+</sup>	A1	-5,6300E-02 <sup>(9)</sup>	1,175052E-01 <sup>(8)</sup>	-	-8,080E-02 <sup>(9)</sup>
		A2	1,4146E-03	-	-	4,6565E-03
		A3	2,3000E-08	-	-	5,546E-06
		A4	2,1088E-08	-	-	1,4107E-07
		A5	2,5661E+02	4,198620E+01	-	1,0915E+03
SO <sup>2-</sup>		A6	1,8538E-01	-	-	9,6985E-01
504		A1	-	-1,18E-01 <sup>(9)</sup>	4,925E-01 <sup>(9)</sup>	-
		A2	-	-4,78E-05	-9,850E-03	-
	$\mathbf{K}^+$	A3	-	-3,27E-07	-	-
	N	A4	-	-9,37E-10	-	-
		A5	-	3,34E+01	-	-
		A6	-	-8,84E-03	-	-
HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	A1	-7,9E-03 <sup>(20)</sup>	-	-	-

			Ѱаас						
			Cl-	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			
	OH.	A1	-	-9E-03 <sup>(16)</sup>	-	-			
$Na^+$		A1	-	4,0209775E+00 <sup>(8)</sup>	-1,43E-02 <sup>(17),(19)</sup>	1,6E-02 <sup>(17),(19)</sup>			
	CI	A2	-	1,1286000E-03	-	-			
	CI	A5	-	1,0116926E+02	-	-			
		A6	-	7,0607980E-01	-	-			
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	A1	-	-	-5E-03 <sup>(16)</sup>	-			
	OH.	A1	-6E-03 <sup>(16)</sup>	-5E-02 <sup>(16)</sup>		-1E-02 <sup>(9)</sup>			
	Cl-	A1	-	6,080E-02 <sup>(9)</sup>	-	4E-03 <sup>(16)</sup>			
		A2	-	-1,824E-04	-	-			
$\mathbf{V}^+$		A3	-	-2,150E-08	-	-			
К		A4	-	-3,280E-10	-	-			
		A5	-	5,220E+00	-	-			
		A6	-	3,010E-03	-	-			
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	A1	-	-	-	-9E-03 <sup>(16)</sup>			
		A1	-	-5,869-02 <sup>(9)</sup>	-9,6E-02 <sup>(9)</sup>	-			
	CE	A2	-	-8,970E-05	-	-			
$Ma^{2+}$		A3	-	4,700E-08	-	-			
IVIg	CI	A4	-	6,500E-11	-	-			
		A5	-	2,413E+01	-	-			
		<b>A6</b>	-	4,345E-03	-	-			
		A1	-	-2,630E-02 <sup>(9)</sup>	-	-			
		A2	-	-9,460E-05	-	-			
$Ca^{2+}$	Cl.	A3	-	-3,125E-07	-	-			
Ca	CI	A4	-	-1,280E-09	-	-			
		A5	-	2,944E+01	-	-			
		A6	-	-6,490E-03	-	-			

 Tableau III-11 : Paramètres ternaires Anion-Anion-Cation

 (8)(9)(16)(17)(19)

## I.1.4. Paramètres des espèces neutres

Les paramètres  $\lambda$  et  $\zeta$  sont calculés d'après l'expression suivante <sup>(11)</sup> :

Paramètre = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> + 
$$\frac{A4}{T}$$
 + A5. ln(T)  
(14)

			$\lambda_{ij}$		
			CO <sub>2</sub>		
	A1	A2	A3	A4	A5
Cl <sup>-</sup>	1,659944942E+03	9,964326000E-01	-5,212200000E-04	-3,315961770E+04	-3,158278830E+02
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,274656591E+03	1,827094800E+00	-1,142720000E-03	-3,392776250E+04	-4,570157380E+02
$Na^+$	-5,496384650E+03	-3,326566000E+00	1,753200000E-03	1,093993410E+05	1,047021567E+03
$\mathbf{K}^+$	2,856528099E+03	1,767007900E+00	-9,48700000E-04	-5,595419290E+04	-5,460744670E+02
$Mg^{2+}$	-4,793625330E+02	-5,418430000E-01	3,881200000E-04	3,589474052E+03	1,043452732E+02
Ca <sup>2+</sup>	-1,277464720E+04	-8,101555000E+00	4,424720000E-03	2,455415435E+05	2,452509720E+03

Tableau III-12 : Paramètres Dioxyde de Carbone-Ion<sup>(11)</sup>

Tableau III-13 : Paramètres Dioxyde de Carbone-Cation-Anion<sup>(11)</sup>

				ζ <sub>ijk</sub>		
				CO <sub>2</sub>		
		A1	A2	A3	A4	A5
	$\mathbf{Na}^+$	-3,79459185E+02	-2,58005E-01	1,47823E-04	6,879030871E+03	7,3745115740E+01
CI <sup>.</sup>	$\mathbf{K}^+$	-3,79686097E+02	-2,57891E-01	1,47333E-04	6,853264129E+03	7,3799771160E+01
	$Mg^{2+}$	-1,34260256E+03	-7,72286E-01	3,91603E-04	2,772680974E+04	2,5362319406E+02
	H+	-8,04121738E+02	-4,70474E-01	2,40526E-04	1,633438917E+04	1,5238387520E+02
	Ca <sup>2+</sup>	-1,66065290E+02	-1,80020E-02	-2,47349E-05	5,256844332E+03	2,7377452415E+01
SO4 <sup>2-</sup>	Na+	6,703002482E+04	3,7930519E+01	-1,894730E-02	-1,399082370E+06	-1,2630274570E+04
	K+	-2,907033260E+03	-2,8607630E+00	1,951086E-03	3,075686749E+04	6,1137560512E+02
	Mg2+	-7,374243920E+03	-4,6083310E+00	2,489207E-03	1,431626076E+05	1,4123028980E+03

## 1. Nomenclature

Р	Pression	(bar)
Т	Température	(K)
ρ	Masse volumique de l'eau	$(kg.m^{-3})$
-	Valeur nulle	(-)

# 2. Références bibliographiques

Tableau III-14 : Références bibliographiques des paramètres du modèle de Pitzer

Référence	Auteurs
(1)	Pabalan et Pitzer (1987)
(2)	Millero et Pierrot (1998)
(3)	Pitzer et al. (1984)
(4)	De Lima et Pitzer (1983)
(5)	Moller (1988)
(6)	Holmes et Mesmer (1983)
(7)	Holmes et al. (1987)
(8)	Spencer et al.(1990)
(9)	Marion et Farren (1999)
(10)	Pierrot et al. (1997)
(11)	He et Morse (1993)
(12)	Peiper et Pitzer (1982)
(13)	Pitzer et Silvester (1978)
(14)	Criss et Millero (1996)
(15)	Pitzer et Mayorga (1973)
(16)	Harvie et al. (1984)
(17)	Thurmond et Millero(1982)
(18)	Greenberg et Moller (1989)
(19)	Roy et al. (1982)
(20)	Marion (2001)

## Annexe IV

### Paramètres du modèle UNIQUAC

Les paramètres non précisés dans cette annexe sont pris égaux à 0.

### 1. Paramètres de surface et de volume r et q

Tableau IV-1 : Paramètres de surface et de volume

Espèce	r	q	
$H_2O^{(1)}$	0,92	1,4	
<b>OH</b> <sup>• (1)</sup>	9,3973	8,8171	
Cl <sup>- (1)</sup>	10,386	10,197	
$SO_4^{2-(1)}$	12,794	12,444	
HCO <sub>3</sub> <sup>- (2)</sup>	8,0756	8,6806	
$CO_3^{2-(2)}$	10,828	10,769	
Br <sup>- (3)</sup>	4,083	2,555	
$F^{-(4)}$	3,832	2,491	
$Na^{+(1)}$	1,4034	1,199	
$K^{+(1)}$	2,2304	2,4306	
$Mg^{2+(5)}$	5,41	2,54	
$H^{+(1)}$	0,13779	1E-15	
$Ca^{2+(6)}$	3,87	1,48	
$CO_{2}^{(2)}$	5,741	6,0806	

### 2. Paramètres d'interaction $u_0$ et $u_t$

Les paramètres d'interaction  $u_0$  et  $u_t$  sont symétriques. Hormis pour l'eau et le dioxyde de carbone, les paramètres d'interaction avec des molécules non dissociées ont une valeur nulle car nous supposons que la concentration de ces espèces est négligeable.

Certains de ces paramètres binaires ont été fixés arbitrairement à 2500 et 0. Il s'agit de valeurs classiquement utilisées pour réduire le nombre de paramètres à optimiser (*Thomsen et Rasmussen, 1998 ; Nicolaisen et al., 1993*).

Tableau IV-2 : Paramètres d'interac	tion	$u_0$
-------------------------------------	------	-------

	u <sub>0</sub>								
	$H_2O^{(1)}$	<b>OH</b> <sup>• (1)</sup>	Cl <sup>- (1)</sup>	$SO_4^{2-(1)}$	HCO <sub>3</sub> <sup>-(2)</sup>	$CO_3^{2-(2)}$	Br <sup>- (3)</sup>	F <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> O	0	600,495	1523,39	752,879	577,05	361,388	-79,52	-	
OH.		1562,88	1895,52	1225,67	2500	1588,03	2500	2500	
Cl.			2214,81	2036,06	1736,62	2724,94	2500	2500	
<b>SO4</b> <sup>2-</sup>				1265,83	990,48	1216,76	2500	2500	
HCO3 <sup>-</sup>					771,038	800,008	2500	2500	
CO3 <sup>2-</sup>						1458,34	2500	2500	
Br							-	2500	
F <sup>-</sup>								-	

	u <sub>0</sub>							
	Na <sup>+</sup>	<b>K</b> <sup>+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{H}^{+}$	Ca <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>		
H <sub>2</sub> O	733,286 (1)	535,023 <sup>(1)</sup>	-2,04282 (5)	100000 (1)	166,7021 (7)	41,0717 <sup>(2)</sup>		
OH.	1398,14 (1)	1805,75 (1)	736,42 (5)	1E10 <sup>(1)</sup>	164,6378 <sup>(6)</sup>	2500 <sup>(2)</sup>		
Cl	1443,23 (1)	1465,18 (1)	2049 (5)	1E10 <sup>(1)</sup>	2316,383 <sup>(7)</sup>	1601,93 <sup>(2)</sup>		
SO4 <sup>2-</sup>	845,135 <sup>(1)</sup>	913,824 <sup>(1)</sup>	1407,21 (5)	1E10 <sup>(1)</sup>	1258,103 (6)	1059,85 <sup>(2)</sup>		
HCO3 <sup>-</sup>	1101,92 (2)	967,752 <sup>(2)</sup>	100 (5)	1E10 <sup>(2)</sup>	2500 (6)	651,045 <sup>(2)</sup>		
CO3 <sup>2-</sup>	547,954 <sup>(2)</sup>	1857,12 <sup>(2)</sup>	100 (5)	1E10 <sup>(2)</sup>	2500 (6)	2500 <sup>(2)</sup>		
Br	2500	2500	2500	1E10	2500	2500		
F <sup>-</sup>	2500	2500	2500	1E10	2500	2500		
Na <sup>+</sup>	0 <sup>(1)</sup>	-46,194 <sup>(1)</sup>	-70,956 <sup>(5)</sup>	1E10 <sup>(1)</sup>	-182,2332 (7)	1788,83 <sup>(2)</sup>		
$\mathbf{K}^+$		0 <sup>(1)</sup>	2500	1E10 <sup>(1)</sup>	-402,9549 (7)	398,532 <sup>(2)</sup>		
Mg <sup>2+</sup>			0 <sup>(5)</sup>	1E10 <sup>(5)</sup>	155,2324 (5)	-581,2 <sup>(5)</sup>		
$\mathbf{H}^+$				0 <sup>(1)</sup>	1E10 <sup>(6)</sup>	1E10 <sup>(2)</sup>		
Ca <sup>2+</sup>					0 (6)	2500 (5)		
CO <sub>2</sub>						40,5176 (2)		

u <sub>t</sub>										
	H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	<b>OH</b> <sup>- (1)</sup>	Cl <sup>- (1)</sup>	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-(1)</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-(2)</sup>	$CO_3^{2-(2)}$	Br <sup>- (3)</sup>	F <sup>-</sup>		
H <sub>2</sub> O	-	8,5455	14,631	9,4905	-0,388	3,3516	0,93	-		
OH.		5,6169	13,628	8,5902	-	2,5176	-	-		
Cl.			14,436	12,407	14,035	5,7267	-	-		
<b>SO4</b> <sup>2-</sup>				8,3194	6,9646	7,0067	-	-		
HCO3 <sup>-</sup>					-0,0198	1,7241	-	-		
CO3 <sup>2-</sup>						-1,3448	-	-		
Br							-	-		
F <sup>-</sup>								-		

u <sub>t</sub>									
	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{K}^+$	$Mg^{2+}$	$\mathbf{H}^{+}$	Ca <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>			
H <sub>2</sub> O	0,4872 (1)	0,9936 <sup>(1)</sup>	-3,5542 (5)	- (1)	-5,7699 <sup>(7)</sup>	7,5184 <sup>(2)</sup>			
OH.	20,278 (1)	27,283 (1)	- (5)	- (1)	3,6084 (6)	- (2)			
Cl.	15,635 (1)	15,329 (1)	12,132 (5)	- (1)	9,2428 (7)	14,533 <sup>(2)</sup>			
SO4 <sup>2-</sup>	11,681 (1)	12,278 (1)	2,2791 (5)	- (1)	50,446 <sup>(6)</sup>	9,2494 (2)			
HCO3 <sup>-</sup>	1,829 (2)	1,2602 (2)	1 <sup>(5)</sup>	- (2)	- (6)	2,773 (2)			
CO3 <sup>2-</sup>	3,782 (2)	4,0596 <sup>(2)</sup>	1 <sup>(5)</sup>	- (2)	- (6)	- (2)			
Br <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-			
F <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-			
Na <sup>+</sup>	- (1)	0,119 <sup>(1)</sup>	1,3394 (5)	- (1)	-3,3839 <sup>(7)</sup>	-0,2208 (2)			
$\mathbf{K}^+$		- (1)	-	- (1)	-3,31 <sup>(7)</sup>	3,3356 <sup>(2)</sup>			
Mg <sup>2+</sup>			- (5)	- (5)	5,1921 (5)	-2,855 (5)			
$\mathbf{H}^+$				- (1)	- <sup>(6)</sup>	- (2)			
Ca <sup>2+</sup>					- (6)	- <sup>(5)</sup>			
CO <sub>2</sub>						13,629 (2)			

 $O \dot{u} - correspond \, \dot{a}$  une valeur nulle.

## 3. Références bibliographiques

Tableau IV-4 : Références bibliographiques des paramètres UNIQUAC

Référence	Auteurs
(1)	Thomsen et al. (1996)
(2)	Thomsen et Rasmussen (1999)
(3)	Chiavone Filho et Rasmussen (2000)
(4)	Messnaoui et al. (2008)
(5)	Garcia et al. (2006)
(6)	Garcia et al. (2005)
(7)	Peralta et al. (2007)

### Annexe V

### Paramètres du modèle NRTL

Les paramètres non précisés dans cette annexe sont pris égaux à 0.

#### 1. Paramètres d'interaction

Les paramètres  $\tau$  sont calculés à partir de l'expression suivante :

Paramètre = A1 + 
$$\frac{A2}{T}$$
 + A3.  $\left(\left(\frac{\text{Tref1} - T}{T}\right) + \ln\left(\frac{T}{\text{Tref1}}\right)\right)$  (15)

Avec Tref1 = 298,15 K. Le paramètre alpha est fixé à 0,2. Les paramètres d'interaction binaires cation-anion sont nuls du fait de l'égalité entre  $g_{am}$  et  $g_{cm}^{(2)}$ . Lorsque les données sont insuffisantes, les paramètres binaires molécule-électrolyte sont fixés par défaut à 8 pour  $\tau_{m-ca}$  et -4 pour  $\tau_{ca-m}$  (*Zong et Chen, 2011*).

		$ au_{ ext{m-ca}}$					
			$H_2O$		(	$CO_2^{(1)}$	)
		A1	A2	A3	A1	A2	A3
	OH.	6,737997 <sup>(1)</sup>	1420,242	3,013931	10	-	-
	Cl.	8,885 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,389 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
$Na^+$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8,6563 <sup>(1)</sup>	6,7783	-	10	-	-
	$CO_{3}^{2}$	-4,7287 (1)	3974,42	100,0304	10	-	-
	Br <sup>-</sup>	8,793 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	F	7,54 (2)	-	-	10	-	-
	OH.	9,868 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	Cl.	8,064 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
$\mathbf{K}^{+}$	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,247 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	HCO <sub>3</sub>	8	-	-	10	-	-
	$CO_{3}^{2}$	8	-	-	10	-	-
	Br	8,093 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	F-	8,792 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	OH.	8	-	-	10	-	-
	Cl.	11,579 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,346 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
$Mg^{2+}$	HCO <sub>3</sub> .	8	-	-	10	-	-
	$CO_{3}^{2}$	8	-	-	10	-	-
	Br	11,978 (2)	-	-	10	-	-
	F-	8	-	-	10	-	-
	OH.	8	-	-	15	-	-
	Cl.	10,089 (2)	-	-	10         -           15         -           15         -           15         -           15         -		-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	-	-	15	-	-
$\mathbf{H}^{+}$	HCO <sub>3</sub>	8	-	-	15	-	-
	$CO_{3}^{2}$	8	-	-	15	-	-
	Br	9,823 <sup>(2)</sup>	-	-	15	-	-
	F	8	-	-	15	-	-
	OH.	8	-	-	10	-	-
	Cl.	11,396 (2)	-	-	10	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	-	-	10	-	-
Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub>	8	-	-	10	-	-
	$CO_3^{2}$	8	-	-	10	-	-
	Br	12,175 <sup>(2)</sup>	-	-	10	-	-
	F <sup>-</sup>	8	-	-	10	-	-

Tableau V-1 : Paramètres d'interaction  $\tau_{m-ca}$ 

		τ <sub>ca-m</sub>					
			H <sub>2</sub> O		(	$CO_2^{(1)}$	)
		A1	A2	A1	A2	A1	A2
	OH.	-3,771221 <sup>(1)</sup>	-421,8202	2,136557	-2	-	-
	Cl.	-4,549 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
Na <sup>+</sup>	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3,876 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-4,0764 (1)	-11,3102	-	-2	-	-
	$CO_{3}^{2}$	0,9912 <sup>(1)</sup>	-1556,3462	-38,6171	-2	-	-
	Br	-4,562 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	F	-3,8 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	OH.	-5,059 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	Cl.	-4,1341 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
$\mathbf{K}^{+}$	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4,964 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	HCO <sub>3</sub>	-4	-	-	-2	-	-
	$CO_{3}^{2}$	-4	-	-	-2	-	-
	Br	-4,143 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	F-	-4,5 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	OH.	-4	-	-	-2	-	-
	Cľ	-6,338 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-6,862 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
$Mg^{2+}$	HCO <sub>3</sub> -	-4	-	-	-2	-	-
	$CO_{3}^{2}$	-4	-	-	-2	-	-
	Br	-6,547 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	F-	-4	-	-	-2	-	-
	OH.	-4	-	-	-8	-	-
	Cl.	-5,212 <sup>(2)</sup>	-	-	-8	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4	-	-	-8	-	-
$\mathbf{H}^{+}$	HCO <sub>3</sub> .	-4	-	-	-8	-	-
	$CO_3^{2}$	-4	-	-	-8	-	-
	Br	-5,173 <sup>(2)</sup>	-	-	-8	-	-
	F	-4	-	-	-8	-	-
	OH.	-4	-	-	-2	-	-
	Cl	-6,218 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4	-	-	-2	-	-
Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub>	-4	-	-	-2	-	-
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-4	-	-	-2	-	-
	Br	-6,553 <sup>(2)</sup>	-	-	-2	-	-
	F <sup>-</sup>	-4	-	-	-2	-	-

Tableau V-2 : Paramètres d'interaction  $\tau_{ca-m}$ 

## 2. Références bibliographiques

Tableau V-3 : Références bibliographiques des paramètres NRTL

Référence	Auteurs
(1)	Knuutila et al. (2010)
(2)	Chen et al. (1982)

## Annexe VI

## Paramètres du modèle ULPDHS

Tous les paramètres sont issus des travaux d'Achard (1992). Les paramètres non précisés dans cette annexe sont pris égaux à 0.

### 1. Paramètres de structure R<sub>k,c</sub> et Q<sub>k,c</sub> et nombre d'hydratation nh

Tableau VI-1 : Paramètres de structure et nombre d'hydratation

	$\mathbf{R}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}$	$\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}$	nh <sub>i</sub>
H <sub>2</sub> O	0,92	1,4	-
NaCl	1	1	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1	-
KCl	1	1	-
MgCl <sub>2</sub>	1	1	-
NaHCO <sub>3</sub>	1	1	-
CaSO <sub>4</sub>	1	1	-
CaCl <sub>2</sub>	1	1	-
KBr	1	1	-
NaF	1	1	-
OH.	0,3912	0,5354	-
Cl <sup>-</sup>	0,986	0,9917	-
<b>SO4</b> <sup>2-</sup>	2,8557	2,0149	-
HCO3 <sup>-</sup>	0,6313	0,7366	-
CO3 <sup>2-</sup>	0,9379	0,9591	-
Br⁻	1,252	1,1629	-
$\mathbf{F}^{-}$	0,3912	0,5354	-
Na <sup>+</sup>	0,1517	0,2847	2,606
$\mathbf{K}^+$	0,391	0,535	2,957
$Mg^{2+}$	0,0478	0,1319	3,928
$\mathbf{H}^+$	0,4661	0,6018	2,959
Ca <sup>2+</sup>	0,1613	0,2967	3,077
CO <sub>2</sub>	1	1	-

#### 2. Paramètres d'interaction

La formulation des paramètres d'interaction a est la suivante :

Paramètre = A1 + A2. (T - Tref) + A3. 
$$\left(T \cdot \ln \frac{\text{Tref}}{T} + T - \text{Tref}\right)$$
(1)

$\mathbf{a}_{\mathbf{mn}}$								
n >	H <sub>2</sub> O	OH.	CI <sup>.</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> .	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br	F <sup>-</sup>
m	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
H <sub>2</sub> O	-	-3802,46	-3553,97	-3656,93	-	-	-	-
OH.	-602,46	-	-	-	-	-	-	-
Cl.	-353,97	-	-	-	-	-	-	-
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-456,93	-	-	-	-	-	-	-
HCO <sub>3</sub> -	-	-	-	-	-	-	-	-
$CO_3^{2-}$	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	-	-
F <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>	1101,50	-2628,77	-2500	-2800,98	-2500	-2500	-2500	-2500
$\mathbf{K}^{+}$	1231,54	-2406,64	-2500	-2662,19	-2500	-2500	-2500	-2500
Mg <sup>2+</sup>	110,44	-2500	-2500	-3796,99	-2500	-2500	-2500	-2500
$\mathbf{H}^+$	843,76	-2500	-2500	-3056,05	-2500	-2500	-2500	-2500
Ca <sup>2+</sup>	50,13	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500

Tableau VI-2 : Paramètres d'interaction

			a <sub>mn</sub>		
n >	Na <sup>+</sup>	<b>K</b> <sup>+</sup>	$Mg^{2+}$	$\mathbf{H}^+$	Ca <sup>2+</sup>
n	A1	A1	A1	A1	A1
H <sub>2</sub> O	-2098,5	-1968,46	-3089,56	-2356,2	-3149,87
OH.	-2628,77	-2406,64	-2500	-2500	-2500
CI.	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2800,98	-2662,19	-3796,99	-3056,05	-2500
HCO <sub>3</sub> -	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500
$CO_3^{2}$	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500
Br	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500
F <sup>-</sup>	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500

### Annexe VII

## Constantes d'équilibre thermodynamiques

#### 1. Equilibres de dissociation

Les constantes d'équilibre thermodynamiques de dissociation de l'eau et des espèces carbonatées proviennent de la littérature. Elles concernent les équilibres suivants : Fau  $H_1O \leftrightarrow H^+$  aut  $OH^-$ 

Eau H2O
$$H_2O \leftrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
Bicarbonate HCO3 $HCO3^-_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO3^{2-}_{(aq)}$ Dioxyde de Carbone CO2 $CO_{2(aq)} + H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO3^-_{(aq)}$ Les constantes d'équilibre de dissociation se calculent comme suit :

$$K_d = A1 + A2.T + A3.T^2 + A4.T^3$$

(1)

Avec :

Tableau VII-1 : Constantes d'équilibres de dissociation <sup>(1)</sup>

	A1	A2	A3	A4
H <sub>2</sub> O	1,1486824875E-15	8,3145433599E-16	-4,0935432500E-17	8,8083647923E-19
HCO <sub>3 (aq)</sub>	2,3762930619E-11	9,1227217662E-13	1,7941685153E-15	-5,0442081041E-17
CO <sub>2 (aq)</sub>	2,6278465408E-07	9,8253936020E-09	-9,2127737165E-11	8,5025588985E-14

Avec T en °C

Pour les autres espèces neutres, la constante de dissociation est choisie grande pour que ces molécules soient quasi-totalement dissociées en espèces ioniques. La valeur de Kd est alors fixée à 1E10. La concentration de ces espèces neutres est donc négligeable.

#### 2. Equilibres liquide-solide

Les équilibres liquide-solide intégrés au modèle sont les suivants :

Calcite CaCO <sub>3</sub>	$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$
Gypse CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	$CaSO_4, 2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 2H_2O$
Bassanite CaSO <sub>4</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O	$CaSO_4, 1/2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 1/2H_2O$
Anhydrite CaSO <sub>4</sub>	$CaSO_{4 (s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)}$
Antarcticite CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	$CaCl_2,  6H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2Cl_{(aq)}^- + 6H_2O$
Halite NaCl	$NaCl_{(s)} \leftrightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$
Thenardite Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$Na_2SO_{4(s)} \leftrightarrow 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
Mirabilite Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O	$Na_2SO_4, 10H_2O_{(aq)} \leftrightarrow 2Na^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 10H_2O$
Nahcolite NaHCO <sub>3</sub>	$NaHCO_{3(s)} \leftrightarrow Na^{+}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}_{(aq)}$
Natron Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , $10H_2O_{(s)} \leftrightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} + 10H_2O$
Bromure de sodium NaBr	$NaBr_{(s)} \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + Br^{(aq)}$

Bromure de sodium dihydraté NaBr, 2H2O

	NaBr, $2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + Br^{(aq)} + 2H_2O$
Epsomite MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	$MgSO_4, 7H_2O_{(s)} \leftrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 7H_2O$
Hexahydrite MgSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	$MgSO_4, 6H_2O_{(s)} \leftrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 6H_2O$
Kieserite MgSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	$MgSO_4, H_2O_{(s)} \leftrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + H_2O$
Bischofite MgCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	$MgCl_2, 6H_2O_{(s)} \leftrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2Cl_{(aq)}^{-} + 6H_2O$
Sylvite KCl	$KCl_{(s)} \leftrightarrow K^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$
Bromure de potassium KBr	$KBr_{(s)} \leftrightarrow K^{+}_{(aq)} + Br^{-}_{(aq)}$
Arcanite K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$K_2SO_{4(s)} \leftrightarrow 2K^{+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
Kalicinite KHCO <sub>3</sub>	$\text{KHCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{K}^{+}_{(aq)} + \text{HCO}_{3}^{-}_{(aq)}$

La majorité des constantes d'équilibre liquide-solide du modèle se calculent comme suit :

$$K_{ELS} = A1 + A2. (T - Tref) + A3. (T - Tref)^2 + A4. (T - Tref)^3 + A5. (T - Tref)^4 + A6. (T - Tref)^5 + A7. (T - Tref)^6$$

(2)

Tableau VII-2 : Constantes d'équilibres liquide-solide $^{(1)(2)(3)(4)}$ 

	CaCO <sub>3(s)</sub> <sup>(2)</sup>	$CaSO_4, 2H_2O_{(s)}$ (1)	$CaSO_4, 1/2H_2O_{(s)}^{(1)}$	CaSO <sub>4(s)</sub> (3)
A1	5,3703179637E-09	2,9308932453E-05	3,5481338923E-04	1,5205475297E-04
A2	-2,7805045076E-11	3,8827348208E-07	-5,9116253216E-06	-5,2179613163E-06
A3	-6,1424096735E-13	-1,1110619309E-08	1,4969983884E-08	8,4345457041E-08
A4	4,7274937723E-15	5,5460992721E-11	1,0514199028E-10	-7,0185770264E-10
A5	-	-	-	2,3389891026E-12

	<b>CaCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</b> <sub>(s)</sub> <sup>(2)</sup>	NaCl <sub>(s)</sub> <sup>(2)</sup>	$Na_2SO_{4(s)}$ (4)	$Na_2SO_4, 10H_2O_{(s)}$ <sup>(4)</sup>
A1	8,3176377110E+03	3,0199517204E+01	4,3326795611E-01	3,0404260881E-03
A2	2,4042547267E+02	3,4053348410E-01	6,2021998608E-03	3,7810704566E-04
A3	1,0760147237E-01	-2,3659278133E-03	-1,0446723754E-04	3,0826476774E-05
A4	-4,3639031029E-02	-5,7334409517E-06	-1,5647303589E-06	1,0690877517E-08
A5	2,3085326844E-04	2,2933763808E-08	3,4604046065E-08	8,5688788620E-08
A6	-	-	-2,2307769522E-10	-1,4813087128E-09
A7	-	-	5,0823839503E-13	3,6732333673E-11

	NaHCO <sub>3(s)</sub> <sup>(2)</sup> de 30 à 100°C	NaBr <sub>(s)</sub> <sup>(1)</sup>	NaBr, 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(1)</sup>	$MgCl_2, 6H_2O_{(s)}$ <sup>(2)</sup>
A1	2,9853826189E-01	8,9351119861E+02	6,5478692697E+01	3,9810717055E+04
A2	8,3928602192E-03	4,8656867053E+00	2,1297053348E+00	-3,9507733458E+02
A3	1,0414462884E-04	-1,3205595767E-01	3,0172997766E-03	-4,8611287117E+00
A4	-8,0615724694E-07	5,7947844491E-04	4,1281741398E-04	9,2268872709E-02
A5	3,8076717662E-09	-	-	-3,9283217776E-04

	$\mathbf{KCl}_{(s)}^{(2)}$	$\mathrm{KBr}_{(\mathrm{s})}{}^{(1)}$	${\rm K_2SO_{4(s)}}^{(2)}_{de\ 10\ {\rm a}\ 53^\circ C}$
A1	3,8725764492E+00	5,0851058794E+00	5,7543993733E-03
A2	1,1803334739E-01	1,9697799775E-01	2,8184446016E-04
A3	2,2581860917E-03	3,1731373453E-03	7,4314160725E-06
A4	-1,9414110732E-05	-1,7159271562E-05	-5,4288348900E-08
A5	3,0339548665E-08	-	-2,6147757809E-12

Avec Tref = 298,15 K et T en K.

Les constantes d'équilibre sont déterminées par l'équation (3) pour les espèces suivantes : NaHCO<sub>3(s)</sub> (pour une température inférieure à 30°C), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, MgSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4(s)</sub> (pour une température supérieure à 53°C) et KHCO<sub>3(s)</sub> :

$$\ln (K_{ELS}) = A1 + A2. T + A3. T^{2} + A4. T^{3} + \frac{A5}{T}$$
(3)

Tableau VII-3 : Constantes d'équilibres liquide-solide (2)(5)(6)(7)(8)

	NaHCO <sub>3(s)</sub> <sup>(5)</sup> de 10 à 30°C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(5)</sup>	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(6)</sup>	MgSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(7)</sup>
A1	1,391669E+02	-7,861589E+00	3,956000E+00	-5,787600E+00
A2	-1,556298E+00	-5,802879E-02	-	6,850900E-03
A3	5,625521E-03	2,622444E-04	-	-
A4	-6,646100E-06	-	-	-
A5	-	-	2,471000E+03	-

	MgSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(2)</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub> <sup>(8)</sup> de 53 à 100°C	KHCO <sub>3(s)</sub> (5)
A1	1,9555467588E+01	-4,7433252916E+00	-6,5002010000E+00
A2	-6,7005226206E-02	3,6841361488E-02	1,3011180000E-02
A3	-	-	3,4421060000E-05

Avec T en K

### 3. Références

Tableau VII-4 : Références bibliographiques des constantes d'équilibre thermodynamiques

Référence	Auteurs
(1)	Johnson et al. (1992)
(2)	Risacher et Fritz (1984)
(3)	Marshall et Slusher (1966)
(4)	Marliacy et al. (1998)
(5)	Marion (2001)
(6)	Plummer et al. (1988)
(7)	Marion et Farren (1999)
(8)	Jimenez et al. (2009)

## Annexe VIII

# Données thermochimiques

### 1. Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques se calculent comme suit :

Cp = A1 + A2. T + A3. T<sup>2</sup> + A4. T<sup>3</sup> + A5. T<sup>4</sup> + 
$$\frac{A6}{T^2}$$
 (1)

Avec Cp en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et T en K.

## 1.1. Espèces aqueuses

Tableau VIII-1 : Capacités calorifiques des espèces aqueuses

	H2O <sup>(1)</sup>	OH <sup>- (2)</sup>	Cl <sup>- (2)</sup>	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2- (3)</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>- (4)</sup>	$CO_3^{2-(4)}$
A1	2,7637E+02	-3,2218360921E+03	-9,7084762382E+02	8,18323E+02	-5,423E+01	-3,145E+02
A2	-2,0901E+00	1,8231906269E+01	5,2288777728E+00	-1,84581E+00	-	-
A3	8,1250E-03	-2,6460576000E-02	-8,0386560000E-03	-	-	-
A4	-1,4116E-05	-	-	-	-	-
A5	9,3701E-09	-	-	-	-	-
A6	-	-	-	-4,97126E+07	-	-

	Br <sup>- (2)</sup>	<b>F</b> <sup>- (2)</sup>	$Na^{+(2)}$	$K^{+(2)}$
A1	-9,4544485289E+02	-1,8045684464E+03	-6,4423455865E+02	-6,1131218523E+02
A2	4,9299067584E+00	1,0350138038E+01	3,8990161152E+00	3,5904322080E+00
A3	-7,3687680000E-03	-1,5742368000E-02	-5,3591040000E-03	-5,0241600000E-03

	$\mathrm{Mg}^{^{2+(2)}}$	$\mathbf{H}^{+(4)}$	$Ca^{2+(3)}$	CO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>
A1	-3,4889258202E+03	-	-5,8534E+01	-8,3043E+03
A2	2,0729114755E+01	-	-	1,0437E+02
A3	-3,0479904000E-02	-	-	-4,3333E-01
A4	-	-	-	6,0052E-04
A5	-	-	-	-
<b>A6</b>	-	-	4,6748E+06	-

## 1.2.Espèces solides

TT 11	TITTA	a	1	1	``	1.1
Tahleau	$VIII_{-}/\cdot$	( anacites	caloritianes	dos p	sneces s	nlides
1 abican	<i>v III 2</i> .	cupactics	culorijiques	ucs ci	speces s	onucs

	A1	A2	A6
	8,23962240E+01	4,97810520E-02	-1,28785968E+06
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(1)</sup>	1,95942240E+02	-	-
CaSO <sub>4</sub> , $1/2H_2O_{(s)}^{(5)}$	1,19491272E+02	-	-
	7,75395360E+01	9,19839960E-02	-6,56490240E+05
CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(5)</sup>	3,00905316E+02	-	-
NaCl <sub>(s)</sub> <sup>(1)</sup>	4,51755720E+01	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub> <sup>(6)</sup>	1,05313438E+02	1,15564600E-01	-1,03093600E+06
$Na_2SO_4, 10H_2O_{(s)}^{(6)}$	8,85441000E+01	1,62954400E+00	-
NaHCO <sub>3</sub> <sup>(13)</sup>	4,53130000E+01	1,43093000E-01	-
$Na_2CO_3, 10H_2O_{(s)}^{(4)}$	5,50310000E+02	-	-
NaBr <sub>(s)</sub> <sup>(1)</sup>	4,91530320E+01	9,75524400E-03	-
NaBr, 2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(8)</sup>	1,31214312E+02	9,75524400E-03	-
MgSO <sub>4</sub> , $7H_2O_{(s)}^{(6)}$	9,81052000E+01	9,81052000E-01	-
MgSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(6)</sup>	9,06226000E+01	8,64656000E-01	-
$MgSO_4, H_2O_{(s)}^{(6)}$	5,72834600E+01	2,58149700E-01	-
MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> <sup>(6)</sup>	2,41771120E+02	2,45761840E-01	-
$\mathbf{KCl}_{(s)}^{(1)}$	4,57617240E+01	1,57423680E-02	-
$\text{KBr}_{(s)}$ <sup>(1)</sup>	4,81063320E+01	1,50724800E-02	-
$\mathbf{K_2SO_{4(s)}}^{(6)}$	1,20386720E+02	9,96017200E-02	-1,77919600E+06
KHCO <sub>3(s)</sub> <sup>(7)</sup>	4,76980000E+01	1,43093000E-01	-

## 1.3. Espèce vapeur

Tableau VIII-3 : Capacité calorifique de l'eau vapeur

	A1	A2	A6
$H_2O_{(v)}$ (7)	3,4376E+01	7,8410E-03	-4,2300E+05

## 2. Enthalpies de formation

Les enthalpies de formation sont données à 25°C et à pression atmosphérique. Elles sont exprimées en J.mol<sup>-1</sup> et proviennent de l'ouvrage de *Mullin*<sup>(8)</sup>.

*Tableau VIII-4 : Enthalpies de formation à 25°C* 

Espèce	$\Delta H_{form}$
H <sub>2</sub> O	-2,8555670E+05
OH.	-2,2977460E+05
Cl	-1,6699936E+05
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-9,0839760E+05
HCO <sub>3</sub>	-6,9133020E+05
$CO_{3}^{2}$	-6,7649120E+05
Br	-1,2050000E+05
F	-3,3231000E+05
Na <sup>+</sup>	-2,3989020E+05
$\mathbf{K}^+$	-2,5213760E+05
$Mg^{2+}$	-4,6640440E+05
$\mathbf{H}^+$	0,0000000E+00
Ca <sup>2+</sup>	-5,4231320E+05
CO <sub>2</sub>	-4,1340200E+05

### 3. Enthalpies de changement d'état

### 3.1.Dissolution

Les enthalpies de dissolution sont données à  $25^{\circ}$ C et à pression atmosphérique. Elles sont exprimées en J.mol<sup>-1</sup>.

Espèce	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{dis}}$
CaCO <sub>3</sub> <sup>(9)</sup>	1,0830000E+04
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	7,5362400E+02
CaSO <sub>4</sub> , 0,5H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	-1,5048000E+04
CaSO <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	-2,1771360E+04
CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	1,7165880E+04
NaCl <sup>(8)</sup>	3,8937240E+03
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>(8)</sup>	-1,1723040E+03
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	7,8293160E+04
NaHCO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	1,7138000E+04
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	6,7826160E+04
NaBr <sup>(8)</sup>	-6,2802000E+02
NaBr, 2H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	1,9259280E+04
MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	1,3314024E+04
MgSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	-2,3000000E+03
MgSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	-5,8600000E+04
MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O <sup>(8)</sup>	-1,2979080E+04
KCl <sup>(8)</sup>	1,8421920E+04
KBr <sup>(8)</sup>	2,1352680E+04
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>(8)</sup>	2,6376840E+04
KHCO <sub>3</sub> <sup>(8)</sup>	2,1352680E+04

Tableau VIII-5 : Enthalpies de dissolution à 25°C

#### 3.2. Vaporisation

L'enthalpie de vaporisation de l'eau s'écrit comme suit <sup>(1)</sup> :

$$\Delta H_{LV,w} = A1. \left(1 - \frac{T}{Tcrit}\right)^{A2 + A3. \frac{T}{Tcrit} + A4. \left(\frac{T}{Tcrit}\right)^2}$$

(2)

Avec Tcrit la température critique de l'eau (K).

Tableau VIII-6 : Enthalpie de vaporisation<sup>(1)</sup>

	A1	A2	A3	A4	Tcrit (K)
H <sub>2</sub> O	5,2053E+07	3,1990E-01	-2,1200E-01	2,5795E-01	647,25

# 4. Références bibliographiques

Tableau VIII-7 : Références bibliographiques des données thermochimiques

Référence	Auteurs
(1)	Perry et Green (1997)
(2)	Helgeson et al. (1981)
(3)	Raju et Atkinson (1990)
(4)	Königsberger et al. (1999)
(5)	Patnaik (2002)
(6)	Pabalan et Pitzer (1987)
(7)	Knacke et al. (1991)
(8)	Mullin (2001)
(9)	Plummer et Busenberg (1982)

## Annexe IX

Principe de fonctionnement des appareils de chromatographie ionique

### 1. Analyse des carbonates

Le montage sans suppression et donc sans régénération est indiqué ci-dessous. Il s'agit du montage des carbonates.



Figure IX-1 : Schéma de circulation des fluides du montage carbonates

L'éluant (1) est pompé à travers deux têtes de pompe (2). La pompe le pousse dans le capteur de pression (3) qui mesure la pression du système. Puis l'éluant traverse l'amortisseur de pulsation (4) qui lisse les variations mineures de pression afin de minimiser le bruit de fond. L'éluant est ensuite dirigé vers la vanne d'injection (5). Lors d'une analyse, l'échantillon à analyser est chargé dans la boucle d'échantillonnage, l'excès d'échantillon étant envoyé à la poubelle. La vanne d'injection passe alors en mode « inject ». Ainsi, l'éluant passe au travers

de la boucle d'échantillonnage poussant l'échantillon dans le flot d'éluant. Le mélange échantillon/éluant traverse alors la colonne de séparation (6) dans laquelle les ions sont séparés par un procédé d'exclusion ionique. Enfin le mélange est dirigé vers la cellule de conductivité (7) dans laquelle la conductivité des ions est mesurée. A la sortie de la cellule, il passe dans la boucle de contre-pression (8) avant d'être envoyé à la poubelle. Les données sont récupérées et traitées à l'aide du logiciel Chromeleon©.

#### 2. Analyse des anions

Pour la détection des anions, une colonne de garde, un suppresseur et une régénération chimique sont ajoutés au montage de la *Figure IX-1*.



Figure IX-2 : Schéma de circulation des fluides du montage anionique

La colonne de garde (6) est installée en amont de la colonne de séparation. A la sortie de la colonne de séparation, le mélange éluant/échantillon traverse le suppresseur (8) qui diminue la conductivité de l'éluant. Puis le mélange traverse la cellule de conductivité. Finalement,

l'éluant se déplace de la cellule après être passé dans la boucle de contre-pression vers la bouteille de régénérant dans laquelle le régénérant est alors pressurisé et dirigé vers le suppresseur. Ce système est basé sur la différence de densité entre l'éluant et le régénérant. Le régénérant circule ainsi en continu au travers du suppresseur et permet la restauration des sites d'échanges d'ions dans leur état original.

### 3. Analyse des cations

De même que pour le montage anionique, une colonne de garde et un suppresseur sont ajoutés au montage de la *Figure IX-1*.



Figure IX-3 : Schéma de circulation des fluides du montage cationique

Dans le montage anionique, le suppresseur est régénéré à l'aide d'un courant d'électrolyse. L'éluant soumis à un courant électrique par électrolyse est dirigé à la sortie de la cellule de conductivité vers le suppresseur en tant que régénérant.

## Annexe X

Résultats complémentaires du procédé avec l'eau artificielle

### 1. Densité

<u>Remarque</u> : Les barres d'erreur des points expérimentaux sur la densité correspondent à l'incertitude de mesure (Guide EURACHEM/CITAC, 2000). L'incertitude est estimée à 2%.

Les paramètres de l'expérience sont donnés dans le paragraphe II-1 du Chapitre IV.



*Figure X-1 : Evolution de la densité de l'eau artificielle à 50°C (expérimentale)* 





Figure X-2 : Evolution de l'activité de l'eau (simulation)

### Annexe XI

Résultats complémentaires du procédé avec l'eau de Salies-de-Béarn artificielle

Les paramètres de l'expérience sont donnés dans le paragraphe III-1 du Chapitre IV.

<u>Remarque</u> : Les barres d'erreur des points expérimentaux sur la densité correspondent à l'incertitude de mesure (Guide EURACHEM/CITAC, 2000). L'incertitude est estimée à 2%.

### 1. Procédé à 30°C



*Figure XI-1 : Evolution de la densité de l'eau de Salies-de-Béarn à 30°C (expérimentale)* 



*Figure XI-2 : Evolution de la quantité de matière d'eau (simulation)* 



*Figure XI-3 : Evolution de la quantité de matière en Na*<sup>+</sup>, *Cl*<sup>-</sup> *et NaCl*<sub>(s)</sub> (simulation)



*Figure XI-4 : Puissance de chauffe à fournir à 30°C (simulation)* 





*Figure XI-5 : Evolution de la densité de l'eau de Salies-de-Béarn à 50°C (expérimentale)*


Figure XI-6 : Evolution de la quantité de matière d'eau (simulation)



*Figure XI-7 : Evolution de la quantité de matière en Na*<sup>+</sup>, *Cl*<sup>-</sup> *et NaCl*<sub>(s)</sub> (simulation)



*Figure XI-8 : Puissance de chauffe à fournir à 50°C (simulation)* 

## 3. Procédé à 80°C



*Figure XI-9 : Evolution de la densité de l'eau de Salies-de-Béarn à 80°C (expérimentale)* 



*Figure XI-10 : Evolution de la quantité de matière d'eau (simulation)* 



*Figure XI-11 : Evolution de la quantité de matière en Na*<sup>+</sup>, *Cl*<sup>-</sup> *et NaCl*<sub>(s)</sub> (simulation)



Figure XI-12 : Puissance de chauffe à fournir à  $80^{\circ}C$  (simulation)